第3卷 第3期 应 用 化 学 Vol.3 No.3
1986年6月 Chinese Journal of Applied Chemistry June 1986

研究论文

铁系催化剂对丁烯的氧化脱氢催化作用特征

张宪宽* 周望岳

（中国科学院兰州化学物理研究所）

摘 要

x光衍射分析表明，所制备的五种丁烯氧化脱氢用铁系催化剂样品分别具有α-Fe_2O_3、γ-Fe_2O_3、$ZnFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$·20%α-Fe_2O_3和$ZnFe_2O_4$·20% γFe_2O_3物相结构。在五种样品上分别进行了氧和丁烯的吸附及其程序升温脱附，初步结果表明：α-Fe_2O_3、γ-Fe_2O_3和$ZnFe_2O_4$都是丁烯氧化脱氢反应的活性相，但它们吸附氧和吸附丁烯的能力不同，对丁烯的异构化、氧化脱氢和燃烧反应的作用也有所不同。结合样品作为供氧体的试验结果，对丁烯在混合双相样品上的氧化脱氢过程作了初步讨论。

丁烯氧化脱氢制丁二烯是一条比较先进和经济的工艺路线，许多学者[1-4]考察了活性和选择性较高的铁系催化剂对丁烯的作用特征，但其研究对象仅限于含有少量α-Fe_2O_3的铁酸盐样品，有的作者注意到了这部分α-Fe_2O_3的作用，但未进行深入研究。本文用不同方法制备了铁系催化剂的五种样品：α-Fe_2O_3、γ-Fe_2O_3、$ZnFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$·20%α-Fe_2O_3和$ZnFe_2O_4$·20%γ-Fe_2O_3，考察了它们的物相结构、吸附脱附性能和在丁烯氧化脱氢反应中的行为。

实 验 方 法

（一）样品的制备

α-Fe_2O_3用沉淀法制备，即在硝酸铁（分析纯）溶液中搅拌下滴加氨水到指定pH值，加热，静置陈化，过滤洗涤几次到滤液呈弱酸性，将$Fe(OH)_3$·xH_2O滤饼烘干，空气下活化。$ZnFe_2O_4$和$ZnFe_2O_4$·20%α-Fe_2O_3是将$Fe(OH)_3$·xH_2O和$Zn(OH)_2$·yH_2O两种滤饼按一定比例球磨混合，其它步骤同α-Fe_2O_3的制备。γ-Fe_2O_3和$ZnFe_2O_4$·20%γ-Fe_2O_3是分别将α-Fe_2O_3和$ZnFe_2O_4$·20%α-Fe_2O_3在一定条件下经还原和再氧化制得的。

* 通讯联系人。

（二）样品的评价

样品的评价在小型常压流动式固定床上进行。丁烯原料气分别取自锦州石油六厂和兰州合成橡胶厂。分析方法同文献[4]。

（三）样品物相结构和表面性质的测试

1．x光衍射分析：用日本理学电机株式会社D-6C型x光衍射仪，以Ni滤波的CuK。辐射，于室温下照射粉末样品记录谱图。

2．化学吸附和程序升温脱附：用容量法化学吸附，氦扫程脱，原位四极质谱计和热导池联合检测记录，冷阱收集程脱馏出物并用气相色谱进行组份分析。

3．样品作为供氧体的试验：在无氧条件下考察样品的反应性能，反应装置同样品的评价。

结　　果

（一）样品的制备和测试

以硝酸盐和氨水为原料用常用的共沉淀法一般难以制得纯的或具有预定物相组成的铁酸盐样品，所报导的铁酸盐样品一般都含有5％左右的α-Fe_2O_3。含有γ-Fe_2O_3的样品还未见报导。本文制备的五种样品的 x 光粉末衍射图如图1所示，a、b 和 c 分别为

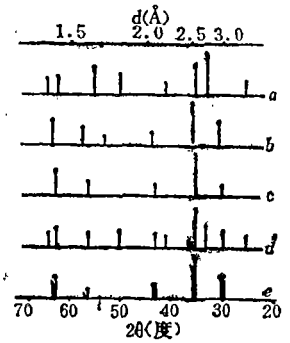


图 1　x 光粉末衍射图

a. α-Fe_2O_3，b. γ-Fe_2O_3，
c. $ZnFe_2O_4$，d. $ZnFe_2O_4$·20％α-Fe_2O_3，
e. $ZnFe_2O_4$·20％γ-Fe_2O_3
f. H—198.

