

稀土在 催化中的 应用

〔苏〕 X. M. 米纳切夫 IO. G. 霍达什夫 著
Г. B. 安托申 M. A. 马尔科夫

科学出版社

稀土在催化中的应用

X.M.米纳切夫 Ю.С.霍达科夫
〔苏〕 Г.В.安托申 M.A.马尔科夫 著
刘恒潜 译

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书由苏联在稀土催化方面较有成就的科学家集体撰写而成。

书中首先简述了稀土元素的物理化学性质，其后系统阐述了稀土元素及其化合物作为催化剂在重要的有机反应和无机反应中的应用。探讨了稀土的催化性质与其电子结构和表面结构的关系，以及助催化剂和载体的作用、催化剂活性中心概念、催化剂中毒等。研究了稀土催化反应动力学和反应机理，并将稀土催化剂同其它氧化催化剂的催化性质做了比较。

书末附有天津大学秦永宁同志撰写的《近十年来稀土催化的进展》的文章。

本书可供从事稀土开发、催化研究、稀土催化研究的科研人员、生产技术人员及大专院校有关专业师生阅读。

Х.М.Миначев, Ю.С.Ходаков

Г.В.Антошин, М. А. Марков

РЕДКИЕ ЗЕМЛИ

В КАТАЛИЗЕ

Издательство «НАУКА», Москва, 1972

稀土在催化中的应用

Х. М. 米纳切夫 Ю. С. 霍达科夫

(苏) Г. В. 安托申 М. А. 马尔科夫 著

刘恒潜 译

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年9月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1987年9月第一次印刷 印张: 10 3/8

印数: 0001--2,600 字数: 236,000

统一书号: 13031·3650

本社书号: 4935·13-4

定价: 2.45元

前 言

在最近 20 至 50 年中，人们对于稀土元素已经了解到如此程度，不仅提出对其进行全面研究的问题，而且还考虑了各种实际应用的问题。对稀土在催化中应用的前景，已毋庸置疑，特别是对于原油的裂化和烃的转化，烷基化和脱烷基，烷烃的异构化、脱氢和脱氢环化，以及其它许多反应过程，因为它们在工业上的应用已有令人信服的结果。

目前，关于稀土催化作用研究已积累了大量资料，并且，这方面的工作在世界上许多实验室仍在紧张地进行着。苏联已获得重大成就，本专著的全体作者对所讨论的催化章节也作出了杰出贡献。他们的工作基于综合使用最重要和最强有力的现代物理和物理化学方法，旨在揭示稀土元素原子和离子的电子结构与它们的催化性质之间的关系，在这个基础上，寻找解决实际问题的途径，其中包括合成具有给定性质的催化剂的问题。

到目前为止，关于稀土在催化中应用的大量理论的和实验的资料还没有总结过。作者则对目前积累的文献资料进行了系统分类、总结和全面的分析。他们不局限于分析以稀土为主体的催化剂，或含稀土的催化剂，也力求指出和评价它们在氧化催化剂总体系中的位置，这一点是难能可贵的。

本专著的问世是十分及时的，因为完全有理由认为，第一阶段，即探索研究稀土的催化性质，已基本结束，我们正处在有计划地和继续深入地进行研究的第二阶段。因此，详细地分析和阐明所积累的全部资料，时机确已成熟。为了向

催化领域的广大专家介绍稀土在催化中应用的成就与基于其应用而开辟的前景，使他们认识到亟待解决的问题，对以往阶段批判地进行分析，并给出足够完整的文献目录，这一工作尤为重要。

本专著的出版，无疑将促进研究工作的进一步发展及推广、工作水平的提高和比较详细地说明稀土催化性质的主要规律性。从动力学观点看，也有必要比较精确地评价每一种稀土元素氧化物（或化合物）在宽的条件范围内在各种类型反应中的催化活性，不同的稀土在同一类型反应中的相对活性和稀土作为复合催化剂组分所起的作用。只有在此基础上才可得到十分可靠的对比数据，以便制订真正的理论。

