

催化理論的一些問題

B. A. 德魯斯 著

高等教育出版社

催化理論的一些問題

B. A. 德魯斯著

張德方譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第054號)

人民教育印刷廠印裝 新华书店發行

統一書號13010·690 開本787×1092¹/₁₆ 印張³/₈

字數7,000 印數0001—1,500 定價(8) 0.10

1959年11月第1版 1959年11月北京第1次印刷

催化理論的一些問題

B. A. 德魯斯

現代化學工業最重要的成就和催化作用在工業應用上的成就有着不可分割的聯繫。應用催化劑可以使化學反應速度發生很大的改變。並且可以使反應朝着生成一定產品的方向進行。因此以工業上能夠採用的速度和產率進行的化學轉化的數目就大大地增加了。

催化作用是現代基本化學工業(包括重無機和重有機工業)的基礎。在無機工業中有硫酸及硝酸、氨及許多其他產品的生產。在有機工業中，催化化學的作用就更大。在這方面首先應當指出石油及石油產品的催化加工，從而制得發動機燃料和芳香族化合物，以及在有機合成中有廣泛用途的飽和與不飽和烴。此外，還有煤在壓力下加氫液化以製備發動機燃料；從一氧化碳合成汽油；以飽和化合物作原料制取芳香族化合物等。從醇及石油氣制合成橡膠的所有工業方法也全都是~~以催化作用為基礎的~~。催化作用對合成多種塑料來說也是很重要的。

現在，大規模生產中應用了約 300 種催化反應。

現代有機工業的主要趨勢是由水、空氣、煤炭、石油及石油氣製備化學物質，在這方面，催化化學將要起最重要的作用。

根據蘇共 21 次代表大會上通過的蘇聯發展國民經濟七年計劃的規定，在化學工業中催化過程的作用將要大大地增加。譬如，七年內化學工業總產量增加 2 倍時，以天然氣及石油氣加工為基礎的合成纖維的生產將增加 3 倍，塑料及聚合樹脂的生產將增加 6 倍。在 1959—65 年催化裂化的生產能力將增加 3.7 倍，汽油的催化重整(催化改值)將增加 15—17 倍。在 1965 年氣體的生產及開采將達 1 千 5 百億立方米，其中 80% 將用於以催化加工為基礎的化學工業中。

雖然工業上催化作用取得了巨大成就，但是催化理論的發展還沒有達到能夠預見催化作用的水平。選用催化劑時主要是靠試探，要試驗多次才能找到合適的催化劑。

製備新的催化劑，把它用於工業中去常常要花很長的時間，需要很多費用。因此建立一個能預見催化作用及在解決化學工業的實際問題中起指導作用的多相催化理論是迫切需要的。

同時，應當明確的意識到，根據現代催化理論的發展已有可能着手解決催化劑的科學選擇問題。雖然現有的催化理論在起初彼此有原則上的矛盾，但現在已有了一些公認的原理，能夠使現有理論相互補充並把現有理論統一起來。這些公認的原理是：催化作用的化學本質；中間表面吸附物的生成；反應產物、晶體表面及反應分子的結構因素，化學反應及反應的基本步驟的能學(энергетика)，物質的電子結構等。

為要建立催化理論首先必需解決催化劑及反應物質之間相互作用的性質問題。現有

的多相催化理論都認為：催化反應是經過生成中間活化狀態而進行的，反應分子與催化劑表面以一種化學鍵的相互作用而形成這種中間活化形態。催化劑與參加反應物質之間應當有化學性質上的相應，以及大多數催化劑的作用是有選擇性的這兩點事實都表現出：催化反應中這種中間相互作用的本質是化學的。

尋找催化劑的所有實踐証實了上述概念。實踐表明，催化劑的化學成分是決定催化劑的活性及選擇性的因素之一。

形成表面化合物（表面化合物對催化作用很重要）的鍵，與通常化合物中的鍵性質相同。但是在表面相互作用時，這種鍵表現出許多特點，這是因為在這樣的相互作用中，參加者之一是具有複雜電子結構的固體物質。比如，表面化合物的鍵能強弱和已經發生了反應的反應分子數目有關。

這也就是說，表面化合物可能有不同強弱的鍵能（吸附能），在鍵能強弱的差別方面，比通常原子數目有限的化合物要豐富得多。看來，就是由於這種情況，才廣泛的在固體催化劑上進行多相催化反應。另一方面，這也是建立多相催化理論遇到困難，及它在科學中占有特殊位置的原因。

多相催化是表面化學作用最重要及最廣泛的現象之一。這種作用有其自身的特殊規律性。

闡明這些規律性，發展表面化合物的化學，以及同時確定催化劑的活性、選擇性、與其化學成分間的關係是建立多相催化理論的必要條件及任務之一。

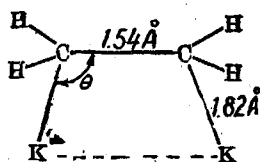
鮑列斯科夫，托普奇耶娃，列平，里迪爾及許多其他工作者所發展的催化化學理論，除其所有的優點外，也有許多缺點。