α-Fe_2O_3、γ-Fe_2O_3 和 $ZnFe_2O_4$，未发现其它杂质相，d和e的主要物相为 $ZnFe_2O_4$，还分别有和预定量基本相符的 α-Fe_2O_3 和 γ-Fe_2O_3。表1列出样品的晶胞参数和晶粒度，

表 1　样品的x光测试计算数据

样品编号	x光相定量	晶胞参数(Å)	晶胞参数之差(Å)	晶粒度（Å）
a	α-Fe_2O_3			229.4
b	γ-Fe_2O_3	8.3305	0.0005	186.4
c	$ZnFe_2O_4$	8.4417	0.0006	181.7
d	$ZnFe_2O_4$·21.8％α-Fe_2O_3	8.4180	−0.0231	141.9
e	$ZnFe_2O_4$·21.8％γ-Fe_2O_3	8.3942	−0.0469	136.3
H—198		8.3991	−0.0420	139.8

表 2　样品评价结果(350℃)

样　品	反应结果（对丁烯，体积％）			
	丁二烯收率	丁烯转化率	丁二烯选择性	$CO+CO_2$生成率
α-Fe_2O_3	18.6	33.3	55.9	14.7
γ-Fe_2O_3	31.2	42.7	73.1	11.5
$ZnFe_2O_4$	13.1	16.4	79.9	3.3
$ZnFe_2O_4$·20％α-Fe_2O_3	65.3	72.8	89.7	7.5
$ZnFe_2O_4$·20％γ-Fe_2O_3	71.3	79.1	90.1	7.2

其中混合双相样品按x光相定量为$ZnFe_2O_4$·21.8%α-Fe_2O_3和$ZnFe_2O_4$·20%γ-Fe_2O_3，与预想配比较接近。

样品在小型常压流动式固定床上的评价结果见表2。

（二）样品的表面氧种及其性质

在高真空系统进行氧和丁烯的吸附及其程序升温脱附，用静态容量法求化学吸附量，色谱法求脱附量，考察了几种样品在不同的吸附温度、吸附压力和不同的表面状态下氧和丁烯的化学吸附，表3列出样品氧化态表面室温吸氧吸丁烯的试验结果。由所列数据可见，纯$ZnFe_2O_4$样品的吸丁烯能力远大于其吸附氧的能力；而纯α-Fe_2O_3和γ-Fe_2O_3附吸氧能力较$ZnFe_2O_4$强得多。混合双物相样品则同时具备α-Fe_2O_3和γ-Fe_2O_3的吸附氧能力以及$ZnFe_2O_4$的吸附丁烯的特征，并有所提高。

表 3 样品室温吸附氧和丁烯试验结果

样品	吸附气体	吸附压力 (mmHg)	吸附量 (ml/g)	表面覆盖度	脱附量 (ml/g)
a α-Fe_2O_3	O_2	5.243	0.241	0.015	0.195
	C_4H_8-1	5.040	0.737	0.169	0.744
b γ-Fe_2O_3	O_2	6.390	0.099	0.013	0.213
	C_4H_8-1	5.403	0.430	0.203	0.643
c $ZnFe_2O_4$	O_2	5.707	0.034	0.004	0.092
	C_4H_8-1	6.386	0.724	0.338	0.650
d $ZnFe_2O_4$· 20%α-Fe_2O_3	O_2	3.997	0.040	0.026	0.319
	C_4H_8-1	3.342	0.346	0.812	0.543
e $ZnFe_2O_4$· 20%γ-Fe_2O_3	O_2	4.039	0.164	0.124	0.304
	C_4H_8-1	3.293	0.313	0.856	0.464

实验结果还表明，纯相样品氧和丁烯的吸附量对于吸附温度的变化比较敏感，而混合双相则不明显，样品还原态表面吸附氧的能力大于氧化态表面，而氧化态表面吸附丁烯的能力大于还原态表面。

