

# 稀土金属氧化物氨合成 催化剂的研究

王连阳 李邦基 张鸿图

(华侨大学)

(厦门大学)

## 摘 要

本工作是探索稀土金属氧化物的氨合成铁系催化剂的催化活性。稀土氧化物和氧化钾促进的催化剂比氧化铝和氧化钾二促进催化剂的氨合成活性高。这种行为不仅在常压而且在高压下都已经观察到。氨合成反应的催化活性随稀土金属原子序数而改变。可以预期,稀土金属氧化物作为氨合成铁系催化剂的一种促进剂,在工业上是很有潜力的。

## 引 言

以铁为主体并含有多种促进剂的氨合成催化剂,在工业上已沿用了七十年。各国都在不断地致力于研究新型催化剂或者改进原有的催化剂,以期在温和条件下,由氢气和氮气进行氨合成反应,或者在接近现行工业条件下,提高催化剂的活性和抗毒能力。

稀土金属及其氧化物作为氨合成催化剂的促进剂,近几年来国外文献有不少报导<sup>[1, 2]</sup>。这种催化剂具有很多特殊的性能。苏联曾多次报导<sup>[3-5]</sup>,稀土金属氧化物作为铁系催化剂的促进剂,提高了氨合成的活性;活性的提高随着稀土金属离子半径的减小而增加。添加氧化钪的催化剂活性提高最多,但未见详细资料。美国也曾报导过,熔铁催化剂预还原之后,再浸渍稀土硝酸盐(钪盐或混合稀土盐),其氨合成的生产能力提高40%。

我国稀土元素资源极为丰富。研究稀土金属及其化合物作为催化剂或促进剂,不仅在工业上有现实意义,而且在理论上可以探讨4f<sup>-</sup>层电子结构与催化功能的关系。国内以稀土金属或其化合物作为催化剂已有不少研究,但作为氨合成催化剂或促进剂的研究至今未见报导。为此,我们在研究生物固氮化学模拟的同时,对铁系催化剂添加稀土金属氧化物进行探索,以期考察含不同4f<sup>-</sup>电子构型的稀土元素催化剂对氨合成活性的影响,并拟进一步研究催化剂与结构功能的关系。本文扼要地介绍一些有意义的实验结果并略加讨论。

本文曾在全国第四次化学模拟生物固氮学术会议(北京)上宣读

本文1985年6月1日收到

## 实 验 方 法

## 一、试剂与原料

1. 硝酸铁、硝酸钾、硝酸铝及氢氮化铵均用化学纯试剂。
2. 氢氮气由液氮分解得到。在通入反应器之前, 氢氮混合气先经硫酸除去未分解的微量氮, 再经硅胶和固碱除去水分和酸气, 最后用 4A 型分子筛和镍催化剂除去微量水分和氧。
3. 稀土金属氧化物(或相应的硝酸盐)均用分析纯试剂(个别用化学纯试剂)。

## 二、催化剂制备

1.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  制备: 称取一定量的硝酸铁溶于水, 在搅拌下加入等体积的氨水。其沉淀物用蒸馏水洗涤至中性, 干燥后煅烧, 得到  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。在一定温度下, 通入氢气使  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  还原, 控制二价铁与三价铁之比为 0.5, 即得组成为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的样品。

2. 浸渍和烧结: 称取一定粒度的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 在抽空下, 按一定比例加入硝酸钾和稀土金属的硝酸盐(或加入硝酸钾和硝酸铝)混合液, 摇匀后, 静置过夜。然后把浸渍过促进剂的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在近  $100^\circ\text{C}$  下烘干, 再移入高温炉, 在氮气氛下逐步升温到  $1200^\circ\text{C}$ , 烧结 5 小时, 冷却后即得催化剂样品。

## 3. 催化剂活性测试

活性测试是在常压连续流动系统中进行。反应炉装有六根硬质玻璃反应管, 每根管在等温区各装不同催化剂样品 1 毫升(或 2 毫升)。先在氢气氛下逐步升温还原, 还原时间共 72 小时左右。还原程度用气体色谱法判断。最高还原温度达  $500^\circ\text{C}$ 。还原末期通入氢氮混合气, 在常压, 一定空速和一定温度下, 催化合成的氨用标定过的硫酸吸收, 并换算为标准状态下氨的浓度。

