

高等学校教材

催化科学导论

廖代伟 编著

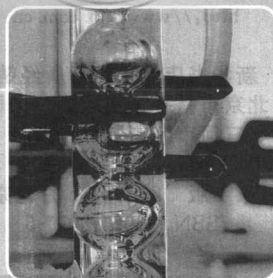
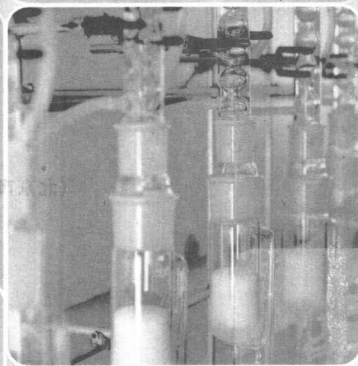
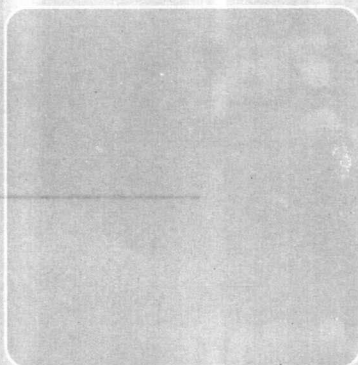


化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

催化科学导论

廖代伟 编著



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

催化科学导论/廖代伟编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 3

高等学校教材

ISBN 7-5025-8011-5

I. 催… II. 廖… III. 催化-高等学校-教材
IV. 0643.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 018087 号

高等学校教材

催化科学导论

廖代伟 编著

责任编辑: 宋林青 何曙霓

文字编辑: 管景岩

责任校对: 周梦华

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 11 字数 251 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8011-5

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前言

催化是一门科学，一门技术，也是一门艺术。催化的世界缤纷多彩、变幻莫测。相同的催化剂可以催化出不同的产物，不同的催化剂也可以催化出相同的产物。催化剂实际参与了化学反应，但却不在总化学反应配平式中出现。这就是催化剂及其催化作用的奥妙之处。那么，催化剂及其催化作用的本质究竟是什么呢？有没有放之四海而皆准的、普遍适用的、统一的催化原理呢？如何才能实现如人所愿的催化剂及其催化过程的理想设计呢？这是值得每个催化工作者认真思索、探究和大胆假设、小心求证的充满挑战性的问题。

虽然在我国学科分类中，催化只是化学一级学科中物理化学二级学科下的三级学科，但催化却是化学、材料、化工、环境、能源、物理等众多一级学科的交叉，并在国民经济的各个领域得到了广泛的应用且发挥着关键作用。例如，90%以上的石油炼制和化工生产过程是催化过程。在这个意义上，可以说，催化已影响到人类生活的方方面面。

催化剂及其催化作用是一个动态过程，动态催化（dynamic catalysis）一词形象地描述了这一过程。注意，动态的情况可能与静态的情况大不相同，因此，在催化研究中大力提倡和推崇的是动态研究方法和技术。尽可能多的、充分和必要的现场或原位（in-situ）、微观和动态的实验事实是阐明催化作用机理的可靠证据，而作为辅助证据的静态实验事实和理论方法研究结果，最终还需要通过动态实验的验证。幸运的是，现代谱学实验技术和计算机技术的发展为动态催化的研究提供了有利的支撑条件。

特别要注意的是，催化剂的结构及其催化性能也是随着制备、活化和反应条件而动态变化的，因此，必须选择最优的制备、活化和反应条件，在催化剂结构相对稳定、形成和暴露的活性中心数最多时，测定该催化剂的最高催化活性，这一过程可能需要几十个小时，甚至上百个小时，所以要有耐心。例如，负载型金属催化剂往往涉及煅烧和还原活化的步骤，必须考虑到煅烧温度的高低和保护气体的种类对催化剂结构的影响，以及活化过程中还原气体种类、温度高低和时间长短对催化剂表面重构的影响等。开始催化剂活性评价时，必须先完成一条催化剂活性随反应时间的变化曲线，而不是仅仅测定反应起始的活性，否则可能失去发现重要催化信息的机会。

催化既是一门基础学科，又是一门应用学科。催化作用的复杂性和催化研究的繁重性要求催化工作者具有良好的科学研究素质，要有耐性和平静的心态，反复实验，认真求证，而不能急功近利。如果每个催化工作者在其一生中都能研发出一种得到实际应用的新催化剂，那么，催化对人类社会的进步将有很大的贡献！这种应用成果的价值显然不是那些缺乏原创性的表面文章所能比拟的。虽然说基础与应用并重，但在催化中应更重视应用。

催化是多学科的交叉，因此也要求催化工作者具有尽可能多的相关学科的知识基础，例如，表面科学、界面化学、结构化学、配位化学、金属有机化学、合成化学、固体化学、量子化学、谱学分析、生物化学、仿生化学、材料科学、环境科学、分子反应动力学、物理化学、药物化学、化学工程学和计算机应用技术等。当然，不可能面面俱到，但如果能灵活地将所学到的相关学科的基础知识应用到催化研究中，就有可能抓住机遇而做出创新性的贡献。