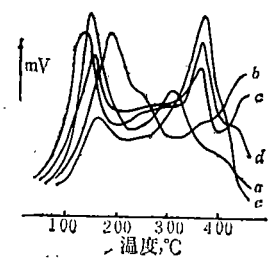


图2 样品吸氧程脱图
（标号同前）

新鲜样品的吸氧程脱谱如图2所示。经原位四极质谱计在反应过程中检测表明，除有的样品在低温区的脱附峰馏出物中兼有少量水外，其余脱附峰均为氧。经多次吸附（氧或丁烯）程脱后的样品再按上述条件进行吸附氧程脱试验，与图2相比，脱附峰数目基本对应出现，但峰的相对强度却有很大变化，特别是高温区的峰明显减弱甚至消失。还原态表面室温和高温吸氧程脱试验结果表明，高温区的较强脱附峰主要是高温吸氧产生的。

图3为样品室温吸附丁烯-1程脱产物分布。由此可见，不同物相组成的样品室温吸丁烯-1的程脱产物分布不同，意味着这些样品上的表面活性中心性质有着明显的差异，表现出五种样品表面上异构化中心、选择氧化中心和燃烧中心的不同分布。

样品高温吸附丁烯-1的程脱产物分布与图3相比，混合双相样品的丁二烯量增加，$ZnFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$·20%α-Fe_2O_3和$ZnFe_2O_4$·20%γ-Fe_2O_3在200℃前和后均发现有丁

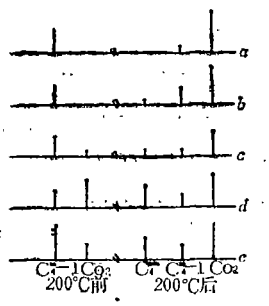


图 3　样品室温吸丁烯-1程脱产物分布(标号同前)

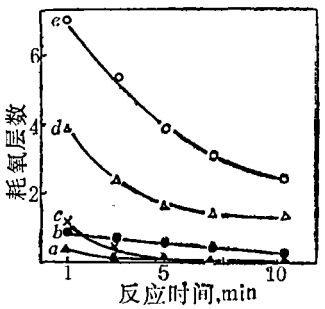


图 4　无氧反应条件下样品的耗氧动力学曲线

烯-1的异构体反-丁烯-2和顺-丁烯-2，高温吸附丁烯-1的程脱谱与室温吸附时相比，低温区的脱附峰有所减弱，而高温区的脱附峰增强。样品还原态表面吸附丁烯-1，低温区主要是其可逆吸附，高温区主要发生燃烧反应生成CO_2。

（三）样品作为供氧体的试验

图 4 为样品作为供氧体试验的耗氧动力学曲线。纯相样品在 2 分钟内反应耗氧量还远不到一层，而且反应很快趋于终止；混合双相样品的供氧能力明显大于单物相样品，在前 1 分钟，它们可供吸附氧和晶格氧高达 4 — 7 层之多，10分钟内可提供的晶格氧总层数为10—20层，且反应尚未终止。不同样品其晶格氧的反应性能也有明显的差别，纯相样品的反应活性较低，α-Fe_2O_3 和 γ-Fe_2O_3 的选择性也较低，$ZnFe_2O_4$的选择性较高。混合双相样品在反应10分钟内始终维持较高的活性和选择性。

讨论和结论

1．三种纯相样品都有一定的氧化脱氢能力，表明它们都是活性相，但其活性和选择性较低。当它们组成一定比例的混合双相样品时，其活性和选择性均大大提高。α-Fe_2O_3和γ-Fe_2O_3及$ZnFe_2O_4$没有其它杂质相存在，具有规整的结构。$ZnFe_2O_4$·20%α-Fe_2O_3和$ZnFe_2O_4$·20γ-Fe_2O_3 中的铁酸锌尖晶石相在有其它杂质相存在时易发生 John-Teller 型畸变，此外，不同物相之间可能有相互作用，从而改变了Fe^{3+}的配位环境，观察到的晶胞参数的较大变化可能与此有关。混合双相的共存及其相互作用可能是其晶粒度比纯相样品小的一个原因。混合双相样品与纯相样品结构上的差异导致其催化性能不同，这与Trifiro等[6]对Mo-Bi系催化剂的观察结果有类同之处。

