

氧化铁-氧化锌体系的结构及其催化活性

汪汉卿 冯良波 陈英武 缪德坝 丛秋滋 蒋安北

(中国科学院兰州化学物理研究所)

摘 要

铁酸盐是丁烯氧化脱氢制丁二烯的优良催化剂。本文联合 X 光衍射、穆斯鲍尔能谱和电子顺磁共振等三种方法对 ZnFe_2O_4 、 ZnCrFeO_4 和 $\text{ZnCrFeO}_4/\text{SiO}_2$ 等三种铁酸盐进行晶相、铁的价态、化学环境以及顺磁中心考察,并关联其氧化脱氢催化活性,以试图能认识这类催化剂的活性本质。本文还探讨了在丁烯氧化脱氢生成丁二烯反应中催化活性中心的可能结构。

丁烯氧化脱氢制丁二烯的催化剂,大致可归纳为三个体系,即钼系^[1]、锡系^[2]和铁系^[3],并各有其特点。其中铁系的开发历史较短。近年来,国外对这类较新型的铁系催化剂的报道逐渐增多^[3-10]。

这类铁系催化剂与其它二体系者相比较,具有反应温度较低(340℃)、活性较高(丁二烯单收达 80%)和特别是副产含氧化合物较少(呋喃、醛、酮、酸等总产量约为 1%),但其氧化碳产量却较高(达 10% 左右)的特点¹⁾。

在配合这类催化剂的研制和开发过程中,针对不同的侧面采用 X 射线衍射、穆斯鲍尔能谱(即核 γ 射线共振,以下简称 NGR)和电子顺磁共振(以下简称 EPR)等技术对其构相进行测定。X 射线衍射分析可以提供晶态物质的晶相结构资料。由于铁核是一个很好的穆斯鲍尔核^[1],因此其 NGR 谱图能极有效地提供有关铁核所处的化学环境的信息。对于多晶物质^[12],例如本试验用的催化剂,特别是它们在处理过程中发生顺磁性质变化时,EPR 谱不失为对它们进行检测的有用工具。

从以上三种技术的测定结果联系其催化剂活性评价,我们探讨了催化剂的活性相,活性相的变化、顺磁中心和活性中心,企图认识这类催化剂的某些作用本质。

一、实 验 部 分

1. 试样 选取 ZnFe_2O_4 、 ZnCrFeO_4 和 $\text{ZnCrFeO}_4/\text{SiO}_2$ 三种典型的铁酸盐催化剂。前两种是从相应的硝酸盐用共沉淀法制备;后一种是用 20—40 筛目 SiO_2 小球浸渍制得(氧化物/ SiO_2 =40/60 重量比)。在制备时三者均于 110℃ 干燥后,于 300℃ 将硝酸盐分解 1 小时,然后在 650℃ 活化 10 小时而制成新鲜催化剂(以下简称“新鲜”)。将新鲜催化剂在 500℃ 用正丁烯(空速 100 时⁻¹)还原 1 小时,再在此温度下通空气再氧化 1 小时而得还原处理过的催化剂(以下简称“还原处理”)。

