

催化科学: 成就与潜力

吴越*

【摘要】 本文在分析催化科学之所以成为现代科学技术中前沿学科的若干因素的基础上,对当前这门科学富有生气的现状作了概要描述,从基础和应用研究两个方面指出了近期和相当一个时期内这门科学中的若干重要问题,最后强调了在这门科学中基础和应用研究相结合的重要性。

(一)

自瑞典化学家 J.J.Berzelius 在化学领域内引入催化 (Καταληση, Catalysis) 这一概念 (1836) 和以后德国化学家 W. Ostwald 将催化剂定义为“能加速化学反应而自身不参与反应的物质”,把催化作为一门学科问世以来,一直是化学领域中最重要和最活跃的一门分支学科,其原因在于:

1. 有广泛而明确的应用背景,而且经久不衰

历史上化学和石油加工工业中的许多重要工艺,无一不是和催化技术联系在一起的,催化技术的进展,对化学、石油加工工业的变革起着决定性的作用。Ziegler-Natta 催化剂之对高分子工业发展的影响,分子筛裂解催化剂之对炼油工业的改观可为例证。现在已有 80% 以上的化工产品是通过催化剂生产出来的。这门科学已和人类物质文明的发展紧密联系在一起。

2. 对揭示酶催化的奥秘和模拟,令人神往

从催化角度看,弄清楚酶的催化作用,不仅有利于了解自然界的奥秘,而且将大大提高人类利用自然、改造自然的本领。譬如,如果能将酶催化过程实际应用于非酶催化过程中去,例如,用固氮酶或别的模拟酶取代现在的合成氨催化剂,那末,合成氨的生产就不知要简易多少。所以,对酶本身的研究以及对酶的化学模拟,已成为今天催化领域中一个非常具有吸引力的课题。

3. 把催化剂的制备从技艺转变成为科学,梦寐以求

直列今天,一个实际可用的催化剂的开发,基本上还是凭借经验,被认为是一种“技艺”,算不上“科学”。要真正建立起能够指导实践的催化理论,还需要做大量工作,而且需要多方面的科学知识:固体物理和化学、表面化学、结晶化学、配合物化学、金属有机化学、生物化学等等。这些情况,使催化这门学科远远超出了原先动力学的研究范围,成为当今最引人瞩目的多学科定义的边缘学科之一。

* 中国科学院长春应用化学研究所

综上所述,可见催化科学无论在实际上,还是在理论上都有极为丰富的研究内容。不仅如此,催化之所以能成为当代引人注目的前沿学科,还在于它能为社会创造巨大的经济效益。以美国为例,近年来每年依靠工业催化反应生产的竟达到全国毛产值的20%。

(二)

当前,催化科学发展的基本趋向可概述为:

1. 推陈出新

近数十年间,在化学和炼油工业中,开发出了一大批新的催化剂和新的催化工艺。例如,新型的沸石裂解催化剂、高稳定性的合金和多金属原子簇重整催化剂、高效复合氧化物氧化催化剂的研究成功,高活性、高选择性的 Wilkinson 催化剂在许多新的羰基合成中获得应用,金属烯丙基催化剂开拓了精细有机合成新方向等等,使化学和炼油工业的面貌为之一新。70年代初期,它开始在能源开发、消除污染等方面发挥其重要作用。近几年来,又为开拓精细有机合成工业以改善人类生活、健康而大显身手。国际上普遍认为,化学工业能对别的工业保持竞争优势,不断改进现有的和引用新的催化流程起着决定性的作用。

2. 面目一新

在催化的基础研究中开始应用表面科学、量子化学以及电子计算机等一系列新技术、新理论的研究成就,使催化科学开始摆脱“技艺”状态,向精密科学过渡。进入70年代,表面科学在真空技术和表面测试技术方面获得了惊人的进展。前者为研究表面提供了“绝对”洁净的表面,后者则为测定表面组成、表面原子价态、结构,甚至直接测定吸附分子的构型、键合状态以至能级等重要参数提供了有效手段。与此同时,催化现象也成了量子化学研究的一个重要对象,对催化剂活性中心以及过渡中间络合物的计算,特别是从原子簇模型出发,对活性中心与吸附小分子之间作用时能量变化和成键情况的分析,与电子能谱所得数据相互印证得到的信息,使催化研究进入了一个崭新的可以在分子水平上进行研究的阶段。化学与数学工作者合作,利用计算机,例如,从分子光谱检索资料的自动化系统,可以迅速确定催化剂的结构;通过数学计算方法,改变与确定和最佳结果相关的化学组成,有可能研制出活性催化剂的制备技术等等。总之,近年来,由于广泛使用各种新技术和新理论的结果,使催化研究出现了从理论出发,“设计”和“裁剪”催化剂的曙光。

