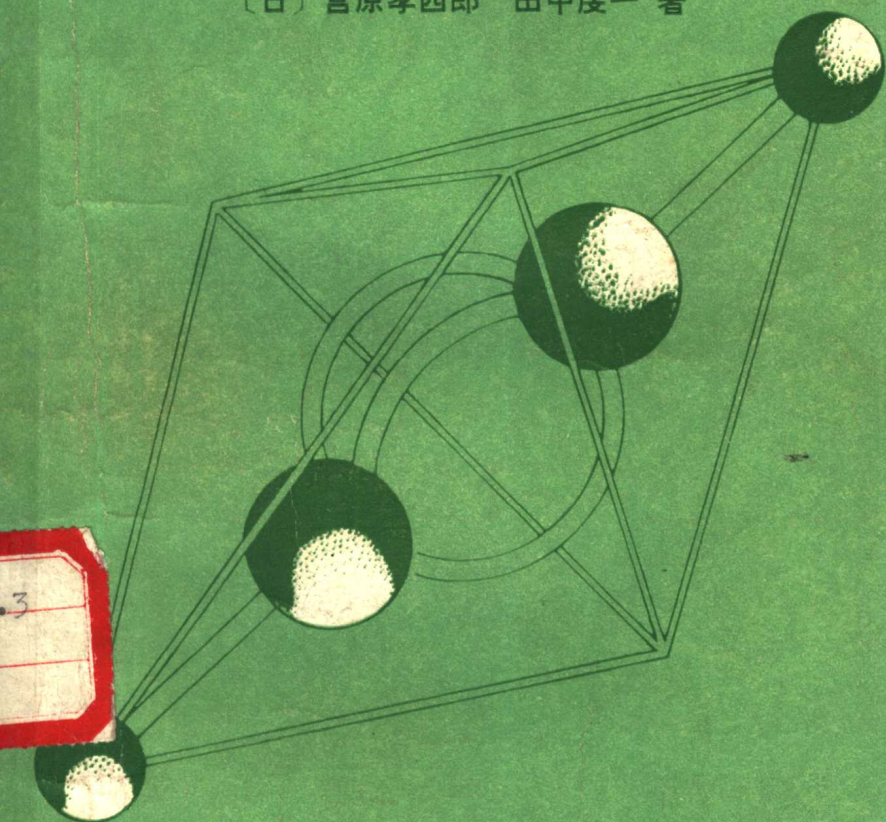


什么是催化剂

〔日〕宫原孝四郎 田中虔一 著



科学出版社

什么是催化剂

〔日〕 宫原孝四郎 田中虔一 著

丁 一 译

科学出版社

1986

内 容 简 介

本书著者从生产和生活中的实际例子自然而然地引出什么是催化剂，阐述了由于催化剂的诞生所发生的巨大变革，说明本世纪以来迅速发展起来的巨大化学工业是和催化剂分不开的。现今，人类还在不断致力于开发新的催化剂，在满足工业生产的同时，谋求改变现有的生活环境。

全书解说通俗，形象饶有兴趣，涉及到目前许多生产领域，并展望着未来的图象，因而对从事有机合成化学的科学工作者提供了有益的启迪，也是有志从事有机合成学习的读者一本很好的参考读物。

宫原孝四郎 田中康一

触媒とは何か

講談社，1981

什么是催化剂

〔日〕 宫原孝四郎 田中康一 著

丁 一 译

责任编辑 林 娜

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1986年8月第一版

1986年8月第一次印刷

印数：0001—5,000

开本：787×1092 1/32

印张：5 1/2

字数：116,000

统一书号：13031·3263

本社书号：4553·13—4

定 价：1.00 元

序 言

在我们的身边，各种各样的化学合成品比比皆是。过半数的衣服是用化学纤维制成的，塑料产品占据着日常用具和建筑材料的领域。其他如各种药品和化学肥料，以及生活必需品，也都离不开化学合成材料，而这些合成材料却都是由石油或煤借助催化剂的作用经过种种化学反应制成的。相反，花了一年时间好不容易收获的蚕茧和棉花，并由它制成的丝绸和棉纱，现在已成了高价商品。用花了几十年、几百年培育起来的树木进行加工制成的建筑材料，无疑也正在变成贵重物品。

