

8th International Congress on Catalysis

Berlin (West), 2—6 July 1984

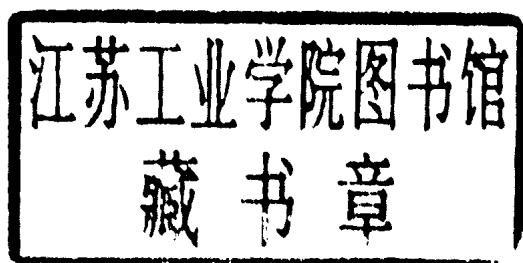


第八届国际催化会议 大会报告译文集

中国科学院大连化学物理研究所情报研究室

32.4-53
001

第八届国际催化会议 大会报告译文集



中国科学院
大连化学物理研究所情报研究室
1985

译者前言

催化在国民经济中有着极为重要的意义，全世界 85% 以上的化学工业都与催化反应有关。每种新颖催化剂的研制成功，都意味着生产成本的大幅度降低；每种改变人类生活习惯的新材料、新产品（如高能燃料、合成橡胶、塑料、合成纤维、复合材料等）的出现也都是以催化过程为基础的。因此，全世界对催化研究极为重视。

四年一度的国际催化会议，被称为催化的“奥运会”，为世界化学工作者所注目。1984 年 7 月 2 日至 6 日在西柏林召开的第八届国际催化会议就有 50 多个国家上千名代表参加。我国有 33 人参加了会议，共提出 18 篇论文（包括正在国外访问的学者的报告）。名流云集，硕果累累，尤其是全体会议上的报告是会议的精华。为了使我国的化学工作者对会议内容有更多的了解，我们将全体会议上的报告和 M. Boudart 所作的大会总结与评价全部翻译出来，并与全部论文的目录汇编成册，供从事石油化学、化学工业等方面的科研、生产和教学工作的同志参考。

由于我们的水平有限，时间紧迫，在编译过程中缺点和错误在所难免，敬希读者批评指正。

译者

一九八五年二月

前 言

第八届国际催化会议在好几方面与过去的几次会议有所不同。由于催化界对会议征文的号召，以势不可挡的热情响应，尽管组织委员会接收的论文相当于前几次会议的两倍，但仍然有一半以上提交来的论文不得被婉谢。为了保持通常只设二个分组会的格式，大部分论文将以墙报的方式出现。会刊已在会前装订成册出版。先期出版是希望能有助于活跃讨论并同时节约单独出版预印本的成本。论文讨论记录与 M. Boudart 教授的大会总结与评价，将在会后以单行本另行出版。

这次柏林会议正好与几项重要的，标志德国催化作用发展史的周年纪念活动相巧合。75 年前 Ostward 因为他在催化作用方面的贡献而被授予诺贝尔奖金，而 50 年前 Polanyi 与 Horiuti 发表了以他们在柏林所从事的工作为基础的关于乙烯加氢机理的论文。今年又是 Arnold Eucken 的百岁诞辰与 F. Haber 首先实现的催化合成氨的 75 周年纪念（同时还是他的逝世 50 周年纪念）。这将分别由 Schwab 教授与 Timm 教授专门撰文予以纪念。

组织委员会的工作得到了德国化学仪器协会（DECHEMA）的不可估量的大力协助，他们承担了大部分的组织工作，我们亦乘机向柏林参议院、联邦德国科学技术部以及各赞助单位（略）致以深切谢意。

目 录

催化史讲座

- A. T. Eucken 在催化作用方面的成就……………
…………… G. M. Schwab (1)
合成氨与多相催化作用——历史回顾……………
…………… B. Timm (5)

全 会 讲 演

- 阐明沸石及其有关催化剂结构的新方法……………
…………… J. M. Thomas (27)
人工光合作用与太阳能转换——催化光化学水分解
和二氧化碳还原…………… J. M. Lehn (63)
氧化物的表面化学与催化作用……………
…………… J. Haber (88)
多相催化作用的表面科学观念——过去、现在和将来
…………… G. A. Somorjai (118)
合成气在催化转化中的基元步骤……………
…………… W. M. H. Sachtler (148)

后 记

- 大会总结与评价…………… M. Boudart (176)
第Ⅱ—第Ⅵ分册总目录…………… (1^c)

