

分子筛与稀土催化剂的基础研究

吴越 李赫咍

(中科院长春应化所) (南开大学化学系)

[摘要] 分子筛与稀土催化剂的基础研究是“七五”期间国家自然科学基金重大项目。共分为11个课题,由北京大学、南京大学、南开大学、复旦大学、吉林大学、东北师范大学、中国科学院长春应化所和大连化物所共同承担。本项目研究工作于1986年7月开始,1990年12月结束,1991年4月结题验收。各课题圆满完成了研究计划,取得了一批基础和应用研究成果。共发表论著408篇,会议论文290篇,申请专利17项,获国家、省市部委级奖励15项。本文简介了各课题研究成绩概况。结合本项目研究任务的完成,培养了博士后6人、博士研究生44人、硕士研究生185人。与美、英、德、法、比等国在学术和人员培养方面进行了交流。“八五”期间,新分子筛催化材料与催化剂基础研究,稀土催化剂催化特征研究两课题已分别列为国家自然科学基金重点项目。

一、 意 义

“分子筛与稀土催化剂的基础研究”是国家自然科学基金“七五”重大项目之一。分子筛是一种量大面广的催化剂,在石油炼制、石油化工等工业的发展中具有重大作用。当前仍有许多工业过程对新型分子筛催化剂的开发寄予极大希望,如重油深度加工提高轻油收率、提高汽油辛烷值、发展烯烃与芳烃生产、开发精细有机化工和碳-化工等。稀土从其化学本质讲,在催化等许多应用领域蕴藏着巨大潜力,如应用于石油裂解、烃类氧化和氨氧化、汽车尾气净化、烯烃定向聚合、碳-化工等催化领域。我国又有丰富的稀土资源,因而是一类值得研究开发的新型催化剂。

国际上对分子筛和稀土催化剂的研究都是从60年代中期开始,由于稀土Y型分子筛用于石油裂解获得巨大成功而同时在国际上引起广泛注意。20多年来,国际催化工作者不仅又成功地合成了几代新型分子筛:如以ZSM-5为代表的高硅第二代沸石分子筛和磷酸铝系列第三代新型分子筛,而且利用分子筛在化学组成、表面性质和晶孔结构上的特点,在石油炼制和石油化工中开发出一系列崭新的择形催化新工艺。随着石油工业和碳-化工的发展,对分子筛新催化材料和新反应的开发提出了更紧迫的要求。因此,对分子筛的合成和合成机理,催化性能与结构的关系,吸附、扩散和催化性能的调变规律,分子筛上不同反应的催化机理等问题都待进行深入研究。稀土催化剂是一个开发中的新领域,特别是稀土资源丰富的苏联等国家,对稀土化合物的催化性质进行了广泛系统的基础研究,获得了一些有意义的结果,如催化剂活性与4f电子的关系等。它的一些基本性质,如碱性、氧化还原性、耐热性等也已在实际中得到应用。由于改用或添加稀土,有不少催化剂都获得了良好的技术和经济指标。世界各国现正大力开拓稀土催化剂的应用范围,包括氧化还原和酸碱反应。

随着我国石油炼制、石油化工等工业的建立,已先后开展了分子筛和稀土催化剂方面的

研究。“六五”期间，国家科委将这两大类催化剂的基础研究立为国家重大科研项目，大大促进了这方面研究工作的开展，在新型分子筛催化剂的合成、结构、性能和催化作用原理，稀土定向聚合，稀土复合氧化物等催化剂的组成、结构和催化性能等研究方面都取得了很大的进展。在分子筛的合成、稀土定向聚合催化剂等某些方面都有自己的特点，达到了国际领先的水平。尽管如此，我国这方面的工作和国外同类工作相比，从总的来看，仍有差距，特别是基础研究，主要表现在由我国首创的催化剂和独创的催化反应体系很少，提出的新观点、新方法不多，在认识各类催化剂的活性和作用本质上还欠深透等等。这些都在很大程度上影响了对这两类催化剂的开发应用，故亟待深入研究，迎头赶上。

二、研究内容和目标

本项目在分子筛方面组织了七个课题：(1)新型分子筛的合成；(2)分子筛晶化与成孔机理；(3)分子筛的改性；(4)分子筛的结构；(5)分子筛的酸中心结构与催化作用；(6)分子筛的择形催化原理；(7)分子筛的催化性能。要求对分子筛的成孔机理、酸中心结构、性能调变机制，分子筛的改性、物性表征、扩散系数测定等方面提出一些新概念和新方法，合成出一些具有不同孔结构和含不同骨架原子的新型分子筛，总结出分子筛在某些反应中结构与性能关系的规律等，力争在分子筛基础研究方面跻于国际先进行列。同时，还将密切结合产业部门，开拓分子筛的应用领域，争取有2—3项研究成果具有显著经济效益。