那么，给我们生活环境带来这么大变革的催化剂究竟是什么东西？又是起到什么样的作用呢？为什么有了催化剂才有可能在庞大的化学工厂中生产大量的合成品？要回答这些问题并不是很容易的事，因为催化剂这个东西，正如在第五章照片1中所见到的，它在眼睛无法看到的反应塔中是非常活跃的，所以很难弄懂它的机理。再进一步说，包括我们人类在内的动植物的生命，也是由各种酶作媒介而引起的不同化学反应在微妙的平衡基础上构成的，当认识到这种酶也是一种催化剂时，那就可以无止境的扩大催化剂的领域。由于几乎不可能逐一地详细介绍它们，只好将人们的生产活动或者是与自然界有关的问题，从催化剂的角度，用了四章的篇幅简单地作一介绍。第五章和第六章乃是催化剂的反应机理、研究方法和最近的探索，内容偏向对该学科有研究兴趣的人。笔者想尽可能写成通俗易懂，但由于能力有限，不足之处，

请原谅。

总之，对于通读了本书的读者，如感到对了解催化剂的未来有所帮助，就算是笔者的目的大体上达到了。

正文中的上角标号表示书末注解的序号。

著 者

1979年晚秋

目 录

序言	iii
第一章 什么是催化剂	1
1-1 能否说是催化剂掀起了第一次世界大战	1
1-2 自然界的氮循环和催化剂	2
1-3 催化剂是化学反应的媒人	3
1-4 铂钯炉为什么会保暖	4
1-5 燃烧氢——燃料电池	6
1-6 什么样的物质才能成为催化剂	10
1-7 催化剂的作用	11
第二章 制造物品——催化剂的发现和应用	15
2-1 酿酒	15
2-2 细菌和催化剂——氧化反应	16
2-3 酒精的化学	18
2-4 人造黄油、蜡烛和汽油——氢化反应	20
2-5 用空气制作面包——利用大气中的氮	26
2-6 化学纤维和塑料——聚合反应	28
2-7 化学合成原料的转变成功与否取决于新催化剂 的研制	32
2-8 炼金术和催化剂	34
第三章 能源危机、环境问题和催化剂	36
3-1 节省资源和节省能量的问题	36
3-2 环境问题和催化剂	39
3-3 资源和能量的节约	40
3-4 未利用能源的开发	46

3-5	未利用资源的开发	54
3-6	排气和废水的净化	58
第四章	生命和催化剂	67
4-1	地球的化学进化	67
4-2	光学活性物质	74
4-3	酶的固体化	76
4-4	代谢和增殖	79
4-5	铂络合物和抗癌作用	82
第五章	探索催化剂的反应机理 (I)	85
5-1	反应塔中为什么会有各种各样的物质	86
5-2	催化剂的分类	90
5-3	猜度暗箱的内容	97
5-4	催化剂究竟是如何加速化学反应的	98
第六章	探索催化剂的反应机理 (II)	105
6-1	催化剂的作用和吸附	105
6-2	直接观察吸附粒子的活动	109
6-3	乐意的反应和不乐意的反应	111
6-4	规整的开拓者	114
6-5	配位和催化作用	115
6-6	用同位素标记	122
第七章	展望催化剂——诊断和设计	127
7-1	光催化反应	127
7-2	固体的酸、碱催化剂	132
7-3	均相催化剂和非均相催化剂的切点	139
7-4	模拟酶	145
注解		148

第一章 什么是催化剂

1-1 能否说是催化剂掀起了 第一次世界大战

进入二十世纪，围绕着旧德意志帝国开始混乱起来的欧洲风云，到了1914年，终于爆发了第一次世界大战。当时，如果德国还没有垄断借助铁系催化剂而搞成的氨合成技术，那么凯撒·威廉二世很可能下不了开战的决心。这是一个著名的故事。

十四世纪初，北半球的许多国家以硝石为原料，积极地制造火药，但不得不从很远的南半球主要产地运来硝石原料。氨对农业来说，是不可缺少的氮肥，只要将氨与空气中的氧反应，就可以生成由硝石制作火药的原料——硝酸。

第一次世界大战前六年，德国化学家哈伯(F. Haber)发现了在高温高压下，将氢和氮的混合气体通过适当的催化剂，就生成氨，他与博什(K. Bosch)协作，用各种各样的催化剂作试验，当使用铁系的催化剂时，就成功地完成了工业化生产。氢的来源可以通过电解水，或者也可以在高温下将煤加热分解而获得；氮因为是空气的主要成分，所以是取之不尽的。