Eucken 在催化作用方面的成就

G. M. Schwab

当第八届国际催化会议召开之际，我们有责任来纪念一位正好出生在 100 年前（1884 年 7 月 3 日）的杰出的催化化学家 A. T. Eucken。他在 34 年前逝世（1950 年 6 月 16 日）。因为他的百年诞辰恰好与本次会议巧合，今天我们应该来纪念他在催化领域的活动。尤其是因为全世界所知道的 Eucken 的主要成就，与其说是在催化作用方面，不如说是在热力学方面。他在吸附与催化作用方面的大部分工作，是在第一次世界大战前后进行的，并且尚未为全世界许多地方所熟悉。然而，值得特别提出的是 Eucken 有关催化作用的许多见解，今天仍然是不能违背的。

在 1914 年，Eucken 首先发表了他的“吸附原理的若干设想”。在这篇值得注意的论文中，他在 Polanyi, Freundlich 与 Langmuir 之前，推导出了有关吸附的基本定律。例如，包括他对等压线所举出的一些例子。他亦曾考虑到了表面粗糙度及毛细管凝聚。

在这一领域，他的第二篇论文是从（1922 年）实验推导出了吸附力的本质。在这以前，Langmuir 的结果已经有了。不过，Eucken 的观点是不同的，他并不用碰撞方程式来解释等温线的直线上升部分，而是用沉降平衡。这样，就必需假定吸附能与温度无关。而这一点已被证实确是如此。

在很长一段时间后，他首先使用了量热法从事研究物理吸附与化学吸附(1939年)。他用的是能量剖面图(今天，通常称为“Lennard-Jones 势能”)与一种特殊的微量量热仪。他所获得的结果是， H_2 在 Ni 上的物理吸附(约 20 K)为 3.3 千焦耳/克分子。而化学吸附(>90K)约为 84 千焦耳/克分子。二种状态之间的过渡，不会有隧道效应。

1944年，在处理醇类在 Al_2O_3 上脱水反应时，Eucken 提出“氢交换催化作用”，目前被描述为协同反应图式，这是第一次将“Frank-Condon 原则”引入反应动力学。其所有结论(由水与由氧原子活化)均由实验予以证实。在 1947 年，这些结果均被确证，并推广到在氧化物催化剂上醇类脱氢的机理。在 1949 年，新的原则(现在称为“移动最小的反应动力学原则”)被应用到新的例子上去了。如丁烯的异构化、丙醇或其它醇类的脱水。

与这些研究相平行，有重要工业意义的烯烃加氢被当作另一种催化反应模式加以研究。以多晶 Ni 粉末作为 Ni 催化剂的代表，而对 H_2 在 270—470K 之间的化学吸附用量热法作了研究。在吸附等温线上所发现的滞后效应，可以归因于速度上受限制所致。吸附速度测量的结果及其解释如下：吸附热随复盖度增加而降低，及化学吸附的 H_2 的不同状态之间的过渡，这与近代的观点密切相应。

代替 Taylor 所用的催化剂有着不同的活性中心的概念，Eucken 通常强调在被认为是匀一的表面上，化学吸附态是不同的。然而，从随后的对环己烯与乙烯的催化加氢所作的测量，Eucken 得出了今天已不再被接受的结论。特别是他的关于在表面上的“氢原子对”是活性物种，是它们与来自气相中的烃类分子相互作用以及分开的化学吸附的氢原子是反应阻抑剂的概念。

同年（1949 年），他提出了有关接触催化作用的概括性论文。在前言里，他强调催化反应与链锁反应的平行性。特别是对于异构化反应，氢原子作为链的传递者曾获得证实。脱水与脱氢反应，可由模式反应加以代表。并且对于加氢反应，以前的那些概念，亦在 Franck-Condon 模式的意义之下得到了再现与完善。

1950 年，推广到在大量不同的氧化物上对醇的分解的测量，并按脱水与脱氢之间的比例与氧化物的特性（如晶格结构、离子半径及电离能）之间的联系进行了研究。他给予当年关于“多相催化作用”的 Faraday 专题讨论会的贡献是探讨活性中心的一般性问题。Eucken 提出的问题是：究竟是表面上具有不同的中心还是吸附分子具有不同的状态？特别值得指出的是，甚至当他不能避免活性中心的概念时，他仍然强调存在不同的状态。