3. 别开生面

原先,多相催化、均相催化和酶催化分属于三个不同领域,进入70年代,一系列均相配位催化剂在工业上获得了应用,以此为契机,联系到生物催化剂——酶,特别是金属酶的研究成就,使多相催化在表面科学研究成就的基础上,逐渐形成了表面配合物、表面分子模型等新概念。三者相互渗透,使催化研究进入了一个完全以化学理论为基础的“分子催化”的历史时期。近年来,这方面诸如表面配合物、配合物和酶的固载化、酶的模拟等的研究相当活跃,显示出这一前沿学科有着强大的生命力。

(三)

目前以及在较长一段历史时期内,催化领域内最为人们所关注的应用及理论问题如下:

1. 石油加工、化工工业中重要工业催化剂的开发

今后的化学、炼油工业,要求节省原料、降低能耗和消除对环境的污染,这些改革都要依靠开发新的催化剂来实现。显然,这样的催化剂要满足以下要求:a)活性高,使高温、高压反应能在较温和的条件下进行,这样,既可以降低能耗,而且还无需使用特殊材料,使装置简化,产量跃升。b)选择性好。使反应物大部分转化成目的产物,这样可以充分利用原料,减少三废,有利于消除污染。c)功能多。提高单程转化率,使原料不需要循环;如果催化剂兼有精制原料的作用,还可直接利用各种馏份原料,又可省去各种助剂;d)直接合成。利用催化剂使多段复杂的过程变成一个简单的过程;e)取代贵金属。目前许多有效的催化剂是由贵金属,如钴、镍、铑、钨、铂、钼、钨等组成,从战略上看,要求开发出能取代它们的催化剂,例如,利用各种氧化物、硫化物、氮化物等。为了达到上述目的,必须十分注意研究催化剂的制备科学,着重以新的科学技术考察催化剂制备过程中的化学和物理过程,考察活化处理过程对活性组份及对活性和选择性的影响。在这方面,对多相的新型分子筛、负载型多金属催化剂、复合氧化物、杂多酸以及均相的 Ziegler-Matta-型、Wilkinson-型催化剂、金属烯丙基化合物、金属原子簇配合物的开发,应予特别重视。

2. $\text{CO}+\text{H}_2$ 合成反应及催化剂的开发

本世纪以来,化学工业的原料路线已经历了从矿物、农林副产品→煤→石油→煤的几次更迭,目前正处于石油→煤的变更时期。煤和石油这两个工业的密切关系造成了它们之间的相互依赖,石油危机的出现,使化学工业原料供应立即成为众所周知的问题。根据天然资源的储量、地理分布以及开采的难易,可以逻辑地得出结论:石油短缺以及因此而引起的化工原料问题应该通过煤来解决;从战略上看,这一变革几乎已无法避免。

从目前煤的加工技术看,煤的液化和用合成石油取代石油虽然会使石油工业、能源结构发生根本性的变化,但要把这些加工产品转化为化工原料,问题还不少;由煤通过电石制成乙炔,尽管技术较成熟,但生产电石能耗大,而且在进一步加工中还将遇到污染问题,所以,建议中的煤加工技术路线,以合成气出发的化学工业最引人注目。因为,这几乎和石油无关,可以建成完全以合成气为原料的独立的化学工业。这可以采取:

- a) 由合成气直接转化为化工原料(或能源);
- b) 通过甲醇等中间产物间接转化。

从原则上讲,从合成气能制得由石油制得的大部分产品,但是,在和石油竞争中,显然,只有那些能获得最高净利润的过程,才具有实现工业化的机会,从这个意义讲,用合成气合成化工原料远比把它转化成能源具有吸引力。由此可见,从化工原料出发,开发 $\text{CO}+\text{H}_2$ 反应及其催化剂具有相当大的现实意义。但是,由于在这个体系中可以同时发生多个反应,为了尽可能地降低副产物,实现原料的合理利用,解决好催化剂的选择性问题具有特别重要的意义。为此,必须深入研究 CO 、 H_2 在各种金属,特别是八族过渡金属及其原子簇、氧化物、配合物上的吸附(配位)和加氢机理,探讨控制催化活性和选择性的因素。