在稀土催化剂方面，选择了有确定结构，并有应用前景的稀土化合物为催化剂，组织了(1)稀土复合氧化物，(2)稀土杂多酸(盐)，(3)稀土配合物和(4)稀土有机化合物等四个课题，开展基础和应用研究。预期将合成出一系列具有催化活性含稀土的复合氧化物、杂多酸(盐)、配合物和稀土有机金属化合物，通过总结合成规律、鉴定和表征，为稀土研究提供科学资料；开发出一些有应用前景的新型催化剂，完成1—2个有实际意义的催化剂的开发工作，为广泛利用我国物产资源开辟新的途径；通过总结各类稀土化合物在不同反应中的作用规律，为探讨稀土元素的催化作用本质和逐步建立稀土催化理论提供实验依据。

本项目由北京大学、南京大学、南开大学、复旦大学、吉林大学、东北师范大学、中国科学院长春应用化学所和大连化学物理所八个单位共同承担。

三、研究成果

本项目研究工作自1986年7月开始，于1990年12月结束，已于1991年4月结题验收，圆满完成了研究计划，取得了一批基础研究与应用研究成果。在此期间共发表论著408篇(中文340篇，英文68篇)，其中分子筛部分295篇(中文253篇，英文42篇)，稀土部分113篇(中文87篇，英文26篇)；共发表会议论文(不完全统计)290篇(中文249篇，英文41篇)，其中分子筛部分189篇(中文165篇，英文24篇)，稀土部分101篇(中文84篇，英文17篇)(见《分子筛催化剂与稀土催化剂基础研究论著目录和主要论著摘要》，1991.2)。本项目根据催化学科的特点，将基础研究与应用研究密切结合，并注意在基础研究指导下，结合国内需要，开展了分子筛和稀土新催化剂和新反应的开发研究。“七五”期间共取得专利17项(分子筛12项，稀土5项)；研究成功分子筛新催化剂7种和含稀土新催化剂4种，其中多数已在生产中应用并开始取得明显的经济效益和社会效益。上述基础和应用成果获国

家、省市部委级奖励 15 项(分子筛 11 项, 稀土 4 项)。各课题的成果简介于下:

分子筛催化剂

1. 合成了多系列新型分子筛, 如多种杂原子沸石分子筛, 磷酸盐系列分子筛, 层柱分子筛, 枝瘤状复合分子筛, 以及砷酸盐、钛酸盐等新型分子筛; 研究出了一些有应用前景的分子筛(如高硅 Y, β , L, ZSM-12, 杂原子 ZSM-5, SAPO-n (n 为 5, 11, 34, ...) 等分子筛)的合成方法和规律, 发展了分子筛的合成化学, 为开发我国石油炼制和石油化工所需要的新型分子筛催化材料开拓了新的前景。

2. 在大量合成工作的基础上, 广泛研究了沸石分子筛、磷铝分子筛、以及一些含特种元素的分子筛的晶化成孔机理, 非水溶剂中分子筛的合成机理, 模板剂作用机理等问题。首次确证了分子筛晶化过程中液相内胶态“晶核”的生成及其结构; 提出了定量描述模板效应的“模板指数”新概念。对分子筛的定向合成有指导意义。

3. 用离子交换、水热处理、同晶取代、薄层结炭、杂原子改性, 和用氧化物、氟化物金属改性等方法, 研究了分子筛的改性规律和机理。总结了分子筛骨架内外元素性质和数量的变化对分子筛酸碱性质和吸附扩散性能的影响规律, 以及对不同反应催化剂性能的影响规律, 为分子筛催化剂设计提供了理论指导和实验依据。

4. 应用多晶 X 射线衍射等方法研究了超稳 Y 分子筛、磷酸盐分子筛(包括超大孔 VPI-5 分子筛)、大孔层状分子筛的结构。对分子筛晶外阳离子对晶内离子的影响, 磷铝分子筛骨架 P 和 Al 的无序分布与有序分布, ZSM-5 分子筛两种不同质子酸中心位置(S_1, S_n)及与 NH_3 -TPD 谱图的对应关系等问题提出了新的见解。

