

CUIHUA KEXUE FAZHAN JIQI LILUN

催化科学发展及其理论

◎ 唐新硕 王新平 编著

ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

催化科学发展及其理论

唐新硕 王新平 编著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

催化科学发展及其理论 / 唐新硕, 王新平编著. —杭州: 浙江大学出版社, 2012. 3
ISBN 978-7-308-08360-7

I. ①催… II. ①唐…②王… III. ①催化
IV. ①0643.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 007143 号

内容提要

催化知识与催化技术在化学及化学工业中的应用十分广泛。为使广大催化工作者能对催化科学的发展过程有一全面、概括了解, 熟悉不同时期的争论焦点及争论背景, 从而更好理解、掌握文献内容。为此本书介绍了催化科学的发展史和主要催化理论, 适合于从事催化工作的专业工作者和研究生、物化专业大学本科生需要。

催化科学发展及其理论

唐新硕 王新平 编著

责任编辑 徐素君
封面设计 俞亚彤
出版发行 浙江大学出版社
(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)
(网址: <http://www.zjupress.com>)
排版 杭州中大图文设计有限公司
印刷 杭州杭新印务有限公司
开本 710mm×1000mm 1/16
印张 20.5
字数 415 千
版印次 2012 年 3 月第 1 版 2012 年 3 月第 1 次印刷
书号 ISBN 978-7-308-08360-7
定价 50.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571)88925591

序 言

本书是在物化专业研究生课程讲稿基础上编写而成的。全书共分八章,包括催化科学发展史和主要催化理论,着重介绍催化科学发展过程中一些争论的背景,主要催化理论的产生及其主要内容。每一个催化理论亦是对当时催化科学研究的阶段性总结,反映了当时人们对催化科学的认识及相关学科的发展水平,有着明显时代烙印。了解、掌握这方面知识对于催化工作者十分必要,有利于在前人工作基础上进一步深入研究,避免不必要的重复。有些论断由于带有明显时代烙印,因此绝不能盲目认同,必须在深入分析基础上,吸取有用养分,推动催化科学不断创新。

限于作者的水平,虽经多次修改、补充,难免存在许多不足和错误,希望读者批评指正,以便再版时改正。

唐新硕

2009. 10.

目 录

序言	1
第一章 催化科学发展简史	1
§ 1-1 催化现象的发现	1
§ 1-2 催化作用	2
§ 1-3 催化科学的动力学时代	5
§ 1-4 催化理论的分类	8
1. 均相催化理论	8
2. 多相催化理论	12
第二章 催化工艺应用与催化工业建立	22
§ 2-1 催化剂发现期	22
1. 催化制氯	22
2. 催化氧化与硫酸工业发展	23
3. 催化加氢和油脂加氢工业建立	25
§ 2-2 催化剂开发期	26
1. 合成氨催化剂开发及意义	26
2. 合成甲醇催化剂开发	29
3. F-T 反应催化剂开发	30
4. 催化裂化催化剂开发	31
5. 重整催化剂开发	32
§ 2-3 宏观催化剂设计时期	34
1. SOHIO 系催化剂	34
2. 新合成氨催化剂开发	35
3. 分子筛催化剂	36
4. 汽车废气净化催化剂	39



第三章 多位理论	43
§ 3-1 概论	43
1. 多位理论在催化科学中的地位与取得成果	43
2. 多位催化理论发展经过及主要论文介绍	44
§ 3-2 多位催化理论基础	46
§ 3-3 多位催化理论主要内容	53
1. 几何适应性	53
2. 能量适应性	59
3. 键能 Q 值的测定	67
§ 3-4 讨论	75
第四章 酸碱催化理论	79
§ 4-1 酸碱定义	79
1. Arrhenius 的酸碱定义	79
2. Brönsted-Lowry 定义	79
3. Lewis 酸碱定义	81
4. 软硬酸碱(HSAB)概念与分类	81
5. 超强酸的发现及其定义	84
§ 4-2 酸碱催化作用及其机理	86
1. 催化作用机理	86
2. 影响酸碱催化反应活性和选择性的因素	91
3. 固体酸和固体碱催化剂	96
§ 4-3 复合氧化物产生酸性问题的研究与讨论	97
1. 假说与模型	98
2. 量子化学方法探讨氧化物产生酸碱性机理	106
§ 4-4 固体碱的碱中心及其强度	112
§ 4-5 酸、碱中心及其测定	115
1. 酸量与酸性强度的测定方法	115
2. 酸中心种类测定	117
3. 碱性的测定	118
§ 4-6 超强酸催化剂及其作用机理	119
1. 超强酸及其种类	119
2. 液体超强酸催化剂	120
3. 固体超强酸其酸性强度的测定	130

