

稀土在催化剂上的应用

上海市化工局科学技术情报研究所 主编

上海科学技术文献出版社

稀土在催化剂上的应用

上海市化工局科学技术情报研究所 主编

上海科学技术文献出版社

稀土在催化剂上的应用

上海市化工局科技情报研究所编

•

上海科学技术文献出版社出版
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行
浙江洛舍印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 8.5 字数 204,000

1982年7月第1版 1982年7月第1次印刷

印数: 1→2,500

书号: 15192·210 定价: 1.05 元

《科技新书目》30-255

81.297
115
C.2

前 言

随着科学技术的不断发展, 世界上用稀土金属元素来制备催化剂的量也渐渐增加, 目前已占世界总产量的四分之一。我国稀土资源丰富, 随着国民经济的发展, 已建立了提炼和分离稀土金属的工业, 并已研制了用于石油催化裂化、顺丁橡胶合成、合成氨重整催化的催化剂。

为了进一步发展稀土金属催化剂的利用, 我们从国外新近出版的期刊及专利文献中选择了有关的文章, 编译出版了本书。本书主要介绍用稀土金属元素制备各种催化剂的情况; 催化剂催化作用的研究; 延长氢化反应中催化剂寿命的新机理的研究及各类催化剂的性能等等, 可供从事这方面研究的科技工作者、工程技术人员及高等院校有关专业的师生参考。

上海市化工局科技情报研究所的曾庆藻同志参加了本书的主编工作, 谨志谢意。

342.55.105
编 者

目 录

稀土氧化物催化作用的研究.....	(1)
稀土氧化物催化 CO 对 NO 的还原作用.....	(18)
在乙烯的低温氢化反应中稀土氧化物的催化活性和 机理.....	(27)
脂肪族醇的生产.....	(41)
戊烯-1 在含铜 Y 型沸石上的转化	(45)
在含稀土元素阳离子的沸石催化剂 (A-45) 上二甲 苯歧化反应的数学描述.....	(51)
在含稀土及氢阳离子的 Y 型沸石上甲苯的歧化	(56)
丁烯-1 在稀土元素氧化物上的异构化	(61)
在烃类加氢和脱氢反应中金属互化氢化物的催化 性能.....	(66)
用于催化裂解的含稀土分子筛催化剂.....	(73)
含钙钛矿型的亚锰酸盐催化剂.....	(90)
用稀土-过渡金属离子交换的八面体沸石及由此制 备的催化剂.....	(97)
碳氢化合物及含氧碳氢化合物氧化为二氧化碳 和水的方法.....	(104)
氧化催化剂.....	(113)
用于控制汽车尾气的含稀土催化剂.....	(117)
石油裂解催化剂的制备.....	(124)
助燃催化剂的制备及其应用.....	(130)

超高硅沸石及其制备·····	(138)
烃类裂解催化剂·····	(144)
延长氢化催化剂寿命的新机理·····	(149)
稀土和氧化铜化合物的催化性能·····	(154)
戊烷在铂/稀土-氢-Y型沸石催化剂上的异构化·····	(156)
氧化镧、氧化钪和氧化铈在 4-羟基-4-甲基戊酮- (2)的分解和丁烯异构化方面的催化活性·····	(181)
在铜的非卤化物催化剂存在下进行烃类的氧氯化 反应·····	(191)
异丙基苯的低温异构化工艺(含 100% 的分子筛催 化剂)·····	(197)
用高分辨率电子显微镜研究磷酸镧·····	(204)
氢对稀土沸石催化性能的促进作用·····	(216)
含沸石的裂化催化剂制备工艺的改进·····	(226)
d-及 f-过渡金属及其化合物催化活性的电子性质·····	(233)
Y型沸石中稀土元素的含量对其催化性能和稳定性 的影响·····	(240)
在异丙苯的裂化中含铈催化剂的催化活性·····	(245)
用镧、锰、锆的氧化物($\text{La}_{1-x}\text{MnSr}_x\text{O}_3$)催化氧化一 氧化碳·····	(251)
稀土镧改善裂解催化剂·····	(259)

超高硅沸石及其制备·····	(138)
烃类裂解催化剂·····	(144)
延长氢化催化剂寿命的新机理·····	(149)
稀土和氧化铜化合物的催化性能·····	(154)
戊烷在铂/稀土-氢-Y型沸石催化剂上的异构化·····	(156)
氧化镧、氧化钪和氧化铈在 4-羟基-4-甲基戊酮- (2)的分解和丁烯异构化方面的催化活性·····	(181)
在铜的非卤化物催化剂存在下进行烃类的氧氯化 反应·····	(191)
异丙基苯的低温异构化工艺(含 100% 的分子筛催 化剂)·····	(197)
用高分辨率电子显微镜研究磷酸镧·····	(204)
氢对稀土沸石催化性能的促进作用·····	(216)
含沸石的裂化催化剂制备工艺的改进·····	(226)
d-及 f-过渡金属及其化合物催化活性的电子性质·····	(233)
Y型沸石中稀土元素的含量对其催化性能和稳定性 的影响·····	(240)
在异丙苯的裂化中含铈催化剂的催化活性·····	(245)
用镧、锰、锆的氧化物($\text{La}_{1-x}\text{MnSr}_x\text{O}_3$)催化氧化一 氧化碳·····	(251)
稀土镧改善裂解催化剂·····	(259)

