

镁铁和镁铁铝催化剂氢还原过程的研究

葛 欣* 王 益 沈俭| 张惠良
(南京大学 化学化工学院, 南京 210093)

以水滑石为前体, 制备了镁铁和镁铁铝复合氧化物催化剂, 运用原位穆斯堡尔谱研究了催化剂在 H_2 气氛中的还原行为。结果表明: 由于 Mg 、 Al 的加入和固溶体的形成, 相对地稳定了 FeO 物相, 阻碍了 H_2 对铁离子的还原, 使得 Fe^{2+} 进一步还原为金属 Fe^0 的能力减弱; 在还原过程中催化剂首先生成含 Fe^{2+} 的固溶体 $FeO-MgO$ 或 $FeO-MgO-Al_2O_3$, 然后再完全还原成金属 Fe^0 。

关键词: 镁铁和镁铁铝氧化物 氢还原 原位穆斯堡尔谱
分类号: O643

水滑石 (hydrotalcite) 是一种组成为 $M_6A_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (M 、 A 分别为 +2 + 3 价金属离子) 的阴离子粘土矿物, 近年来水滑石或类水滑石及其衍生的混合氧化物作为催化剂或载体的应用日益受到关注^[1~4]。过渡金属的单元氧化物还原行为的研究表明, 其还原成较低价态的氧化物和金属相一般需经过两步或多步反应, 而在复合氧化物中金属元素的还原行为与其中的其它组分密切相关^[5,6]。由于镁铁催化剂对丁烯氧化脱氢和费-托合成等反应有着良好的催化性能^[3,7,8], 本文以水滑石为前体, 制备了 $Mg-Fe-O$ 和 $Mg-Fe-Al-O$ 复合氧化物催化剂, 运用穆斯堡尔谱考察了催化剂在 H_2 中的还原行为, 以期了解 Mg 和 Al 等组分对催化剂中 Fe^{3+} 还原过程的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

镁铁铝水滑石及其衍生的氧化物的制备步骤如下^[2,3]: 取一定量的 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 配制成硝酸盐水溶液 250mL, 其中阳离子总浓度为 $1mol \cdot dm^{-3}$ 。另取一定量的 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 $(NH_4)_2CO_3$ 配成溶液 250mL, 其中 $[NH_3 \cdot H_2O] = 2.2[Mg^{2+}] + 3.2[M^{3+}]$, $[CO_3^{2-}] = 0.5[M^{3+}]$, $[M^{3+}]$ 为 $[Fe^{3+}]$ 和 $[Al^{3+}]$ 的总和。将上述两份溶液同时逐滴加入盛有 300mL 蒸馏水的烧杯中, 不断搅拌, 控制温度为 $40 \pm 1^\circ C$, pH 值 8~9, 30min 滴完后再老化 30min, 过滤, 将所得胶状沉淀产物洗涤至中性, 在 $120^\circ C$ 下干燥, 得到 $Mg-Fe-Al$ 水滑石。然后经 $400^\circ C$ 焙烧 6h, 得到相应的氧化物催化剂。另配制一份仅含有 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的硝酸盐水溶液 250mL, 以同样方法制备镁铁水滑石及其衍生的氧化物。制备成的镁铁和镁铁铝氧化物催化剂样品中 $Mg/Fe/Al$ 的原子比分别为 1/1/0 和 2/1/1。

1.2 X 射线衍射测定(XRD)

收稿日期: 1999 05 21。收修改稿日期: 1999 10 14。

国家自然科学基金资助项目 (No. 67293021) 和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。

运用 Rigaku D/ MAX-RA X 射线衍射仪, Cu 靶, 石墨单色器, CuK α 射线, 波长 0. 15418nm, 管压 40kV, 管流 120mA。