因此，当时的德国因为垄断了氨合成工业，一方面不停地生产氨和硝酸，另一方面又阻止把硝石运给敌方。只要有水、煤和空气，德国的谷物和火药就有了保证，德国的胜利也就肯定无疑了，这就是威廉二世的如意算盘。

在本书的开头介绍这样的情节，主要想强调一下新的催化剂的发现和采用人工手段在短时期内用它建立大量生产必需用品的化学工业，是涉及到一个国家的生死关头的大事。当然与第一次世界大战是无关的，在这里只是想说明氨合成工业的建立是由于发现了新催化剂才开始的。这是现代化学工业的开端。这里不妨先来考虑一下在现代化学工业开始之前，自然界中的氮是怎样作循环的。

1 - 2 自然界的氮循环和催化剂

大家都知道，蛋白质是构成动植物体的重要成分。它是由许多种名叫氨基酸的含氮化合物彼此键合构成的。在自然界中，利用空气中的氮来制造氨基酸和蛋白质的着眼点在于寄生在植物根上的根瘤菌的作用。存在于这种细菌体内的特种酶与空气中的氮(N_2)和水(H_2O)共同合成氨(NH_3)。植物利用氨使氨基酸变成蛋白质。后来由以植物为饲料的动物将植物性蛋白质变换为动物性蛋白质。动植物的遗骸腐败分解后又产生氨，于是再拿它作为堆肥还原给植物。在自然界里，根瘤菌在长时间中除了将空气中的氮合成氨以外，更多地是循环地利用着作为蛋白质贮存在动植物体内的氮。

空气中氮的利用（称为大气中氮的固定），原来只能凭借根瘤菌作用而达到，但后来根据哈伯和博什的发现，终于变成在化学工厂中可以在短时期内大量地加以利用，从那以后，它对于人类的生产和消费活动，进而对自然环境的影响程度，是无法估计的。

假如世界上没有催化剂将会是怎样的呢？不难设想，本世纪就不可能有飞速发展的巨大的化学工业，人类只能勉强地在自然的“物质循环的限度内”生活。进一步推论，要是

自然界根本不存在酶这样的生物催化剂，那就如第四章中讲到的那样，地球上肯定也就不存在生命了。

1-3 催化剂是化学反应的媒人

我们作为在催化剂研究所工作的人员，经常被问到“催化剂是个什么东西？”解释时总是列举在制造人造黄油时，说明拌在椰子油和鱼油等原料中的金属镍粉所起的作用；或填充在铂炉火口处的铂石棉究竟起着什么样的作用。经这么一解释，结果总是看到似懂非懂般的表情。确实，用一句话来通俗易懂地说明催化剂是很困难的。

尽管如此，在最近的小说和解说报道中常常看到使用着“触媒”这个词，所以这个词已经变得不那么稀奇了。“某某经过触媒……”这种说法，那大概是包含着“什么东西带了头，……的活动突然发生了”的意思。如果是这样，无须这样绕弯地说“经过触媒”，而老早就有“受到触发”这种合适的词了。不妨多唠叨几句，“触发”的意思是：即使其活动的原因消失，变化仍旧继续下去，但“触媒”的意思就同它大不相同了，即活动的原因一旦消失，变化也随之停止。

所谓媒人，指的就是中间介绍人，先选中一对有可能结婚的男女，称赞男女双方，说明要是跟这个人结婚一定会幸福的，使彼此中意。从这种意义上讲，催化剂原来指的就是第三物质，它能引起化学反应，并具有一定能力使具有化学反应素质的物质之间进行反应。这里所说的“第三物质”是包含着“它本身不被计算在反应物质的量的变化之内”的意思。换句话说，化学反应就是构成物质的原子间的重新组合。作用于引起化学反应物质的分子，使其分子内的化学结合松弛，从而容易导致化学键重新组合的第三物质便是催化

剂。下面举例来说明。

1-4 铂怀炉为什么会保暖

曾经为人们所喜用的铂怀炉，就是在扁平金属容器的入口处填装了铂石棉，为了不使石棉散乱，将它填装在金属线圈中。正如极微量铂作为催化剂能起到很好的作用一样，在白色有耐热性的矿物纤维石棉上撒上一层极薄的铂粉制成的灰色棉状物就是铂石棉。