這個理論最主要的缺點是，它甚至未提出為什麼中間化合物比原來化合物要活潑的問題。這理論也沒有提出為什麼為了發生催化反應，一般總需要先生成中間形態的問題。門捷列夫提出的，澤林斯基，鮑堅什捷英，拉希特及其他研究者所擬定的變形理論對這個問題給了一般性的答復。

蘇聯科學院院士巴蘭金學派的多位學說，把已有的催化的化學及物理理論最完整的結合起來並使之具體化。在這一學說中首次把現代分子及晶格模型應用於催化作用。這理論的基礎是：在催化劑及反應物質之間需要結構及能量相應。

按多位學說，反應物質分子的活化取決於吸附分子及表面結構間的空間相應。在最簡單的情況下，應當考慮到純幾何的相應，它的特点是：應使分子中未反應的鍵或是反應分子與催化劑表面元素反應而新生成的鍵具有最小的張力。因此必需比較反應物原子之間的鍵長及催化劑原子之間的鍵長，以及鍵角。

比如，乙烯生成中間吸附絡合物可用下圖表示：

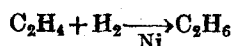


从图中看出,当 C—C 及 C—K 键长已知时,不难算出催化剂原子 K—K 之間最适当的距离,使键角 θ 最接近正常键角。

根据价键相应的原則,可以預言适用于某具体催化反应,具有一定晶格参数及原子半径的一些催化剂。比如曾用这种方法預言了镍在加氢反应中的活性,后来确为实验所证实。

多位学說不仅研究结构相应,而且也研究与此相关的能量相应。结构相应为催化作用所必需,但这还不够,还应当遵守能够决定中間吸附复合物的生成能及分解能的能量条件。

在镍上进行的乙烯加氢反应



吸附复合物生成能 E 可用下式表示:

$$E = -Q_{\text{C}-\text{C}} - Q_{\text{H}-\text{H}} + 2Q_{\text{C}-\text{Ni}} + 2Q_{\text{Ni}-\text{H}}$$

式中 Q 为生成的键或断裂的键的键能。不难看出,吸附复合物的生成能等于反应物中断裂的键的键能减去催化剂原子与分子中发生反应的原子間所生成的键的键能(两者的代数和),換句話說,也就是减去吸附势的值。

由于键只是变形而非完全断裂,故反应的活化能仅为吸附络合物生成能的 $3/4$ 。在催化作用中考虑能量相应得到理論上极为重要的結論:当催化剂的吸附势等于反应中生成的键和断裂的键的键能之半时,这个催化剂最活跃。根据这个結論就有可能調节催化剂的性質,使之具有最适宜的吸附势。例如可用改变催化剂活性中心原子的化学性質,加入杂质、助催化剂、载体等方法。

镍的吸附势及键能的值都是已知的,应用这些数值在镍上已經进行了上百个反应,証明了能量相应原則的正确性。以能量相应原則为基础曾預言并实现了从前不知道的反应。因此,目前的多位学說已經能預言,在某个催化剂上可能进行的反应。

近年来已测定了 Cr_2O_3 、Pt、Pd、Fe 及許多氧化物催化剂和某些反应原子(C、H、O 等)之間的键能。

为了进一步发展多位学說,为了建立科学地选择催化剂的理論必需积累用光谱、热化学、游离基及不久前找到的动力学方法所得键能的数据。这也是催化理論最重要任务之一。

現在所有催化理論都公認在催化剂表面上存在着活性中心。但是在关于这些活性中心的成分及结构以及催化过程的机理等問題上,存在着分歧。这是現在分歧最大的問題。

最普遍的看法是:把活性中心看作是具有不飽和价键的原子结构(如比奥尔克,波梁伊,巴兰金,科巴澤夫)。但甚至在这里也还激烈地爭論着一个問題:即,具有活性的究竟是在結晶前的不定形相(科巴澤夫),还是結晶相(巴兰金,罗金斯基,鮑列斯科夫等)。

此外,有人認为活性中心不是固定的,活性中心是沿着晶格上阳离子结点間流动的電子。根据这种概念得出了下列結論:由于催化作用本身的影响,在表面上可逆地产生着活性中心(沃勒肯什捷英,罗金斯基)。

还有人建議用表面的自由价(謝緬諾夫,沃耶沃德斯基)来代替活性中心的概念。

最为极端的是否認多相催化剂有活性中心,而認為全部表面有同样的活性(鮑列斯科夫)。

因此催化理論的中心問題是要查明活性中心的物理性質。所有其他問題的解决在很大程度上取决于这个問題的解决。

因此必需建立一个关于活性中心的統一的定量的理論;这个理論应当可以准确地計算活性中心的数目,并从而确定每个中心上催化剂的真正活性,而不是象現在这样,常常是計算單位質量或單位面积的活性。