本文 1978 年 4 月 29 日收到,1979 年 3 月 27 日收到修改稿。

1) 见李树本等,1979 年 9 月在中国化学学会年会上报告。

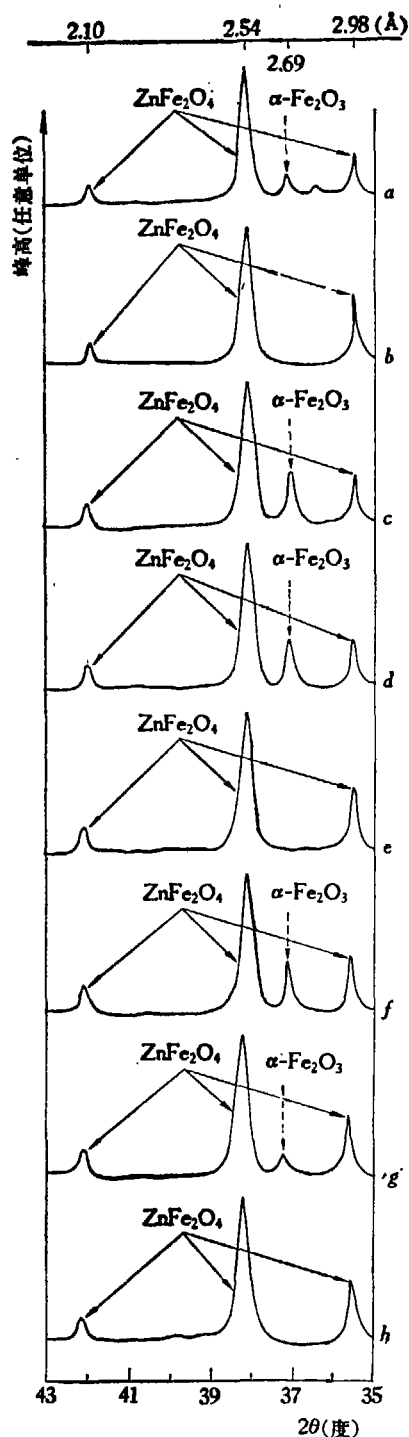


图1 试样的X射线衍射谱图
(a和b分别是新鲜和还原处理的 ZnFe_2O_4 ; c, d和e分别是新鲜, 500 小时反应后和还原处理的 ZnCrFeO_4 ; f, g和h分别是新鲜, 60 小时反应后和还原处理的 $\text{ZnCrFeO}_4/\text{SiO}_2$ 样品的X射线衍射谱图)

2. X射线衍射 采用日本理学电机株式会社 D-9 型 x 光衍射仪。以镍片滤波的 CuK_α 辐射, 在室温下照射粉末试样, 记录其衍射图谱。

3. NGR 测试 采用电磁双扬声器推动一个 14.4 KeV 的 $^{57}\text{Co}(\text{S-S})$ 源, 以 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 晶体为检测器, 在室温下用 DIDAC-800 多道分析器记录铁核的无反冲 NGR 吸收, 并据此而制得其 NGR 谱图。以纯铁的 NGR 谱定标和以石榴石型铁氧体 $\text{YIG}(\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12})$ 的 NGR 谱定速度零点。

4. EPR 测量 用 X-波段的西德 Brucker ER-420 电子顺磁共振仪, 于室温下记录试样的共振吸收一次微商曲线。

二、实验结果

1. X射线衍射

图 1 是三种铁酸盐催化剂和它们经过不同处理条件后的 x 射线衍射图。图 1 中间距为 2.10, 2.54 和 2.98 Å 的峰是催化剂中正尖晶石相, 而 2.69 Å 峰则代表 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相^[3]。这与铁酸镁 (MgFe_2O_4) 催化剂的结果类似^[8,9]。由图 1 可见, 三种新鲜催化剂的主要构相均为铁酸锌 (ZnFe_2O_4) 正尖晶石相, 其次是少量的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相。由于铬的加入, 使催化剂中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相的峰加强(对比图 1 a 与图 1 c); 但是, 经过还原处理的催化剂, 其 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相的峰均消失, 而其正尖晶石相的峰则仍是稳定的。在丁烯氧化脱氢反应条件下, ZnCrFeO_4 催化剂经过 500 小时稳定性试验后其两相的峰都是稳定的。但是, 载于 SiO_2 担体上的这种催化剂, 经 60 小时丁烯氧化脱氢反应后, 虽然其正尖晶石相的峰还是稳定, 但是其 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相的峰却已显著地减弱了(对比图 1 中 f 和 g)。

2. NGR 测试

图 2 是这三种新鲜的和一种经过还原处理的铁酸盐催化剂的 NGR 谱图。图 2 各谱线中在零速附近强而又分得不明显的四极双峰是铁酸锌 (ZnFe_2O_4) 正尖晶石相中 Fe^{3+} 核贡献的^[5], 而在其两边的对称六线谱峰是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相中 Fe^{3+} 核所贡献的^[3, 15]。正如前节 X 射线衍射分析结果所述, 加入铬后使得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相增强, 这也同样地在 NGR 谱的六线谱峰得到明显地反映

(对比图 2 中 a 和 b)。再者, ZnCrFeO_4 载于 SiO_2 后, 其正尖晶石相中 Fe^{3+} 核所贡献的峰变宽, 说明载体与活性组分发生相互作用, 从而改变了 Fe^{3+} 离子周围的化学环境。从 NGR 吸收测定结果计算得的这三种催化剂的相应 NGR 参量——化学位移 δ 、核电四极矩 ΔS 和核内有效磁场 H_{eff} , 如表 1 和表 2 所示。从表 1 可见: 三种催化剂的正尖晶石相虽经过还原处理, 也还是稳定的, 这与 X 射线衍射所获得的结果一致; 载体加入后, 使正尖晶石相中 Fe^{3+} 核的 ΔS 值增大一倍多; 从试验中观察到催化剂经过还原处理其 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 六线谱显示出分裂的两组六线谱, 其 NGR 参量均与新鲜者截然不同, 如图 2c 和表 2 所示。这些结果不单说明了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相在还原处理过程中要发生变化 (如 X 光衍射分析所揭示那样), 并且还说明载体与活性组分在相互作用中对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相的影响更为本质。