在浸透了汽油或酒精的棉花上点火就会冒烟燃烧。假如用化学的道理来解释，将火点着就是将汽油的蒸气和空气中的氧的混合气体加热到着火温度以上。这么一来，混合气体即迅速反应而变成更加稳定的二氧化碳和水蒸汽，并将放出的能量作为热的形式逸出。借这个热，迅速挥发的汽油从空气中充分得到氧的补充，保持着着火温度以上的温度，反应继续下去。即照旧冒烟燃烧。

现在来看铂怀炉的情况，因为是将怀炉装进布袋里，而且是装在衣服里面，只能从不多的空气中得到极少的氧的补给，因而汽油也只能一点一点地挥发，所以点着火后也不会冒烟燃烧。但是，一有了铂石棉就不同了，那怕是极少的汽油蒸气和氧，当吸附到铂粉表面，就变成容易发生反应的状态，在两者之间引起化学键的重新组合（氧化反应），最后变成二氧化碳和水蒸汽。于是通过这种微小反应相应地一点一点地放出热。如此说来，铂粉很好地充当了汽油氧化反应的媒介，即使是稀薄的汽油蒸气和氧，也能在低温下很好地引起反应，根据这个反应，使怀炉中能连续不断地放热。如果点火口没有铂石棉，那只能凭体温引起汽油的挥发，到头来使自己的身体沾上汽油味。

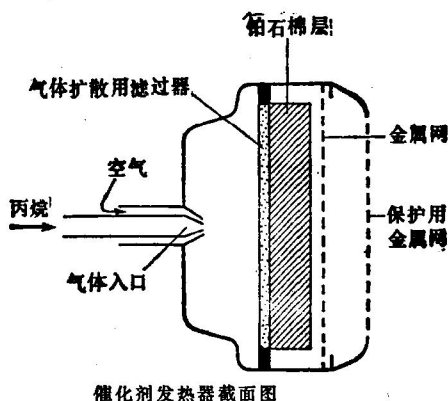
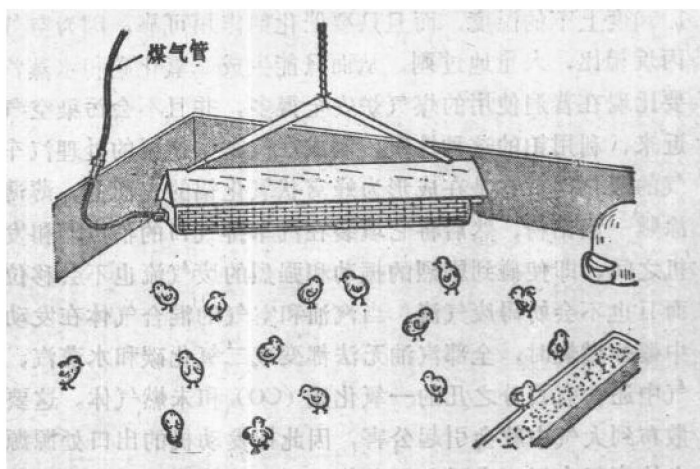


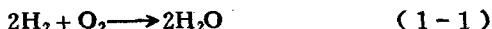
图1.1 催化剂发热器

最近，美国和英国将铂怀炉改成大型的丙烷暖炉，以“无焰燃烧器”和“催化剂发热器”的商品名投入市场，制出如图1.1所示的鸡雏饲育到室内调温或帐篷中使用的各种各样类型的发热器。如用约百分之一大气压到一大气压的范围来调节丙烷气的压力，就可以任意地调节从摄氏100度到

1000度上下的温度，而且只要催化剂作用可靠，因为空气与丙烷相比，大量地过剩，从而只能生成二氧化碳和水蒸汽，要比现在普遍使用的煤气炉安全得多，并且不会污染空气。近来，利用铂的这种性质，制成在汽车中使用的处理汽车废气的催化剂。它是在成形为蜂窝状氧化铝的表面上，薄薄地涂敷一层铂粉，然后将它填装在汽车排气口的消声器和发动机之间，即使碰到剧烈的振动和强烈的废气流也不会移位，而且也不会妨碍废气流。当汽油和空气的混合气体在发动机中爆炸燃烧时，全部汽油无法都变成二氧化碳和水蒸汽，废气中还含有百分之几的一氧化碳(CO)和未燃气体。这要是散布到大气中就会引起公害，因此把发动机的出口处源源而来的废气在氧(实际上是空气)不足的情况下通过铂粉，使它彻底燃烧，完全变成二氧化碳和水蒸汽。这就是消除发动机内废气污染的构造。下面再来举个例子。