作者在撰写本专著时，难免碰到一些严重的困难。例如，不同的研究者由于制备条件不同，“相同”的研究对象常常并不相同，它们的化学特性也不够完整。不同的研究者进行反应的条件也有一个宽的变化范围。但在总结资料并阐明其主要规律性时，最大的困难是文献中几乎完全没有比催化活性的数据，或动力学方面其它足够可靠的、稀土元素氧化物和以它们为主体的催化剂的催化活性的数据。本专著的作者在处理文献资料时，力求克服这些困难，在许多情况下，对一系列研究工作的实验数据进行了换算，以便确定反应速率常数。

另外，在下述问题上也有困难，即稀土虽已在催化中得到了相当广泛的实际应用，但专利文献对这方面所有最重要和最本质的情况的报道，却受到专利拥有者的限制。为了方便读者，作者将专利文献汇集成表，此表包含着关于催化剂和反应过程的主要数据。最后还应当指出，本书包含着实际上详尽无遗的文献目录。

化学博士 A.M.茹宾施坦

原 序

可以毫不夸张地认为，本世纪五十年代是稀土元素历史上的转折时期。正是在这个时候，在现代技术的各个领域里，开始了对在门捷列夫周期系中占据一个方格的15个孪生元素的全面研究。稀土元素的独特性质使它们在原子技术、宇宙技术、量子电子学、彩色电视、医学和催化中得到了应用。

稀土的实际应用，长期以来停留在抽象的学院式的研究上，为了扩大其应用范围，则需要总结文献中积累的、关于其性质的资料。关于稀土在冶金、量子电子学和其它一些领域的应用，有一系列手册和专著问世，在一定程度上满足了这一要求。催化在这方面却很不景气，尽管近年来从使用稀土的规模上看催化是重要的领域之一，但这方面原始工作的文献总共才有 500 多篇。

提请读者注意的是，本专著就是试图填补这一空白。作者在撰写本书时，曾碰到许多困难，其中主要是研究稀土元素及其化合物的催化性质的大部分工作没有系统性。此外，在早期的大多数工作中，所使用的元素的纯度也尚未臻完善。

当然，大部分文献数据目前只具有历史意义。故本书附录中引出的早期工作和专利文献，在许多情况下只有手册即文献目录的性质。

除第一章关于稀土元素的物理和化学性质，在内容上作为引言外，其余各章的资料都是按稀土元素氧化物催化的个

别反应或反应类型搜集的。例如，第二章分析稀土元素氧化物在无机反应中的催化性质，第三章分析稀土元素氧化物在烃的H-D交换反应中的催化性质，第四章分析稀土在加氢-脱氢反应中的应用。其后所有各章也是关于个别的重要反应类型的。

结语中提到了这样一些问题，即稀土元素氧化物在其它催化剂中所处的位置，催化性质变化的规律性与稀土元素电子结构的关系，以及稀土在催化中实际应用的前景。

作者想要特别强调的是，在撰写本书时，避开了在稀土元素氧化物的应用示例上有争议的问题和多相催化的理论问题。

对于初次接触到稀土应用问题的读者，显然还应该告诉他们，稀土这个词的真正意义绝不是稀少的意思。稀土元素的总克拉克值为0.016%（重量），即大约等于铜的克拉克值。而有些稀土元素的分布范围还超过了铈、银、汞、金这些广泛使用的元素。

为了估价稀土的现代生产规模及其在催化中的需要量，引用两个数目字就够了：1969年，美国的石油化学工业使用了5500吨左右的稀土元素氧化物作为分子筛裂化催化剂的组分，约为其总需要量的63%。

最后，作者义不容辞地应对苏联科学院有机化学研究所稀有和稀散元素催化实验室的同事们深表谢忱，他们为本书原稿润色不少，特别是 Ю. А. Афанасьева，她还参加了第六、七和第八章的准备工作。