稀土氧化物催化作用的研究

一、引言

稀土氧化物具有多方面的性能,因而它们的各种催化作用引起了人们的注意。对于某些反应来说,催化作用不取决于这些物质的电子结构和电磁性质,而主要由碱性强弱或表面结构所决定。在这方面,与碱土金属的性质十分相似。对于另一些反应来说,顺磁性,晶格氧的移动性或阳离子的可变原子价对催化作用有很重要的影响。本文将选择一部分已在文献中报道过的稀土氧化物催化剂的应用研究情况。文中提到的研究是为了确定各稀土氧化物的催化作用同周期性特征的关系,特别是同稀土元素中 $4f$ 电子层结构的关系。本文的重点是采用较多的氧化物来研究某一反应的催化作用以便确定在稀土氧化物系列中的情况。

二、催化作用的研究

1. 交换类型和有关的反应

(1) 正-仲氢转换 某些研究结果已表明,顺磁性的稀土氧化物是正-仲氢转换的有效催化剂。在低温(低于 -100°C)下,反应显然是通过物理的顺磁性机理进行的。其速率取决于稀土阳离子的 $4f$ 电子结构,即取决于氧化物的电磁性。在较高温度下,转换是按化学机理进行的,由稀土离子的外层电子状态($5s$ 和 $5p$)决定其催化活性。图1示出了文献中有代表性的五种氧