表 1 铁酸盐催化剂中铁酸锌正尖晶石相的 NGR 参量

催 化 剂	状 态	峰位置(毫米/秒)	δ 值(毫米/秒)	ΔS 值(毫米/秒)
ZnFe_2O_4	新 鲜	0.09 0.26	0.18	0.17
ZnCrFeO_4	新 鲜	0.09 0.26	0.18	0.17
	还原处理	0.09 0.26	0.18	0.17
$\text{ZnCrFeO}_4/\text{SiO}_2$	新 鲜	-0.09 0.44	0.18	0.35
	还原处理	-0.09 0.44	0.18	0.35

表 2 铁酸盐催化剂中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相的 NGR 参量

催 化 剂	状 态	δ 值(毫米/秒)	ΔS 值(毫米/秒)	H_{eff} 值 ($\times 10^3$ 高斯)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	光 谱 纯	0.24	0.13	517
ZnCrFeO_4	新 鲜	0.22	0.18	515
	还原处理	$\begin{matrix} o^* & 0.17 \\ p^{**} & 0.15 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.26 \\ -0.05 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 514 \\ 479 \end{matrix}$
$\text{ZnCrFeO}_4/\text{SiO}_2$	新 鲜	0.22	0.26	506
	还原处理	$\begin{matrix} o & 0.02 \\ s & -0.09 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 0.66 \\ 0.18 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 504 \\ 479 \end{matrix}$

* 八面体位置中 Fe^{3+} 核贡献。

** 四面体位置中 Fe^{3+} 核贡献。

3. EPR 测量

图 3 是这三种铁酸盐催化剂及它们在不同条件处理后的 EPR 谱图。从这些谱图计算得到 EPR 的参量——光谱分裂因子 g 值和半宽度 ΔH 值列于表 3。由图 3 及表 3 可知, 三种新鲜催化剂的 g 值仅略有不同, 这反映此值是由三价铁离子贡献的事实, 只是由于它所处的化学

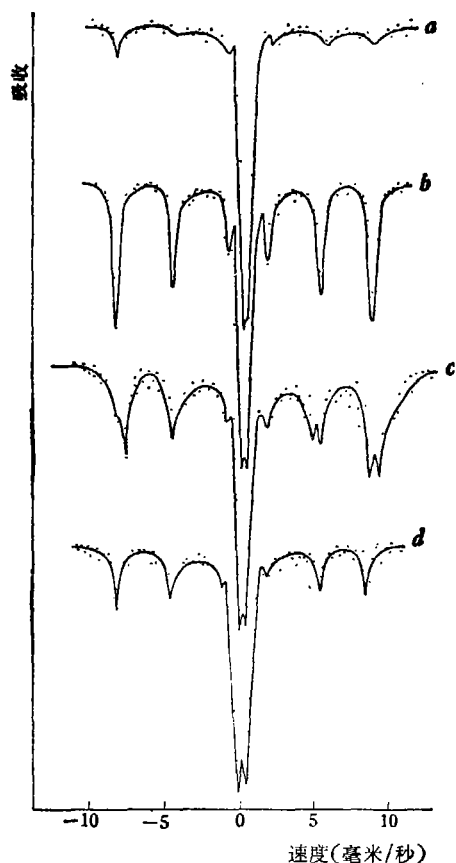


图2 试样的 NGR 谱图

(a. 新鲜的 ZnFe_2O_4 , b. 新鲜的 ZnCrFeO_4 , c. 还原处理的 ZnCrFeO_4 , d. 新鲜的 $\text{ZnCrFeO}_4/\text{SiO}_2$ 样品的 NGR 谱图)