4. 含卤素类固体超强酸催化剂	132
5. $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸催化剂	137
第五章 催化作用电子理论	153
§ 5-1 金属合金催化剂及电子结构理论	154
1. 能带理论	154
2. 鲍林金属键理论	162
§ 5-2 半导体催化剂及电子理论	167
1. 半导体催化剂结构及类型	167
2. 半导体催化剂性能及调节	171
§ 5-3 讨论	185
第六章 集团结构适应理论	189
§ 6-1 集团结构适应理论的要点	189
1. 催化剂表面的集团结构必须与反应机理相适应	189
2. 当活性集团由不同类型活性中心组成时,在考虑活性中心的活性 大小与数目的绝对值时,亦必须注意考虑它们的相对值	191
3. 集团结构适应性包括电子性质适应性与空间结构适应性	192
4. 氧化物催化剂上的 $\text{M}-\text{OH}$ 集团及其他吸附中心	198
5. 活性组分经调配处理制成催化剂后只是初步具备形成活性集团的 物质基础,嗣后就在活性化及反应中逐步建立合适的集团结构	199
6. 集团结构可随反应条件而调节	199
§ 6-2 集团结构适应理论的应用及验证	201
1. 二甲苯氨氧化制苯二甲腈催化剂开发	201
2. 改变反应条件提高苯二甲腈加氢制苯二甲胺得率	211
§ 6-3 总结与摘要	220
第七章 络合催化理论	223
§ 7-1 概况	223
§ 7-2 络合催化作用的化学键理论	224
1. 晶体场理论	225
2. 配位场理论	230
§ 7-3 络合催化剂的作用机理与规律	238
1. 中心金属性能与作用	238
2. 配位体的性能与作用	242



3. 络合催化作用规律.....	245
§ 7-4 典型络合催化反应机理分析示例	260
1. 加氢反应.....	260
2. 羰基化反应.....	266
3. 烯烃氧化反应.....	275
4. 聚合反应.....	279
§ 7-5 均相络合催化剂固相化	283
1. 固相化络合催化剂的制备方法.....	283
2. 固相化络合催化剂的作用本质.....	286
3. 存在问题——金属剥离.....	287
§ 7-6 络合催化理论发展趋势	289
1. 络合催化研究中存在的问题.....	289
2. 络合催化作用与集团结构适应理论.....	289
3. 新型络合催化剂的设计与开发.....	291
第八章 金属与合金催化剂的催化作用理论及其发展.....	295
§ 8-1 引言	295
1. 金属、合金催化剂的活性与几何因素等有关理论	295
2. 金属、合金催化剂活性与电子因素有关理论	296
§ 8-2 动摇电子理论的主要实验事实	297
1. 合金催化剂的催化性能.....	297
2. 测得合金表面组成信息.....	300
3. 合金的性能.....	302
§ 8-3 电子理论以后提出的有关理论	303
1. 集团理论.....	303
2. 配位体理论.....	305
3. 集团结构适应理论.....	307
§ 8-4 应用近代测试技术得到结果	310
1. 烃类反应.....	311
2. 氨的合成反应与分解反应.....	312
3. CO 氢化反应	313
结束语.....	319

第一章 催化科学发展简史

§ 1-1 催化现象的发现

发酵法制醇与制醋在我国商朝已有记载,在国外亦可追溯至公元前。到 1800 年,铅室法制造硫酸亦早已被广泛应用,且还有如下一些催化现象被发现:

1781 年 Pamentier 发现了利用酸使淀粉糖化(水解反应)。

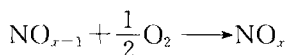
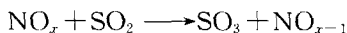
1792 年 Scheele 发现了酸促进酯化反应和碱促进皂化反应。