1. 3 H₂ 还原及原位穆斯堡尔谱测定

催化剂的 H₂ 还原及原位穆斯堡尔谱测定都在原位池中进行^[9]。样品在流动态 H₂ 中加热 4h, 冷却后密封于 H₂ 气氛中, 在室温下测定穆斯堡尔谱。所用放射源为 ⁵⁷Co(Pd), 仪器速度用 α Fe 标定, 数据由计算机采集并拟合。

2 结果与讨论

2. 1 催化剂的 XRD 谱图

如图 1 所示, 镁铁催化剂样品具有 *d* 值为 2. 53、2. 96 和 1. 48 的 MgFe₂O₄ 特征衍射峰(JCPDS 17-464), 以及较弱的 *d* 值为 2. 11、2. 43 和 1. 48 的 MgO 特征衍射峰(JCPDS 4-829), 表明样品由 MgFe₂O₄ 和 MgO 物相组成。镁铁铝催化剂样品除有 MgO 及 α -Fe₂O₃ (JCPDS 13-534) 物相的特征衍射峰外, 还有 *d* 值为 2. 51、1. 48、1. 60 和 2. 43 的 MgFeAlO₄ 特征衍射峰 (JCPDS 11-9)。表明 Mg-Fe 和 Mg-Fe-Al 水滑石经高温焙烧后, 结构发生坍塌, 其中的层间结构水、CO₃²⁻ 和层板上的 OH⁻ 均已分解^[2, 10], 并分别形成了 MgFe₂O₄ 和 MgFeAlO₄ 复合氧化物。

2. 1 镁铁催化剂 H₂ 还原过程

图 2 和表 1 分别为镁铁催化剂在 H₂ 气氛中还原的穆斯堡尔谱图和参数。如图 2-a 所示, 未还原样品的穆斯堡尔谱为一组四极分裂双峰, 参数 IS= 0. 30mm • s⁻¹, QS= 0. 76mm • s⁻¹, 为 Fe³⁺, 表明在 400 $^{\circ}$ C 高温焙烧后, 镁铁水滑石结构已分解, 并生成 Mg-Fe-O 复合氧化物 MgFe₂O₄^[3, 11, 12], 与 XRD 测定的结果一致。由 XRD 和穆斯堡尔谱参数, 似可认为样品中 MgFe₂O₄ 物相中的部分铁已被镁取代, 形成 Mg(Fe_{1-x}- Mg _{$\frac{3}{2}$})₂O₄, 虽仍可保留为尖晶石晶型, 但其中的铁物种已为超顺磁态。

表 1 镁铁催化剂 H₂ 还原的穆斯堡尔谱参数和铁物种

Table 1 Mössbauer Parameters and Iron Species of Mg-Fe Catalyst Reduced in Pure H ₂						
reduction	mössbauer parameters				iron species	relative area / %
temperature / $^{\circ}$ C	IS / (mm • s ⁻¹)	QS / (mm • s ⁻¹)	half width / (mm • s ⁻¹)	H / kOe		
before reduction	0. 30	0. 76	0. 54		Fe ³⁺	100
500	-0. 02			330	Fe ⁰	51
	0. 98	0. 82	0. 49		Fe ²⁺	49
600	-0. 14			330	Fe ⁰	67
	0. 90	0. 78	0. 48		Fe ²⁺	33
700	-0. 13			330	Fe ⁰	77
	0. 89	0. 65	0. 52		Fe ²⁺	23

