

中学生文库

ZHONGXUESHENG WENKU

化学魔术师 ——催化剂



铁催化剂



上海教育出版社

中学生文库



ZHONGXUESHENG WENKU

化学魔术师 ——催化剂

洪祖培

上海教育出版社

责任编辑 许晓维
封面设计 范一辛

中学生文库 化学魔术师——催化剂
洪祖培

上海教育出版社出版发行

(上海永福路123号)

各地新华书店经销 上海市印刷十二厂印刷

开本787×1092 1/32 印张5.375 插页2 字数99,000

1989年1月第1版 1989年1月第1次印刷

印数1—7,000本

ISBN 7-5320-0794-4/G·769

定价: 1.35元

写在前面

只要提起魔术师，大家一定会联想到杂技团里会变魔术的艺术大师。他们的精彩表演，一定会让你叫绝。那神秘莫测的变化也一定会使你在惊奇中，从头脑里一连串地冒出许多问号来。

其实在自然界里，在我们的日常生活、工业生产中，也有许许多多的魔术师。它们把我们吃的美味可口的饭菜变成维持人的生命的养料；把天然气变成五光十色的塑料，把煤和石油变成鲜艳夺目的人造棉和人造呢绒，把氢气和空气中的氮气变成可以肥田增产的化肥，把工厂和车辆排出的有毒废气变成清洁的气体，它们还能驾驭卫星和飞船，催促植物的生长……

这些存在于自然界，促进天体、生物的演变，伴随人们生活、生产，促进化学变化的物质，就是被人们誉为化学魔术师的催化剂。

在这里我将把化学魔术师推荐给中学生们，希望同学们和它交个朋友，以便将来和它一道为祖国的社会主义现

代化建设多作贡献。

交朋友，首先要认识朋友。我们先领同学们到催化家族和催化大师见见面，了解一下这个家族是怎样被人类发现的，它的脾气、特点怎样，它为人类作出哪些贡献，和人们的生产、生活有什么关系。问问它的过去，看看它的现在，再展望一下它的未来。然后，我们再带领大家访问催化家族中的一些主要成员，它们有的是合成氨厂的“红娘”，有的是炼油能手，有的是生产人造丝的蚕宝宝，有的是戴盔披甲的抗癌勇士，有的甚至还是指挥分子的交通警。至于航天英雄、超净魔士，也要请它们和大家见见面。访问后大家一定会感到，化学魔术师这一家子不愧是几世同堂的英雄大家庭。它们战斗在祖国的每个角落，为国为民作出了不可磨灭的重大贡献。

这样的光荣世家当然越多越好。但是，怎样制造它们，培养它们呢？这当然也有很多学问。我将在第三章里较系统地介绍培育催化世家的各种方法。最后，向同学们介绍剖析化学魔术师的一些先进的仪器、装备和技术，为同学们将来探索催化世界的奥秘作些准备。

未来属于初升的太阳——祖国的青少年，《化学魔术师——催化剂》将作为一块敲门砖，让青少年去敲开催化化学的大门。

本书由中国科学院大连化学物理研究所廖世健教授审阅并校正，特此致谢。

作者

1987年12月

目 录

第一章 你认识化学魔术师吗? 1

1. 化学魔术师的今昔 2

2. 催化的魔力 8

3. 它的脾气真怪 13

4. 哥俩好 14

5. 化学魔术师中毒记 19

6. 给它们排排队 21

7. 必经之路 23

第二章 光荣世家 28

1. “铁娘娘”招亲 28

2. 炼油能手 34

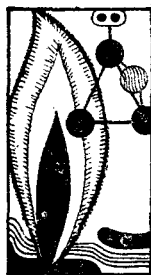
3. 为石油化学服务 39

4. 吐丝并非蚕宝宝 45

5. 三代佳人 50

6. 黑精灵 53

7. 分子交通警 60



8. 抗癌勇士.....	67
9. 哪来的稀客?	70
10. 超净魔士.....	77
11. 人工五官.....	83
12. 宇宙飞船的心脏.....	88
13. 驾驭卫星的舵手.....	92
14. 金钥匙.....	96
15. 擒“黄龙”.....	101
16. 生命的火花.....	106
17. 生活之友.....	113
第三章 化学魔术师出生记.....	120
1. 双龙戏珠	121
2. 水浴真痛快	123
3. 比火炉炼“金猴”还难	124
4. 铁娘娘出生记	127
5. 还它本来的面目	130

6. 光照下的变幻	132
7. 蒸汽镀膜	134
8. 给它塑个像	136
第四章 剖析化学魔术师.....	139
1. 奇特的表面积	140
2. 电子显微镜洞察化学魔术 师	149
3. 跨入分子门槛	156