5. 研究了不同分子筛的酸性特征, 酸中心结构模型及对不同反应的催化作用原理; 完善了酸性的表征方法, 如定量测定分子筛 B 酸、L 酸数量和强度分布, 用双探针分子研究 L 酸中心性质和对单位晶胞中铝空位数的测定等; 研究了酸中心与骨架内、外铝的关系; 总结了多类反应对催化剂酸性的不同要求, 为新催化剂设计提供了理论指导和实验依据。

6. 研究了分子筛的扩散与择形催化机理。对分子筛二元孔体系扩散流出曲线进行了理论研究, 改进了有效扩散系数计算公式和单粒子反应器技术, 研究了分子筛酸性与孔径大小对许多烃类转化反应择形催化特征的影响规律, 加深了对择形机理的了解, 对催化剂设计有指导意义。

7. 广泛研究了不同分子筛催化剂对不同反应的催化特性和催化机理。在上述合成和改性的多类分子筛催化剂基础上, 研究了不同烃类的裂化, 芳烃(苯、甲苯、乙苯、偏三甲苯)与烯烃(C_2 , C_3)或醇(甲醇、乙醇等)的烷基化, 芳胺 N-烷基化, 甲苯歧化, 二甲苯异构化, 不同醇类的醚化、酯化和脱水, 低碳烷烃、烯烃的芳构化等数十种反应; 研究了许多反应的动力学和反应机理; 并结合工业催化剂的改进, 研究了分子筛上结炭机理, 金属沉积对催化剂性能的影响和机理等问题。总结了分子筛结构、表面性质与催化性能关系的大量规律, 提出了新的见解, 扩大了分子筛催化剂的应用范围, 对发展分子筛催化剂有指导意义。

稀土催化剂

1. 具有催化功能的含稀土催化剂的合成、表征和结构研究。结合氨氯化、助燃剂以及丙烯氨氧化, 合成了结构确定的钙钛石型和重石型二类含稀土复合氧化物催化剂。通过 XRD,

XPS, Mössbauer, 高分辨电镜, 同位素交换和 TPD 等方法, 对这类催化剂的晶体结构、缺陷结构、各类金属离子的存在状态等进行了研究和表征; 运用多晶理论, 建立了表征钙钛石型复合氧化物固体缺陷结构的理论和实验方法。合成了 1:12, 2:18, 1:11 双系列和 2:17 双系列四组新型稀土杂多化合物, 并对它们的还原机理, 氧化能力次序, 热分解机理等进行了研究。结合氧化反应, 合成了具有 Keggin 结构的含稀土硅钨、磷钨、磷钼杂多酸, 以及在杂多阴离子配位位置上引入其他过渡金属离子, 合成了磷-钼(钨)-过渡金属(Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)三元杂多化合物, 首次制得了多类具有催化性能(如氢、齐聚、聚合)的稀土有机化合物, 如取代环戊二烯基稀土氧化物、稀土有机氢化物、稀土甲基化合物以及中性芳烃稀土有机化合物等, 并确定了它们的结构。

2. 在不同类型反应中催化作用机理的研究。在高温(氨)氧化反应中发现钙钛石型稀土催化剂中的缺陷, 并发现缺陷种类、浓度与有序化程度、变价金属离子的氧化-还原性之间的协合作用是决定催化剂活性的关键因素, 比较深入地解释了稀土复合氧化物中固体缺陷结构在催化中的作用。在丙稀氨氧化反应中, 发现稀土对重石型复合氧化催化剂具有明显的助催化作用。证实了处于杂多化合物平衡位置上的稀土离子对杂多化合物的转移质子或电子以及输送氧的催化特性影响不同, 而对酸催化性能的影响并不明显。稀土取代配位原子后的作用随稀土元素的递变呈斜 W 型变化, 表明稀土元素取代配位元素(W, Mo)时具有调变作用。从多种稀土配合物的聚合体系中分离出了多种中间活性体的单晶, 并通过激光 Raman、气相色谱、红外等手段, 表征了这些中间活性体的结构和研究了反应性能, 深入地讨论了这类催化剂的作用机理, 为一系列基元步骤提供了实验证明。用核磁手段研究了均相稀土催化剂的反应机理, 得到了一系列可以解释实验结果的新的信息。