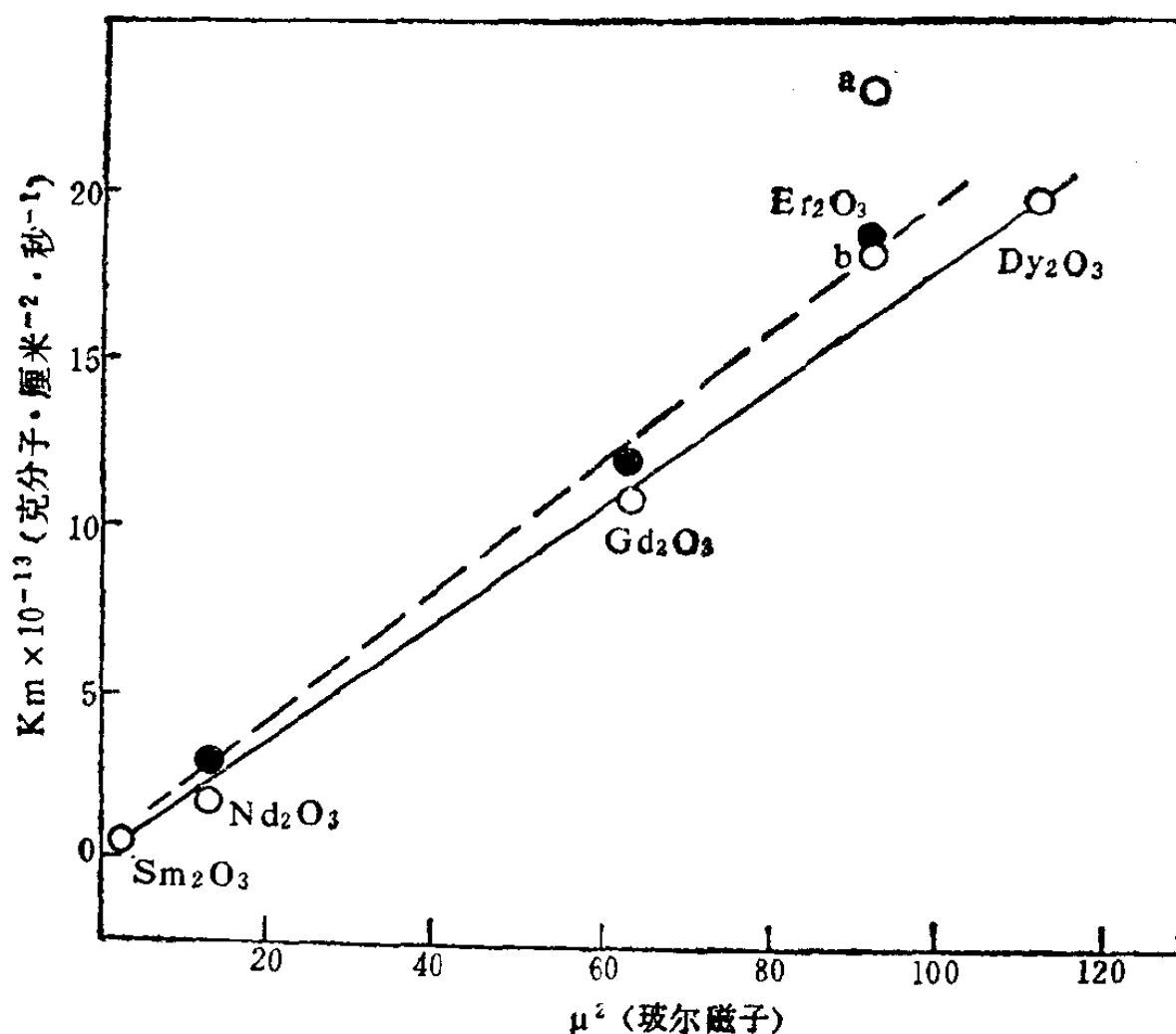


图1 五种稀土倍半氧化物的仲氢转换速率

化物的试验结果，并着重表明了绝对转换速率与阳离子的磁力矩有关。大多数氧化物在 $-30^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 间，其速率显示了峰值。最近的迹象表明，反应活性中心只占整个有效表面的1%。关于弱的外层磁场对催化活性的影响也进行了辅助试验及测定。结果表明，在 25°C 时电子旋转的松弛时间不是反应速率的限制条件。

(2) 氙的交换 关于在稀土氧化物上氙对氢或烃类之间的交换的研究不多。Minachev 等曾研究了环己烷中的氢和分子氙在 CeO_2 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 上的交换，并发现在相似的反应条件下，稀土的催化活性大致与氧化铝相似。在 400°C 以下时，这三

个氧化物上的交换速率都很小，几乎可以忽略。氧交换环己烷所得的异构体分配符合大多数金属氧化物催化剂所表现的阶段性氧原子渗入机理。

(3) 氧的交换 好几组学者对稀土氧化物催化的均分子交换反应 $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2 \rightleftharpoons 2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 及对稀土氧化物 (Ln_2O_3 和

