

七、催化

催化是自然界中普遍存在的自然现象，催化作用几乎遍及化学反应各个领域。催化工艺是现代化学工业的基石，人的生命活动也与催化反应有密切联系。研究催化还有重要的理论意义，有助于揭示物质及其变化的基本性质。

早在公元前，中国已会用酒曲造酒。按现代的说法，酒曲是生物酶催化剂，不过当时只是知其然而不知其所以然。18世纪中叶，铅室法中用一氧化氮作催化剂是工业上采用催化剂的开始。首次对催化现象进行总结，并给了一个新的术语“催化作用”(Katalysis)的是瑞典化学大师J·J·贝采里乌斯，这一术语，一直到今天在科学上仍然使用它。

1836年，贝采里乌斯的论文《关于在有机化合物中起着作用的新力的一些看法》发表了，这篇论文的重要意义是：它第一次把称为催化现象的各种不同现象都联成一个整体了。贝采里乌斯首先看到：这些过程的共同特点是：反应是由一些物质的存在引起的，但这些物质的组成部分并不出现在最后的产物中。他还指出，这些物质的这一性质过去被认为是一种例外现象，原来却是它们所共有的性质。而对不同的物体来说，作用是不一样的，这种性质可以应用到实际中。

从19世纪90年代起，奥斯特瓦尔德发表了一系列关于催化作用的著作。他在1892年给阿累尼乌斯的信中写道：“我们到处都遇到催化作用，因此有必要认真加以研究。”

在解释为什么19世纪90年代把化学动力学和催化作用提到物理化学研究工作的首位时，奥斯特瓦尔德写道：“对于技术来说，了解控制化学反应速度的规律是极其重要的，因为只有了解这些规律才有可能掌握应用在每种情况下的反应。这一点对于缓慢进行的反应特别重要，以便加速这些反应，因为对于化学工业来说……时间就是金钱。”

按照奥斯特瓦尔德的意见，一直到19世纪末期都没有形成关于催化作用的有用概念，这是因为时间概念在化学中没有受到应有的重视，还没有开始系统测定能反映催化过程最本质方面的化学反应速度。他写道：“任何物质，它并不参加到化学反应的最终产物中去，只是改变这个反应速度的，就叫催化剂……催化作用是在异物存在的条件下加速原来缓慢的的作用。”这就是他在1894年给催化现象所下的定义。他正确地指出，催化作用研究中的停滞现象在合理地选择它的概念以后已经克服了。此时人们了解到催化作用是化学动力学方面的问题。奥斯特瓦尔德认为有必要把解决催化问题转移到化学动力学的轨道上来，因为要定量评定反应速度变化这种效应，只能靠化学动力学的帮助。1902年奥斯特瓦尔德进一步将催化定义为：“加速化学反应而不影响化学平衡的作用。”奥斯特瓦尔德关于催化反应动力学的实验和理论研究，对催化作用学说的发展有着很大的影响。1909年奥斯特瓦尔德因对催化作用的研究而荣获诺贝尔化学奖。他向他那部分自认为是最佳的研究的中选向委员会表示祝贺。

1913年哈伯(F.Haber)等经历了二万多次的配方试验，发明了“熔铁催化剂”和高压催化合成，实现了合成氨的大规模生产，这是催化工艺发展史上的重要里程碑。此后催化学科得到迅速发展。40年代前在以煤炭为主要原料的时期，诸如合成汽油、合成橡胶以及一系列精细有机化工过程的出现，都与催化上某些重大突破密切相关。在石油成为主要原料时期，催化又在分

子剪接方面发挥了巨大威力，在“四大油品”、“三烯”、“三苯”、“三大合成材料”以及其他具有各种特殊性能的化学制品的制造中，提供了数以百计的新催化剂。

20 世纪在理论工作方面，已经提出许多种催化作用的理论概念，呈现出百花齐放和百舸争流的局面。例如在 19 世纪由克莱芒 (N.Clement) 等，贝采里乌斯、威廉姆逊 (A.W.Williamson) 提出而在 20 世纪 (1930 年) 由欣歇尔伍德 (C.N.Hinshelwood) 等提出和完善的中间化合物理论；由泰勒 (H.S.Taylor) 于 1925 年提出的表面固有不均一性和活性中心概念；由维格纳 (E.Wigner) 等于 1932 年提出，后经 H·艾林 (H.Eyring) 和 M·波拉尼 (M.Polanyi) 等人发展和完善的催化活化过渡态理论；1929 年巴兰金 (. . .) 创立的多位催化理论；科巴捷夫 (. . .) 于 1939 年提出的活性集团催化理论和沃尔肯斯坦 (. . .) ，罗金斯基 (. . .) 于 20 世纪 50 年代倡导的半导体催化电子理论。