1 - 5 燃烧氢——燃料电池

氢(H₂)燃烧后〔即与氧(O₂)反应〕变成水(H₂O)。



在这个反应中，不可能生成水以外的物质，所以设想把氢作为取代石油或煤等烃类(由碳C和氢H两元素生成的化合物)的净化能源(不污染空气)，成了最近的热门课题。但是，目前还只能算是一个可能性的问题，要达到实际应用的地步，还需要解决各种各样的问题。

首先是得到氢的方法问题，现有的氢资源是通过石油的分解和水的电解得到的，不是使用了高价的资源，就是消耗了很大的能量换得的。单纯把氢燃烧作为热能来使用，确实是太不经济，而且付出的代价太高。目前制取氢供作能源使

用比较经济的做法，是将水进行电解等的方法，就象使用夜间剩余的电力再度将水汲到拦河坝中的情况一样，顶多是将多余的能量搞成氢的形式贮存起来。

另一个问题是，供作能源用的氢如何才能更有效地利用的问题。这和至今还未能有效利用的太阳光和热、地热、或者是涌浪和潮汐等的力一样，全世界都在积极地研究究竟如何才能高效率地维持将水分解成氢和氧时的能量。这些问题，差不多都与催化剂有关系，暂把它放到后面的章节去谈，这里仅就式（1-1）所示的氢和氧的反应，以及它的逆反应之一的情形，不妨稍微详细地来研究一下水的电解。

正如大家都知道，在中学的理科实验中，使用玻璃容器组装成图1-2的装置，电流计指针就会摆动。即当直流电通入硫酸水溶液中时，利用其电能就能使水电解，在 $\oplus$ 极聚集着氧， $\ominus$ 极聚集着氢。

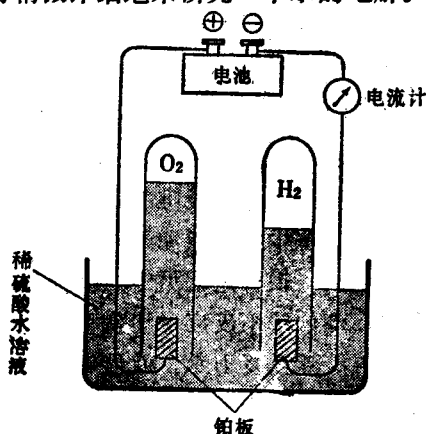
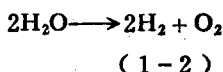
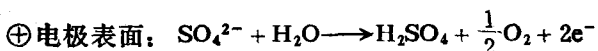
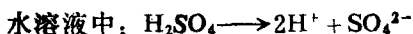


图1.2 水的电解装置

在“催化剂是化学反应的媒人”一节中，关于催化剂的解释是：“催化剂是能促进化学反应，但并不列入反应物质总项目中的第三物质”，就从这点来看，多少出现点麻烦。刚刚讲到的在水的电解装置中引起反应（1-2）时，作为不列入总项目中的第三物质，就有溶于水的硫酸（ H_2SO_4 ）和流通两个电极之间属于电流本质的电子（ e^- ）和电极铂（Pt）。似乎这三种都应算是催

化剂，但严格来说，却不是这样。其中只有铂才能算是催化剂，其原因如下述。

硫酸是有代表性的电解质，在水中离解为具有两个正一价电荷的氢离子和具有一个负二价电荷的硫酸根离子，与电子一起在铂电极的表面引起如下的反应：



诸如上述，硫酸分子离解成为正离子和负离子，在水溶液中，电流通过 $\oplus$ 电极和 $\ominus$ 电极之间的同时，在双方的铂电极表面上各自生成 H_2 和 O_2 ，这种反应主要是由铂电极促成的。图上的电池强迫将电子 e^- 施给 $\ominus$ 极，由于从 $\oplus$ 极夺取电子，因此成为诱发反应的原动力。若无铂电极，就不会引起此反应。所以能够说成唯有作为电极的铂是催化剂。再说，单凭将水电解生成的氢和氧掺混在一个容器中，是不会引起任何变化的。换言之，尽管这个混合气体具有反应后变成水的实质，却依然不反应。事实上只要做到式(1-1)的反应产生后再能够恢复为水，就能够将电解时所投入的能量再令其吐出。若是事先在这个容器中放进用微量铂粉封好的玻璃胶囊，并将它毁坏使混合气体触及铂粉，就如同点着火的情况一样，爆炸后生成水。氢和氧等于是由凉的铂粉点着火的，铂对式(1-1)的反应起到了催化作用，根据当时发生的热，应该说铂粉的温度在达到混合气体的着火温度之前为催化反应，往后的爆炸如同在这混合气体中让电火花飞溅时的爆炸一样，这时即使拿掉铂，单凭混合气体，也能根据不断的反应生成水，所以也就不能算是催化反应。