2．α-Fe_2O_3、γ-Fe_2O_3和$ZnFe_2O_4$ 等的纯相或组成混合相都存在吸附氧和丁烯的活性中心，但α-Fe_2O_3和γ-Fe_2O_3吸附氧能力较强，$ZnFe_2O_4$ 吸附丁烯能力较强，混合双相样品同时具有相应纯相样品的吸附氧或丁烯的能力，且都略有提高 。样品的表面状态影响其吸附氧或丁烯的能力，这些可能均因Fe^{3+}的配位环境不同所致。

3．根据样品吸附氧程脱和吸附丁烯程脱的试验结果，似乎T_m = 140℃ 左右的氧种属燃烧中心，但该中心只有在$ZnFe_2O_4$或含有$ZnFe_2O_4$的样品表面出现，而在 α-Fe_2O_3和γ-Fe_2O_3上该氧种主要促进丁烯的可逆吸附。T_m = 350℃ 左右的氧种属氧化脱氢中心，但在α-Fe_2O_3和γ-Fe_2O_3 的程脱谱图上该氧种峰或者位移较大或者不明显，与其氧化脱氢能力很弱似相对应。在高温吸附时，200—300℃之间慢逸出区氧种有使丁烯双键位移和生成含氧化合物的能力。工业化的H-198催化剂高温吸丁烯-1，350℃ 以后的程脱产物中有较多的CO_2生成，似乎T_m = 400℃左右的肩峰氧种属于燃烧中心。

4．样品作为供氧体的试验结果表明，纯相样品只有 1 ～ 2 层晶格氧参与反应，这

与Rennard等[1]的结果一致，纯相样品以及含有少量α-Fe_2O_3的铁酸盐样品上的丁烯氧化脱氢可以用 Rennard-Massoth 机理解释，对于混合双相样品，有十几层晶格氧参与反应，且在整个过程中，生成物中有丁二烯和二氧化碳，显然在新鲜样品的表层吸附氧耗尽后，已不具备气相氧在表层吸附、活化为吸附氧离子的条件，在此条件下的氧化脱氢已超出Rennard-Massoth机理的解释范围，考虑到混合双相样品的物相结构，吸附性能和反应性能与纯相样品的差异，推测丁烯在混合双相样品上的氧化脱氢经历了不同的过程，可能类似于Bi-Mo系催化剂上的氧化脱氢过程[6]。

致谢 刘崇娅、周士相和薛锦珍等同志协助部分实验，特此致谢。

参 考 文 献

〔1〕R.J.Rennard and W.L.Kehl, *J.Catal.*, 21, 282(1971).
〔2〕F.E.Massoth and D.A.Scarpiello, *J. Catal.*, 21, 294(1971).
〔3〕周望岳，陈献诚，李清沂等，催化学报，4,167 (1983)。
〔4〕兰州化学物理研究所等，H-198催化剂丁烯氧化脱氢反应中试和工业试生产鉴定会材料之一。
〔5〕F.Trifiro, L.Kubelkova and I.Pasquon, *J.Catal.*, 19, 121(1970).
〔6〕周望岳，催化学报，1,157 (1980).

(收稿：1985年4月15日；修改稿：1985年11月11日)

CATALYTIC BEHAVIOUR OF FERRIC COMPOUNDS IN OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF BUTENE TO BUTADIENE

Zhang Xiankuan and Zhou Wangyue

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica)

Abstract

Five ferric compounds, α-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_4, $ZnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$·20% α-Fe_2O_3 and $ZnFe_2O_4$·20%γ-Fe_2O_3, used as catalysts for oxidative dehydrogenation of butene to butadiene were prepared and identified by X-ray diffraction. The catalytic sites on the ferrite surface were studied by chemisorption and TPD of oxygen and n-butene. It was found that $ZnFe_2O_4$ adsorbed more butene than α- and γ-Fe_2O_3, the later two oxides adsorbed more oxygen than the former compound, and the mixtures of the Fe_2O_3 isomers have the greater ability for chemisorption of both butene and oxygen.

The reaction mechanism was discussed based on the different behaviours of these five ferric compounds acting as sorbent and oxygen-carrier in oxydative dehydrogenation of nbutene to butadiene or carbon dioxide.