目 录

第一章 稀土元素氧化物的主要化学性质和物理性质	1
1.1 稀土元素的电子结构特点和同它有关的性质	1
1.2 稀土元素氧化物的化学性质	5
1.3 稀土元素氧化物的晶体结构	15
1.4 稀土元素氧化物的电学性质	20
第二章 简单气体的催化转化	25
2.1 分子氧-稀土元素氧化物体系中的同位素交换	25
2.2 吸附在稀土元素氧化物上的氧的反应能力研究	40
2.3 分子氧同稀土元素氧化物交换的动力学特性与氧化物晶体结构参数之间关系的研究	45
2.4 氢的催化氧化	50
2.5 一氧化碳的催化氧化	55
2.6 氧化亚氮的分解	58
2.7 正氢-仲氢转化反应和氢-氘交换反应的催化	59
第三章 烃中的氢-氘交换反应	66
第四章 烃的脱氢、脱氢环化和加氢反应	76
4.1 纯稀土元素氧化物的催化活性	76
4.2 含稀土元素氧化物的多组分催化剂的活性	96
第五章 裂化、烷基化、异构化和聚合反应	118
5.1 裂化反应	118
5.2 烷基化反应	131
5.3 异构化反应	142
5.4 聚合反应	149

第六章 醇的脱氢和脱水反应	151
6.1 使用稀土元素氧化物的最初工作	151
6.2 拟订选择催化剂的理论时研究醇的分解	154
6.3 环醇的转化	171
6.4 在吸附床上研究醇分解的动力学	173
6.5 在含稀土元素氧化物的混合催化剂上醇的转化	181
第七章 伯醇、酸的酮化和酯的合成	187
7.1 伯醇的酮化	187
7.2 酸的酮化	209
7.3 酸用醇酯化	219
7.4 由伯醇得到酯	224
7.5 酯的水解反应	227
第八章 有机物的氧化与还原反应和以 CO 和H₂为主体合成烃与醇的反应	229
8.1 氧化反应	229
8.2 有机物的还原反应和加氢反应	238
8.3 以一氧化碳和氢为主体的合成	239
第九章 其它反应	247
9.1 催化有机合成的反应	247
9.2 无机物的催化反应	248
附录 用稀土作催化剂的专利资料	251
结束语	286
近十年来稀土催化的进展	秦永宁 289

第一章 稀土元素氧化物的主要 化学性质和物理性质

1.1 稀土元素的电子结构特点和同它有关的性质

如果说不久前在描述催化体系时，主要注意到反应物、反应进行条件对产物收率的影响等，那么，现代见解的特点则是在对催化体系进行动力学描述的同时，对于催化剂本身的物理和化学性质，也力求给出一个尽可能完整的评述。这时，下述这些性质，像晶体结构、电导、电子脱出功、比表面、组成催化剂的元素的电子结构、表面酸性或碱性等，皆有重要意义。没有这样的催化剂评述，既不可能对催化作用作出正确的理论解释，也往往不可能解决实际问题。

因此，在转到分析在文献中已有的关于稀土元素及其化合物催化性质的工作以前，我们认为，对于这些物质的物理和化学性质的资料给予简评，是适宜的。这个简评不追求详尽无遗的完备性。反之，在可能的任何情况下，我们都有意地局限于分析近年来的工作，在这些工作中引出了关于所使用化合物的纯度的资料，并且，在我们看来，这些工作中的报道是最为可靠的。读完本章后，读者尚需更深入地了解所述问题，可查找文献中已有的关于稀土元素个别物理和化学问题的评论和专著^[1-5]。在那里尚能找到原始工作的索引。

稀土元素系列包括原子序数57到71的元素。钪和钇按其性质与稀土元素相近，并且在自然界与之共生，有时也归入稀土元素系列。但严格说来，钪、钇和镧不是稀土元素，因

为它们没有4*f*电子。从该系列的第二个成员（原子序数58）铈开始，用电子填充于深处的、其外围电子层很好地屏蔽了外部影响的4*f*内层，在能量上是较为有利的。按照 Pauli 原理，该内层可容纳14个电子。稀土元素的总数就是由此而确定的。其原子的电子构型可用下列通式表示： $4f^{0,1,2-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$ 。在正常状态下，大多数稀土元素没有5*d*电子。但是，对于将一个电子，甚至有些情况下将两个电子，从4*f*能级转移到5*d*能级，勿需花费很大能量。整个稀土元素系列的特征价态（+3），就是基于这种转移所产生的激发态 $5d^16s^2$ 或 $5d^26s^1$ 。其余的*f*电子通常不构成化学键。