催化与国计民生密切相关，世界各国从事催化研究的队伍非常庞大，中国也不例外。出版和发表的有关催化的书籍和文献资料浩如烟海，即使尽一个人的毕生精力，也无法窥其全

貌。但借助好的综述性文章，可以使我们更快地入门。在这方面，每年一卷的“Advances in Catalysis”、“Catalysis—Science and Technology”、“Catalysis”和“Catalysis Review”等都是很值得一看的参考资料。从其所引用的文献，我们可以更深入地了解感兴趣的某个催化问题。而国际和国内催化会议以及催化现刊（如“Journal of Catalysis”和“Catalysis Letters”等）又为我们了解催化研究的最新动态提供了信息。

国内外已经出版了许多有关催化的专著和教科书，例如，厦门大学的《催化原理》和吉林大学的《催化作用基础》等都是非常优秀的催化基础教科书，作者当年亦从这些书中得到不少的教益。受化学工业出版社的委托，作者编写了这本《催化科学导论》研究生教材，其宗旨是使学生了解催化科学的全貌和普遍性的最基础知识，为今后进行催化某个方向的深入研究打下基础。希望藉此书能激发学生创新性的思维，培养学生灵活思考的能力和独立从事科学研究的素质。同时，也希望通过本书的学习，学生能感觉到催化的魅力和重要性，从而热爱催化和投身催化科学事业。

本书是在作者给厦门大学博士研究生和硕士研究生讲授“高等催化化学”学位课程以及给高年级本科生讲授“催化科学基础”的讲稿基础上，结合作者的催化研究工作体会重新编写而成的。限于篇幅和教学课时，本书注重于普适性和启发性的催化知识介绍，而不去详尽地介绍每个催化反应（因为每个催化反应都可以写成一本大部头的专著，有兴趣的学生可以自己查阅其它教科书和文献），并尽量减少图表（因为许多经典的催化图表在其它书中都可以查到，拷贝不是本书所提倡的），同时尽量不与其它教科书的内容重复（但要求学生尽量多参看其它有关教科书）。希望在有限的教学时间里，能使学生对催化科学的精粹和发展有一个简明扼要的认识，对催化研究方法和研究方向有所了解。入门后的深入，就靠每个学生自己的努力和兴趣了。

本书分为十二章，每章前面列出本章重点和学习要求，书后给出一些思考题，可在学习有关章节时结合思考，也可作为学完全书内容后的自测题目。

在本书完成之际，衷心感谢我的导师蔡启瑞院士几十年来对我的精心指导和培养，是敬爱的蔡启瑞教授指引我步入了催化研究的征途。如今已九十一岁高龄的蔡启瑞先生仍活跃在催化研究的最前沿，他渊博的学识、灵活的思维、诚实的科学道德和正直无私的品格，是所有科学工作者的楷模，是学生毕生的学习榜样。先生的谆谆教诲“不要迷信权威，大胆假设，小心求证”引领着学生迈出催化研究的每一步，这一指导思想也贯穿在本书的写作思想之中。希望这本拙作能作为学生我学习催化科学的阶段小结，谨怀着感激之情，呈献给恩师和师母。

在此，作者还要感谢厦门大学物理化学研究所、厦门大学化学系和固体表面物理化学国家重点实验室的同仁们，他们在催化领域的研究成果和经验使作者得益良多。作者还要感谢我所指导的博士研究生和硕士研究生们，他们的部分催化研究工作丰富了本书的内容，一些研究生还协助打印了部分初稿，博士研究生林敬东帮助校对了部分初稿的打印件，部分图由博士研究生欧延、李俊和符显珠等帮助绘制。最后，作者要感谢化学工业出版社的编辑们，是他们辛勤的编辑工作，使本书得以顺利出版。

本书内容基本上涉及催化领域的方方面面，但因作者学识有限，有些观点是作者自己的体会，不周之处，还望有识之士不吝指正，作者在此先行致谢。

编者

于厦门大学

2005年11月13日

目录

第 1 章 催化科学的发展	1
1.1 催化科学研究的意义和重要性	1
1.2 催化作用概论——化学反应的控制	4
1.2.1 催化剂和催化作用	5
1.2.2 催化研究的领域	5
1.2.3 催化作用的理论和假设	6
1.2.4 催化剂活性评价的主要指标	7
1.3 催化研究中的重点发展方向	11
1.3.1 当前我国催化研究的重点发展方向	12
1.3.2 当前美国催化研究的重点发展方向	14
1.4 催化科学与技术研究中的创新性与前沿	15
1.4.1 催化科学研究中的创新性与前沿	15
1.4.2 催化技术研究中的创新性与前沿	21
1.5 催化作用的微观理解	22
1.5.1 微观化学反应	22
1.5.2 催化剂的基本功能	24
1.5.3 选择催化中的信息传递	24
1.6 催化科学发展中的现代概念	25
第 2 章 多相催化	27
2.1 多相催化体系中的相组合	27
2.2 多相催化作用中的基本概念	28
2.3 多相催化剂的分类	31
2.4 配位化学吸附与多相催化	31
2.4.1 化学吸附与物理吸附	32
2.4.2 金属上的化学吸附与催化	33
2.4.3 氢溢流效应	35
2.4.4 金属-载体强相互作用	36
2.4.5 同位素效应	37
2.4.6 半导体型金属氧化物上的化学吸附与催化	39
2.4.7 复合氧化物上的化学吸附与催化	40
2.4.8 分子筛的吸附与催化作用	41
2.5 多相催化作用中的电子效应、结构效应、能量效应和信息效应	43