1795 年 Deiman 利用赤热黏土可以使乙醇脱水得到乙烯。

1797 年 de Fourcroy Vauquelin 发现硫酸能使醇脱水生成乙醚。

1799 年 Ronppe, van Noorden 发现在室温脱气木炭上氢和氧能反应生成水。

但在很长一段时间内,人们并未把上述这些反应看作具有催化作用的反应。直到 1806 年法国的 F. Clement 和 J. B. Desormes 在对铅室法制硫酸的理论探讨中提出:“ NO_x 依靠本身氧化态的改变,使空气中的氧移进 SO_2 中。因此,在铅室内连续输送空气可减少硝酸的使用量。”这一说法与现今对均相催化催化剂作用的想法十分相似。



1813 年 Thénard 又发现了铁及其他金属能使 NH_3 发生分解。在催化科学发展史上具有重要意义的是 1817 年 H. Davy 在伦敦皇家研究院公开演示的催化试验。他当着众人面证明加热的铂丝或铂板,能使甲烷等可燃性气体在燃点以下温度发生燃烧。先后又在氧或空气中混入 H_2 、 CO 、乙烯、醇、酯、氰化氢、炼焦气等可燃性气体或蒸汽,分别加热,在气体燃点以下的铂丝或铂板放进混合气,这些气体立即发生燃烧,且使铂烧红,接着发生爆炸(证明铂丝或铂板能加速反应速率)。且在进行这类实验时,特别强调,所用铂丝或铂板可不断重复使用(证明催化剂在反应后性质没有发生变化)。虽然 Davy 不是催化现象的最初发现者,但是他把这些催化反应集中起来,加以归纳总结。这样便把催化反应的特点如加速反应和重复



使用突出出来。他的这一演示在当时引起了轰动。

Davy 的演示,传播很快。在法国,巴黎大学 L. J. Thénard 也获得了同样的成功。德国的 Döberiner,做了进一步发明了以他的名字命名的燃烧器,且在实际中被广泛使用。Döberiner 在 KClO_3 分解产生 O_2 的反应中,发现添加 MnO_2 能促进分解反应。1821 年他又发现 Pt 丝能促进醇氧化成醋酸。他与 Davy 成为当时两个主要的催化科学工作者。

§ 1-2 催化作用

19 世纪初柏林大学的 E. E. Mitscherlich 证实了微量硫酸的存在能促进醇脱水成醚,且发现硫酸的损失使这一促进作用减弱。亦就是说硫酸具有重复促进反应的作用。他当时认为硫酸的作用是使反应物接触充分。随着催化反应知识的积累,1830 年他提出醚化反应和发酵反应的接触理论,即催化剂使反应物接触充分,从而起着促进反应的作用,并把催化反应命名为接触反应(Kontakt Reaktion)。

较 Mitscherlich 更深入注意到催化现象特殊性是他的老师 Berzelius^①(瑞典人,1779—1848)。他认为催化反应不是通常反应中的静电力,而是由于一种未知力在起作用。1836 年他首先提出把这种作用称为“Catalysis”(英文)，“Katalyse”(德文)。“催化”就是根据这两个词翻译过来的。J. J. Berzelius 是根据希腊语中表示拆散松开一词“Καταλιω”转译成英文和德文的。因为当时认为催化反应多数是分解反应。把引起催化反应的物质称之为“Catalyst”、“Katalyst”即催化剂。把催化剂具有的特殊作用力称之为催化作用力(Catalytic force, Katalytische Kraft),认为催化作用力不是通常化学中的亲合力,而是在反应温度下,催化剂所有的特殊作用力。当时把“催化反应”与“接触反应”看作同一定义的词,在日文中就用接触反应来表示催化反应。