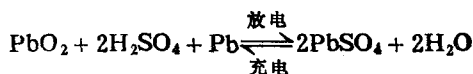
其次，在图 1.2 的装置中，将水电解后生成的氢和氧保

持原样不动，卸下电池，用更为敏感的微小电流计换下原来的电流计，这样做会出现什么情况呢？电流计的指针与电解时不同，朝着相反方向摆动，同时会发现容器内的氢和氧逐渐减少。这一次是稍溶于水的氧和氢在铂电极的表面，根据前面提到的将原来 $\ominus$ 极和 $\oplus$ 极的反应作逆向缓慢地进行，这就象把氢和氧的混合气体在爆炸时以热的形式一下子放出的能量改变为电能，一点一点连续不断地放出。这正是最近成为热门的供宇宙飞船用于发电的燃料电池的原形。等于是将作为燃料的氢缓慢燃烧，在取得电能的同时生成纯粹的饮料水。如需要大的电流，从原理上讲，可以加大铂电极的面积，或者将许多相同的电池并联（横排）起来，若想获得高电压，将若干个相同的燃料电池串联（竖排）起来即可（一个氢燃料电池的输出电压在室温下约为1.2伏）。在这种氢燃料电池的研制工作中存在的问题是，技术上能不能做到生产一种小型而能获取大电流的电极。

以上所述的铂石棉和铂电极所具有的催化作用，英文名称称为“catalysis”，这是1835年由瑞典化学家伯齐利乌斯(Berzelius)命名的，来源于希腊语的“解开”。它是英语动词“催化”(catalyze)的语源。日语“触媒”，大概是进入本世纪后确定的，可读作“因接触而进行媒介”，这比英语的意思更为清楚了。

为了不出现误解，请注意氢燃料电池中的铂电极虽属催化剂，但现在大量用于汽车等的铅蓄电池的电极，却与催化剂毫无关系。反应(1-1)的氢燃料电池或反应(1-2)的水的电解装置，无论哪一种铂电极都不算是反应的成分，与得到或输入的能量来自反应(1-1)或(1-2)的情况相反，原来是铅蓄电池 $\oplus$ 极的过氧化铅和 $\ominus$ 极的铅在电池放电或充电时，如同下面所述，电极本身在起化学变化，成为

得到或输入能量的原因。换言之，这时的电极并非是媒人，而是结婚者本人。



(过氧化铅) (硫酸) (铅) (硫酸铅) (水)

为了对“催化剂”作出明确的定义，针对铅蓄电池进行了反复的讨论，正如下面将要作出的各种介绍，在生物体内产生的各种反应是由大量催化反应和不属于催化反应相组合构成化学反应的循环，一旦进行物质反应总项目的结算，就可以发现如反应（1-1）那样，出现大量像单纯的化学反应式所列出的物质。因此，常把没有出现在反应式中的物质统一称做催化剂，但对于什么样的物质真正起到了催化作用，只有在复杂的反应机理被弄清之后才能作出结论。

1-6 什么样的物质才能成为催化剂

作为催化剂使用的物质种类及其形态，视与其有关的化学反应的种类而有千差万别。具体例子将在第二章以后详细叙述。但从形态上讲，大致分类为溶于水成为离子的盐酸和硫酸，或如同氢氧化钠一样，在溶液中靠与反应物质均匀溶合的形态起作用的“均相催化剂”，和金属、氧化铝、氧化硅那种靠固体表面起作用的“非均相催化剂”。从物质形态上讲，就有象金属和活性炭那样，由单一的元素形成的物质到金属和氧、氯或与硫的化合物，以及金属和有机化合物相键合的金属络合物，更为复杂的还有以蛋白质为主要成分的酶，所以几乎所有的化合物都具有某种催化作用。

滚在路旁的石块和泥土就有可能通过反应而成为催化剂，不过是因为即使用了这类物质也不可能有效地合成目的