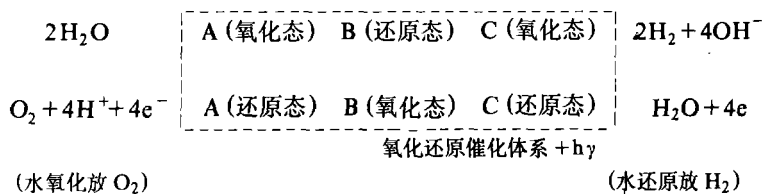
3. 精细有机合成

精细有机合成在传统上一直依靠经典的有机合成方法。近年来,在精细有机合成中采用催化方法引起了广泛重视。利用催化手段首先可以简化合成的步骤,有时甚至一步即可合成出用经典方法不易合成的化合物,即所谓“一锅煮”的方法。譬如,含氮的杂环化合物及其衍生物的合成,过去需要通过许多步骤,而今利用有机钴催化剂,由炔烃和腈即可一步高选择地获得。将复杂的多步骤反应在一次操作过程中完成,不能不说是精细有机合成中的一次变革。其次,许多过去用经典方法无法合成的化合物,现在应用催化方法顺利地解决了。譬如,一些生物活性物质,结构上是光学活性的,用经典法(例如发酵法)合成获得的产物,往往含有几何结构不同的对映体(手性),而其中只有一种才具有生物功能,如果分子中含多个手性碳原子,那么就无法把活性分子从产物中分离出来,但是,如果采用含不对称原子的催化剂进行合成,那么,即可高选择地获得这些物质。例如,对帕金森氏病有特殊疗效的L-多巴,就是将一种氨基酸的碳-碳双键,通过不对称加氢单一合成获得的。现在,通过不对称加氢、不对称异构、不对称环氧化等已可使反应产物的光学活性高达90—100%,其它如旋光性氨基酸、香料、特别是药物也都可通过这一途径实现。

4. 水光解制氢和氧

氢能是能源危机以来最引人注意的新能源之一,这不仅由于它来源丰富(水),可以直接和间接地作为燃料,而且在使用过程中又不产生公害,因此最受人欢迎。在由水制氢的各种方法中,利用太阳能光解水的过程,近十年来受到特别的重视,这是因为这一过程包括着光能的转化和电子的传递,涉及到光、电催化、固液界面化学中的许多基本理论问题,而且对太阳能的转化和储存,人工模拟光合作用等均有重要意义。

从理论上讲,水在1.23伏电压下即能分解为氢和氧,但实际上如不采用电极过程,则无论转移四个电子放出一分子氧,还是转移二个电子放出一分子氢都不是十分容易的,这意味着在光化学过程中要同时吸收4—2个光子,加之水并不能直接吸收可见光,因此,直接用太阳光分解水的效率很小。要实现这个过程,就非借助于一系列催化剂的作用不可。水在催化剂存在下的光分解反应可示意如下:



可见,关键在于由多种催化剂组成一个合适的氧化-还原体系。现在知道,这里,须要同时解决好光催化剂、电子转移催化剂和反应催化剂,并使它们相互匹配才能有效地完成这一过程。目前已提出多种方案:金属盐类体系、半导体体系和金属配合物体系。看来,最终完成这一过程的研究是一项十分艰巨而又有意义的探索。

5. 含有稀土元素的催化剂的开发及其基础研究

稀土催化是60年代初稀土被成功地用于石油裂解催化剂以后才被广泛重视的。20多年来,有不少化工和炼油工艺,由于利用了含稀土的催化剂,也得到了明显的技术效果和经济效

益。稀土具有多样的催化性能,几乎在所有的催化反应中,无论是氧化-还原型的,还是酸-碱型的,均相的还是多相的都有一定的催化活性。稀土催化剂的应用前景十分广阔,日本催化工作者把在这方面开发新催化剂的工作认为是最具潜力的。另外,稀土元素家族有固有的内在联系,系统地研究这些元素的原子结构与催化性能的关系,还会对发展催化理论提供有益的信息。我国又有丰富的稀土资源,结合稀土的开发和合理利用,大力开展稀土催化的研究,无疑更具有重要意义。