19 世纪初期,化学工作者认为只要物质 A 和 B 之间具有亲合力便能发生反应,若彼此间无亲合力就不发生反应。

19 世纪的后半期,化学家才承认反应存在着平衡,对平衡进行证明的是法国

^① Berzelius 于 1810 年提出的静电二元说认为二原子的结合是由于二原子所带电荷不同所致,若带有同种电荷的两个原子不能结合,这一学说在当时化学界中具有权威性。直到 1834 年 A. Dumas(杜马,法国人,1800—1884 年)发现烃中的氢被氯取代这一事实后,对这一学说产生了疑问,因为具有强负电性的氯竟能取代正电性的氢。两种原子的性质有很大差别,带有不同性质电荷的原子竟能互相取代,它们与 C 原子是按什么力结合的呢?这在当时并不清楚,大约经过 100 年以后才完全弄清楚。

科学家 M. Berthelot(1827—1970 年)。以酸和醇生成酯的反应作为例子证明平衡反应。

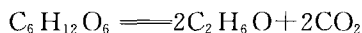


根据对这一反应的研究, Berzelius 指出在通常条件下醇与酸反应极慢, 不能生成定量的酯和水。但添加微量的硫酸以后, 这一酯化反应很快进行。他将此称为催化作用力特性或特殊的催化作用力(这种特殊作用力使反应加速)。这一观点被当时化学工作者所接受。带有神秘色彩的“特殊作用力”到底是一种什么作用力? 对这个问题的研究与争论, 在催化科学领域中经历了很长时间。现在一些论文强调催化反应中并不存在和化学作用力有本质区别的其他“特殊作用力”, 就是针对此观点提出的。

至此, Berzelius 提出的、一直被采用的催化反应定义, 即“依靠使用反应前后化学性质不变的物质来促进反应的一类反应称之为催化反应”, 将不变物质称为“催化剂”。

Berzelius 对于催化剂的作用机理所提出的带有神秘色彩的说法, 没有普遍的为大家所接受, 却对催化研究工作起着巨大的推动作用。其原因之一是酵母在发酵中的作用与白金等无机物促进反应的作用相同。17 世纪末, 发酵反应已作为化学家研究的对象, 特别是糖的醇化反应。1789 年 Lavoisier(拉瓦锡)发表了定量的研究结果, 目的是证明物质相互转换这一法则。

Gay-Lussac(盖-吕萨克)继续这方面的研究且用下面方程式来表示:



它仅仅讲到糖液与空气接触开始发酵反应, 但并未把这一反应看作催化反应。

关于发酵反应中酵母的作用本质问题成为德国的 Berzelius, J. von Liebig(李比希, 1803—1873 年, Giessen 大学)与法国的 L. Pasteur(巴斯德)进行激烈争论的问题。

“酵母”一词是由德文的“Ferment”一词翻译过来, 自古以来就把这看作发酵物质中的少量物质。在 1837—1838 年间, 德国的细胞学家 T. Schwann(1810—1882 年)与法国的物理学家 C. Cagniard de La Tour(1777—1859 年)发现, 在发酵反应中, 是被称之为酵母的微生物在起发酵作用, 从而认为发酵现象是一种生命现象。发酵现象是否为催化反应? 酵母是否为催化剂? 这些问题一直争论了将近半个世纪。

1827 年 Wöhler(孚勒)从无机物中合成了尿素, 实现了无机物与有机物之间的相互转换, 这对生命力论来说是一个打击。Liebig 认为, “植物的食物, 无机物已足够了, 不一定需要有机物, 即复杂的有机物可以从无机物转化而来。”但问题的争论并未停止。

当时支持 Berzelius 学说的 Liebig 也不把酵母看作是催化剂, 他认为“催化作



用不是酵母本身的特性,而是伴随其死亡后的分解产物”。Pasteur 却认为“发酵是伴随着微生物的生活现象”。后来 Pasteur 巧妙地设计了实验,证实“生成醇的发酵现象不能与存在氧时的酵母生活行为分开”,又进一步按同样的观点成功地说明了生成丁酸等其他发酵现象,从而证实发酵是一种生物现象。从此认为发酵不是生物现象的对立学派再也无力进行反驳。Pasteur 作出如下结论,“发酵是酵母在空气中生活的结果”。这一结论为广大生物学家所赞同。