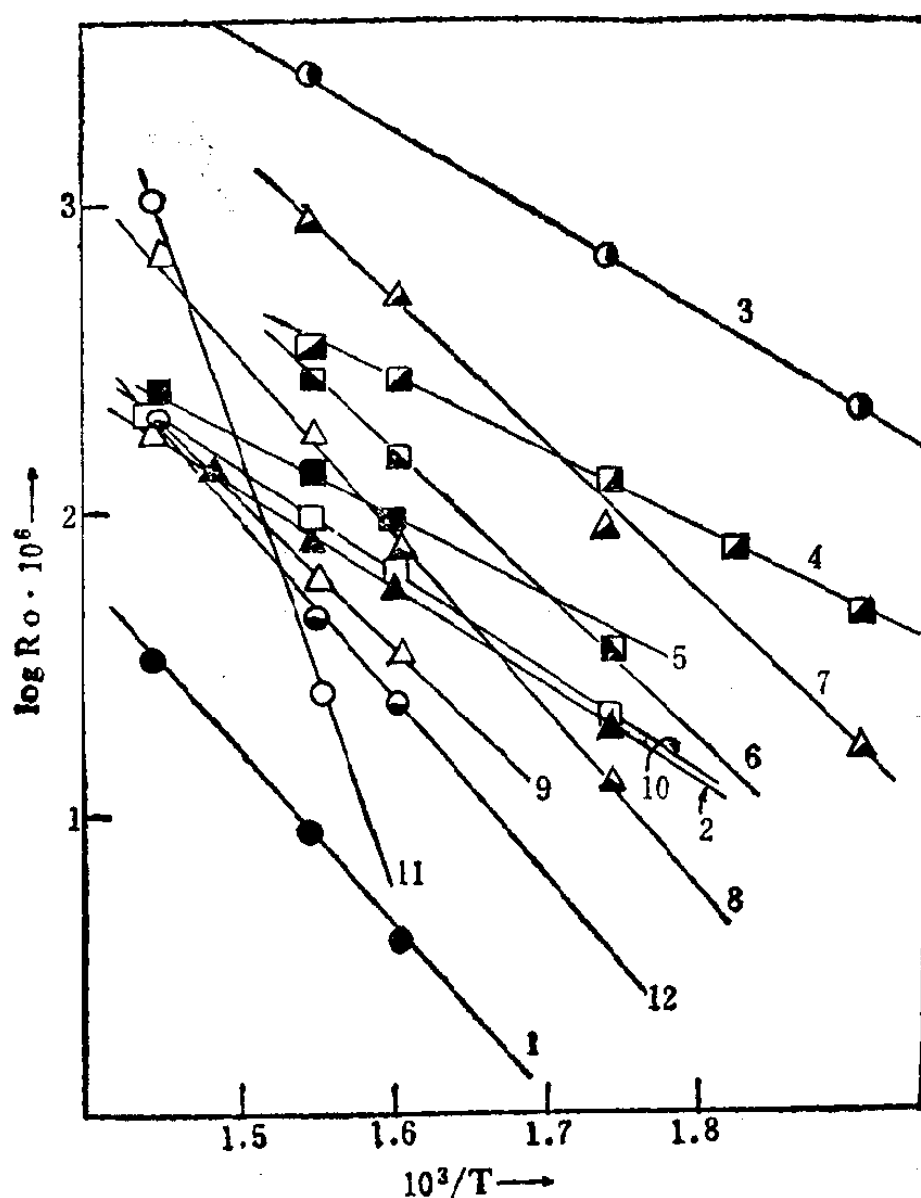


图2 分子氧同位素对稀土氧化物进行交换的阿雷尼厄斯图

R_0 = 初始反应速率

1. La_2O_3 ; 2. CeO_2 ; 3. Pr_6O_{11} ; 4. Nd_2O_3 ; 5. Sm_2O_3 ;
6. Gd_2O_3 ; 7. Tb_4O_7 ; 8. Dy_2O_3 ; 9. Ho_2O_3 ; 10. Er_2O_3 ;
11. Tm_2O_3 ; 12. Yb_2O_3

LnO_2)晶格的氧进行气相交换反应,作过广泛的研究。这些研究的主要目的是要确定各种稀土氧化物中离子交换速率和它们作为非均相氧化催化剂之间的关系。

上述两类氧交换反应在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 之间,以不同的程度在各种稀土氧化物上进行。这说明有很多氧化物具备氧的高迁移性。在各种氧化物中其反应速率和活化能差异很大(见图2)。但对某一氧化物而言,两个反应的速率和活化能非常接近,这说明两种反应的速率限制步骤是共同的。人们相信这个缓慢的限制步骤是分子氧的离解吸附,而其速率取决于金属离子的 $4f$ 电子结构。镧和铽的非化学计量氧化物的两种交换速率在整个稀土系列中显示了峰值。这个事实符合 $\text{Ln}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ln}^{4+}$ 离子之间容易转换的特点,即它们都具有很高的氧迁移性。Winter报道,稀土倍半氧化物晶格氧的转换动力学特征主要取决于氧化物的单晶胞体积,而不一定与稀土 Ln^{3+} 离子的电磁性有关,并称速率限制步骤为分子氧的解吸。Winter 的比较数据列于表1。从表中可以看出,在各种氧化物中,交换反应的指数前因子与活化能之间有着显著的补偿作用。

在一些研究中,还发现另一特点,晶格氧对气相 $^{18}\text{O}_2$ 的交换率,在经真空加热处理后的要比在空气中处理的大。Boreskov认为这种效应是真空加热处理中产生阴离子空穴所致的。

2. 氧化反应

人们已考察了稀土氧化物催化剂在许多不同的氧化反应中的活性和性能,并发现,与晶格氧原子的迁移性及潜在的阳离子可变原子价密切相关,这一点在上一节中可以看出。正如所估计的,对某特定的反应而言,镧和铽的非化学计量氧化物(有时包括铈)显示了最大的活性。这些稀土氧化物在典型条件下, $\text{Ln}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ln}^{4+}$ 氧化/还原极易转换。在多数情况下,这些氧化

表 1. 稀土倍半氧化物晶格氧对 $^{18}\text{O}_2$
气相交换的动力学参数

氧 化 物	$\log[A_0]^b$	活化能(千卡/克分子)	$\log[\text{速率 } 350^\circ]$
Sc_2O_3	23.70	43	8.72
Y_2O_3	18.11	18.5	11.66
La_2O_3	16.77	11	12.94
Nd_2O_3	16.54	12.5	12.18
Sm_2O_3	18.05	19	11.32
Eu_2O_3	17.41	16	11.83
Gd_2O_3	15.33	12	11.15
Tb_2O_3	20.46	24	12.10
Dy_2O_3	18.23	18	11.96
Ho_2O_3	22.27	37	9.37
Er_2O_3	21.82	36	9.27
Tm_2O_3	20.27	34	8.42
Yb_2O_3	19.21	30	8.76
Lu_2O_3	21.62	29	11.51

物的催化作用和可变原子价的过渡金属外缘元素的氧化物(如 Cu_2O 、 MnO_2 、 MoO_3)非常相似。下文将文献中有关稀土氧化物对某些选择的反应剂的催化性能作一综述。