Eucken 的最后一篇关于催化作用的论文是在 1951 年他逝世后发表的。该文用测量极化能力变化的办法描述了从氢离子过渡到吸附原子时所导致的铂电极的变化。他通过这一研究，重新回到了他早期的电化学研究。他在催化作用方面的研究是猝然结束的。他的工作涉及了多相催化作用与吸附的全部领域，其中有许多是最为重要的领域。如果说他并不总是达到最终解决问题，可能要归因于他的突然结束其不知疲倦的研究活动。

谨向这位催化作用的巨人致哀。

<>

<>

<>

Eucken 在吸附及催化作用方面所发表的论文一览表

- 1914 吸附原理, Verh. d. D. Phys. Ges., 16(1914)345.
- 1922 吸附过程原理, Z. Electrochem., 28(1922)6.
- 1944 用 H 原子交换解释多相催化脱水作用, Naturwiss., 32(1944)161
(与 E. Wicke).
- 1947 氧化物催化剂上的氢交换催化作用, Z. Naturforsch., 2a(1947)163
(与 E. Wicke).
- 1947 羟基化合物在 γ -Al₂O₃ 上受阻抑的化学吸附模式, Naturwiss., 34(1947)374.
- 1947 交换接触催化作用, Forsch. U. Fortschr., 21/23(1947)79.
- 1949 在 Ni 催化剂上不饱和烃类的加氢:
I. H₂ 在 Ni 上的吸附, Z. Electrochem., 53(1949)285.
II. 反应动力学研究, Z. Elektrochem., 54(1950)108.
- 1949 对接触催化反应的研究, Naturwiss, 36(1949)48, 74.
- 1950 有关在氧化物上醇类的催化脱水与脱氢的知识, Z. Phy. Chem., 196(1950)40 (与 K. Heuer).
- 1950 关于在化学吸附与接触催化作用中活性中心的存在, Disc. Faraday Soc., 8(1950)128.
- 1951 按极化能力测量 H₂ 在 Pt 上的吸附, Z. Elektrochem., 55(1951)114 (与 B. Weblus).
-

王善鋈 译

合成氨与多相催化作用

历史回顾

B. Timm

每个化学家都知道，空气中的氮在高压下在多相催化剂上加氢进行氨的合成，标志了工业催化新纪元的开端^[1]，仅在几年之后，相继出现的甲醇合成和在多相催化剂存在下的高压反应技术接着就成为有机化学领域中的基本实践。目前，这种技术对化学家是一个有价值的工具，许多关键产品都是通过这种方法制得的。为了进行氨的合成的研究，必须完全按照新的概念进行开发和建造仪器设备。为此目的，BA SF 在 Ludwigshafen 建立了氨实验室，在许多年中它一直是世界上最大的工业化学研究实验室。

1784 年，C. L. Berthollet 证明氨是由氮和氢元素构成的^[2]。于是当时的化学家们立即试图通过从元素合成氨来证明这一结论。然而，他们发现自己碰到了似乎难以克服的困难。

尽管进行了无数次的尝试，又过了 125 年，直到 1909 年 7 月 2 日（恰是距今 75 年前）Fritz Haber（图 1）才利用他的高压设备^[3]首次在氨的制备上获得了成功。以前失败的原因很简单，因为

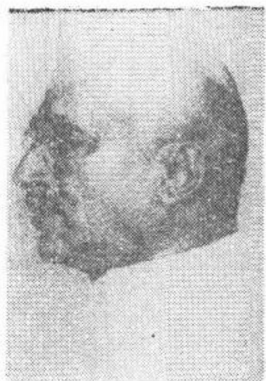


图 1 Fritz Haber (1868—1934), 1919 年诺贝尔奖金获得者，他为氨的合成技术奠定了基础

在以前进行实验的时候，质量作用定律和化学平衡的规律尚未发现。由于物理化学的进展及在宽的压力范围内在各种温度下所进行的关于氨的平衡研究，清楚地知道氨的合成确实应该是可能的。然而，合成需要以往从未用过的反应条件，并且还得以应用尚未开发的设备为必要条件。当时杰出的化学家，包括 Nernst, Ostwald 和 Haber，以极大的努力专心致力于这个问题，但是直到 1907 年末，由于对实验结果作了不正确的或成问题的解释，致使他们继续碰到了困难。