但争论并未完结,1833 年 A. Payen 和 J. F. Persoz 从麦芽淀粉糖化物质中提取出淀粉酶,从胃液蛋白质水解得到胃脘酶,由某种植物的二糖类水解得到苦杏仁酶。这些酶都具有催化性能,但都是些无生命的物质。到 1860 年 Berthelot 从酵母菌中得到蔗糖的分解产物。他想是否在酵母细胞中存在着具有催化性能的物质。后来这种想法越来越受到重视。1878 年,德国生理学家 W. Kühne(1837—1900 年)把生物体内提取出来这种具有催化性能的物质称之为酶(Enzyme)。

如果承认 Berthelot 的想法是正确的,则可推测,发酵生成醇的酵母中,也必定能分离出生成醇的酶——催化剂。那么 Liebig 与 Pasteur 对立的观点就可以统一。Pasteur 本人也认真进行这种分离工作,与他生前的其他人一样,在这方面的试验以失败告终。Pasteur 死后两年,即 1897 年,德国的 H. Buchner 与 E. Buchner 两兄弟解决了这一难题,他们制得了啤酒酵母菌汁。其方法是在啤酒酵母菌中加进等重量的砂和少量硅藻土,而后搅拌研磨均匀,再把这个磨碎物放在水压机中加压到 $90\text{kg}/\text{cm}^2$,得到黄褐色的黏性液体——酵母菌汁,这是一种无生命的物质。当时为了防腐在这个酵母菌汁中加进大量的蔗糖,就在这个时刻意外的事情发生了,蔗糖立即发酵。这个酵母菌汁也能使葡萄糖、果糖等发酵。当同时添加氯仿、苯、甲苯时,其作用立即停止;加热到 50°C 时,其作用亦停止,这一切都与酵母的特性类似。

上述结果确证了在没有一点活酵母菌的溶液中,也能使糖发酵生成醇,这种酵母菌汁, Buchner 称之为酒化酶。由此找到了酶发酵制醇的实例。E. Buchner 因此获得了 1907 年度的诺贝尔奖。有人打趣地说:“Buchner 是由于判明了发酵现象是否可看作催化反应这一悬案而获奖的。”

以 Buchner 的发现为转折,酶反应研究被快速推进,同时辅酶的存在也被发现。酶的组成也逐步清晰。酶由蛋白质构成,这一广泛的研究领域后来单独成为一门学科,不再放在催化化学中。然而这一成果却来自于催化化学,另一方面催化工作者从中得到启示,一直努力设法研制类似于酶的催化剂。

Buchner 虽然解决了酶催化中的一个难题,但亦留下了一些未解之谜,即显示出与酶具有同样催化性能的铂丝或铂板都是一些大到能被肉眼所看到的固体,又不像酶那样具有可溶性。也就是说酶的形态与大小和最初铂催化剂有那么巨大差别,两者应如何统一起来。早在 1850—1860 年, Schönbain 研究酶与早期确定催

化剂的类似性,支持 Liebig 观点,但未能取得成功。原因之一便是催化剂与酶具有上述那样形态与大小上的巨大差别。

到了 19 世纪末,胶体化学的发展,解决了遗留下来的问题。当时人们知道了各种胶体的制备方法。Ostwald(奥斯特瓦尔德)手下的 G. Bredig(不莱迪什)开发了以金属为电极在水中放电来制备胶体的方法。这样制成的胶体不含电解质,将此方法制成的胶体作为催化剂容易与酶进行比较。用铂胶体进行过氧化氢分解反应研究所得结果与天然酶的催化性能相一致,于是 Bredig 把铂胶体称之为无机酶。并于 1899 年在德国物理化学杂志上发表了长篇论文。

按实验结果,铂胶体仅为 $\frac{1}{70000000} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的浓度就能显示出催化活性。

同时还证实,具有类似酶那样的中毒特性。这些研究工作由当时在德国留学的日本人池田菊苗完成,并于 1901 年在德国物理化学杂志上发表了有关铂胶体催化剂的第二篇论文。

在实验工作不断取得进展的同时,对于催化剂的作用机理提出了几种具体假说,其中包括 1834 年 M. Faraday(法拉第,1798—1867)提出“金属粒子催化剂的催化作用是由于在催化剂固体表面,反应物浓度远大于气相中的浓度所致”的学说。反应物浓度的提高,对反应来说是一个有利条件,但不是充分条件。这一学说也可理解为把催化反应看作接触反应的发展,即反应物因催化剂而增加了接触机会。