6. 固体表面化学和物理的研究

固体表面是一个具有特殊化学行为的区域。在近 15 年来,由于发展了一批强有力的仪器,才使人们对固体表面的表面原子结构和化学组成,对在这些表面上发生反应的分子的吸附行为和成键状态,以及对在化学变化正在进行时的表面上的化学和能量转移等等用实验进行系统地考察;可以毫不夸张地说,只有使用这些现代物理仪器,才有可能使催化工作者打开催化这个“八宝箱”。目前,在这方面,通过单晶表面和大表面积催化剂的关联,为研制大表面积催化剂积累信息;将表面科学研究内容拓展到一些可用作催化剂的非金属材料上去,考察各种因素(如助催化剂、载体、毒剂、表面碳等)对催化剂活性和选择性的影响,以及发展在反应条件下考察催化剂表面真实情况的新方法等研究最引人注目。可以相信,通过这方面研究提供的有关催化剂表面化学和物理的大量信息,必将成为催化剂设计和制备的可靠科学依据,并能最终使催化成为一门真正的科学。

目前,世界各国都十分重视这方面的研究。譬如,英国的科学和工程研究会(SERC),最近已为此制定了一项历时 6 年、经费 900 万美元的计划,旨在集中英国表面科学和催化剂领域内的研究力量,发展适用于工业的新型催化剂。

为了简便起见,与表面科学研究有关的一些近代物理方法如附表所示,供读者参考。

7. 酶的化学模拟

化学领域中一个长期引人注目的课题是把合成技术和日益增长的催化知识结合起来进行酶的模拟,近几年来,这方面有了一些进展,如消化蛋白质用的普通酶的仿制,依据核糖核酸酶催化官能团以仿制 RNA 断裂酶以及细胞色素 *P*-450 的模拟等都取得了一定成绩。但是,如众所周知,酶之所以具有独特的催化功能,乃是由于它在反应分子诱导之下具有和后者“契合”的本领,对反应分子有很好的定位(Orientation)和接近(Proximity)效应。因此,在人工酶的研究中,需要催化工作者和有机化学家一起合成出能在反应条件下和反应物在结构上相匹配的一些化合物,除此之外,在酶的微环境的模拟方面,也要做大量工作,这样,才有可能把酶的模拟工作推向前进。

在酶的模拟工作中,显然,对一些来源丰富,反应惰性的小分子诸如: N_2 、 CH_4 、 CO_2 、 CO 、 O_2 等的活化最具有实际意义。因为,研究这些分子的活化,不仅可以充分而有效地利用这些物质,而且可以对酶的催化作用获得本质性的了解,尽管这些问题的难度极大,路途尚远,但还是有成功希望的。

酶的模拟工作,就其本质而言,属于均相配位催化,这样,酶的模拟有可能成为沟通金属酶和均相配位催化之间的桥梁,联系到多相催化中化学吸附和均相配位催化中配位概念的相似性以及原子簇配合物催化剂和金属催化剂之间的密切关系等等,今后,有可能通过这些方面的基础研究,在弄清分子——配合物和酶的催化作用的基础上,建立起正确的、化学的催化模型,

达到最终解决催化理论的目的。

(四)

如前所述,催化这门科学无论是过去、现在、还是将来,都是一门具有明确应用背景的学科,从其发展历史看,基础研究和开发总是相辅相成的。例如,40年代末,英国 Barrer 等人在沸石方面的基础研究,到 50 年代初,在解决合成分子筛制造方法中起到了关键性的作用,然后是工业公司把研究和开发成功地转变为工业生产,使分子筛和分子筛催化剂发展成为一门庞大的世界性科学技术。Ziegler-Natta 催化剂的工业化过程也与此类同。可见在一个新催化工艺或新催化剂的工业化过程中,基础研究工作者往往是一个新事物的开拓者,他们提出了新思想,发展了分析鉴定的科学方法,并揭示了客观物质的化学构成、精细结构和新颖的性能,为开发奠定了科学基础。而开发工作者则需在这一基础上通过反复实践,而且,往往要耗费大量劳动才能获得辉煌的成就。展望未来,催化科学还将沿着这一道路发展,因此,无论是催化的基础研究,还是应用研究或开发都应受到同样重视,不能偏废。

CATALYSIS: ITS CONTRIBUTION AND POTENTIAL

Wu Yue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

Based on the analysis of the main factors that make the science of catalysis one of the frontier subject of modern science and technology, the article describes the present vivid and advanced status of the science, points out its present and near future areas of priority in both basic and applied research, and stresses the importance of combining the two kinds of research.