

⑤ 727 731

第6期
1999年11月

无机化学学报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol. 15, No. 6
Nov., 1999

0625.12 铁酸盐的制备、表征及其催化性能的研究

0643.36

葛欣 陈见强 张惠良*

(南京大学化学系, 南京 210093)

采用空气氧化湿法制备了含 Zn、Ni、Co 的尖晶石型铁酸盐。运用 XRD、IR、UV-DRS 和 TPR 等方法对所制备的样品进行了表征。研究了铁酸盐的化学组成、结构和氧化还原性质。考察了铁酸盐对二氧化碳选择性氧化乙苯制苯乙烯的催化性能, 并讨论了催化剂的结构、组成对反应活性的影响以及二氧化碳的作用。

二氧化碳

关键词: 铁酸盐 结构 氧化还原 乙苯脱氢 催化性能
分类号: O643 苯乙烯 催化剂

在二氧化碳分解成碳、费托合成以及烃类如丁烯的氧化脱氢反应中^[1,2], 尖晶石型铁酸盐中的 Fe^{3+} 可被还原至低价态 Fe^{2+} , 生成氧缺位的复合氧化物 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ ($\delta < 1$), 但并不改变尖晶石晶格构型, 而且在再氧化时能恢复至原来的状态。因此, 铁酸盐化合物具有良好的结构稳定性和催化性能。然而目前对这类化合物用于二氧化碳氧化乙苯制苯乙烯反应尚未见报道。作者采用化学湿法制备了含 Zn、Ni、Co 的铁酸盐, 运用 X 射线衍射、红外光谱、紫外漫反射光谱和程序升温还原等方法进行了表征, 同时对在二氧化碳选择性氧化乙苯制苯乙烯反应中铁酸盐的催化性能进行了考察。

1 实验部分

1.1 铁酸盐样品的制备

采用空气氧化湿法^[3]用 50 mL 蒸馏水溶解计量的 $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$), 配成 $0.48 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 加入四颈瓶中, 通 N_2 鼓泡约 25 min, 再加入 50 mL、 $0.96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 溶液, 继续通 N_2 约 25 min, 将体系迅速升温至 85°C 左右。接着加入 50 mL、 $1.44 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 待体系温度稳定在 85°C 时切换成 O_2 。连续搅拌, 反应约 6 h。氧化产物经抽滤后, 分别以稀乙酸水溶液、蒸馏水和丙酮依次洗涤沉淀物。然后在 40°C 左右烘干, 再于 600°C 马弗炉中焙烧 4 h。

1.2 铁酸盐样品的表征

采用日本岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪进行了 X 射线衍射 (XRD) 测定, Cu 靶, 管压 35 kV, 管流 15 mA。样品的红外光谱是在 Nicolet 170SX 谱仪上测定的, KBr 压片, 扫描范围 $400 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 。程序升温还原的测定在自组装的程序升温还原装置上进行, U 型石英管, 样品量 20

收稿日期: 1998-12-14。 收修改稿日期: 1999-01-29。

南京大学现代分析中心测试基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者: 葛欣, 男, 37 岁, 副教授, 研究方向: 吸附与多相催化。

mg, 还原气体采用 N_2/H_2 混和气体(含氢量 5%), 流量 $20\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 由热导池检测耗氢量。紫外漫反射光谱(UV-DRS)使用岛津 UV-2100 型紫外光谱仪测定, 波长范围为 $300\sim 700\text{ nm}$, 以 $BaSO_4$ 为参比物。

1.3 铁酸盐样品催化活性的测定

采用固定床微分反应器, 催化剂用量为 1 g , 粒度为 $20\sim 40\text{ 目}$, 并用 2 倍体积的海砂稀释, 催化剂床层温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, $CO_2/\text{乙苯}=10$ 。产物组成用气相色谱热导测定, 气相产物用 13X 分子筛柱分析, 液相产物采用涂渍 5% 有机皂土及邻苯二甲酸二壬酯的 6201 型红色担体分析, 柱温 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 内标为对二甲苯。

2 结果与讨论

2.1 铁酸盐的谱学表征

由铁酸盐样品的 XRD 图谱可见(图 1), 样品均具有 d 值为 $2.97, 2.53, 1.48$ 的较强衍射峰, 与 XRD 的 JCPDS 卡片数据对照, 表明所合成物质为具有尖晶石结构的铁酸盐。