2.5.1 电子效应	43
2.5.2 结构效应	51
2.5.3 能量效应	53
2.5.4 信息效应	54
2.6 典型多相催化反应的例子——合成氨	55
2.6.1 第一代熔铁型双促进催化剂	56
2.6.2 第二代负载型钨催化剂	63
2.6.3 第三代多金属中心负载型催化剂	65
2.7 多相催化与纳米科技	66

第3章 均相催化

3.1 均相催化的发展	69
3.1.1 均相催化的应用	70
3.1.2 均相催化的特点	70
3.1.3 均相催化的发展趋势	70
3.2 均相催化中的过渡金属离子	72
3.3 中心金属与配位体的相互作用	74
3.4 电子效应和位阻效应	74
3.5 均相催化的基本反应类型	75
3.5.1 配位体取代反应	75
3.5.2 氧化和还原反应	75
3.5.3 氧化加成和还原消除反应	76
3.5.4 插入反应和消除反应	76
3.6 均相催化剂的基本特征	77
3.7 均相催化作用与多相催化作用的关联	78
3.8 部分重要的均相催化反应	78
3.9 酸碱催化作用	82
3.9.1 酸碱的定义	82
3.9.2 酸强度和酸浓度	83
3.9.3 均相酸碱催化	83
3.9.4 多相酸碱催化	84

第4章 酶催化和仿生催化

4.1 酶化学基础	87
4.2 酶的分类	88
4.3 酶催化反应的特点	89
4.4 酶催化活性的调控	91
4.5 酶的辅因子	93
4.6 酶催化反应动力学	93
4.7 酶催化反应机理	94

4.8	仿生酶催化	95
4.9	抗体的催化作用	95
第5章 电催化		97
5.1	电催化作用	97
5.2	电催化剂	99
5.3	重要的电催化反应	100
第6章 光催化		103
6.1	光催化作用	103
6.2	光催化剂	105
6.3	光催化反应	106
6.4	光催化的应用和发展方向	109
6.5	分子光化学基础知识简介	109
第7章 工业催化		115
7.1	固体工业催化剂的表面过程	115
7.2	对工业催化剂的要求	116
7.3	工业催化反应器	117
7.4	催化剂的制造	118
7.5	催化剂的载体	119
第8章 计算机辅助催化剂分子设计		121
8.1	催化剂设计的分类和特点	122
8.2	计算机辅助催化剂分子设计的物理化学判则	123
8.3	计算机辅助催化剂分子设计的数学模型	126
8.4	计算机辅助催化剂分子设计的应用程序	127
第9章 量子催化和选键催化		129
9.1	分子模拟和量子化学计算方法	130
9.2	化学群论与对称性	132
9.3	催化反应能量学方法	135
9.4	生命科学中的微催化作用和信息催化作用	136
第10章 纳米催化		139
10.1	纳米材料基础	139
10.2	催化研究中的纳米材料和技术	142
第11章 能源催化		145

11.1	催化与传统化石燃料资源的优化利用	146
11.2	催化与燃料电池	147
第 12 章 环境催化		153
12.1	催化与清洁环境	153
12.2	催化燃烧及其应用	155
12.3	光催化与空气净化	156
思考题		159
参考文献		161
推荐书目		164

第1章 催化科学的发展



[本章重点]

催化剂及其催化作用的最基础概念和微观意义上的理解，催化剂催化活性评价的最主要指标，已提出的催化作用主要理论或假设，目前催化作用的研究前沿和重点发展方向，以及催化科学研究中的科学思维方法和创新性机会的把握。



[本章学习要求]

这一章可以说是扩展式的绪论，通过本章的学习，读者应该对催化科学与技术的基本知识和现代概念有所认识，对目前催化领域的发展方向、研究重点和可能出现的突破性机会有所了解。本章强调在催化领域中展开原始创新性的科学思维，致力于高学术水平和高应用价值的催化研究。希望通过本章的学习，读者对“催化剂及其催化作用的本质究竟是什么”这一问题，在宏观和微观定义上提出自己的见解。

1.1 催化科学研究的意义和重要性

这一节，我们将根据美国官方与化学家^[1,2]和中国官方与化学家^[3,4]所提交的科学发展战略调研报告中对催化研究的重视，以及诺贝尔化学奖获得者的主要科学贡献与催化科学的关联，来简要叙述催化科学的发展，从而使读者对催化科学研究的意义和重要性有更深入的了解。

由美国著名化学家组成的“化学科学和机会调查委员会”，以及美国化学科学技术部，美国物理科学、数学和资源委员会，美国全国研究委员会，对美国化学研究现状及发展前景进行了三年的调研分析，编写了《化学中的机会》(Opportunities in Chemistry)^[1]一书，书中提出了当代化学科学发展的前沿和趋向，指出化学中的优先领域，即5个研究尖端为：①化学反应活性知识；②化学催化反应；③生命过程化学；④环境化学；⑤在极端条件下的化学行为。