按照4*f*内层的结构，稀土元素的性质在其核电荷增加时发生变化，或者单调地变化，或者周期地变化，前者与*f*能级上电子数目增加有关，后者则是由于半充满的4*f*内层的特殊稳定性。

例如，随着稀土元素原子序数增加，其离子半径不断减小——镧系收缩（图1）。从镧到镱，其碱性逐渐减小，即与这个现象有关。稀土元素盐类的溶解度及其络合物稳定性的差异，也是镧系收缩引起的。

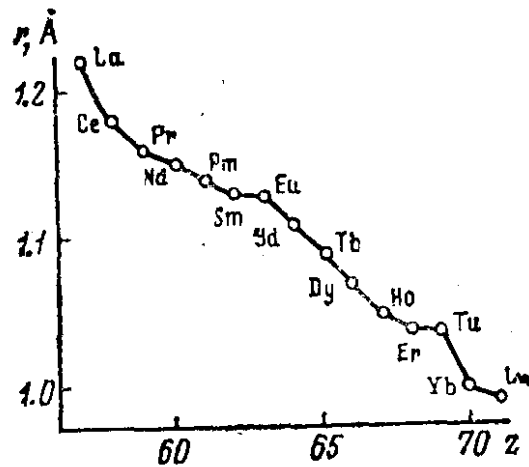


图 1 按稀土的顺序，其三价离子的离子半径的变化

1) 本书中69号元素铥用符号Tm表示，现在大多数文献中用Tm表示。

稀土元素的“反常”价态（见图 2）是由于 f 能级上电子数目不同，其化学键的牢固性不同。

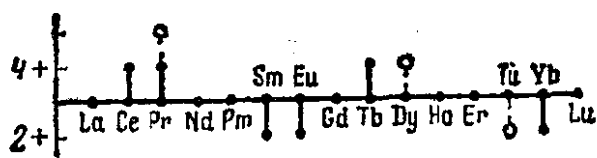


图 2 稀土元素价态图

表 1 列出了不同氧化程度的稀土元素离子的电子构型。对于

表 1 不同氧化程度的稀土元素离子的电子构型

元素	4 f 能级电子构型		
	离子(+2)	离子(+3)	离子(+4)
La	—	$4f^0$	—
Ce	$4f^2(\text{CeCl}_2)$	$4f^1$	$4f^0$
Pr	—	$4f^2$	$4f^1(\text{PrO}_2; \text{Na}_2\text{PrF}_6)$
Nd	$4f^4(\text{NdI}_2)$	$4f^3$	$4f^2(\text{Cs}_2\text{NdF}_6)$
Pm	—	$4f^4$	—
Sm	$4f^6(\text{Sm}^{+2})$	$4f^5$	—
Eu	$4f^7(\text{Eu}^{+2})$	$4f^6$	—
Gd	—	$4f^7$	—
Tb	—	$4f^8$	$4f^7(\text{TbO}_2, \text{TbF}_4)$
Dy	—	$4f^9$	$4f^8(\text{Cs}_2\text{DyF}_6)$
Ho	—	$4f^{10}$	—
Er	—	$4f^{11}$	—
Tu	$4f^{13}(\text{TuF}_2)$	$4f^{12}$	—
Yb	$4f^{14}(\text{Yb}^{+2})$	$4f^{13}$	—
Lu	—	$4f^{14}$	—

有些稀土元素的反常价态，还给出了化合物分子式，从中可观察到它们的价态. 钐原子和镨原子(相应为 7 和14个电子)具有最稳定的 f 能级构型. 铈、镨和钆（它们的 f 电子很容易转移到 $5d$ 能级），以及跟在钐后面的铽和镱，呈现 +4 价。