对 MFe_2O_4 型尖晶石结构的分析表明^[4] M^{2+} 、 Fe^{3+} 、 O^{2-} 分别处在 T_d 、 D_{3d} 、 C_{3v} 对称位置上。分子中共有 13 个振动自由度, 其中 4 个是红外活性的, 且均属 F_u 表示。在 $650\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内, MFe_2O_4 的红外光谱特征是有两个强吸收带, 谱带较宽^[4]。在分子中, 因为每个 O^{2-} 被 1 个四面体阳离子、3 个八面体阳离子共用, 所以 O^{2-} 的所有振动都同时与四面体和八面体有关。在 $650\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 处有两个吸收峰, 对于正尖晶石结构的 $ZnFe_2O_4$, 主要与聚合的八面体晶格振动有关; 一般取决于八面体的 3 价阳离子和氧之间的键力, 即 $Fe^{3+}-O^{2-}$ 键; 对于反尖晶石型结构的 $NiFe_2O_4$ 、 $CoFe_2O_4$, 则主要与含高价阳离子 Fe^{3+} 的配位多面体振动有关。如图 2 所示, 所有样品在 $650\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内均有两个强吸收带, 为尖晶石结构的特征强吸收峰, 该结果与 XRD 的测定均表明该化合物为尖晶石晶体结构。

由图 3 的样品的紫外漫反射光谱可见, 在 700 nm 到 400 nm 左右, 铁酸盐 $NiFe_2O_4$ 、 $CoFe_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 均有类似于 $\alpha-Fe_2O_3$ 连续上升的吸收特征, 在 500 nm 处的吸收峰是处于氧

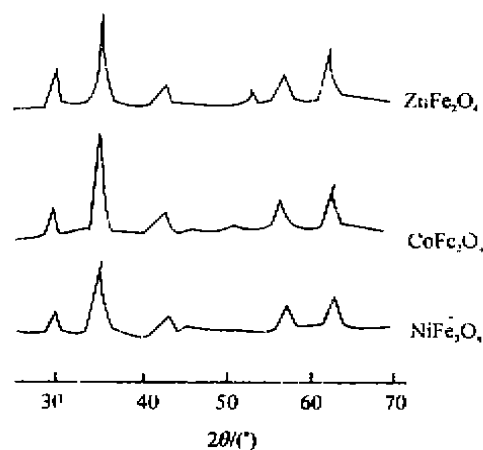


图 1 样品的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of samples

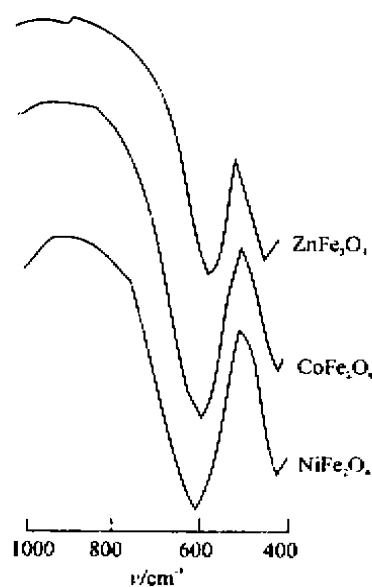


图 2 样品的红外光谱
Fig. 2 IR spectra of samples

离子八面体配体场中的 Fe^{3+} 离子分裂的 $3d$ 轨道电子跃迁的结果^[6]。对于 NiFe_2O_4 , 在 370 nm 和 630 nm 处的吸收峰, 其分别对应于处于八面体氧离子配位的 Ni^{2+} 离子和四面体氧离子配位的 Fe^{3+} 离子的吸收峰。 ZnFe_2O_4 则没有出现这些吸收峰。对于 CoFe_2O_4 , 没有发现处于四面体配位的 Co^{2+} 的特征吸收峰。由于处于八面体配位的 Co^{2+} 吸收峰的位置也在 500 nm 附近, 谱图表现为一宽化的波谱带, 可能是各种处在不同配位环境的 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 离子吸收峰叠加的结果。因此, 由上述结果并结合 XRD、IR 的测定可以认为在 ZnFe_2O_4 结构中, Zn^{2+} 离子处于四面体配位, Fe^{3+} 离子处于八面体配位。在 NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 结构中, 其中 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 离子处于八面体配位, 而 Fe^{3+} 离子则分别处于四面体和八面体配位。