(1) 氢 所有的稀土氧化物在 300°C 或以上温度时都可使分子氢氧化为水。这和第四周期的过渡金属相似。此反应在稀土氧化物上 400°C 时的反应速率为 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ 克分子/分·米²。每一氧化物在氧化反应中的表观活化能几乎和在 $^{18}\text{O}_2$ 交换反应中的相同。这说明在氧化反应中, 晶格氧的参与是重要的。图 3 中稀土氧化物对氢的氧化和对 $^{18}\text{O}_2$ 的交换的相对活性作了比较。在图中 PrO_x 和 TbO_x 的活性峰是很明显的。

Read 等最近对 Nd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 在 $70 \sim 450^\circ\text{C}$ 中对氢和氧的吸附以及氢的氧化反应进行了详细的研究。在典型的条

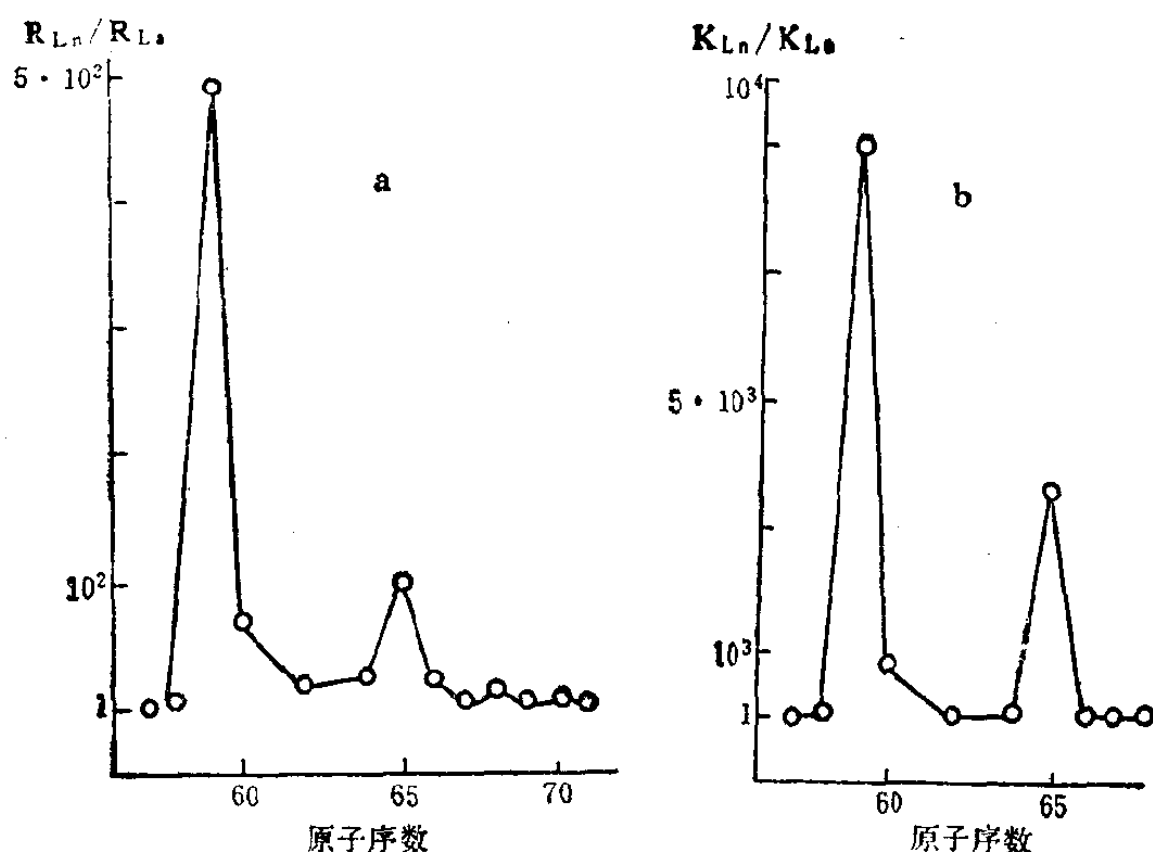


图3 稀土氧化物的相对催化活性(均以氧化镧的活性为标准)与原子序数的关系
 a: 在 370°C 下分子氧同位素交换
 b: 在 340°C 下氢的氧化

件下, 氢分子吸附在具有等容吸附热的氧化物上。稀土的三价离子的半径越小, 总吸附氢的量和吸附热就越大。但氧的吸附在 300°C 或以上时, 则显然是离解吸附。化学计量的氧化反应 ($2H_2:O_2$) 在三种氧化物上的反应动力学接近零级, 特别是在低温和高压的情况下, 其活化能为 10~15 千卡/克分子。随着温度的上升, 反应级数也增加, 最高达 0.5~1.0 级。对于非化学计量的氢/氧混合物, 其动力学可用下列方程式表示:

$$-\frac{dP_T}{dt} = k \frac{b_H^2 P_H^2 b_{O_2} P_{O_2}}{(1 + b_H P_H + b_{O_2} P_{O_2})^3} \quad (1)$$