然而，为什么以前的实验归于失败，现在对这点是清楚的了。从热力学原理（图 2）清楚地知道，在常压下只有在相当低的温度（即低于 300°C ）时才能生成氨，而且生成的氨只能达到百分之几的程度^[4]。然而，还没有那种已知的

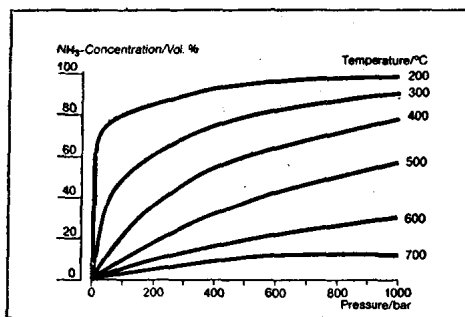


图 2 氨的平衡浓度($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$)为压力与温度的函数

催化剂，能在这些条件下加速此反应。另一方面，如果压力升至约 75 巴而且温度超过 600°C 时，由于在这些条件下氨分子会发生分解而使氨的产量急剧下降。当时许多科学家甚至认为由元素生成氨存在着不可逾越的障碍，这些障碍能完全阻止从元素合成氨。正是在这个时刻，Fritz Haber 实现了突破并且找到了克服那些阻碍他的同事们思路的偏见之途

径。他意识到必须在比以往远为高的压力下进行工作。正是这种见解为氨的连续生产建造实验装置提供了基础。Haber 在他的实验工作中,有一位名叫Robert le Rossignol 的技艺高度熟练的助手,这是极为有幸的。尽管听起来象法国名字,这位助手却是英国人,他后来在 Harrow 教物理化学。图 3 是在 Karlsruhe 的 Haber 研究所建立的

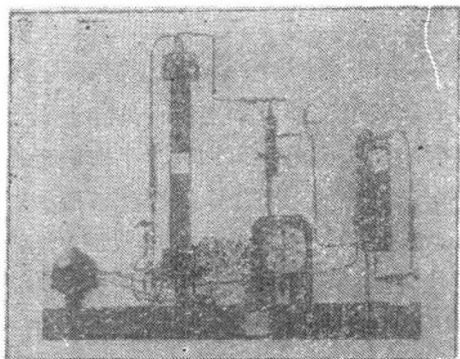


图 3 Haber 的合成氨实验设备 (1909年) (引自文献〔3〕)

实验装置。在 1909 年 7 月 2 日,正是利用这套设备第一次每小时生产了 90 克氨。

然而,单次通过反应器所生成的氨量,对工业规模生产的目的是太少的。正是这位 Haber 提出了光辉的设想,如图 4 所示,通过将流经催化剂的气体混合物再循环,使反应器置于封闭流程中进行操作。在这种情况下,气体混合物在高压下用循环泵 P 通过装有催化剂的反应器 S,进行再循环。生成的氨通过冷却分离

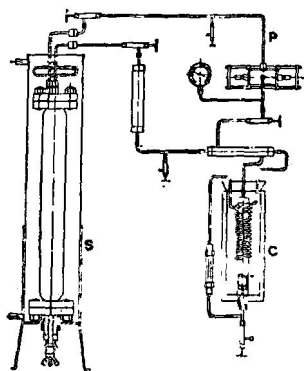


图 4 氨合成再循环设备图 (Haber 1909) (引自文献〔5〕)

器 C 可从体系中移出。为了补偿在反应中消耗的量，用压缩机把新鲜合成气体泵入体系中。这种操作方式有节省压缩能的优点。

这种方法（记叙在专利 DRP 235,421(1908)）为以工业规模合成氨提供了真正的基础。同样的原理在有机化学领域中也找到了广泛的用途，这种方法被应用于许多在高压下进行的反应。