铈、钕、钐、铕、铽和镱，即 f 能级上电子数目接近于 0、7 或 14 的元素，可观察到 + 2 价。

属于稀土元素周期性质的还有，由 f 能级上未成对电子数目所决定的顺磁感应性（图 3），以及这些元素在红外、可见和紫外区特有的尖锐的吸收谱带。观察到的、稀土元素三价离子在溶液中颜色变化的周期性，即与其在可见区的吸收有关（表 2）。

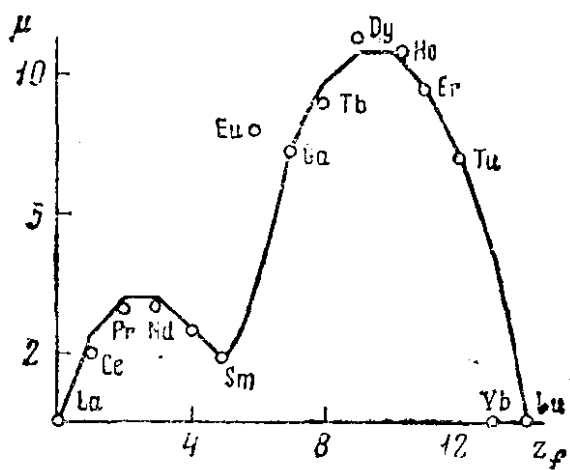


图 3 稀土元素三价离子的磁感应性与 4 f 电子数的关系

表 2 稀土元素三价离子的颜色

离子(+3)	未成对电子数	颜色	未成对电子数	离子(+3)
La	0	无 色	0	Lu
Ce	1	无 色	1	Yb
Pr	2	微 绿 色	2	Tu
Nd	3	微玫红色	3	Er
Pm	4	←微玫红色		
		微 黄 色→	4	Ho
Sm	5	微 黄 色	5	Dy
Eu	6	淡玫红色	6	Tb
Gd	7	无 色		

稀土元素的顺磁性及其离子的颜色，当化合物组成或溶

剂改变时，其变化都较小，这是由于来自外部对4f电子的影响，可靠地被外围电子层所屏蔽。稀土元素化学性质相近和它们在元素周期系中占据的特殊位置，也是由这种屏蔽效应引起的。

在上面分析的稀土元素性质中，从催化观点看，最使人感兴趣的是稀土元素存在可变价态和顺磁感应性。根据一般概念可预期，带变价的稀土元素化合物与其余的稀土元素化合物相比，在氧化-还原类型的反应里，应具有独特的催化性能。在一定条件下，稀土元素的顺磁感应性与其催化活性之间可能有联系（或至少是相关的）。

1.2 稀土元素氧化物的化学性质

在实用方面，最使人感兴趣和最重要的稀土元素化合物之一，是它与氧的化合物。将氧化物，更确切地说，三氧化二物，命名为稀土，这是历史上形成的，这个术语在化学领域业已根深蒂固。从 J.Gadorin 在 1790 年发现它们的时候起，关于稀土元素概念的一切发展，都是与研究氧化物密切联系的。在关于稀土元素在各种反应里的催化性能的绝大多数研究中，都使用氧化物作为催化剂。从这个观点看，比较详细地论述这一类稀土元素化合物的化学性质，是有意义的。

稀土元素在其氧化物中主要呈现 +3 价，据此，分子式 Ln_2O_3 ¹⁾ 是其氧化物的通式。除铈、镨和铽外，稀土元素三氧化二物皆可用在高温下于空气中分解其氢氧化物、碳酸盐、草酸盐等来制备^[1-5]。在空气中煅烧铈、镨和铽的类似的化合物，则导致生成这些元素的高氧化物： CeO_2 ， Pr_6O_{11} ， Tb_4O_7 。在 900℃，用氢还原高氧化物，则得到镨和铽的三