这5个研究尖端都与催化科学研究息息相关。如在化学反应活性知识中，他们倡议运用现代仪器技术和化学理论全力以赴去搞清控制化学反应速率的因子，去开发化学反应新的合成途径。该倡议的目的是使美国在最主要的基础化学尖端领域（即控制化学反应速率）方面保持国际领先地位，以使美国在开发新流程、新品种和新材料方面保持有利的竞争基础。而我们知道，催化作用正是控制化学反应速率的一个最有效的手段。又如在化学

催化反应中,他们倡议努力应用各种化学技术在分子水平上对催化反应作系统清晰的了解。化学催化反应包括多相、均相、光、电及人工酶等各种催化反应。其目的是提供坚实的理论基础和培养开拓型人才,使美国能保持其竞争优势,能借助新催化剂发展新技术。其它几个方面也都与催化科学有关,如生命过程中的微催化作用,环境催化剂和催化燃烧法等环境保护和污染防治、汽车尾气处理等中的应用,而催化作用又常常是在高压、高温等极端条件下的化学行为。

现代先进仪器和谱学分析方法的发展,使我们可以透视性地深入了解催化剂的微观结构及其催化作用的微观现象,催化已经由一门技艺或工艺(technology)变成了一门科学(science)。现在已经可以观察到分子在催化剂表面上的配位吸附和反应,已经可以合成具有预期的立体结构和活性的金属有机化合物,已经可以按预定的表面形态合成具有酶结构的催化剂。将多相催化、均相催化、电催化、光催化和酶催化等互补结合起来的前景也已经显现。应用量子化学理论方法深入研究微观的态-态(state-state)催化作用、选键催化作用(bond-selective catalysis)和微观催化反应机理,计算机辅助进行催化剂分子设计的研究已经在开展,并已取得了可喜的进展,有可能获得技术和经济上的新突破。

我国国家自然科学基金委员会组织编写的自然科学学科发展战略调研报告《物理化学》^[3]一书中也提出,物理化学学科前沿应包括4个方面:①结构化学与分子谱学;②理论化学;③分子反应动力学;④催化科学和表面物理化学(含电化学)。自1986年国家自然科学基金委员会成立以来,物理化学学科资助的自由申请项目、重要和重大项目的90%以上属于这4个前沿领域。我国有一支庞大的催化科学研究队伍,骨干研究人员约1万多人,有5个与催化直接相关的国家重点实验室,具有相当强的研究实力。

催化科学是炼油、合成燃料和化学工业的基础。90%以上的现代燃料工业和化学工业生产工艺都采用催化过程,现在全世界每年所使用的催化剂价值高达100亿美元以上,而且呈不断上升的趋势。例如有关数据表明^[5],1989年每年使用的催化剂价值36亿美元;到1995年,全世界每年所使用的催化剂价值就增加到86亿美元;到2001年更增加到107亿美元。在美国,工业催化反应生产占全国国民产值的20%。如1989年美国通过催化过程生产的燃料和化工产品价值近9000亿美元,消耗催化剂13亿美元,产值达2.4万亿美元。而用于消除汽车和工厂废气污染的催化剂价值还超过了用于石油炼制或化学工业的催化剂价值,现在每年用来减少环境污染的催化剂价值在15亿美元以上。由此可见催化科学在能源、化工和环保等方面所具有的重要性。

催化科学是一门面向重大资源、有着极其重要应用范围和前景的基础应用学科,特别是在煤、石油、天然气等化石资源的优化利用方面起着举足轻重的作用。催化科学又是一门与多学科交叉的边缘学科,随着相关学科(如表面科学、结构化学、量子化学、金属有机化学、生物化学、仿生化学、固体化学、材料科学、环境科学、分子反应动力学等等)的发展,以及现代分析仪器和计算机技术的发展,催化科学正发展成为一门跨学科的极其重要的前沿科学,是化学科学中最活跃的领域之一,在国家科学决策中占有重要的地位。