镁铁催化剂样品经 500 $^{\circ}$ C H₂ 还原后(图 2 b), MgFe₂O₄ 四极分裂双峰消失, 经拟合, 穆斯堡

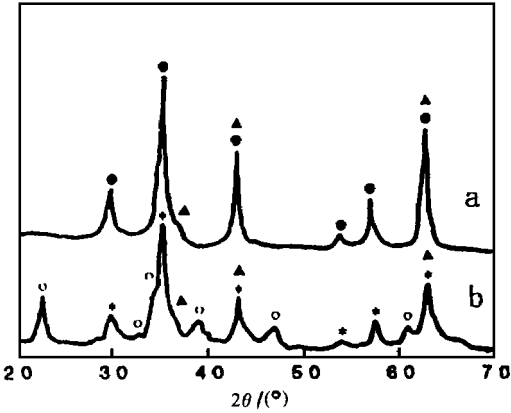


图 1 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

a: Mg-Fe catalyst b: Mg-Fe-Al catalyst

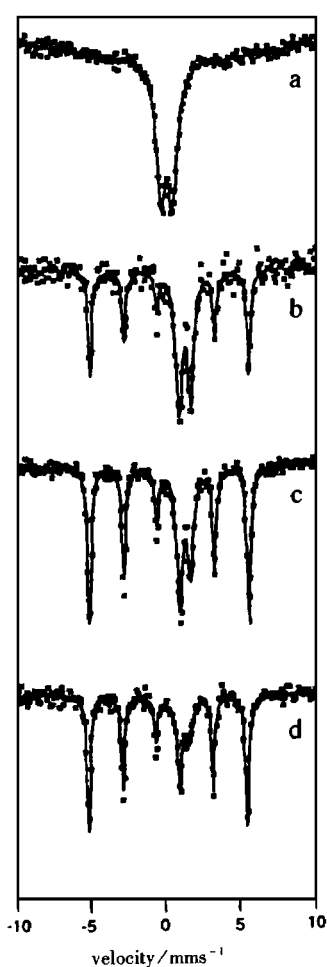


图 2 镁铁催化剂H₂ 还原的穆斯堡尔谱

Fig. 2 Mössbauer spectra of Mg-Fe catalyst
reduced in pure H₂
a before reduction b~ d reduced at 500, 600
and 700°C, respectively

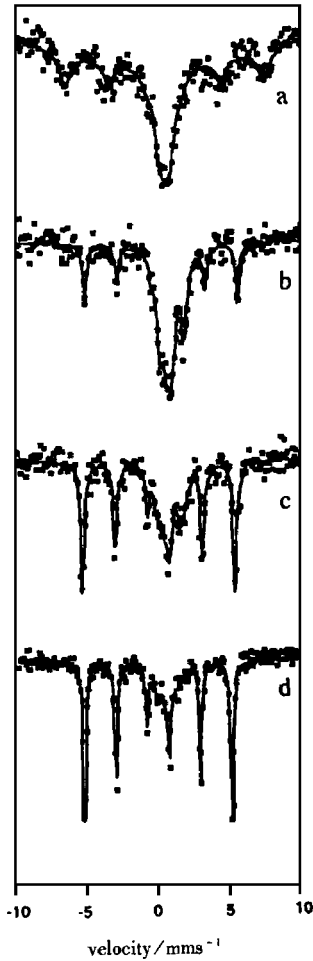


图 3 Mg-Fe-Al 催化剂的穆斯堡尔谱

Fig. 3 Mössbauer spectra of Mg-Fe-Al catalyst
reduced in pure H₂
a before reduction b~ d reduced at 500, 600
and 700°C, respectively

尔谱中除有一组六线谱峰($IS = -0.02\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)可归属于零价铁 Fe^0 (铁含量 51%) 外, 另有一组四极分裂的双峰 ($IS = 0.98\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $QS = 0.82\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$), 代表由 Fe^{3+} 还原成的 Fe^{2+} 。 Fe^{2+} 的氧化物常以方铁矿 FeO (wüstite) 的形式存在, FeO 在常温下是热力学上的亚稳态物质, 在 H_2 气氛中较高温度下不稳定, 不能以一种单相存在^[9, 13], 氧化铁在还原过程中就检测不到 FeO 。但当有 MgO 存在时, FeO 可与 MgO 形成固溶体而被稳定^[14]。对照文献中有关穆斯堡尔谱参数^[11], 可认为还原产物是 FeO-MgO 固溶体, 即 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 。