## 实 验 结 果

## 一、稀土金属氧化物对活性的影响

为了在实验室条件下探讨稀土金属氧化物对催化剂活性的影响, 采用以铁为主体的二促进烧结催化剂, 即除添加  $\text{K}_2\text{O}$  外, 还添加  $\text{R}_2\text{O}_3$  (R 代表稀土元素) 或添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以作对照。其活性变化情况详见表 1。

表 1 稀土金属氧化物对催化剂 • 活性的影响

催 化 剂 编 号	$\text{R}_2\text{O}_3$ 含量		$\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量(%)	反 应 温 度 $^\circ\text{C}$	出口氨浓度 $\times 10^{-3}$	
	稀 土 元 素	含 量 (%)			空 速 5000 (1/时)	空 速 10000 (1/时)
SFP-101	Pr	4	0	400	3.1	3.6
SFP-102	Pr	2	2	500	2.3	2.5
SFE-101	Er	4	0	400	2.9	3.3
SFE-102	Er	2	2	400	2.4	2.6
SF-102	/	0	2.5	400	/	2.0

• 催化剂含  $1\% \text{K}_2\text{O}$ , 粒度为  $0.14 \sim 0.36$  毫米, 用量为 1 毫升。

从表1可以明显看到,在二促进的铁系催化活性较高;不同的空速,有同样的趋势。在高压下的实验结果,也有类似情况。为了对照,特地制备二个含等量的 $R_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ 的二促进催化剂(SFP-102和SFE-102),其活性同样低于只添加稀土氧化物的二促进催化剂。

## 二、稀土氧化物添加量对活性的影响

稀土金属或其化合物,目前尚属昂贵试剂,加入量的多少,具有现实意义。为此,分别考察了氧化镨和氧化镱不同添加量对活性的影响。从表2可知, $R_2O_3$ 含量从0.5~4.7%,活性略有变化,但不明显,高含量的 $R_2O_3$ 对活性没有好处。从初步实验结果尚难确定最适含量,这方面的工作,需要进一步实验。

表2 稀土氧化物含量对催化活性的影响

催化剂 编 号	稀 土 元 素	$R_2O_3$ 含 量 含 量 (%)	出口氨浓度 $\times 10^{-3}$
SFD-104	Dy	1.7	2.9
SFD-202	Dy	2.5	3.1
SFD-302	Dy	1.0	3.2
SFD-101	Dy	0.5	3.1
SFL-103	La	1.3	3.1
SFL-201	La	2.5	3.1
SFL-301	La	1.0	3.0

备注: 1. 催化剂含1%  $K_2O$ , 粒度为0.14~0.36毫米, 用量为1毫升。  
2. 反应温度400°C, 空速10000(1/时)。  
3.  $Dy_2O_3$ 含量经江西地质中心实验室复查。

## 三、一系列含稀土金属氧化物催化剂的活性

在许多化学反应中,不同的稀土金属或其化合物的催化活性是各不相同的,并且表现出一定的规律性<sup>[6,7]</sup>,不管是作为主催化剂或助催化剂,其活性的差别似都与稀土金属4f<sup>-</sup>电子构型有关。为了探讨这个问题,在同一条件下,测试了一系列相同制备方法的稀土金属氧化物二促进铁系催化剂的活性。在表3和图1归纳出这些实验的结果。

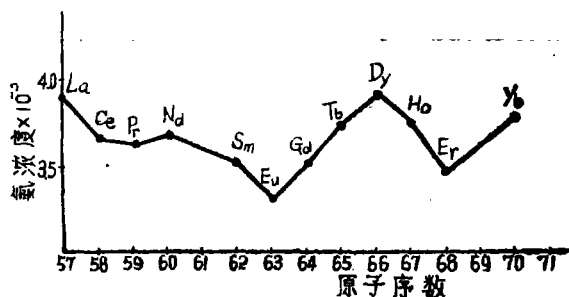


图1 一系列稀土金属氧化物的氨合成催化剂活性与稀土元素原子序数的关系

从表3可以明显地看到,所有含稀土金属氧化物的二促进铁系催化剂,其氨合成的活性均比不含稀土氧化物的催化剂(SF-304)高;含混合稀土金属氧化物的活性也比后者高。这