下面,我们再从近百年来诺贝尔化学奖获得者获奖成就与催化研究的关联来看催化在科学创新中的重要性(表1-1)。

表 1-1 1901~2005 年诺贝尔化学奖获得者获奖成就与催化研究的关联

年份	国籍	获奖者	获奖成就
1901	荷兰	范特霍夫(J. van't Hoff)	化学动力学和渗透压定律
1903	瑞典	阿累尼乌斯(S. Arrhenius)	电离理论
1909	德国	奥斯特瓦尔德(F. W. Ostwald)	催化、化学平衡和反应速率
1912	法国	萨巴蒂耶(P. Sabatier)	有机脱氢催化反应
1913	瑞士	维尔纳(A. Werner)	分子中的原子配位和配位理论
1918	德国	哈伯(F. Haber)	工业合成氨方法
1929	英国	哈登(A. Harden)	糖的发酵和酶在发酵中的作用
	瑞典	欧勒-彻尔平(H. von Euler-Chelpin)	
1931	德国	玻施(C. Bosch)	化学上应用的高压方法
		伯吉尤斯(F. Bergius)	
1932	美国	兰格缪尔(I. Langmuir)	表面化学和吸附理论
1943	匈牙利	海维西(G. de Hevesy)	化学研究中的同位素示踪
1946	美国	萨姆纳(J. Sumner)	酶结晶
1954	美国	鲍林(L. Pauling)	化学键的性质
1956	前苏联	谢苗诺夫(N. Semyonov)	气相反应化学动力学
	英国	欣谢尔伍德(S. C. Hinshelwood)	
1961	美国	卡尔文(M. Calvin)	光合作用中的化学过程
1963	意大利	纳塔(G. Natta)	乙烯和丙烯的催化聚合反应
	德国	齐格勒(K. Ziegler)	
1966	美国	缪利肯(R. S. Mulliken)	化学键和分子中的电子轨道理论
1967	德国	艾根(M. Eigen)	极快速化学反应
	英国	诺里什(R. G. W. Norrish)	
	英国	波特(G. Porter)	
1971	加拿大	赫茨伯格(G. Herzberg)	分子光谱与分子结构
1972	美国	安芬森(C. B. Anfinsen)	酶化学
	美国	摩尔(S. Moore)	
	美国	斯汀(W. H. Stein)	
1973	德国	费歇尔(E. Fischer)	金属有机化合物
	英国	威尔金森(G. Wilkinson)	
1981	日本	福井谦一(K. Fukui)	化学反应中的轨道对称性和前线轨道
		霍夫曼(R. Hoffmann)	
1983	美国	陶伯(H. Taube)	金属配合物中的电子转移和固氮反应机理
1988	德国	戴森霍菲尔(J. Deisenhofer)	光合作用中蛋白质的结构
	德国	胡伯尔(R. Huber)	
	德国	米歇尔(H. Michel)	
1989	美国	奥尔特曼(S. Altman)	RNA 的催化作用
	美国	盖茨(T. R. Cech)	
1992	美国	马库斯(R. A. Marcus)	分子间电子传递过程
1997	美国	波义尔(P. D. Boyer)	酶学研究
	丹麦	斯寇(J. C. Skou)	
	英国	沃克(J. E. Walker)	
1998	美国	科恩(W. Kohn)	量子化学理论计算中的密度泛函方法
	美国	波普尔(J. A. Pople)	
1999	美国(埃及)	泽维勒(A. H. Zewail)	飞秒化学和化学反应动力学
2001	美国	诺尔斯(W. S. Knowles)	手性催化氧化反应
	日本	野依良治(R. Noyori)	
	美国	夏普莱斯(K. B. Sharpless)	
2005	法国	肖万(Y. Chauvin)	烯烃复分解反应及其催化剂
	美国	格拉布(R. H. Grubbs)	
	美国	施洛克(R. R. Schrock)	

由表 1-1 可见,近百年来做出诺贝尔奖世界顶级水平贡献的基础研究,相当多地都跟催化科学直接或间接密切相关,涉及多相催化、均相催化、酶催化、光催化和电催化等催化科学的诸多研究领域,以及催化实验研究表征技术和理论研究方法等。这些跟催化科学相关的研究成果有的已经深深影响了人类的社会经济生活,例如催化合成氨、新塑料材料和纤维材料的催化合成等。

下面,我们再来看看在涉及军事、人类健康、服装、消费产品、燃料和环境保护等方面的一些催化科学技术上的重大发现和应用^[2]。

在军事和燃料方面有一个很典型的例子。1940 年, Ipatieff、Pines 和 Bloch 在环球油品公司 (UOP) 开发了制造高辛烷值汽油的工艺 (硫酸催化汽油烷基化工艺, 现在硫酸已部分被氢氟酸所代替), 这种汽油的及时运到, 保证了英国皇家空军在大不列颠会战中的胜利。原来所使用燃料的辛烷值为 87, 他们开发出的燃料的辛烷值高达 100, 使用新燃料的飞机爆发加速力提高了 50%, 飞机可以飞得更高, 更有机动性。在大不列颠会战中, 英国只损失了 915 架飞机, 而德国损失了 1733 架飞机。因此可以说, 在大不列颠会战中, 是催化剂决定了战争的胜利。当今, 由于汽车尾气排放标准的严格限制、高燃油利用效率的需求和环境保护的要求, 人们在汽油添加剂方面已经做了许多改进, 这些汽油添加剂也都是通过催化过程生产出来的。

在涉及人类健康和医药方面, 1973 年, Knowles 在孟山都公司研发了催化法制备医治帕金森 (Parkinson) 病的药品, 即左旋二羟基苯丙氨酸 (L-Dopa)。Knowles 本人也因其在手性不对称催化反应方面的贡献而分享了 2001 年的诺贝尔化学奖。1989 年, 诺贝尔化学奖获得者 Cech 发明了制备核糖酶 (ribozymes) 的方法, 这种基因材料有可能通过催化作用使致命病毒失活。

在环境保护方面, 通用汽车和福特汽车公司 1974 年研发的汽车尾气催化净化装置已经在全世界范围内使用。

在消费产品方面, 1980 年 Tennessee-Eastman 公司开发了将煤转化为生产摄影胶片化学品的催化过程。又如, Procter 和 Gamble (宝洁, P&G) 公司研发的一种新型环境安全漂白剂也跟催化过程有关。