进一步提高温度至 600 °C、700 °C, 催化剂样品的还原程度加深, 生成的 Fe^0 逐渐增多, 分别有 67% 和 77% 的 Fe^{3+} 被还原到 Fe^0 。但 FeO 由于与 MgO 形成了固溶体而变得不太容易还原^[11], 如表 1, 仍然分别有约 23% 和 33% 的 Fe^{2+} 以 FeO-MgO 固溶体形态存在, 可见这种固溶体是比较稳定的。

比较镁铁氧化物和氧化铁的还原, 两者存在明显的差别。氧化铁的还原过程^[15]为 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 300 °C 的 H_2 气氛中还原, 只生成 Fe_3O_4 , 并在 400 °C 即可完全还原为金属铁。而镁铁氧化物在还原过程中的中间产物以 $\text{FeO} \cdot \text{MgO}$ 固溶体即 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 的形式存在, 并且在 700 °C 还原 4h 以上才能完全生成金属铁, 说明 Mg 组分有阻止 Fe^{2+} 物相进一步还原成金属 Fe^0 的作用。

2.3 镁铁铝催化剂 H_2 还原过程

图 3 和表 2 分别为镁铁铝催化剂在 H_2 气氛中还原的穆斯堡尔谱图和参数。未还原的镁铁铝催化剂由一组六线峰和一组四极分裂双峰组成, 六线峰谱的参数为 $\text{IS} = 0.32\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 内磁场为 510kOe, 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的经典值 515 kOe 相近。参数 $\text{IS} = 0.32\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{QS} = 0.62\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的双峰谱为 MgFeAlO_4 复合氧化物中超顺磁态 Fe^{3+} 的贡献。穆斯堡尔谱测定结果与 XRD 结果一致。

表 2 镁铁铝催化剂 H_2 还原的穆斯堡尔谱参数和铁物种

Table 2 Mössbauer Parameters and Iron Species of Mg-Fe-Al Catalyst Reduced in Pure H_2

reduction	mössbauer parameters				iron species	relative area / %
temperature/°C	IS/(mm · s ⁻¹)	QS/(mm · s ⁻¹)	half width/(mm · s ⁻¹)	H/kOe		
before reduction	0.33	0.62	0.99		Fe^{3+}	57
	0.32			510	Fe^{3+}	43
500	0.01			330	Fe^0	28
	1.21	0.81	0.62		Fe^{2+}	35
	0.17	0.48	0.56		Fe^{3+}	37
600	-0.18			330	Fe^0	61
	0.91	1.05	0.48		Fe^{2+}	9
	0.17	0.50	0.52		Fe^{3+}	30
700	-0.14			330	Fe^0	76
	1.03	0.66	0.67		Fe^{2+}	10
	0.11	0.62	0.65		Fe^{3+}	14

样品经 500 °C 的 H_2 还原后 (图 3b), 穆斯堡尔谱图仍有一组参数为 $\text{IS} = 0.17\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{QS} = 0.48\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的四极分裂双峰, 归属为 Fe^{3+} , 相对面积为 37%, 即样品中仍然有相当部分的 Fe^{3+} 未被还原。谱图中还存在着明显的六线峰, $\text{IS} = 0.01\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 内磁场为 330kOe, 相对面积 28%, 表明此时样品中已有金属 Fe^0 生成。除上述 Fe^{3+} 和 Fe^0 谱图外, 还含有参数为 $\text{IS} = 1.21\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{QS} = 0.81\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的一组四极分裂双峰, 为 Fe^{2+} , 铁含量 35%。如前所述, FeO 在 $\text{FeO} \cdot \text{MgO}$ 固溶体中可以稳定存在, 故此谱也应是 $\text{FeO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体中 Fe^{2+} 的贡献。

随着还原温度的提高, 样品的穆斯堡尔谱图虽然基本相似(图 3b、c 和 d), 但样品中金属 Fe^0 的含量增加, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的含量均相应减少, 表明样品的还原程度加深。在 700 °C 还原后, 样品中 76% 的铁以金属 Fe^0 的形态存在, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 分别含有 10% 和 14%。对照上述 MgFe_2O_4 在相同条件还原后不存在 Fe^{3+} 的结果, 表明 Al 的掺入可使 MgFeAlO_4 中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 及金属 Fe^0 的能力进一步减弱。