表 3 一系列含稀土金属氧化物催化剂\*的氨合成活性

催 化 剂 编 号	催 化 剂 含 稀 土 金 属	反 应 温 度 °C	空 速 1/时	出 口 氨 浓 度 × 10 <sup>-3</sup>	备 注
SFL-101	La	400	10000	3.88	比表面11.3米 <sup>2</sup> /克***
SFC-205	Ce	"	"	3.65	
SFP-303	Pr	"	"	3.62	
SFN-202	Nd	"	"	3.68	
SFSG-302	Sm+Gd	"	"	3.51	比表面11.5米 <sup>2</sup> /克
SFU-302	Eu	"	"	3.31	
SFT-304	Tb	"	"	3.75	
SFD-503	Dy	"	"	3.91	
SFH-203	Ho	"	"	3.74	
SFR-202	Er	"	"	3.46	
SFB-303	Yb	"	"	3.78	
SFY-303	Y	"	"	3.83	
SFM-401	混合稀土**	"	"	3.56	含1%K <sub>2</sub> O, 2.5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SF-304	不含稀土	"	"	3.23	

备注: \* 催化剂含1%K<sub>2</sub>O和2.5%R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 粒度为0.11~0.36毫米。

• • 混合稀土系上海跃龙化工厂产品, 含50%氧化镨。

• • • 比表面用气相色谱法测定

一点更具有实际意义。图1表明, 一系列含不同稀土金属氧化物的催化剂, 其活性随着稀土元素的原子序数而改变; 这同稀土元素的电子构型是有关系的, 但是这种变化没有明显的规律性。在镧副族中, 活性较高的是镧, 随着原子序数增加, 活性下降, 至铈副族的第一个元素铈, 活性又回升。

#### 四、改变压力和温度催化剂活性的变化

为了考察不同压力对含稀土金属氧化物催化剂活性的影响, 选择几个催化剂样品进行加压和改变温度的实验。加压和变温实验是在南京化学工业公司化工研究院协助下进行的。实验结果列于表4和表5。

表 4 压力对催化剂活性的影响

催 化 剂 编 号	催 化 剂 含 稀 土 元 素	出 口 氨 浓 度 × 10 <sup>-2</sup>			
		常 压*	50 公斤/厘米 <sup>2</sup>	100 公斤/厘米 <sup>2</sup>	150 公斤/厘米 <sup>2</sup>
SFD-203	Dy	0.75	5.3	8.5	9.2
SFB-201	Yb	0.43	4.6	6.9	8.3
A-10	/	0.1	6.1	11.9	13.1
SFL-202	La	/	/	5.8	6.9
SFY-201	Y	/	/	4.6	5.4
SF-103	/	/	/	3.8	4.3

\* 在本实验中, 常压系指接近常压, 因加压系统不易调节至真正常压。反应条件为: 温度 400°C, 空速 10000(1/时), 催化剂用量 2 毫升, 粒度为 0.36~0.6 毫米, 含 1% K<sub>2</sub>O 和 2.5% R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

表 5 在高压下温度对催化剂·活性的影响

催 化 剂 编 号	出 口 氨 浓 度 $\times 10^2$		
	150公斤/厘米 <sup>2</sup> (400℃)	150公斤/厘米 <sup>2</sup> (450℃)	120公斤/厘米 <sup>2</sup> (475℃)
SFD-203	9.2	14.0	11.5
SFB-201	8.3	12.4	11.2
A-10	13.4	16.4	11.4
SFL-202	6.9		10.0
SFY-201	5.4		8.9
SF-103	4.3		8.5