催化剂和催化作用过程应用的例子不胜枚举, 人体内的生命活动就涉及众多的催化作用。因此可以说, 从人类、动植物到包围着我们的海、陆、空环境, 催化作用无处不在。催化科学是影响国民经济生产过程和产品的关键因素之一, 是对人类经济生活质量影响不断增强和扩大的极其重要的科学技术领域之一。那么, 什么是催化剂? 特定催化反应过程的机理是什么? 不同类型催化作用之间的相互关联何在? 催化作用统一的本质又是什么? 诸如此类的问题, 我们将在本书随后的章节中给予简要阐述和探讨。

1.2 催化作用概论——化学反应的控制

概括来说, 催化作用主要涉及化学反应方向、速率和产物品种与结构的控制。在这一节, 我们将讨论什么是催化剂和催化作用, 包括它的传统定义和现代概念。同时, 我们将介绍催化作用的类型、业已提出的有关催化作用机理的理论假设, 以及催化剂活性评价的最主要指标。

1.2.1 催化剂和催化作用

什么是催化剂和催化作用？在物理化学教科书中，催化作用一般的定义是加快反应速率、控制反应方向或产物组成，而不影响化学平衡的一类作用。起这种作用的物质称为催化剂，它在总反应的化学计量表达式中反映不出来，即在反应中不会被消耗。

打个比喻，中间交易人就像是一种“催化剂”，他可以促成一次交易，交易结束后就退出了。类似地，一种催化剂在化学反应前后，原则上丝毫未变，可以在下次同样的反应中反复使用。催化剂的作用是提供一种使反应迅速进行、同时又对所需产品具有选择性的途径。

“catalysis”（催化或催化作用）一词是1835年由Berzelius首先引用到化学学科中来的。1902年，Ostwald将催化作用定义为“加速化学反应而不影响化学平衡的作用”。1913年，Haber发明熔铁型催化剂和高压催化合成氨过程，实现了合成氨的大规模生产，是催化史上的一个重要里程碑。在20世纪40年代前，以煤为主要原料时期的合成汽油、合成橡胶等精细有机化工过程中，以及在40年代后，以石油为主要原料时期的三烯（乙烯、丙烯和丁二烯）、三苯（苯、甲苯、二甲苯）、三大合成材料（塑料、合成橡胶和合成纤维等高聚物合成材料，还包括合成树脂、涂料和黏接剂等）、四大油品（汽油、煤油、柴油、润滑油）等特殊性能化学品的制造中，催化都起了举足轻重的作用。

有人将催化剂比喻为金砖的表面镀层^[1]。一块长×宽×高为20cm×10cm×5cm的砖，如果是全金的金砖，金价按每克11.3美元计算，则价格约15万美元。而如果在一块价值17美分的普通砖上镀上一层单原子层的金，则耗金约0.3美分，总价才17.3美分。换句话说，表层所含的金属原子数非常少，价值不足1美分，但这表层金属极少的原子却控制支配了整块金属砖的化学反应。也就是说，该表层原子决定了这块金属砖能否作为催化剂，因为，固体催化剂只是提供它的表面作为气态分子碰撞、吸附、配位和反应的场所。例如，在铑（Rh）催化剂表面，甲醇（CH₃OH）和一氧化碳（CO）生成乙酸（CH₃COOH）的反应，因为表面铑催化剂的催化作用，反应速率增加了10³~10⁶倍。但如果没有铑催化剂，只是在空气中，甲醇和一氧化碳则无法反应生成乙酸。乙酸是重要的化工原料，现在世界每年乙酸产量在50万吨以上。

上面我们所介绍的催化剂和催化作用的定义只是一般传统的宏观或表现定义，还有许多值得质疑和深入探讨的地方。我们以后将会介绍如何从微观过程来考虑催化剂和催化作用的定义。这涉及催化作用的本质问题，由于至今还没有放之四海而皆准的统一的催化作用理论，现在还只能就某个指定的催化反应来阐释它的机理。为什么同样组分的催化剂可以催化不同目标产物的催化反应？为什么不同组分的催化剂又可以催化同一目标产物的催化反应？这里面催化剂有什么奥妙？催化作用是怎么发生的？催化作用的微观本质究竟是什么？这是每一个从事催化科学研究的学者都必须认真思考、大胆假设和小心求证的催化科学研究领域的最基本和最重要的疑难问题之一。如果每位读者在看完本书后，都能提出自己创新性的见解，那么写作本书的目的就达到了。

1.2.2 催化研究的领域

催化科学研究的领域可分为化学催化和生物催化两大类。化学催化（chemical catalysis）包括多相催化（heterogeneous catalysis）、均相催化（homogeneous catalysis）、电催