Haber 关于按封闭流程操作和再循环气体混合物的想法，意味着他抛弃了化学科学上流行的静止观点而采用了考虑反应动力学的动态方法。与热力学平衡概念相对应，他引入了另一个相当重要的原理，即反应速率概念。他注重时空产率（space-time yield）而不是反应产率。这样，问题就在于寻找合适的催化剂，这是显而易见的。

在 1909 年 3 月，Haber 发现当压力在 175 巴及温度达 600°C 时，分得很细的铁粉末能将反应催化到生成氨的浓度达 8% 的程度^[6]。

Haber 与 BASF 代表间的首次讨论是于 1908 年 2



图 5 Carl Bosch (1874—1940)，1932 年诺贝尔奖金获得者，他为在工艺上实现氨合成奠定了基础工作

月在 Ludwigshafen 举行的。虽然会议是在互相怀疑的气氛中开始的，但最后达成了协议。Haber 应使他的结果在 BASF 得到有效的利用；作为回报，该公司答应发展这一过程使之达到工业开发的阶段。这个开发的任务被委托给化学家 Carl Bosch（图 5），他曾在各种生产工厂中为自己树立了作为第一流经理的声誉。

Bosch 的工作所涉及的范围很

广，不仅仅限于合成阶段。他也负责原材料的供给，适于合成用的气体混合物的生产以及把氨转换成商用最终产品的处理装置的工程。这样，使工程扩大了范围，其规模在当时的化学工业上是从未有过的。每一步都需要有专门的知识，必须有各类专家的合作，这些专家不仅要在自己的领域内致力于研究这个问题，而且也要能够在总体上将工程向前推进。这样，氨的合成就成为化学家、工程师、物理学家、材料科学家与各种工匠之间进行学科协作的第一个主要的例子。这代表了一种新型的工作方法，当时称之为群体工作（group work），当然，现在称为协作，这是我们所熟悉的。工程领导人要具有最好的专门技术和能够作出最高水平的决策，这是极为重要的条件。Carl Bosch 正是承担这一职务的合适人选。作为 BASF 公司的高级管理人员，他也充分地意识到整个工艺的发展需要经历许多年，并且为工程提供充足的财政上的支持将涉及到相当大的费用。

前面已经指出，Haber 发现稀有的金属钨是从元素合成氨的活性催化剂。BASF 公司获得了全世界的所有钨存货的购买权，总计大约达 100kg，这在现在听起来是不可思议的，但反映了当时的化学家所体现的激情。在他致力于寻找较便宜且易获得的催化剂的过程中，Haber 发现铀也是有效的^[7]。然而，在 1912 年当他被推选担任在 Berlin-Dahlem 新建立的 Kaiser Wilhelm 研究所的物理化学与电化学研究所所长时，他停止了这些研究工作。这次任命标志着 Haber 在氨合成领域中研究活动的结束。

在此期间，BASF 公司发展新的氨催化剂的责任交给了 Alwin Mittasch（图 6）。象许多其他研究工作者一样，Mittasch 在金属氮化物上进行了广泛的研究，以期通过这种间接途径来固定空气中的氮。虽然，这项工作在氨的

合成技术方面是不成功的，但它为 Mittasch 提供了关于周期表中几乎所有金属元素的催化性质的有价值的信息。



图6 Alwin Mittasch (1869 ~1953), 他发现了多组分催化剂并发展了合成氨催化剂

Mittasch 认识到许多金属本身只呈现较少的催化效应，或者没有催化效应，然而某种添加剂能提高它们的催化活性。在这些发现的基础上，他最初只不过提出了一个未经证明的假设。然而，他把这个假设看作如此的重要，将精确的日期，即 1909 年 2 月 24 日，记载在他的实验室日记上，并对他的研究队发出了下述指示：