式中: k 为比例常数, b_H 与 b_{O_2} 为氢与氧的 Langmuir 吸附系数, P_H 与 P_{O_2} 分别为氢与氧的分压, P_T 为总压。在 Nd_2O_3 上的速率限制步骤包括已被吸附的氢与表层 OH 基团之间的作

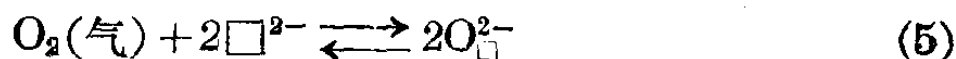
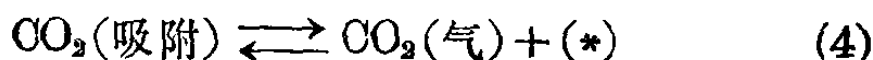
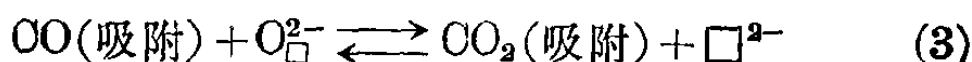
用,而在 Dy_2O_3 与 Er_2O_3 上的反应机理包括分子态氢与氧的竞争性吸附,其限制步骤包括已被吸附的 H_2 和表层 H_2O_2 之间的作用。

(2) 一氧化碳 CO 在稀土氧化物上的氧化提供给人们一个有兴趣的例子,就是这些物质在催化行为上的某些重要性能的综合效应。虽然 CO 在 25°C 时,可在任何稀土氧化物上发生氧化,然而化学计量组份的稀土氧化物的绝对催化活性与 CuO 在可比的条件下相比,是相当低的。在大多数稀土氧化物上,由于晶格氧离子参与反应,反应动力学对 CO 压力为 1 级,对氧压为零级,而且催化剂的活性是预处理时焙烧温度的函数。正如所期待的, CO 在各种稀土氧化物上的反应速率随晶格氧迁移性的增大而增大。但因这些物质的表面碱性相当大,生成的 CO_2 分子立即被吸附,在低反应温度时 ($<250^\circ\text{C}$) 生成很稳定的碳酸盐,因此又对反应产生迅速的自阻滞影响。只有在温度高于 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 时,表层碳酸盐才有明显的分解,促使在大多数例子中总的氧化速率为 CO_2 的解吸所控制。表 2 中示出 Sazonov 等的研究结果可说明此情况。在某些化学计量的稀土氧化物上, CO_2 在 350°C 时的初始生成速率与晶格氧的交换速率的比较也列于表内。但 CO 在 Tb_4O_7 上的氧化活活化能甚小 (0.9 千卡/克分子),其反应速率远远超过化学计量氧化物的速率。

Claudel 等对 CO 在 CeO_2 上的催化氧化进行了深入的研究,其中包括 O_2 , CO 和 CO_2 在氧化物上的吸附性能的补充研究。根据所测得的导电率,肯定了晶格氧离子是参与反应的。这与氧压的零级动力学相符。在表面发生周期性还原/氧化反应的机理一般能适用于 CO 在大多数化学计量的稀土氧化物上的催化氧化。

表2 $^{18}\text{O}_2$ 进行交换反应的速率和活化能, CO 在稀土氧化物上进行氧化生成 CO_2 的速率、解吸速率(350°C)和活化能

氧化物	生成 CO_2 的初始速率 (克分子/厘米 ² /秒 $\times 10^{-12}$)	CO_2 解吸速率 (克分子/厘米 ² /秒 $\times 10^{-12}$)	同位素交换速率 (克分子/厘米 ² /秒 $\times 10^{-12}$)	活化能 (千卡/克分子)	
				CO_2 解吸	同位素交换
La_2O_3	4.82	2.78	7.1	16.0	10.0
CeO_2	1.9	60.3	9.55×10^{-5}	15.4	31.0
Nd_2O_3	2.34	2.11	1.48	16.7	17.0
Sm_2O_3	2.25	5.50	2.29	14.5	6.5
Gd_2O_3	2.6	7.91	0.2	18.3	11.0
Dy_2O_3	1.6	4.3	1.59	21.0	13.4
Ho_2O_3	1.77	3.7	3.02	23.6	17.4
Er_2O_3	1.24	3.5	0.68	21.9	15.4
Yb_2O_3	0.97	3.35	0.81	19.5	14.0
Lu_2O_3	1.08	6.55	0.35	17.5	12.0



式中 $\text{O}_{\square}^{2-}$ 和 $\square^{2-}$ 分别表示晶格氧离子和表层阴离子空缺。所产生的 CO_2 有可能继续吸附或立即重吸附在表层氧化物离子上, 生成稳定的碳酸盐而引起经常见到的催化剂自中毒情况。