現在仅对三种类型的催化剂实现了这一点:(1)均相催化剂,活性中心就是单个的催化剂的分子。(2)某些酵素,这里把活性中心看作是一个活潑的基团。(3)稀薄吸附的催化剂,以科巴澤夫理論为基础可以測定活性集团的数目及其性質。

目前对所有的多晶催化剂如金屬、氧化物、硫化物、卤化物等,暂时还不能作这种分析。自然,所制定的活性中心的理論,应当不仅可以計算这些中心,并且还可按各种过程中所需的形式及数量制备它們。根据这个理論应当可以知道催化剂的絕對活性大小。应当可以了解催化作用的机理并发现新类型的催化反应。

为了有效地解决上述催化的基本問題,首先要求广泛和深入地发展催化作用的物理,也就是活性中心及活性集团的物理,而不应象現在这样仅限于晶相物理。

应用現代物理方法:如磁性法、質譜法、电子-光学方法、冷光法等,完全可以建立活性結構物理,而活性結構物理可以作为建立总的催化理論的巩固基础。

所有多相催化反应,与所有化学反应一样,最終是以电子机构为基础的。

揭示这一机理是近年来发展的电子理論的任务。

电子理論不否定現有的催化理論,而是把揭示現有理論的物理意义作为自己的任务。

現阶段电子理論发展的可能性在很大程度上取决于真实固体电子性質理論的发展。因此,电子理論基本上是以半导体物理学所提出的概念为基础,而目前在大多数情况下仅具有定性的性質。

应当指出,在半导体上的催化作用是很广泛的现象(氧化物、硫化物、合金等)。甚至在金屬的情况下也有足够的根据認為,有吸附气体薄膜复盖的金屬,在催化活潑层中也表现出半导体的性質。

电子理論从下面两个基本概念出发:(1)电子及电子孔穴是这类催化作用中的基本作用者;(2)在化学吸附的情况下,化学吸附的質点及吸附剂的晶格是作为統一的量子力学体系而起作用的。

电子理論关于吸附现象的第一个重要結論是:化学吸附可以有多种形式,因为吸附質点与吸附剂晶格之間可能形成不同性質的鍵。換句話說,化学吸附質点可以和自由电子形成鍵,也可以和晶格表面自由孔穴形成鍵,因而就表现为多种形式的化学吸附。

第二个重要結論是:在各种形式的化学吸附中,化学吸附質点具有不同的反应性能。

在有些化学吸附形式中,質点吸附在表面上形成游离基,或离子-游离基,而在另一些形式的吸附中,質点与表面形成饱和鍵。

游离基形式的化学吸附具有最高的反应性能。当表面上出現这种形式的吸附时,可

以有催化反应发生。

电子理論关于吸附現象的第三个結論是：由于吸附原子与吸附剂晶格不断地交換着自由电子而使化学吸附的各种类型可以相互轉变。

根据上述关于吸附現象的概念，电子理論对于催化現象作出下列結論：第一，半导体的吸附活性一方面与其催化活性有关，另一方面，也与其导电性有关。导电性与活性之間的关系可能是正比或反比的，这要看我們用那种类型的半导体(电子的或是孔穴的)及那一种反应而定。

关于催化作用的第二个結論是，进入結晶内部的杂质对晶体的催化活性有影响。可能有三种情况：(1)杂质的加入增加了或降低了催化剂的活性，(2)如果反应是分几步进行的，而反应步骤中，某些是属于电子接受体类型，有些属于电子授予体类型，这时杂质可以起調变作用，(3)当反应可能朝两个方向进行，其中一个是电子接受体，另一个是授予体时，杂质可以改变催化剂的选择性。

最后，第三个結論是，外电場可能影响到半导体的吸附能力。

有了上述理論上的結論，就出現下列問題，需要最近时期內，在实验上及理論上加以論証：

1. 确定电子及孔穴半导体的催化活性与催化反应类型之間的关系。
2. 研究催化反应的电子动力学。
3. 研究电子因素对催化剂选择作用的影响。

还可以提出比較远一些和困难一些任务如下：

1. 用电子的机理來說明催化作用的几何及能量規律。
2. 从构成半导体原子的电子結構來說明半导体的电子性質。

这个报告并不强求把均相、多相及生物(酵素)催化作用綜合成一个統一的催化理論来討論，然而应当指出，現在已經积累了建立这种統一理論所需要的前提。

根据上面所述可以認為：現在已經有了足够的基础来建立多相催化的統一理論并解决科学地选择催化剂的問題。

(李琬張德方譯)

統一書號 13010·690

定價 0.10