1. 寻找合适的催化剂，必须用相当多的元素和大批添加剂进行实验。

2. 催化物质要象 Haber 的实验一样，必须在高压和高温下进行试验。

3. 需要进行极大量的成套的试验。

因此为了这个目的，在 BASF 公司的车间里发展了各种模型反应器的设计（图 7）。在试验中，每个反应器装有

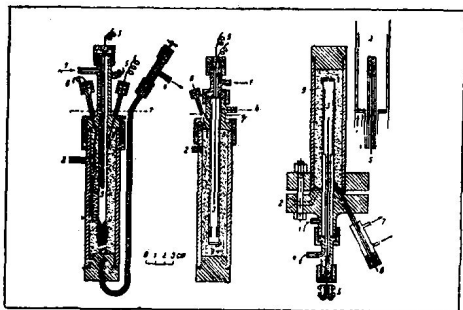


图7 在1908与1933年间为筛选合成氨催化剂进行试验用的反应器类型

几克催化剂，然后将催化剂在 24—48 小时连续操作的期间内进行评价。进料是经仔细纯化的按化学计算比例配制的氮与氢的混合物，气体混合物通过中心装置给许多单独的试验反应器供气。这些研究的规模可通过下列数字做出判断。

在 1912 年初，在 2,500 个不同的催化剂上大约进行了 6,500 次试验(图 8)。到 1919 年，试验次数超过了 10,000 次，完成了 4,000 多个不同催化剂体系的研究工作。这种包括大量试验系列的研究方法在化学科学上体现了某种完全新颖的事物。不管怎样，在相当短的时间内，找出了各物质的组合体系，这些体系呈现出可能作为工业规模合成氨的催化剂的前景。从这点来看，这种研究方法是成功的。

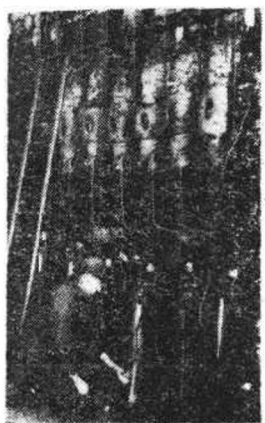


图 8 催化剂筛选试验用高压设备

在文献上已报道过^[8]，铁是氨合成的合适催化剂，但实验结果是矛盾的，且难以重复。在 BASF 公司初期的实验中，也证明是令人失望的，但利用取自 Gällivare 的瑞典磁铁矿却得到了相当满意的氨产量(参看 1a, p. 96)。起初认为是磁铁矿的生成方式与结构对其催化活性具有很大的影响，然而后来很快认识到在天然磁铁矿中存在有少量的其它元素——杂质，它们是极其重要的(图 9)。这样，为了检测出那些甚至是以痕迹量存在的元素，矿物都得进行严格细致的分析。为了排除这些外来的影响，决定在非常纯的铁中，开始只加入一种添加剂，而其它物质仅在较后的阶段

中才加进去。然后使大量的这种组合体系经受试验。最后，到 1909 年末做出了真正的新发现。当纯铁（瑞典木炭铁）

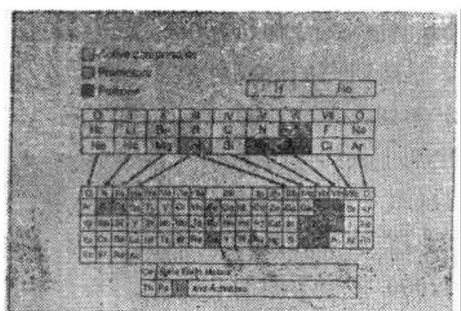


图9 氨催化剂的活性组分、助催化剂和毒物

与百分之几的氧化铝，少量钾碱和石灰熔合时，就可得到一个适合用于氨反应器的催化物质^[9]。最好的催化剂被证明是一个多组分的混合物，其组成与 Gällivare 的磁铁矿相近，但其中杂质所占的比例稍做了些更改。这个混合催化剂被证明是如此有效，甚至现在全世界所有的氨催化剂还仍然是依据这个原理制造的。各个制造者所生产的催化剂仅在添加剂的量或性质上稍有不同。这些催化剂的特点在于它们具有明显的稳定性。如果不容许毒物触及催化剂，象在单次流过装置中催化剂床层下部的情况那样，那么就看不出催化剂有失活现象（图10）。

这样，在 1910 年终于得到了可以采用的有效的催化剂，下一个任务是为建造工业生产装置收集资料。为建造机器和控制设备，需要开发合适的材料，这些材料必须具有耐高温和至少经受 200 巴的强度，对此存在着巨大的困难必须加以克服。这些研究结果已被证明不仅对化学工业而且对其有关的科学都是特别有益的。

经过一段时间后，（按照现代的标准，对一个新工艺的