(3) 烃类 对烃类在稀土氧化物上的氧化很少进行系统的研究。除了另星地报道了部分过程外, 大多数研究已经证明, 在超量的气态氧存在下, 烷烃和烯烃在这些催化剂上, 在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 时会完全氧化。对每个氧化物的催化活性来说, 晶格氧的相对迁移性是一重要因素, 但关系不是直接的。不同于氢和 CO 的氧化, 烃类的氧化显然需要容易还原的四价稀土阳离子

的参与。这个见解与客观事实相符： CeO_2 的晶格氧比其他大多数稀土氧化物的晶格氧稳定，而比其他稀土倍半氧化物（包括镨和铽的非化学计量的氧化物）对烷烃和不饱和烃的氧化反应的催化活性大。图 4 示出了 Minachev 等的研究结果，丙烯在各种氧化物上氧化产生 CO_2 的相对得率与晶格氧的交换速率。 CO_2 在大多数氧化物上的生成表观活化能为 25~40 千卡/克分子。最近 Hattori 等研究了正丁烷在稀土氧化物上的氧化，结果得到了类似的活性曲线图（图 5）。这些学者观察到，各种氧化物的催化氧化活性和稀土金属的第四电离势之间呈明显的反比关系，因而进一步证实了四价的 (Ln^{4+}) 稀土氧化物在决定这些物质的催化性能中的重要作用。在评价稀土氧化物在这些反应中的催化活性时，应注意到，即使稀土中最活泼的 CeO_2 ，对