\* 催化剂样品与表4相同, 空速 10000(1/时)。

从加压实验的数据看, 在接近常压时, 添加稀土氧化物的催化剂活性略高于 A-10 (A-10 系现行氨合成的工业催化剂), 而高压下的活性不如 A-10, 随着压力的升高, 两种类型的催化剂活性都相应增大。但不论在常压或高压下, 添加稀土金属氧化物的催化剂, 其活性均比不含稀土金属氧化物的附载型催化剂高。这一点对于研制新型的氨合成催化剂是很有意义的。在 120 公斤/厘米<sup>2</sup> 的压力下, 当温度升高到 470℃, 添加稀土金属氧化物的催化剂活性又提高至 A-10 水平, 这些情况值得进一步探讨。

## 讨 论

上述实验结果表明, 我们在实验室条件下制备的含稀土氧化物催化剂, 无论在常压或是在高压下, 都比不含稀土氧化物催化剂的活性明显提高。这一点是很有意义的, 它不仅涉及到理论上的一些问题, 而且在实践上可供研制新型的氨合成催化剂工作参考。在以铁为主体的多组份氨合成催化剂中,  $K_2O$  是电子促进剂,  $Al_2O_3$  是结构促进剂, 这是众所周知的。在含稀土氧化物 ( $R_2O_3$ ) 和  $K_2O$  的铁系催化剂中, 可能  $R_2O_3$  同样起着结构促进剂的作用, 并且同  $K_2O$  有一定的化学结合, 促进  $K_2O$  分布比较均匀, 从而提高了催化活性。 $R_2O_3$  可能还兼有电子促进剂的作用, 促进氮的活化。

我们采用附载型的二促进铁系催化剂, 仅仅是为了在实验室条件下作为含稀土氧化物催化剂的参比。在加压下, 这种附载型催化剂的活性比多促进的熔铁催化剂 (A-10) 低, 这是可以预期的。由于催化剂的结构不同, 可能在高压下, 附载型催化剂受内扩散因素的影响比较明显。曾经发现, 在压力为 120 公斤/厘米<sup>2</sup> 下, 当温度升高到 475℃, 添加稀土氧化物的附载型催化剂的活性又与工业催化剂 (A-10) 接近。这可能由于稀土氧化物的存在, 在较高温度情况下, 提高了催化剂的耐热性。

从多次的实验结果来看, 稀土金属氧化物作为氨合成催化剂的促进剂, 在工业上是很有潜力的。因此推荐用熔融法制备含稀土氧化物的铁系催化剂, 在加压的反应系统中, 考察这种催化剂对氨合成的活性。氨合成催化剂在化肥生产中应用量多面广, 研究稀土元素作为促进剂, 以提高催化剂的活性、抗毒性和耐热性, 不仅有着现实的工业意义, 而且对于探讨 4f-层电子构型与催化活性的关系, 以期在催化领域中充分利用我国资源丰富的稀土元素将有广阔的前景。

## 参 考 文 献

- [1] C. A., 83, 131073.
- [2] C. A., 83, 137534.
- [3] М. Г., Беренартен, Кинетика и катализ, 1(1971), 250.
- [4] Zakieva K, Z., Tr. Mosk, Khim-Tekhnol. Inst, 72., (1973), 20-22.
- [5] Tikhonova O. N., Tr. Mosk, Khim-Tekhnol. Inst. 79, (1974), 93-95.
- [6] Tadashi Hattori, Journal of Catalysis, 42, (1976), 60.
- [7] И. Р. Коменко, Р. К. Гаифудинова, Кинетика и катализ, 2(1975)243.

## The Investigation of Rare Earth Oxides Catalyst in Ammonia-Synthesis

Wang Hanyang Li Bangji Zhang Hangtu

### Abstract

This paper explores catalytic activity of the ammonia-synthesis iron catalysts promoted by rare earth oxides. Catalytic activity of the catalyst promoted by rare earth oxides and potassium oxide is higher than that promoted by aluminum oxide and potassium oxide. This behaviour has been observed in both normal and high pressure. Catalytic activity for ammonia-synthesis reaction changes with atomic number of rare earth metals introduced into catalyst. It is of much potentiality that the rare earth oxides may be used as a promoter of the ammonia-synthesis