第一章 你认识化学魔术师吗？

青少年朋友们，每当你吃着丰盛的饭菜时，你可曾想过，是什么东西把这些美味可口的食物变成维持人们生命的养料。盛夏的傍晚，当你在公园或海滨散步的时候，微风吹拂着姑娘们漂亮的衣裙，你可曾想过，又是什么把化工原料变成染料，使花布、乔其纱显得如此艳丽多彩。当你看见奔驰的汽车时，你可曾想过，黑压压粘乎乎的重油怎么会变成无色透明的汽油呢？这些都是被大家誉为化学魔术师的催化剂的功劳。下面我们就向同学们介绍这位功勋卓著的催化大师。了解一下它是怎样被发现的，它的过去和现在的状况怎样，它的脾气、性格怎样，有些什么特点。用科学的术语说，我们要了解催化剂的定义、作用和性质。比如，什么是催化作用，催化剂的活性和选择性，载体和助剂，催化剂中毒是怎么回事，吸附和催化有什么关系等。总之，要让你认识一下化学魔术师的概貌。

1. 化学魔术师的今昔

化学魔术师——催化剂虽然和地球共存了几十亿年，然而，人类认识它，研究并广泛地应用它，还只有一二百年的历史。在古代，我们的祖先偶然发现把从野生葡萄里挤出来的甜汁，放在葫芦里一段时间后，甜汁变得芳香并且有酒味了。可是醇香可口的甜酒搁久又会变酸。那时人们并不知道这是一种有催化剂参与的化学变化。其实，使甜葡萄汁酿成酒，又使酒变酸的东西是种叫做曲的酶催化剂，也就是现在大家常用来做酒酿用的酒药。到中世纪，我们的祖先又发现，利用硝石可以把硫黄制成硫酸。到13世纪还发现，在硫酸存在时，酒精（乙醇）会变成乙醚。18世纪，尤其是19世纪的产业革命以后，大量催化现象不断被人们发现。例如，加酸能使淀粉转化成葡萄糖，白金粉末能使氢和氧自动燃烧。1835年，著名的瑞典化学家柏齐里乌斯把这些神秘莫测的魔术般的变化归纳为催化的作用。他首先提出催化这一名词，并认为催化剂是一种有催化力的外加物质，在这种催化力影响下的反应叫做催化反应。这是人类首次给化学魔术师起的学名和对催化反应的说明。又过了60年，即1895年，德国化学家奥斯特瓦尔德给催化剂下了科学的定义：任何物质，它不参加到化学反应的最终产物中去，只是改变这个反应的速率的即称作催化剂。这就是说，催化剂是一种能改变化学反应速度的物质，在反应

结束时,可以将它基本上按原来的形态和原来的数量回收。催化作用就是指这种相对少量的物质能够改变化学反应的速度而自身并不消耗的现象。到 20 世纪初(1905 年),化学家用催化剂创造出由氢气和空气中的氮气合成氨的奇迹,并且于 1912 年实现了合成氨的工业化。这一化学史上的伟大成就要归功于著名化学家哈伯(1918 年诺贝尔化学奖获得者)、罗西诺和波什(1931 年诺贝尔化学奖获得者)。由于他们的工作,大大推动了催化剂在工业生产上的应用,并不断获得新的成果。例如,1923 年,人们用氧化锌-氧化铬(ZnO-CrO_3)作催化剂,使一氧化碳跟氢作用而合成甲醇。1926 年,人们还在工业上实现了用一氧化碳和氢合成人造汽油。30 年代后,化学魔术师又进入石油炼制行业。例如,用氧化铝-氧化硅等固体酸催化剂进行催化裂化(在催化剂的作用下,把石油馏份中的大分子量的烃类裂解成分子量较小的各种燃料,叫做催化裂化),可以大大提高汽油、柴油等油品的产量和质量。又如用单金属或多金属作催化剂催化重整(在催化剂的作用下,重排直链烃的碳骨架,把它们转化成有支链或环状结构的过程叫做催化重整)轻质油,使它们转变成苯、甲苯、二甲苯等重要的化工原料。以后人们又相继地用催化剂合成甲醛、染料、高分子等。尤其是 50 年代后,齐格勒和纳塔把氯化钛-烷基铝体系的催化剂用于聚合反应,降低了反应温度和压力,并实现了定向聚合,使聚合反应进入新的发展阶段,为络合催化剂在塑料、合成纤维、合成橡胶以及其他化工生产上的应用奠定了基础。今