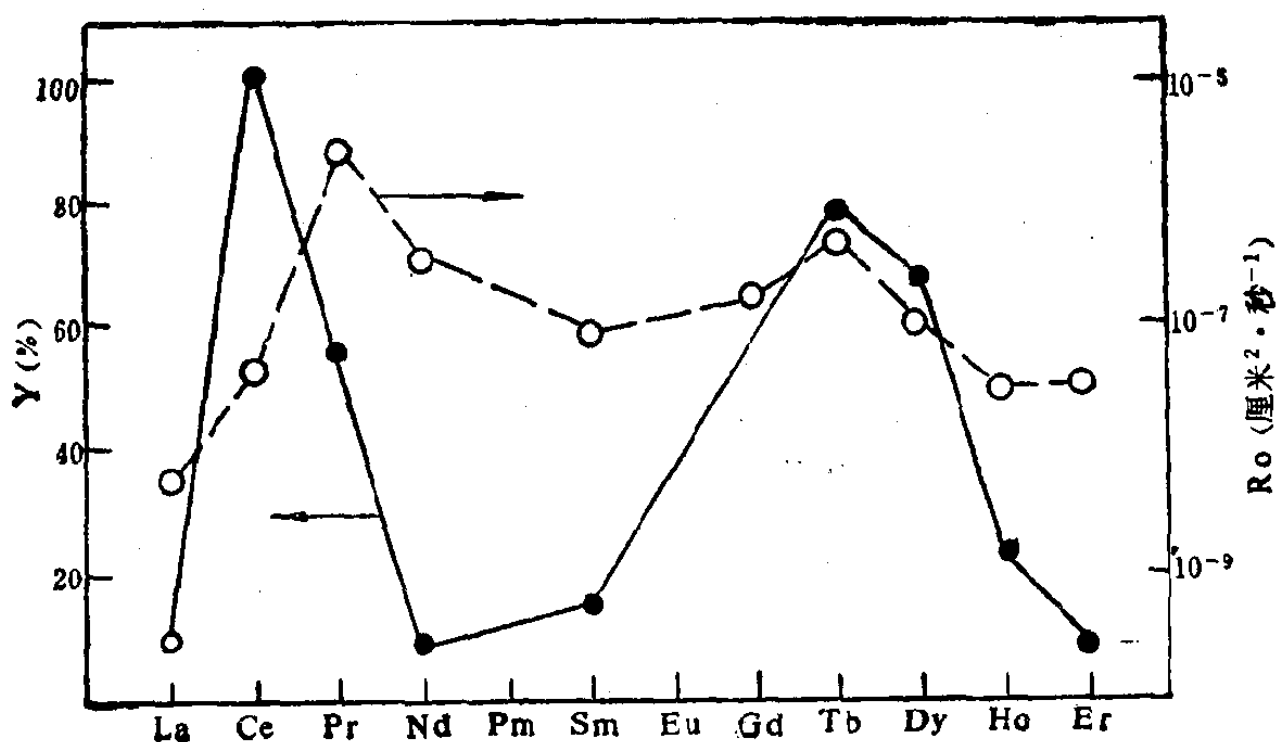


图 4 稀土氧化物在 360°C 时的相对催化活性和原子序数的关系

Y: 丙烯氧化时 CO_2 的得率

R_0 : 用分子氧同位素进行交换的初始速率

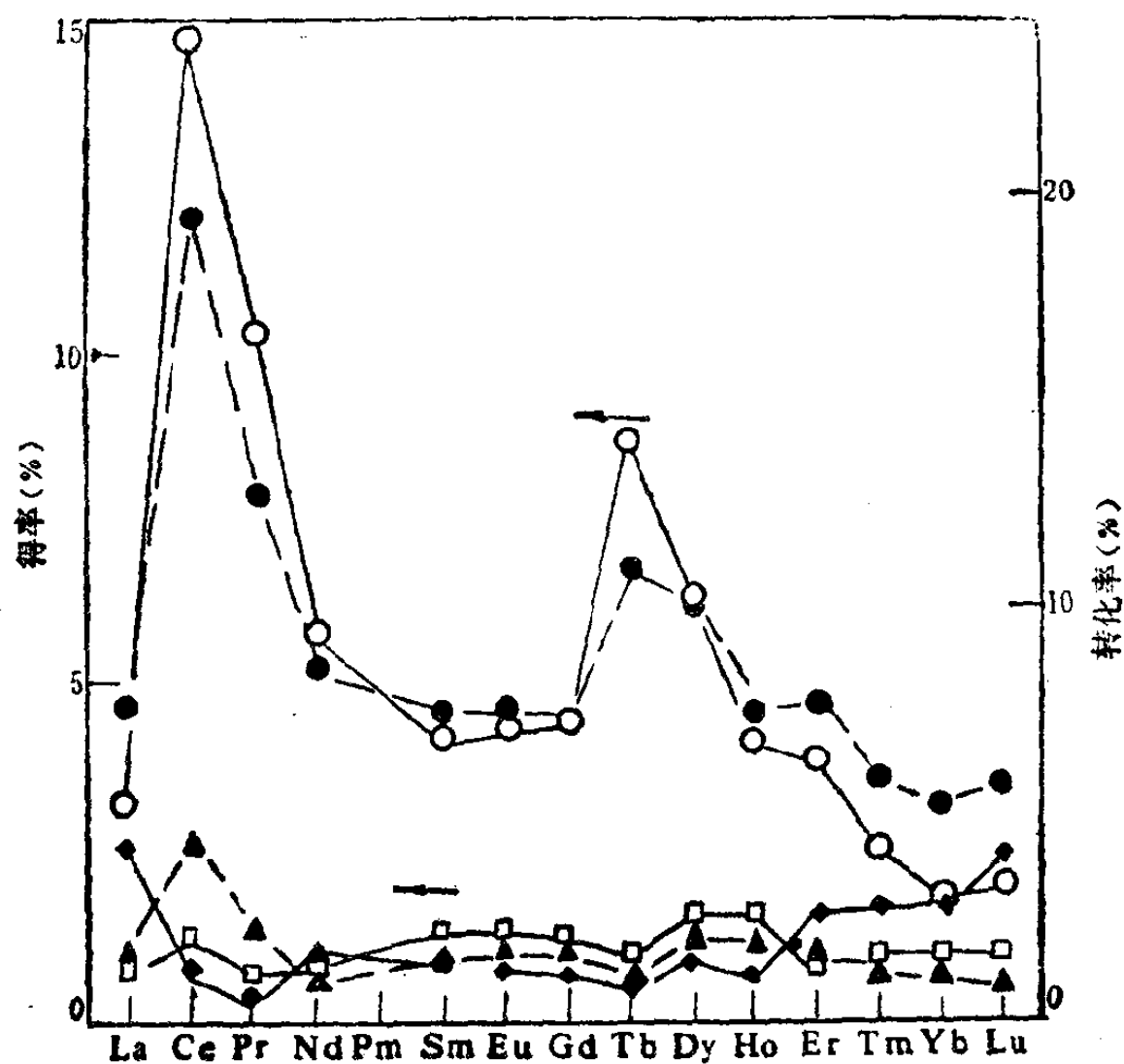


图5 在450°C下正丁烷在稀土氧化物
催化剂上的转化率和产品分布

● 正丁烷转化率(%); ○ CO₂;
▲ C₁~C₃; □ CO; ◆ 正丁烯

烃类氧化反应的活性是过渡金属外缘元素(氧化物), 如 Cr_2O_3 、 CuO 、 MnO_2 等的 $1/100 \sim 1/10$ 。

8. 烃类的氢化/脱氢

已经有人研究了在正庚烷脱氢环化生成甲苯, 以及各种环烯和环烷的脱氢(包括环己烯、环戊烯、乙苯、4-乙烯基-环己烯-1和四氢萘)反应中稀土氧化物的催化作用。所有的反应中主要产物是芳烃和多烯烃。但这些氧化物的绝对催化活性是很低