化 (electrocatalysis) 和光催化 (photocatalysis) 等, 生物催化 (biologic catalysis) 包括酶催化 (enzymic catalysis)、仿生催化 (bionic catalysis) 以及生命过程中的微催化作用 (micro-catalysis in life processes) 等。简而言之, 化学催化就是催化作用主要是通过纯粹的化学反应过程来进行的, 其所涉及的反应物和催化剂都是人造或天然的化学品。而生物催化其催化作用主要是通过生物酶或人工合成的仿生酶来进行的, 其研究对象主要是生物体内的催化作用, 现在也将这一高效专一的催化作用应用于环境催化和生物化工等许多方面。在多相催化中, 反应物和催化剂二者是不同相态的, 由于催化剂和反应物必须相互接触才能发生催化作用, 所以, 早期的文献中又将多相催化称为接触催化 (contact catalysis)。在均相催化中, 反应物和催化剂的状态是相同的。而在电催化或光催化中, 催化作用必须借助于电或光才能完成。酶催化指的是通过酶起的催化作用。仿生催化则是指通过人工合成的模拟酶结构和功能催化剂所起的催化作用。生命过程中的微催化作用主要是研究生命体内微区中所发生的催化作用, 包括药物进入体内后发生的催化作用。

上述领域按照催化剂或所催化反应的类型、性质以及催化反应目标产物的种类等又被细分为许多更小、更专门的领域, 而这方面不同的国家有不同时期的侧重点和不同的分类法。例如, 美国化学家^[1]在 20 世纪末强调多相催化的 5 大领域为分子筛的合成与催化、金属催化、贵金属催化剂代用品、变换催化剂、改善空气和水质的催化剂。均相催化的 3 大领域为惰性分子活化、金属簇化学、立体选择催化剂。他们在光催化和电催化领域特别强调了固液界面化学, 将其与光催化和电催化并列。在酶催化和仿生催化中, 他们强调了可控分子拓扑学、定型设计催化剂、仿生酶。其实, 这些分类的许多方面是可以相互关联的。例如, 他们提出的多相催化中分子筛的合成与催化和均相催化中的立体选择催化剂都可以归入择形催化作用 (shape-selective catalysis)。改善空气和水质的催化剂可以归入环境催化方向。金属簇化学可以归入配位催化作用 (coordination catalysis) 范畴, 配位催化的前称是络合催化, 配位催化作用其实几乎跟所有类别的催化作用都有关联。可控分子拓扑学与定型设计催化剂以及惰性分子活化等也可归入选控催化作用或选键催化作用。而最近随着纳米材料和技术的兴起, 又出现了纳米催化剂 (nano-scale catalyst) 和纳米催化作用 (nano-catalysis), 它主要是因催化剂制备过程中某个组分是纳米级的并具有纳米材料的特性而得名的。此外, 我们还可以对量子催化 (quantum catalysis) 分类, 将所有通过量子化学理论计算方法和反应能量学方法进行催化作用理论研究的归于这一类, 其实, 催化作用的微观机理研究也都跟量子催化作用研究有关。

以上述及的催化研究领域的分类主要是按照催化剂的催化作用及其所涉及的基础应用研究内容来分类的。至于工业催化剂的分类, 国内外均主要根据其功能, 并兼顾产业市场来进行分类^[5]。同时, 催化科学的各个子领域在不同时期又有不同的研究重点、前沿问题和优先发展方向^[1~4], 这些我们将在后面的有关章节中给予简要介绍。

1.2.3 催化作用的理论和假设

虽然至今还没有统一的、公认的催化作用理论, 但是为了解释个别的或者某小类别的催化反应的作用机理, 现在已经提出了许多看似合理、有可能自圆其说的催化作用的理论或假设。在国家自然科学基金委员会主编的自然科学学科发展战略调研报告之一的《物理化学》^[3]一书中, 较详细地介绍了这方面理论的发展, 我们将其归纳成表 1-2。

表 1-2 一些业已提出的催化作用的理论或假设

催化作用的理论或假设	主要贡献者
中间化合物理论	N. Clement, J. J. Berzelius, A. W. Williamson, C. N. Hinshlwood
表面固有不均一性和活性中心概念	H. S. Tayler
催化活化过渡态理论	E. Wigner, H. Eyring, M. Polanyi
多位催化理论	A. A. Balangin(俄文名: А. А. Валандин)
活性集团催化理论	H. I. Kobazeff(俄文名: Н. И. Кобазев)
半导体催化电子理论	F. F. Volkenshtein(俄文名: Ф. Ф. Волькенштен), C. Z. Rokinskii(俄文名: С. З. Рогинский)
化学吸附的晶体场效应理论	D. A. Dowden
配位催化或络合活化催化作用理论	G. Natta, P. Cosse, K. R. Tsai
均相催化与多相催化相互关联的理论	E. L. Muetterties, R. Ugo
分子筛晶内催化和择形催化作用概念	P. B. Weisz
催化剂的结构敏感和不敏感概念	M. Boudart
金属-载体强相互作用(SMSI)和协同催化作用概念	S. J. Tauster
催化抗体的催化作用	L. C. Pauling 等美国化学家和生物化学家

上述这些催化作用理论、概念或假设都是随着催化科学及相关学科的发展,针对那个时期的实际催化研究问题和内容而归纳、总结、提高到理论概念水平的。虽然它们不能解决所有类型催化反应的机理问题,但至少较合理地解释了当时所研究的某些催化反应的机理。更重要的是,这些催化作用的理论、概念或假设对催化科学学科的发展起了很重要的促进作用,加深了人们对催化作用的理论认识,为改进现有的催化剂、研发新催化剂、开发新催化反应和进行催化剂的分子设计提供了有用的理论基础,而且还促进了其它相关学科的理论发展。