3 结 论

综上所述, 镁铁和镁铁铝催化剂分别由 MgFe_2O_4 和 MgFeAlO_4 复合氧化物组成, 在 H_2 还原过程中, 首先分别生成含 Fe^{2+} 的 $\text{MgO} \cdot \text{FeO}$ 和 $\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体, 然后完全还原为金属

Fe^0 . Mg 和 Al 的氧化物与 FeO 物相形成固溶体, 阻碍了 H_2 分子对 Fe^{2+} 离子的还原和生成金属 Fe^0 的能力。

参 考 文 献

[1] WU Yue(吴 越), LIU ChìBiao(刘持标) *Shiyou Huagong (Chinese Petrochemical Acta)*, **1998**, **27**(3), 212.
[2] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. *Catal.Today*, **1991**, **11**, 173.
[3] Jian-Yi Shen, Bing Guang, Mai Tu et al *Catal. Today*, **1996**, **30**, 77.
[4] LIU Yu(刘 钰), YANG Xiang-Guang(杨向光), ZHANG Zhong-Liang(张忠良) et al *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **1999**, **20**(4), 450.
[5] Klissurski D., Dimitrova R. *Bull.Chem.Soc.Jpn*, **1990**, **63**, 590.
[6] Jone A., McNicol B. *Temperature Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*, New York: Marcel Dekker Inc., **1986**.
[7] HUANG Zhong-Tao(黄仲涛), ZENG Zhao-Huai(曾昭槐) *The Catalysis during Petrochemical Process(石油化工过程催化作用)*, Beijing: Chinese Petrochemical Press, **1995**, p50.
[8] Michael A. G., Joe W.H. *J.Catal.*, **1976**, **41**, 420.
[9] SHEN Jian-Yi(沈俭一), ZHANG Su(章 素), LIANG Dong-Bai(梁东白) et al *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **1988**, **9**(2), 115.
[10] ZHANG Wei-Guang(张维光), GE Xin(葛 欣), SHEN Jian-Yi(沈俭一) *Wuji Huaxue Xuebao(Chines J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(5), 693.
[11] Boudart M., Delbouille A., Dumesic J. A. *J.Catal.*, **1975**, **37**, 486.
[12] Kulkarni R. G., Joshi H. H. *J.Solid State Chem.*, **1986**, **64**, 141.
[13] Schechter H., Hillman P., Ron M. *J.Appl.Phys.*, **1966**, **37**, 3043.
[14] Yì-Tai Qian, Kershaw R., Dwight K. et al *Mat.Res.Bull.*, **1983**, **18**(5), 543.
[15] TU Mai(屠 迈) *Ph.D Thesis of Nanjing University*(南京大学博士学位论文), **1998**, p92.

Study of Hydrogen Reduction of Mg-Fe and Mg-Fe-Al Oxide Catalysts

GE Xin WANG Yi SHEN Jian -Yi ZHANG Hui-Liang
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

In situ Mössbauer spectroscopy was used to study reduction reaction of Mg-Fe and Mg-Fe-Al mixed oxide catalysts with H_2 , which were derived from their hydrotalcite precursors. Effects of the metal component magnesium and aluminum on catalysts reduction property were also discussed. The results showed that the solid solution containing Fe^{2+} was first produced during reduction process of the catalysts, then metal Fe^0 accumulative precipitation when reduction temperature was elevated. And, for these oxide catalysts, the formed ferrous oxide was stabilized by the produced solid solution and the introduced metal magnesium with aluminum or magnesium without aluminum. Therefore, the ability that Fe^{2+} in these samples could be reduced to metal iron was clearly decreased.

Keywords: Mg-Fe and Mg-Fe-Al catalysts hydrogen reduction
in situ Mössbauer spectroscopy