1) 全书中，符号 Ln 概括表示包括镧在内的任一稀土元素。

氧化二物^[1]。用氢将二氧化铈还原为三氧化二铈极为困难，由于铈的高氧化物比较稳定，仅当温度很高（ $\sim 2000^{\circ}\text{C}$ ）和150个大气压的氢压下，还原反应才能足够快地进行^[6, 7]。

在Brauer及其同事^[8, 9]的一系列工作中，详细研究了二氧化铈在氢气流中的还原和其它稀土元素杂质对该过程速率的影响。还原反应在 1000°C 于石英装置里进行。在惰性气体的气氛中定期地称量样品，以观察还原反应的进行。研究了以氧化物计含量从0.005%（重量）到1%（重量）的镧、镨、钕、铽和铈杂质的影响。图4示出了在这些工作中得到的一些数据。由图得出的结论是，当铽和镨这样的杂质含量很小时，还原过程速率业已急剧增加。

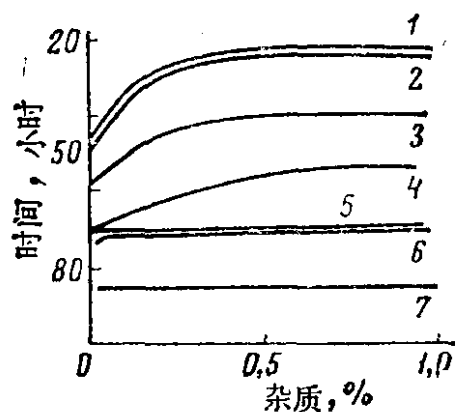


图4 二氧化铈的还原速率随引入的添加剂的数量和本性而变化

1—— Tb_4O_7 ; 2—— Pr_6O_{11} ; 3—— U_3O_8 ;
4—— $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$; 5—— La_2O_3 ;
6—— Nd_2O_3 ; 7——起始的 CeO_2

所有三氧化二物皆溶于酸。在可比拟的条件下，溶解速率随稀土元素原子序数增加而减小。三氧化二物可吸湿，并可从空气中吸收二氧化碳。与水反应放热，这对氧化镧是特有的，而接在镧后面的元素则表现得较弱，即溶解热随着元素原子序数增加而减小。

稀土元素氧化物在不同相对湿度下吸收水分的动力学数据，是在Лаб^[10]的工作中得到的。氧化物样品实验前在800℃直接煅烧，并放入在给定的温度下具有固定的相对湿度的干燥器。在35℃和30%，75%，95%相对湿度，以及在95℃和25%，75%，95%相对湿度下进行实验。以1摩尔稀土元素氧化物吸水的克分子数计算增重。图5示出了氧化镧、氧化