天,动力燃料工业、有机合成工业、化肥工业、无机化学工业以及国防建设、环境保护、航天事业,乃至我们日常生活的衣、食、住、行等方方面面都离不开催化剂。尤其是在现代化学工业中,催化过程占全部生产过程的80%以上。工人们在生产中利用催化剂,能大幅度提高产品的产量和质量,降低成本,并且使用不同的催化剂可以得到不同的产品。农民们使用高效化肥和农药获得农业丰收(生产化肥、农药时必须使用催化剂)。还有保护人类赖以生存的大气、水和土壤不受污染和消除污染,也要大量使用催化剂。因此,我们可以毫不夸张地说:没有现代催化科学的发展和催化剂的广泛应用,就没有现代化的工农业和美好的生活环境。所以,化学世界的魔术师——催化剂是我们人类最亲密的朋友。

在大家了解了人类认识和利用催化剂的历史,以及催化剂跟工农业生产和日常生活的重要关系后。下面我将向你们介绍随着生产的发展和科学技术的进步,人们是怎样一点点认识催化剂的催化作用的,也就是说,让大家粗略地知道催化理论的发展概况。

两个世纪来,化学魔术师的神秘的催化“魔力”引起了许多科学家的兴趣,他们竭力探索催化的奥秘。虽然至今尚未形成统一完整的催化理论,但是随着人们的生产和科学研究的发展,人们对它的认识正在步步提高,日趋深入。

过去人们经常把催化研究比作炒菜,也就是说,过去的化学家像炒菜那样,凭经验摸索催化剂和催化反应好坏的

规律。昔日这些“大厨们”边炒菜边品尝，边总结经验，绘制催化反应的“佳肴菜谱”——催化谱。

19 世纪初期，许多化学家提出催化剂在反应中生成中间化合物的假说，认为催化剂之所以能有催化能力，是生成中间化合物的结果。（中间化合物好比河上的一座桥，它的一端是原料，另一端是产品。而桥本身是催化剂和中间物的结合体。）1806 年，克雷蒙特和德索尔姆在研究一氧化氮对二氧化硫氧化的催化作用时，推测一氧化氮是先跟大气中的氧生成某种中间化合物（好比桥梁），这种中间化合物再跟二氧化硫作用，把氧交给二氧化硫，它自身又变成一氧化氮。一氧化氮还能再被氧气氧化，如此循环下去。这里的一氧化氮就是催化剂。这种把催化剂能加速化学反应速度的原因归于“桥梁作用”的中间化合物假说，推动了以后的均相催化理论的发展。

1824 年，意大利学者珀兰尼提出催化反应的吸附理论。他认为吸附作用使物质的质点相互接近，这种作用是由于电力而产生的分子引力造成的。

1834 年，英国科学家法拉第指出：不是电力而是气体张力促使化学亲和力发生作用。

1916~1922 年，朗缪尔提出单分子表面膜和固体表面吸附作用的观点。

1925 年，美国学者泰勒提出活性中心*理论。他认为催化剂的表面是不均匀的，位于催化剂表面微晶的棱和顶

* 固体表面有特殊催化活性的中心叫做活性中心。

角处的原子,因为有不饱和键而形成活性中心,在这种活性中心上才能进行催化反应,而催化剂其余的表面所吸附的分子并不参加反应。

1929年,苏联的巴兰金提出多位催化理论。他认为,应把催化活化看作是反应物分子中的几个原子,或者催化剂活性中心的几个原子,也就是多位体相互作用的过程。

1939年,苏联的柯巴捷夫进一步发展了活性集团理论。认为活性中心是催化剂表面上非晶相中几个催化剂原子组成的集团。

50年代以后,催化学者们开展了模型催化剂(如单晶薄膜、半导体等)和单元反应(如加氢、脱氢、异构化、氧化反应等)的系统研究,提出了催化的电子理论。

道顿、希伐普、沃肯斯坦等分别将金属的催化性质跟金属的电子行为和电子能级联系起来。至此,基本形成了以金属、氧化物、分子筛等固体催化剂为主的多相催化,和以可溶的金属有机化合物及可溶无机物为催化剂的均相催化两大领域,并初步描绘出化学魔术师的形象,从而使催化化学这门学科不仅作为化学工艺的应用而受到世界的重视,而且成为物理化学中的一个重要分支。虽然这种绘制“菜谱式”的研究催化现象可以给人们提供一些做美味佳肴的妙方,促进了化学工艺的发展,并且给奇异的催化作用作出初浅的解释,但这毕竟是经验式的催化谱,它远远不能揭示出催化作用的本质。