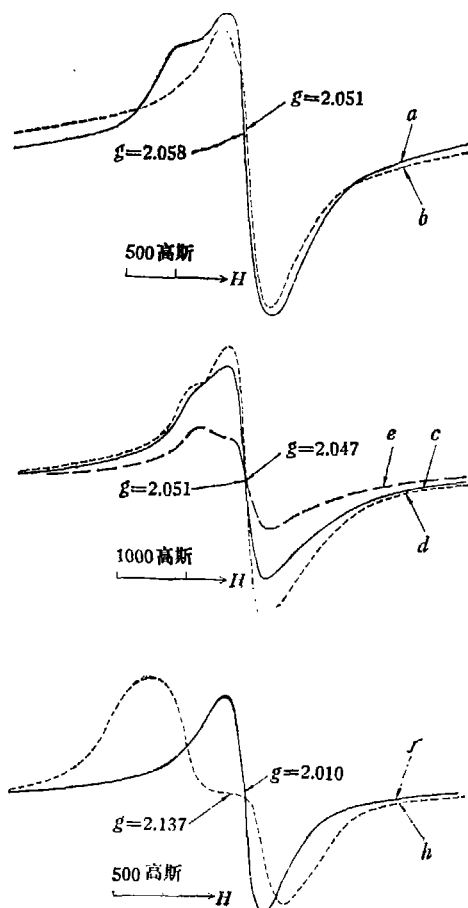


图3 试样的 EPR 谱图

(说明见图1)

表3 铁酸盐催化剂的 EPR 参量

催 化 剂	状 态	g 值	ΔH 值(高斯)
ZnFe_2O_4	新 鲜	2.058	533
	还 原 处 理	2.051	468
ZnCrFeO_4	新 鲜	2.047	550
	500 小时反应后	2.047	620
	还 原 处 理	2.051	810
$\text{ZnCrFeO}_4/\text{SiO}_2$	新 鲜	2.010	415
	60 小时反应后	2.152	1152
	还 原 处 理	2.137	1209

环境稍有差异故其 g 值亦有差异。比较这三种新鲜催化剂的 EPR 谱图(图 3a, 3c 和 3f)的线型, 有载体(SiO_2)的线型较像铁酸盐中 Fe^{2+} 的完整谱线, 这可能是载体对 Fe^{2+} 离子起稀释作用的结果; 但是载体的加入, 催化剂的丁烯氧化脱氢反应稳定性变坏(无载体者经 500 小时反应后, 活性基本稳定; 而有载体者仅经 60 小时反应, 其活性就下降 30%)¹⁾, 其 g 值和 ΔH 值都增大(如表 3 所示)。尽管 X 射线衍射谱表明催化剂中正尖晶石相的峰经还原处理后仍基本一样, 但是有无载体的 ZnCrFeO_4 经过还原处理后, 其 EPR 的 ΔH 值都增大, 说明这两种催化剂其在还原过程中有某种磁性更强的物质发生, 从而使催化剂内的磁相互作用加强。

三、讨 论

1. 活性相

根据目前的催化氧化脱氢反应机理^[13], 在反应条件下具有高活性的催化剂必须容易地失氧和得氧, 才能及时地为反应传递氧。这种得氧和失氧, 即催化剂本身的氧化和还原行为, 也就是它失去和得到电子的行为。这是一对互相对立而又互相依存的对立统一体。此统一体称之为活性中心, 而活性中心所在的构相则称活性相。

从上述综合的构相分析结果得知: 三种催化剂均主要属于在反应和经过还原处理时仍稳定的八面体正尖晶石铁酸锌相, 其次是少量的在还原处理时不稳定的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相; 同时也揭示了载体和铬的加入对这两种构相的不同效应和对反应稳定性的影响。无载体的 ZnCrFeO_4 在氧化脱氢条件下, 经 500 小时活性评价试验后, 其两种构相均存在, g 值不变, ΔH 值稍增大; 而有载体的 $\text{ZnCrFeO}_4/\text{SiO}_2$ 仅经 60 小时反应后, 其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相大大减弱, g 值和 ΔH 值均大增; 这种有载体的催化剂被丁烯还原后, 其 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相消失, g 值和 ΔH 值也大增。这二种催化剂在同样的丁烯氧化脱氢条件下, 其初活性基本相同; 但是从长期稳定性考察中, 无载体者经 500 小时反应其活性基本稳定, 而有载体者仅经 60 小时反应其活性就下降 30%。根据文献[3]的分析和本文的结果, 我们认为正尖晶石铁酸锌相是此催化剂的主要活性相。鉴于催化剂中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相的减弱或消失, 均使活性和丁烯转化率下降, 而选择性却不变; 并且原料中丁烯₋₁: 丁烯₋₂ = 1:1.8, 但经 60 小时反应则 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相减弱和活性下降 30%, 产品中丁烯₋₁: 丁烯₋₂ 增为 1:4.8 的事实^[11], 可认为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相是与丁烯₋₂ 异构成丁烯₋₁ 的活性密切有关, 也说明 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相对丁烯₋₂ 异构成丁烯₋₁ 的能力比正尖晶石相的 ZnFe_2O_4 强。根据文献报道^[8,9], MgFe_2O_4 催化剂中约含 5% 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 杂质相, 它的消失是与活性的下降是平行的, 这一现象与本文相符。