1840 年 Kuhlmann 提出:醇 $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 醚这个催化脱水反应过程中,形成中间化合物的学说。

1857 年 Schönbein 提出:氧化反应中,催化剂具有使氧形态发生变化的学说。

以及 1897 年 Nägeli 提出:由于催化剂原子的振动传播,促使反应分子活化的学说。

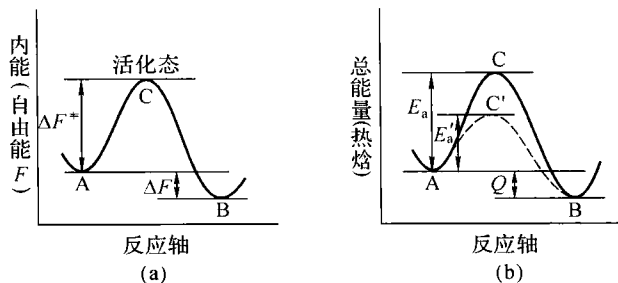
§ 1-3 催化科学的动力学时代

同时与催化科学发展密切相关的动力学研究也不断取得进展。1850 年德国的物理学家 L. Wilhelmy(威廉米)根据蔗糖转化时旋光度的变化,追踪蔗糖的转化速度,得到该反应按一级反应进行的结论。1862 年法国的 M. Berthelot 与 St. Gilles 发表了有关可逆反应的研究结果。1865—1867 年,英国的 Harcourt(哈顾尔)和 Esson(埃松)在研究了稀硫酸存在下的反应: $2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$, 以及在稀硫酸和硫酸锰存在下用草酸还原高锰酸钾的反应速率。认为这是连串反应,其中物质 A 转变为中间物质 M,然后 M 生成最终物质 B,推得了所研究反应的微分方程,并求出了解。



特别是 Arrhenius 在提出的反应速率和温度关系式,即 Arrhenius 公式中的反应活化能概念,明确了催化剂的作用是使原来反应所需的活化能降低,从而促使反应速率增大。

要弄清催化剂的活性则首先得了解活化能的概念。一般化学反应体系处于状态 A 时,即使体系的内能不是最低,但处于这种状态而稳定的例子却不少。如在常温下,洁净玻璃容器内的氢氧混合气体(相当于图中 A 的状态)很稳定,虽然它可变成内能更低的水(相当于图中 B 的状态)。即要使氢和氧反应生成水,从状态 A 变成状态 B 必须经过活化态 C 才能进行。活化能相当于活化态 C 与 A 的内能差值即图中 $\Delta F^\ddagger$ 值(当在定压下进行反应时能量坐标相当于热焐图(b)中的活化态 C),若条件改变活化状态 C 变成点线时 C',此时活化能从 E_a 降为 E_a' 。在 S. Arrhenius(1859—1907)1889 年的论文中对速率 k 与温度 T 的依赖关系进行研究,即阿伦尼乌斯公式 $k = A \exp(-E_a/kT)$ 可知,指前因子不变时,由于活化能降低,便能使相应的反应速度常数 k 变大。若这种反应速率的改变仅仅是由于催化剂引起,这样催化剂的作用就可以用能量理论来阐释。



1901 年 W. Ostwald 提出了催化剂的古典定义“催化剂是不进入反应产物而改变反应速率的物质”,并提出衡量催化剂作用大小的尺度是以促使反应速率变化程度大小这样一个概念。从动力学结果来判催化剂及其作用大小,进入量化的研究阶段。

催化剂的作用是在反应达到平衡前促使反应速率增大,即促进平衡的到达,但任何一种催化剂都不能改变平衡点。这些现在作为常识的结论,却是用了几个世纪时间才被确定下来的。

为什么会使活化能降低?显然不从原子水平来认识就无法弄清。催化工作者不仅要了解催化剂的结构,而且要弄清催化剂结构与活性联系起来的复杂问题。物质结构与化学键理论的发展与日趋完善,使这一复杂问题的解决有了可能。