20 世纪 50 年代末以来，催化作用的模型开始朝着化学键变化的微观模型发展，如道登 (D.A.Dowden, 1960) 提出的化学吸附的晶体场效应理论概念，纳塔 (G.Natta, 1975) 提出的配位催化，和柯西 (P.Cossee, 1962) 提出齐格勒 (Ziegler) —纳塔 —烯烃配位聚合催化剂活性中心模型，对配位催化 (或络合活化催化作用) 进行了系统总结和发展；此后，我国学者卢嘉锡、蔡其瑞和唐敖庆等也做出了重要贡献，尤其是在 70 年代初开展化学模拟生物固氮的研究中，首先注意到 M_0 —Fe—S 过渡金属原子簇化合物的配位催化作用，提出关于固氮酶活性中心与模型，以及电子与能量偶联传递的新见解，丰富了配位催化的理论体系。

70—80 年代，以缪特蒂 (E.L.Muetterties) 和乌戈 (R.Ugo) 等为代表的欧美学者提出了均相多相催化相互关联的理论，如 70 年代中、后期，缪特蒂对簇合物的配位化学与金属催化剂的化学吸附进行了极富有开拓性的关联研究，这些工作对认识反应分子在催化剂表面的化学吸附本质大有裨益。50—60 年代初，魏茨 (P.B.Weisz) 等提出了分子筛晶内催化和择形催化作用。在此顺便指出，分子筛催化剂 (60 年代初) 和齐格勒—纳塔烯烃、二烯烃配位聚合催化剂 (50 年代末) 的发明，分别是炼油和石油化工的重大突破，与此相应的催化理论概念的创立和深化大大促进了催化学科的发展。70 年代布达 (M.Boudart) 提出的对催化剂结构敏感和不敏感的催化反应的划分，和陶斯特 (S.J.Tauster) 提出的金属载体强相互作用 (SMSI) 以及金属—金属、金属—氧化物、氧化物—氧化物等在某些类型的反应中的协同催化作用等催化理论和概念，对催化学科的发展也起了重要的促进作用。80 年代以来，由美国化学与生化学者发明和迅速发展的酶化抗体催化作用，验证了鲍林 (L.C.Pauling) 50 年代提出的，抗体结合底物分子的基态，而酶则主要结合反应过渡态 (从而降低其位能和反应活化能) 这一十分重要的见解。这不但为抗体酶的发展指出了方向，而且也为化学催化的基础研究提供了重要的参考。70 年代以来，由于对表面科学及其技术和相关学科的发展和推动，人们对某些催化剂活性中心的组成、结构、作用本质，反应物在催化剂表面、尤其是在相应的单晶晶面吸附及转化机理的认识，都大大前进了一步。

催化是炼油、合成燃料和化学工业的基石。据估计，现代燃料工业和化学工业的生产 80% 以上采用催化过程。根据 1975 年的资料，全世界每年用

在这方面的催化剂价值约 36 亿美元，由此生产的产品价值据罗斯 (J.F.Roth) 估计达 2.4 万亿美元；每年用于减少环境污染的催化剂约 15 亿美元，催化为保护环境所带来的巨大社会效益是难以用金钱来衡量的。1989 年，美国通过催化过程生产的燃料和化工产品产值，估算约为 8910 亿美元，占其国民毛产值的 18%，所消耗催化剂达 13 亿美元；而用于消除汽车和工业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。由此可见催化在能源、化工建设和环境保护方面的极端重要性。

前面已经提到，催化在能源和化学工业发展中所起到的关键作用，生产流程和原料路线的重大变革，常是建立在新型高效催化剂出现的基础上的。例如，具有大幅度增产汽油和提高装置处理能力的稀土分子筛裂化催化剂的研制成功，对整个炼油工业产生了十分重大的影响，被誉为“60 年代炼油工业的技术革命”；ZSM 系列分子筛的应用，导致了 10 余种催化新工艺（如选择重整、M⁺重整、二甲苯异构化、甲苯歧化、苯与乙烯基烷化、甲醇制汽油或乙烯、丙烯等）的成功开发；使用铈系催化剂的甲醇羰基化制醋酸新催化工艺的开发，有意义地改变了原料路线。现在，煤炭、石油、天然气的优化利用问题又向催化学科提出了新的挑战 and 机会。在这次原料路线变革中，催化学科面临的是最稳定有机分子甲烷及其他烃质烷烃的催化活化和高效转化，一氧化碳的高效催化选择加氢，以及重质油催化加工等一系列难题，可以相信，与历次原料路线变革一样，在迎接这些挑战中，催化仍将会起到其他学科所不能起到的作用。

煤炭、石油、天然气是化学能源和化学工业的三大支柱。因此，带有国情和地区特点的关于煤炭和天然气资源的优化利用，以及进一步挖掘石油优化利用潜力的问题就十分突出了。我国这三种资源的特点是煤炭资源丰富，近年来原油生产的增长较慢，天然气的开发很有潜力，最近正在大力勘探，因而其优化利用问题就显得尤为突出。

催化既是一门面向重大资源、有极其重要应用背景和发展前景的基础学科，又是一门多学科交叉的边缘学科。它的发展受到有关学科发展和生产需要的推动。近十几年来，随着一系列重要的近邻学科（如金属有机化学、表面化学、结构化学和量子化学、生物化学和仿生化学、固体化学和材料科学、分子反应动力学等）的发展和大量先进实验手段及计算机的应用，催化已发展成为一门跨学科的重要前沿学科，是化学科学中最活跃的领域之一，在科学决策中占有重要地位。