60年代以后,尤其是70年代以来,现代科学仪器如光

电子能谱仪、红外光谱仪、激光喇曼光谱仪、核磁仪、穆斯堡尔谱仪、电子显微镜、电子探针显微分析器和电子计算机的出现,以及结构化学、量子化学对催化学科的渗透,使得昔日的“炒菜师”们有可能透视和剖析化学魔术师的内脏和组成肌体的细胞,就好像生物学家借助显微镜能观察到微生物一样,能按不同的层次来研究催化剂的化学组成和活性结构,探索催化反应和活化机理,同时按照工业生产或者科研上的需要来设计和制备催化剂。换句话说,这就像服装裁剪师那样,能自如地进行“分子裁剪”,使催化研究从宏观的凭经验的“炒菜式”进入精密的有分子水平的精密科学研究的门槛。使我们能微观地洞察化学魔术师的本领,提高对催化作用本质的认识。例如,近年来,催化学者们根据催化剂表面的原子结构、金属原子簇的结构和性质,利用量子化学理论,对一些金属活性集团进行研究,发现由8个镍(Ni)原子或8个铜(Cu)原子组成的立方体原子簇中,在立方体顶角方向 d 分子轨道上的电子云密度最大,这正是活性集团产生催化活性的根源。

解放前我国工业落后,化学基础薄弱,只搞过少数的催化研究,如二氧化硫的催化氧化。解放后在党的领导下,我国催化事业迅速发展。50年代,合成氨原料气净化、天然气制氢催化剂的研制成功使我国合成氨工业如虎添翼,突飞猛进;油页岩加氢,水煤气合成催化剂让油页岩矿石吐出了汽油,使座座煤山变成了人造液体燃料。60年代以来,在加速发展化肥工业的同时,石油炼制、石油化学和乙炔化

学工业也得到发展，催化科研队伍迅速壮大成长。化学模拟生物固氮的研究赢得了国际声誉；多金属重整催化剂、Y型分子筛微球裂化催化剂、长链烷烃脱氢催化剂已经在工业上开花结果；消除氧化氮、二氧化硫毒气的催化剂擒住了飘扰天空的“棕龙”、“黄龙”为环境保护消除污染立了功；姿态控制催化剂驾驭火箭横越大洋，操纵卫星遨游太空；铁系丁烯氧化脱氢制丁二烯新型催化剂为我国的合成橡胶工业奠定了基础；浆液法聚丙烯高效催化剂使我国丙烯定向聚合工艺达到国际先进水平；甲醇制取低碳烯烃催化剂的性能已在国际上领先；一步法合成龙脑新工艺革除了几十年来的酯化-皂化反应，为我国精细化工领域增添了光彩。

近年来，我国催化实验技术也在追赶世界先进水平。催化剂的活性评价和动力学研究技术已向微型、快速和自动控制的方向发展。一些边缘科学如仿生催化、光电催化等也使我国催化界锦上添花。

2. 催化的魔力

在第一节里，我们和化学魔术师——催化剂初次见面，基本上了解了它的过去和它的成长过程。但是，尚不清楚它的真功夫——催化魔力，以及它怎样练就这身真功夫的。这就要从神杯败甜酒和酒龙变卦说起。

那是在 100 多年以前，有一位勤奋的化学家日夜忙碌在实验室里。有一天，正是他的生日。傍晚，他妻子准备了

佳肴美酒，许多亲朋好友也纷纷登门祝贺。可是，这位化学家埋头做实验，竟然忘记回家过生日。妻子把他从实验室拉出来时，他才恍然大悟，急匆匆赶回家。一进屋，客人们纷纷举杯向他祝贺。他也顾不上洗手，接过一杯葡萄酒就一饮而尽。可是，当他自己斟满第二杯酒，习惯地摇晃几下再干杯时，他立刻皱起眉头喊了起来：“玛利亚，这酒怎么有点酸味？”他妻子和客人们都愣住了，仔细端详着那瓶子，并倒出一杯酒品尝。一点儿没错，还是又甜又香的葡萄酒呀！这时，这位化学家把自己手里的那杯酒递过去，他妻子喝了一口，情不自禁地喊起来：“我的天哪，甜酒怎么一下子变酸啦？”客人们也纷纷围拢过来，揣测这“神杯”里发生的怪事。这时，这位细心的化学家发现酒杯里有少量黑色粉末，他再看看自己的手，发现自己手指沾满了铂黑（白金粉末，是一种活性很高的催化剂），这是他在实验室制造铂黑时不小心沾在手上

的。顿时，他高兴得把那杯带有酸味的酒一饮而尽。原来，刚才他在斟酒时没有洗手，把铂黑带进酒杯里，甜酒在铂黑的催化下，一部分酒变成了醋酸。使甜酒变酸的魔力，就在于白金