催化剂在反应过程中不是单独存在,而是与反应物质有某种相互作用的。要弄清反应机理和催化剂的作用机理,不仅要知道反应分子的结构,而且必须知道参与相互作用的催化剂本身的结构。因此,物质结构这门学科的发展将促进催化科

学的发展。虽然 1910 年寻找合成氨的催化剂时,人们还不知道从结构化学角度去考虑,但在研究过程中,受到了 C. Bosch(波什)的直接启示。Bosch 根据铁的复杂光谱,断言铁性质的多样性。所以 A. Mittasch 有意识地选择大量的铁系物质作催化剂进行实验,终于找到了高活性的 $\text{Fe-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 系催化剂。即使如此, A. Mittasch 还是用了约一年半时间对 2500 种催化剂进行了 6500 次实验才获得成功,在这一实验过程中发现了助催化剂的作用。

在寻找催化剂时,广泛利用物质结构知识只是在 1920 年下半年开始的。但应指出,可看作例外的是 I. Langmuir(朗格缪尔)的研究工作。他从 1909 年开始设法弄清气体与金属表面的相互作用问题。从研究表面化学发展到研究固体的催化反应机理。从假定气体分子在固体表面是单分子层吸附,而后根据气体分子运动理论推出有名的 Langmuir 吸附等温式。并指出在固体表面的单分子层吸附多数场合是化学吸附,又假定这种化学吸附太强就要使催化剂中毒。Langmuir 观点现在看来很易理解,但他的观点与当时占统治地位的 Bodenstein 多分子层吸附学说相矛盾。Langmuir 敢于提出新的观点,是很有创见的。

要解释晶体结构,原来的化学键理论必须有所突破。19 世纪确立了原子价概念,使有机化学系统化,却不能使无机化合物系统化。于是 A. Werner(维尔纳)早在 1892 年就提出两种原子价的概念(即副原子价概念),但当时并未引起重视,而 Langmuir 却用 Werner 理论来解释 P. P. feffer 的结晶结构和说明生成的表面化合物。但直到 1970 年, Werner 的这种观点才被重视起来,且使学术界活跃起来,大家开始把固体表面的吸附用配位化合物理论来论述。

关于化学键当时是如何理解的呢? 离子键可用静电之间作用来解释,但如何说明共价键呢? 这就成了问题。于是 1916 年 G. N. Lewis(路易斯)提出八偶说,到 1927 年 Heitler-London 的理论解释了氢分子中的共价键意义,被称为弄清一般化学键的开端。1929 年 London 扩大了自己理论,计算了如下反应的位能面: $\text{A} + \text{B} - \text{C} \longrightarrow \text{A} - \text{B} + \text{C}$ 。结果成功地证明了活化状态的存在,从而使活化能的物理含义得到了明确。这虽然是根据粗糙的近似计算得到的结论,但却是最早将反应原子论的观点用于经典研究的例子。

同时 K. F. Bonhorffer 从正仲氢转换反应知道了类似的简单反应, $\text{H}_a + \text{H}_b - \text{H}_c \longrightarrow \text{H}_a - \text{H}_b + \text{H}_c$ 。

这时 H. Eyring 与 M. Polanyi 采用上述方法计算了这个反应的活化能。后来又将这个计算方法作了进一步的推广,由日本堀内寿朗计算了催化反应的活化能。

要弄清催化活性还必须引进反应机理这个概念,直到 19 世纪末,人们都认为化学反应时,表示反应方程式左边的化学物质只经过一步生成右边产物。但随着动力学研究的深入,明确了反应往往是分几步完成的,并把其中的每一步反应称为基元反应,把构成整个反应的几个基元反应看作反应机理。这个概念的提出非常



重要。

已知催化剂与反应物形成中间化合物以后,催化反应便成为一种复合反应,由于不同催化剂,有关基元反应彼此的相对速率不相同,从而引起催化活性的各种变化,这一合理的解释,破除了催化反应的神秘性。

由阿仑尼乌斯公式引出活化能的概念,从化学键理论引出活化状态的概念,而后随动力学研究的深入,引出反应机理的概念。由于不同催化剂可通过不同的基元反应进行,从而形成不同中间态-活化态,所以活化能也就不同,催化性能也就有差别。动力学知识和物质结构知识一起成为研究催化性能的重要基础。从此对催化反应机理的研究也开始盛行起来。