1.2.4 催化剂活性评价的主要指标

催化活性(catalytic activity)是判断一个催化剂好或差的最主要指标之一,它通过该催化剂对目标催化反应的化学活性或化学反应性来考察催化剂的优劣。此外,在催化活性好的基础上,催化剂的物理化学性质和力学性能等也是判断催化剂优劣的主要指标。

通俗地说,所谓催化活性就是在指定反应条件下,催化剂促进目标反应能力的大小。显然,它跟反应物被转化的程度、所得目标产物在总产物中的比例以及目标产物的单程产率密切相关。一般说来,催化剂活性评价的三大指标是转化率(conversion)、选择性(selectivity)和得率或产率(yield)。必须注意,不能没有指明具体的反应物或产物而笼统含糊地说这三个指标是多少。对转化率必须指明是对哪个反应物的转化率,对选择性必须指明是由哪个反应物(一般指主要反应物)催化转化成哪个产物(一般指我们所需要的目标产物)的选择性,而对得率也必须指明是对哪个产物的得率。

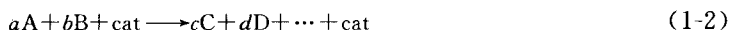
(1) 转化率

通常,在标明具体反应条件(如在多相催化反应中的温度、压力、空速等)的前提下,某个指定反应物(例如反应物A)的转化率可定义为:

$$\frac{\text{反应后指定反应物已被消耗或转化的物质的量}}{\text{反应开始前该指定反应物的物质的量}} \times 100\% \quad (1-1)$$

即反应后被消耗的数量占其起始时数量的百分比。当然,这个百分数越高越好。虽然

定义是用物质的量（以前称为克分子数），但实际应用计算时，只要这些数量的单位是一样的，根据换算关系得出的结果也是一样的。如果用 C_A （也有用希腊字母 χ_A ，以区别于浓度）表示反应物 A 的转化率，用 M_{0A} 表示反应开始前的反应物 A 的物质的量，用 M_A 表示反应后的反应物 A 的物质的量，则对于下列催化反应通式（式中，cat 表示催化剂，小写的英文字母 a 、 b 、 c 、 d 等分别表示反应物 A、B 和产物 C、D 等的化学计量数）：



我们可用下式计算反应物 A 的转化率：

$$\text{反应物 A 的转化率 } C_A = \frac{M_{0A} - M_A}{M_{0A}} \times 100\% \quad (1-3)$$

同样，对于反应物 B，我们有：

$$\text{反应物 B 的转化率 } C_B = \frac{M_{0B} - M_B}{M_{0B}} \times 100\% \quad (1-4)$$

(2) 选择性

一个或若干个反应物通过催化反应后，如果只生成一个所需要的目标产物，没有其它产物，那当然最好，这基本上只是理想情况，通常是有许多种产物，但其中只有一种是所需要的产物。因此，类似地，选择性可定义为：

$$\frac{\text{反应后所得到的目标产物的物质的量}}{\text{所指定的反应物反应后被消耗的物质的量}} \times 100\% \quad (1-5)$$

即反应后所得到的某个指定目标产物的数量跟某个指定反应物反应后被消耗的数量百分比，当然，这个百分数也是越高越好。虽然定义是用物质的量，但实际应用计算时，只要这些数量的单位是一样的，根据换算关系得出的结果也是一样的。如果在上述的催化反应中，用 S_{A-C} 表示反应物 A 通过催化反应后转化成目标产物 C 的选择性（在主要反应物 A 众所周知的情况下，往往只强调生成目标产物 C 的选择性，而简单地以 S_C 来表示），则：

$$\begin{aligned} \text{反应物 A 转化成目标产物 C 的选择性 } S_{A-C} &= \frac{M_C/c}{(M_{0A} - M_A)/a} \times 100\% \\ &= \frac{aM_C}{c(M_{0A} - M_A)} \times 100\% \end{aligned} \quad (1-6)$$

同样，对于反应物 A 转化成产物 D 的选择性 S_{A-D} ，我们有：

$$\begin{aligned} \text{反应物 A 转化成目标产物 D 的选择性 } S_{A-D} &= \frac{M_D/d}{(M_{0A} - M_A)/a} \times 100\% \\ &= \frac{aM_D}{d(M_{0A} - M_A)} \times 100\% \end{aligned} \quad (1-7)$$

依此类推，对于反应物 B，同样可以写出类似的其转化成产物 C 和 D 等的选择性计算式。不过，在评价一个催化剂及其催化反应时，通常着重考虑的是我们所要处理的主要反应物的转化率和我们所需要的主要目标产物的选择性，其它的可以作为参考数据使用。如果有几种产物都是我们所需要的，也可以将这几种产物归为一类（如 C_2 类）来计算这一类产物的选择性。

(3) 得率

催化反应后某个产物的得率也就是某个产物的单程收率，它也必须具体针对某个反应物来说，一般都是对主要反应物而言。某个指定反应物（例如反应物 A）通过催化反应后