3. 新的稀土催化(反应)体系的研究。研究了五种含稀土氧化物的甲烷氧化偶联催化剂, 均具有较好的 C_2 选择性和效率; 用于甲醇转化制低碳烃反应的稀土杂多化合物催化剂 $H_{11}Ln(Si_{11}O_{39})_2$ ($Ln = La - Lu$) 均有较高的催化活性。开发了一种新的由稀土和过渡金属组成的双稀烃聚合混合催化剂。另有一种新型稀土催化剂可在较大量苯乙烯存在下使丁二稀聚合, 为制备接枝或嵌段丁二稀-苯乙烯共聚物开辟了新途径。发现环戊二烯基稀土氯化物可与活性碱金属氢化物组成氢化催化剂; 甲基化合物以及二价稀土有机化合物可催化苯乙烯的聚合; 有些稀土有机氢化物可催化丁二稀的聚合和环氧化物脱氧; 由中性芳烃稀土化合物和烷基铝组成的催化体系可以催化双烯烃的定向聚合, 有些这类化合物则可单独催化苯与己烯-1 的烷基化反应; 稀土的乙腈配合物具有催化苯乙烯阳离子的聚合和乙腈与胺反应的性能; 一些稀土氯化物对 Diels-Alder 反应具有很高的催化活性等。

4. 开发了一些有应用前景的稀土催化体系。含稀土的丙烯氨氧化催化剂和含镧的耐水煤气变换催化剂已在生产中获得应用; 可取代贵金属的稀土复合氧化物氨氧化制硝酸催化剂以及催化裂化催化剂再生助燃剂等的开发已取得扩试结果。用稀土磷酸盐作为芳烃氯化物水解制酚的催化剂得到较好的结果。苯乙烯-丁二稀接枝共聚稀土化合物催化剂获得了专剂。

四、培养人才

结合本项目科研任务的完成, 在人才培养上取得了很大成绩, 共培养了博士后 6 人, 博士研究生 44 人(其中 16 人已获学位), 硕士研究生 185 人(其中 119 人已获得学位)。“七五”

期间,我们与美、英、德、法、日、比等国在学术和人员培养方面进行了交流,参加了有关分子筛和稀土催化剂的国际会议,在国外杂志和国际学术会议上发表了论文和报告 107 篇。

五、“八五”期间研究内容

上述分子筛与稀土催化剂的研究,是目前国际上催化剂领域内最活跃的前沿课题,经过我们“七五”期间的工作,在分子筛催化剂基础研究方面不仅合成了大量新分子筛材料,而且还总结了许多关于分子筛合成、改性和催化等方面的规律,以及这些方面我们自己的经验,提出了自己的观点,为我国分子筛催化剂由仿制走向创新打下了更坚实的基础。稀土方面所取得的研究成果和国际上主要从事稀土催化研究的一些国家相比,不仅在内容上要更广些,而且在上述基础研究方面有一定深度,已形成自己的特色。“八五”期间,分子筛催化剂与稀土催化剂两个课题已被国家自然科学基金委员会分别列为化学学科重点项目。新分子筛催化材料与催化剂基研究课题主要研究内容有:新型沸石分子筛、磷酸铝系列分子筛及其它新结构分子筛的合成与成孔机理;分子筛酸碱中心本质、新检测方法与调变规律;分子筛孔道微调对扩散、吸附和择形催化性能的影响规律;分子筛催化剂上的新反应及催化反应机理。稀土催化剂催化特征研究课题主要研究内容有:合成有特定结构的稀土氧化物和含稀土的复合氧化物、稀土配合物、稀土金属有机化合物作为催化剂,研究它们在有重要应用背景的反应(氧化、氨氧化、聚合和齐聚)中的催化性能。在弄清结构与催化活性关系的基础上,探讨不同环境下稀土离子的催化特征,为总结稀土离子的催化规律提供依据。

THE FUNDAMENTAL RESEARCHES ON ZEOLITE CATALYSTS AND RARE EARTH CATALYSTS

Wu Yue

(Chang chun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Li Hexuan

(Nankai University)

Abstract

The Fundamental "Researches on the Zeolite Catalysts and the Rare earth Catalysts" is an important project assigned by the National Science Foundation of China. This project includes 11 subjects and was undertaken together by the researchers of Peking Univ., Nanjing Univ., Nankai Univ., Fudan Univ., Jiling Univ., Northeast Normal Univ., Changchun Institute of Applied Chemistry and Dalian Institute of Chemical Physics of Chinese Academy of Sciences. The project began in July 1986 and was accomplished in December 1990. It had been checked and accepted by NSFC in April 1991. From 1986 to 1990, 408 papers have been published in chemistry journals and 290 papers have presented in various domestic and international scientific conferences, 17 patents were applied and 15 awards won from the State Science and Technology Commission, State Education Commission, Chinese Academy of Sciences, and provinces and municipalities respectively.