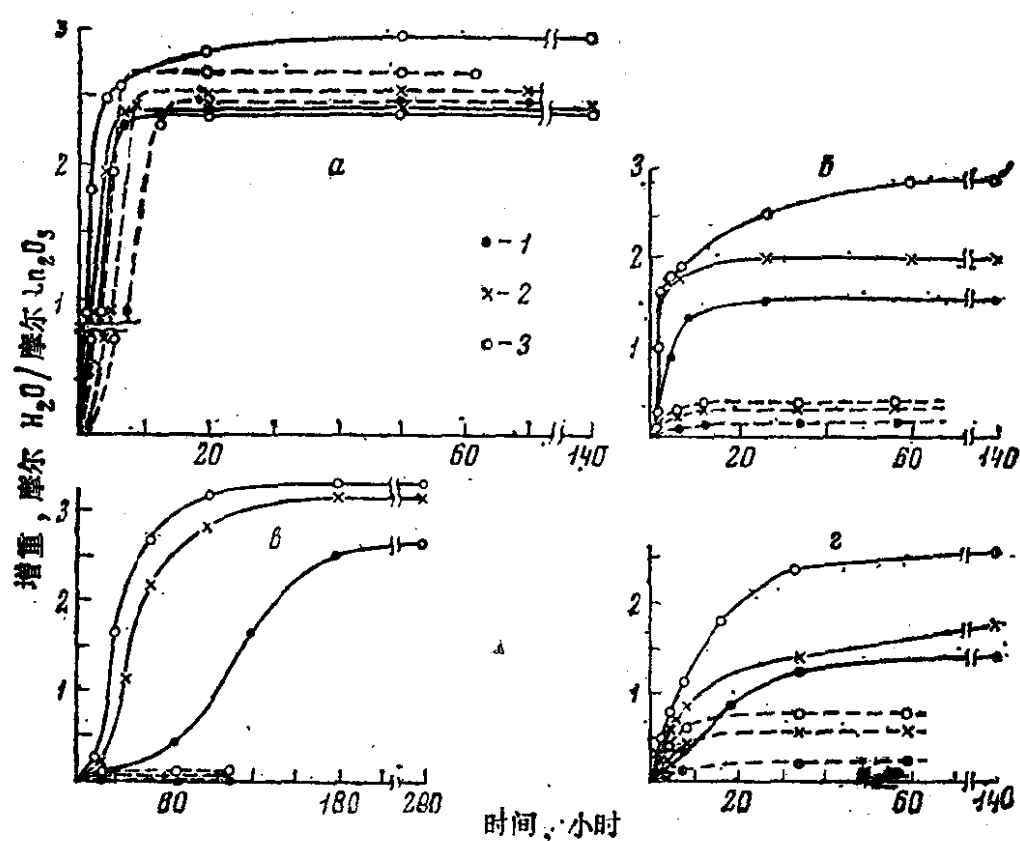


图5 在相对湿度25% (1)、75% (2)、95% (3)，稀土元素氧化物吸收水分的速率
a—— La_2O_3 ；б—— Nd_2O_3 ；в—— Sm_2O_3 ；
г—— Gd_2O_3 。实线——95℃，虚线——35℃

钕、氧化钐和氧化钇吸收水分的动力学曲线。由图可见，在所有情况下，当提高相对湿度时，氧化物吸水发生较快，并达到一个较高的水平。随着温度提高，吸水特别强烈地增

加，这对于氧化钪、氧化铽和氧化钆来说表现得最明显。例如，若氧化镧在上述两个温度下皆很快地吸收 3 摩尔水，生成 1 克分子氢氧化物，那么，氧化钪在 35℃ 几乎不吸水，在 95℃，吸水则极为强烈地发生，直至 1 摩尔氧化物吸收 3 克分子水。

氧化镧、氧化铽和氧化钆吸水的实验表明，这些氧化物最大吸水量，甚至在氧化物于潮湿的大气中放置很久（292 小时），仍总共为每摩尔氧化物吸收 1 摩尔水左右。此项工作^[10]也表明，吸水速率和最大吸水量强烈地依赖于预煅烧氧化物的温度。例如，氧化钆在 800 和 900℃ 预煅烧时，其吸水维持在一个水平上，然而，在 1000℃ 加热后，吸水减小，仅为原先吸水量的 43%。

文献[11]研究了氧化铈和氧化钪与沸水的相互作用。氧化物于 90℃ 预干燥，然后在脱除二氧化碳的纯水中煮沸，直至样品无明显变化止。经 5 小时煮沸后，氧化钪样品业已破坏。这时，一部分氧化钪溶于水，pH 变化为 9.4—10.1。氧化铈样品在水中煮沸后也已破坏。在这两种情况下，均生成了氧化物的水合物 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 。氧化钆也有类似的反应。还指出，随着预煅烧温度的提高，稀土元素氧化物的水合作用减小。按稀土元素顺序，从钪到镧，其氧化物的水合作用也减小。高温下煅烧的氧化镧，与水没有相互作用^[12]。

除分解稀土元素的含氧化合物外，金属直接氧化，也可得到稀土元素氧化物。Серебренников^[1]的专著指出，轻稀土金属在氧气的气氛中加热时着火；由于燃烧，生成氧化物。若不加热，金属表面在干燥空气的气氛中能维持很久；在潮湿空气中，则很快地被氧化物层覆盖。

在 Кремерс^[13] 和 Лав^[14] 的工作中，引出了比较详细的资