实验结果表明, 由于铬的加入使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相增强; 而载体的加入起稀释(分散)两相的作用, 同时也与两相发生相互作用, 这也都反映在其初活性的相应变化上。例如, 不含铬的(ZnFe_2O_4)、含铬的而无载体的(ZnCrFeO_4)和既含铬而又同时有载体的(ZnCrFeO_4)和既含铬而又同时有载体的($\text{ZnCrFeO}_4/\text{SiO}_2$)这三种催化剂, 其初活性的相对比例为 77:81:83。这支持了上述对铁酸盐催化剂活性相的分析。

2. 活性相的变化

从图 1(b, c 和 h)和表 2 表明催化剂在还原气氛中其 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相消失, 而其 NGR 参量发生显著变化, 如其 δ 值减小等。众所周知, δ 值是与原子的 3s 电子密度成正比的, 而 3s 电子

1) 见李树本等 1978 年 9 月在中国化学学会年会上报告。

密度的减小又一般地是由于对 3d 电子的屏蔽作用增加的结果。因此,推断铁酸盐催化剂经还原后,其 NGR 谱分裂为两组六线谱是由于八面体(0)位置和四面体(ϵ)位置的两种 Fe^{3+} 核混合物所贡献。这种混合物是属于 $[\text{Fe}_8^{3+}]$, $[\text{Fe}_8^{3+}\text{Fe}_8^{2+}]_0\text{O}_{32}$ 的结构^[5],这结构也就是熟知的反尖晶石结构的 Fe_3O_4 铁磁性物质。联系表 3 所揭示的还原处理后各催化剂的 ΔH 值均增大,和当 g 值增大时 ΔH 值更剧增的事实,说明这与磁性更强的 Fe_3O_4 铁磁性物质有密切关系,同时也表明其原构型已经发生了变化。这是同一变化在两个不同侧面(即 NGR 和 EPR 技术检测)的反映。应该指出,铁酸盐的本质也是铁磁性物质^[14],但是在催化剂的具体结构和化学环境中,例如多晶、孔隙度和样品的形状等等,其 Fe^{3+} 在 EPR 测量时不能给出铁磁共振讯号^[10],而只能给出此 Fe^{3+} 所贡献的 EPR 谱线。在催化剂中一旦形成 Fe_3O_4 之后,则再也不能氧化回复到原来的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相了。因此,由于催化剂发生了部分的质变,价变和相变,从而导致 Fe^{3+} 周围的化学环境、静电场梯度、核电四极矩和核内磁场等的变化,同时也反映在其催化活性的变化上,例如丁二烯收率显著下降和氧化碳总产量增大一倍等。这就是催化剂内在本质与催化性能密切关联的又一例证。

3. 活性相中 Fe^{3+} 中心的探讨

从上述讨论中可以认为反应活性中心虽然不等于顺磁中心,但却与它密切相关。新鲜催化剂的顺磁中心是存在于两种活性相中的 Fe^{3+} ,但是在 EPR 谱中却尚无法辨清其分别的贡献。经还原处理后虽然只余下一个活性相(ZnFe_2O_4)中的 Fe^{3+} 中心,然而其 EPR 谱却又受到新生的铁磁性物质环境中铁离子的影响作用。再者,在新鲜催化剂中,从 X 射线衍射结果粗略估计其 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相约占整个活性相的 5% 左右,因此可以认为此相中 Fe^{3+} 对新鲜催化剂的 EPR 谱的贡献是有限的。基于这些初步分析,对此催化剂活性相中 Fe^{3+} 中心提出如下设想。