2.2 铁酸盐的 TPR 测定

铁与 Zn、Ni、Co 等形成复合氧化物铁酸盐, 其 TPR 图谱不同于简单氧化物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[6]。文献认为^[7]铁酸盐 MFe_2O_4 的 TPR 过程一般随还原温度的升高, 首先生成氧缺位的 $\text{MFe}_2\text{O}_{4-x}$, 然后逐渐向 MO-FeO 固溶体转化, 并最终生成 $\alpha\text{-Fe}$ 。如图 4 所示, CoFe_2O_4 的 TPR 谱含有三个还原峰, 峰温分别为 501°C (肩峰)、542°C 和 604°C。从 TPR 曲线可以看出, 在 410°C 开始还原, 结合文献结果^[6,7]似可认为部分 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 价, 但仍然保持尖晶石的结构。升温至 501°C 出现肩峰, 生成 CoO-FeO 固溶体。至 650°C 还原结束得到金属 Fe 和 Co; NiFe_2O_4 的 TPR 谱也含有三个还原峰, 峰温分别为 447°C、579°C 和 654°C, 其还原过程对应为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_{4-x} \rightarrow \text{NiO-FeO}$ 固溶体 $\rightarrow \text{Ni} + \alpha\text{-Fe}$ 合金; ZnO 的 TPR 谱没有还原峰出现, ZnFe_2O_4 的 TPR 谱有两个还原峰, 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的还原相似^[6], 而峰温则分别为 532°C 和 747°C。根据金属离子的还原电极电位, $\phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus$ 、 $\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus$ 、 $\phi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\ominus$ 、 $\phi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\ominus$ 和 $\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus$ 分别为 -0.7628 V、-0.4402 V、-0.277 V、-0.250 V 和 0.771 V, 则 Fe^{3+} 离子最易被还原成 Fe^{2+} 离子, 而 Zn^{2+} 离子最难被还原, 在本实验条件下不能被还原成金属锌 Zn, 显然 TPR 过程中各铁酸盐中的金属离子还原次序与电极电位的数值是一致的。对比上述三种铁酸盐和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 TPR 过程^[6], 可以见到铁酸盐中 Fe^{3+} 离子还原为 Fe^{2+} 离子的温度均比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中 Fe^{3+} 离子还原为 Fe^{2+} 离子的温度有所升高, 表明复合氧化物中金属组分之间存在着相互作用^[8]。

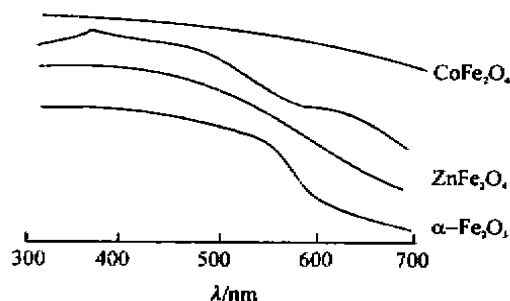


图3 样品的紫外漫反射光谱图

Fig. 3 UV-DR spectra of samples

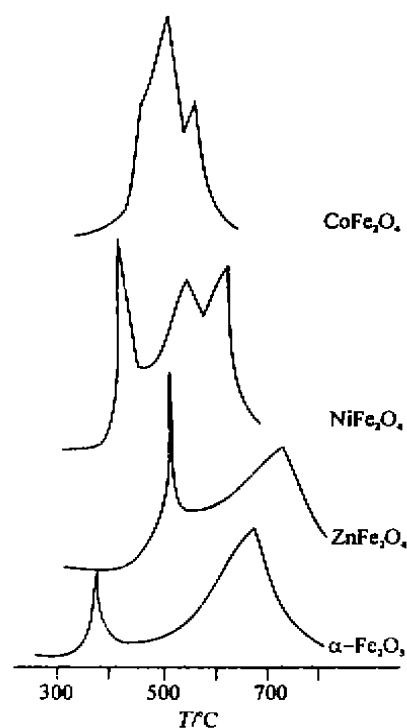


图4 样品的程序升温还原图谱

Fig. 4 TPR profiles of samples

2.3 铁酸盐的催化性能

苯乙烯的制备通常采用乙苯直接脱氢或空气氧化脱氢的方法。前者由于使用大量的水蒸气, 能耗很高, 后者则难以避免生成深度氧化产物, 影响了苯乙烯的选择性和产率。作者采用温和氧化剂二氧化碳, 目的是一方面通过控制催化剂表面的氧化状态来有效地抑制气相产物的深度氧化, 另一方面通过高温下 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ 的反应, 转移乙苯脱氢产物 H_2 和消除积碳, 推动反应乙苯 $\rightarrow$ 苯乙烯 + H_2 的平衡右移, 达到提高苯乙烯选择性和产率的目的。