顺便一提的是,起初 Polanyi 居住在德国,该国也就成为这方面的研究中心。可是随着他流亡(1933 年)到达英美和日本等国,该方面的研究工作也被推广开来。

§ 1-4 催化理论的分类

从最初提出催化理论开始,任务就较明确。即是弄清催化剂的作用机理以及指导研制高效催化剂。这两大任务有着密切的联系。前者是后者的基础,后者是利用前者来指导实践的具体结果,亦是进一步验证和完善前者的有效途径。一个正确的催化理论必须圆满地解决这两大任务。

催化剂是通过什么样的具体途径来发挥其作用的?决定催化剂作用的关键性因素有哪些?不同类型的催化反应,其催化作用的本质由哪些共同之处,又有哪些不同?只有弄清上述这些问题才有可能有效研制出活性大、选择性好、寿命长的高效催化剂。对诸如此类问题的深入研究直接推动了催化科学的发展。

对这些具有决定性作用的研究课题,始终不断地以多种方式继续进行着。但这些课题能否深入进行还直接与相关学科发展、科学研究的思想方法及测试技术不断创新和发展有关。随着相关学科研究深入、研究思想的进步,新测试原理的提出及新测试仪器的设计与建立,对上述问题的研究亦随之不断深入下去。但对于完全解决这些问题至今还有很大距离。

1. 均相催化理论

催化剂与反应物成为均匀一相的催化反应称之为均相催化反应,它分气相均相催化反应与液相均相催化反应两大类。对于均相催化反应曾提出过如下几种催化理论来阐释。

1)中间化合物理论。反应物与催化剂形成中间化合物的催化作用是均相催化

中最简单、最可能的催化历程。

中间化合物理论认为：催化剂之所以能够改变化学反应的速率是因为催化剂积极地参与它所催化的反应，与反应物生成不稳定的中间化合物，而后变为产物。催化剂的催化作用是由于中间化合物的生成和转变。

1806 年 Cle'ment(克莱门特)^①和 De'sormes(德索美)在研究 NO 对 SO₂ 的氧化所起催化作用时，推测 NO 先与大气中的 O₂ 反应生成某种中间化合物，此中间化合物再与 SO₂ 相互作用，将氧交给 SO₂ 自身又变为 NO，如此循环方式进行。贝采里乌斯也提出了类似解释，从而确定了中间化合物的概念。

后来，催化工作者提出中间化合物决定反应的方向和速率，丰富了中间化合物理论的内容。

20 世纪初，中间化合物理论获得了较为广泛的承认，1930 年 Hinshelwood 等人以 I₂ 蒸汽作为催化剂进行了 CH₃CHO 蒸汽的加热分解反应实验，发现催化反应速率与催化剂的浓度成正比，而催化剂 I₂ 蒸汽的浓度在反应过程中不变。说明催化剂(X)与蒸汽的浓度在反应过程中不变，说明催化剂(X)先与反应物(A 或 B)相互作用，生成活性中间化合物 AX(或 BX)，AX 进一步转变成产物，并使催化剂再生，这一过程可表示如下：



使原来通常的非催化反应被两个连续进行的反应所代替。由形成中间化合物和中间化合物分解两个反应组成。这样进一步完善和发展了中间化合物理论。

连续进行的每一个反应的速率应该大于非催化反应的速率，活化能也应比非催化反应活化能低。如以下列反应为例：



无催化剂时反应速率 $v_1 = K_1[AB]$

若体系中加入催化剂总浓度为 $[X]$ ，而反应中游离态催化剂的浓度为 $[X']$ ，则反应为：



$$v_2 = K_2[AB][X'] \quad (4)$$

$$v_3 = K_3[AX] \quad (5)$$

当反应达到稳定态时，中间化合物的生长速率与其分解速率相当，即 $v_2 = v_3$ ，则必须是催化剂在反应中没有增加也不减少，即游离态催化剂的量保持不变。在

① A. Cle'ment, Ch. De'sormes, Am. Chim. Phys., 1806, 5, 329~337