众所周知,如果体系中 Fe^{3+} 的角动量单纯地属于自旋角动量,并且其 3d⁵ 电子各激发态均远离基态的话,那末,其 EPR 谱的 g 值将是各向同性,而且很接近于自由电子的 g_e 值($g_e = 2.0023$)。从表 3 中可知,各新鲜催化剂的 g 值均偏离 g_e 值,因此,推测其活性相中的 Fe^{3+} 在强晶体场中能级受到分裂,使得其 3d⁵ 电子的某些激发态能级足够地接近于基态。从而产生了激发态的轨道角动量对基态的掺杂,并通过旋-轨偶合作用,不单产生一个各向异性的局部场,同时对 g 值也给出相当的贡献。鉴于各催化剂的 g 值都向 g_e 值正偏移,说明这是由于高共价特性的结合,从而提供了激发态对 g 值贡献的证据。

在新鲜催化剂中处于八面体晶场中的 Fe^{3+} 离子的能级将发生分裂,并且其三重简并 t_{2g} 轨函能量比二重简并 e_g 轨函要低。如果能级分裂不大,3d⁵ 电子分布则服从洪特规则,是高自旋情况($S = 5/2$),形成最大总自旋的电子分布,最大自旋多重性的态能量最低。如果分裂很大,3d⁵ 电子仅仅占填最低的能级,是低自旋情况($S = 1/2$),形成最小总自旋的电子分布。根据图 3 和表 3,有理由认为在 ZnFe_2O_4 和无载体的 ZnCrFeO_4 催化剂中, Fe^{3+} 是处于高自旋态,而且是非常活泼的。由于铬的加入取代了部分的 Fe^{3+} 离子位置^[3],这不单使 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相增加,同时也使催化剂中的 Fe^{3+} 离子稳定于高自旋态,从而使 ZnCrFeO_4 催化剂经受得住 500 小时活性评价试验而其活性仍稳定。加入载体(SiO_2)后,可能在反应气氛中氧化硅促使催化剂($\text{ZnCrFeO}_4/\text{SiO}_2$)中部分的 $(\text{CrFe})\text{O}_3$ 晶态极易变为无序固溶体而伴生 Fe_3O_4 物质,从而使催化剂活性相中 Fe^{3+} 的化学环境发生变化,这反映在 EPR 谱的 ΔH 值剧增和 g 值变大,同时表现出其催化活性下降(仅经 60 小时反应活性就下降 30%)。

应该指出,由于化学环境变化而引起对 g 值影响的因素较多,因此上述对 g 值的原始分析就不再适用于还原处理催化剂;至于反应中心和顺磁中心的定量关系等问题,有待进一步工作来逐步澄清。

本文中催化剂试样和活性评价资料均由中国科学院兰州化学物理研究所铁酸盐催化剂研制(504)组提供;穆斯鲍尔能谱试验是在中国科学院高能物理研究所进行,并由徐英庭和计桂泉同志协助测试,对此一并致以深切感谢。

参 考 文 献

- [1] Adams, C. R., Voge, H. H., Morgan, C. Z. & Armstrong, W. E., *J. Catal.*, **3**(1964), 379.
- [2] Nolan, G. & Hogan, R. J., *Fr. Patent*, **1**(1969), 579, 722.
- [3] Rennard, R. J. & Kehl, W. L., *J. Catal.*, **21**(1971), 282.
- [4] Massoth, F. E. & Scarpiello, D. A., *J. Catal.*, **21**(1971), 294.
- [5] Dobson, D. C., Linnett, J. W. & Rahman, M. M., *J. Phys. Chem. Solids*, **31**(1970), 2727.
- [6] Cares, W. R. & Hightower, J. W., *J. Catal.*, **23**(1971), 193.
- [7] Cares, W. R. & Hightower, J. W., *J. Catal.*, **39**(1975), 36.
- [8] Gibson, M. A. & Hightower, J. W., *J. Catal.*, **41**(1976), 420.
- [9] Gibson, M. A. & Hightower, J. W., *J. Catal.*, **41**(1976), 431.
- [10] Cordischi, D., Pepe, F., Schiavello, M. & Valigi, M., *J. Chem. Soc., Faraday Transactions 1*, **73**(1977), 62.
- [11] Delgass, W. N. & Boudart, M., *Catal. Rev.*, **2**(1968), 129.
- [12] Taylor, P. C., Baugher, J. F. & Kriz, H. M., *Chem. Rev.*, **75**(1975), 203.
- [13] Mars, P. & Van Krevelen, D. W., *Chem. Eng. Sci., Suppl.*, **3**(1954), 41.
- [14] Went, J. J. & Gorter, E. W., *Philips Tech. Rev.*, **13**(1952), 181.
- [15] Arata, K., Yabe, K. & Toyshima, I., *J. Catal.*, **44**(1976), 385.