表 1 铁酸盐对二氧化碳氧化乙苯脱氢制苯乙烯的催化活性

Table 1 Catalytic Activities of Dehydrogenation of Ethylbenzen with CO_2 over the Spinel Ferrites

sample	conversion of ethylbenzene/%	conversion of CO_2 /%	selectivity of styrene/%	selectivity of toluene/%	selectivity of benzene/%
CoFe_2O_4	72.1	16.8	54.1	18.0	27.9
NiFe_2O_4	56.1	11.6	58.3	14.3	27.3
ZnFe_2O_4	68.5	13.6	62.3	13.9	23.8

由表 1 可见, 所有样品对乙苯转化反应均有较好的催化活性和苯乙烯选择性, 二氧化碳的转化率也有 11% 以上。一般认为^[9,10]在有 CO_2 参与的反应中, 吸附在铁酸盐催化剂表面上的 CO_2 容易从催化剂的表面上捕获一个电子形成 CO_2^- , 使催化剂中反应活性中心 Fe^{3+} 被部分还原成 Fe^{2+} , 然后离解一个 O^- (吸附), 并使催化剂中部分被还原后生成的 Fe^{2+} 再氧化成 Fe^{3+} , 同时释放出 CO , 该 O^- (吸附) 离子与烃类如乙苯反应生成苯乙烯和水。这样就构成活性氧物种(O^-)的循环, 其中 CO_2 起着氧化作用。另外, 高温反应条件下, 由于组分之间的相互作用, 铁酸盐催化剂具有较高的 O^{2-} 迁移能力, 增加了对 CO_2 的吸附能力, 从而促进催化性能的提高。

参 考 文 献

- [1] Tamanra Y., Tabata M. *Nature*, 1880, 384, 225.
- [2] HUANG Zhong-Tao(黄仲涛), ZENG Zhao-Huai(曾昭槐) *The Catalysis of Petrochemical process* (石油化工过程催化作用), Beijing: Chinese Petrochemical Press, 1995, p32.
- [3] Zhang C., Wang L., Wu T. et al *Science in China(Series B)*, 1986, 39(1), 95.
- [4] WENG Lu(闻 轲) *Infrared Spectroscopy of the Mineral* (矿物红外光谱学), Chongqing: Chongqing University Press, 1988, p115.
- [5] Klier K. *Catalysis Reviews*, 1988, 1, 207.
- [6] GE Xin(葛 欣), ZHANG Hui-Liang(张惠良), WANG Fang(王 芳) *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), 1998, 14(3), 336.
- [7] WANG Li-Jun(王力军), ZHANG Chun-Lei(张春雷), LI Shuang(李 爽) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), 1996, 4(12), 377.
- [8] Nicholas W. H., Stephen J. G., Alan J. et al *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1982, 24(2), 266.
- [9] Freund H.-J., Messmer R. P. *Surf. Sci.*, 1986, 172, 1.
- [10] ZHANG Chun-Lei(张春雷), LI Shuan(李 爽), PENG Yan-Bin(彭艳兵) et al *Gaodeng Xueixiao Huaxue Xuebao* (Chem. J. Chinese University), 1998, 18(10), 1537.

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF THE SPINEL FERRITES

GE Xin CHEN Jian-Qiang ZHANG Hui-Liang

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

The spinel ferrites were prepared by the wet-method of air-oxidation and characterized by XRD, IR, UV-DRS and TPR method. The catalytic activity of oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with carbon dioxide over the spinel ferrites was studied. And the relationships among catalytic activity, composition, structure and the action of carbon dioxide were also discussed.

Keywords: spinel ferrites structure redox catalytic activity
ethylbenzene dehydrogenation