

## 乙苯脱氢氧化铁系催化剂的 活性相及钾的助催作用

祝以湘\* 林仁存 何淡云 严 健

(厦门大学化学系)

与机械混合法相比,用KOH水溶液浸渍法制成的 $K_2O-Fe_2O_3$ 催化剂性能最佳,负载型多元催化剂的性能与G-64 I相近,SEM、XPS和EDAX证实,经使用后,上述负载型多元催化剂表面形态明显改变,表面铁/钾原子比上升,连续升温XRD证实,在乙苯脱氢通常所采用的温度区间,载于表面的KOH会迅速和氧化铁相互作用生成 $K_2Fe_2O_4$ ,本文认为 $K_2Fe_2O_4$ 可能是活性相并据此对实验结果作出较为合理的解释。

目前,工业乙苯脱氢过程是在580~660℃及水蒸气存在下进行,使用钾助催氧化铁系催化剂。Lee曾报导,升华到氧化铁表面的少量钾盐可使催化活性迅速增加,他认为活性只取决于表面上的一些特殊小区域,但未说明该小区域的本质<sup>[1]</sup>。本文认为,虽然钾化合物本身无催化活性,但表面几乎完全被它覆盖的催化剂却有极好的性能。显然,对这一现象的深入研究会有助于阐明催化剂的活性相。

### 实 验 方 法

**一、催化剂制备及活性评价** 混合型二元催化剂的制备是把氧化铁粉末和KOH水溶液混合、成型、烘干,然后在900℃下煅烧4小时,负载型二元催化剂的制备是把已成型的氧化铁颗粒在900℃下煅烧4小时,然后用KOH水溶液浸渍并烘干。多组分催化剂的组成参照Girdler公司专利<sup>[2]</sup>,但用负载法制,使其组成为 $Fe_2O_3-K_2O-CeO_2-MoO_3-CaO-SiO_2$ ,与美国G-64 I组成相近。活性评价使用铜浴加热的30ml管式反应器,催化剂为10~16目。

**二、SEM、EDAX、XPS及XRD研究** SEM使用日立S-520型扫描电镜,用其附件Phillips EDAX能量分析器做表面元素分析。XPS使用VG ESCA LAB 2型电子能谱仪, MgK<sub>α</sub>激发源, Au 4f<sub>7/2</sub>为外标。连续升温XRD使用HZG-4A型衍射仪, CoK<sub>α</sub>辐射, Fe滤波, 大气高温炉, 升温速度为10℃ min<sup>-1</sup>。

1987年9月28收到初稿, 1988年5月24日收到修改稿。

# 实验结果

## 一、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O 二元催化剂

1. 混合型催化剂 图1为640℃, 乙苯进料空速和H<sub>2</sub>O/乙苯比均为1.0时, K<sub>2</sub>O含量为0~17%的混合型二元催化剂活性(表示为苯乙烯收率)随反应时间的变化。纯Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(图1a)活性高峰期极短, 引入K<sub>2</sub>O后, 活性显著提高, 而且, 诱导期和活性高峰期都明显地随K<sub>2</sub>O含量的增加而延长, 但活性高峰值本身与钾含量无关。

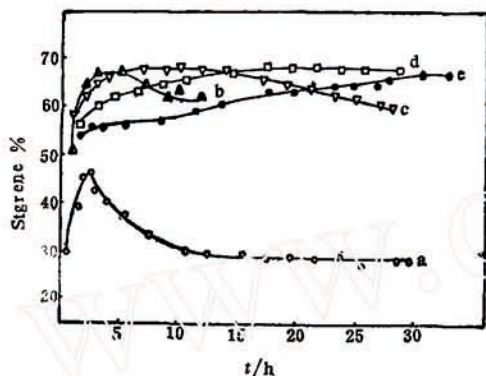


图1 混合型二元催化剂活性随反应时间的变化  
Fig.1 Activity of mixed binary catalysts as a function of operation time  
a. 0% K<sub>2</sub>O b. 1% K<sub>2</sub>O c. 2% K<sub>2</sub>O  
d. 10% K<sub>2</sub>O e. 17% K<sub>2</sub>O

2. 负载型催化剂 由图2可见, 在相同的反应条件下, 与混合型催化剂(图1)相

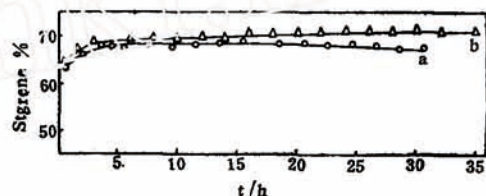


图2 负载型二元催化剂活性随反应时间的变化  
Fig.2 Activity of impregnated binary catalysts as a function of operation time  
a. 1% K<sub>2</sub>O b. 10% K<sub>2</sub>O

比, 当含K<sub>2</sub>O 1%时, 负载型催化剂活性高峰期长得多, 当含K<sub>2</sub>O 10%时, 负载型的活性诱导期又短得多, 这表明钾助催化剂是在氧化铁表面上起作用的。另外, 活性高峰值本身与制备方法无关。

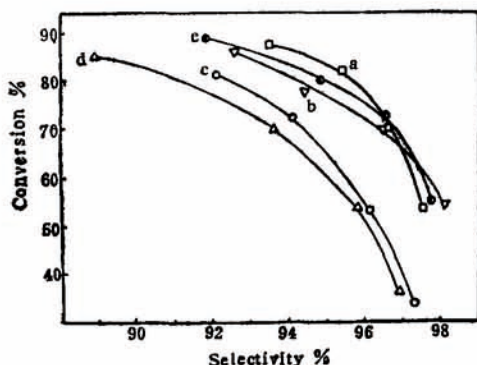


图3 负载型多元催化剂的选择性与若干工业催化剂的比较  
Fig.3 Selectivity of the impregnated multi-component catalyst compared with commercial catalysts  
a. G-64I (USA) b. G-64C (USA)  
c. 11\* (China) d. Shell 105 (USA)  
e. Impregnated catalyst (This Lab.)

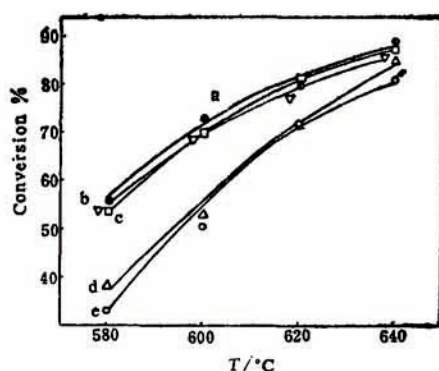


图4 负载型多元催化剂的活性与若干工业催化剂的对比  
Fig.4 Activity of the impregnated multi-component catalyst compared with commercial catalysts  
a. Impregnated catalyst (This Lab.)  
b. G-64C (USA) c. G-64I (USA)  
d. Shell 105 (USA) e. 11\* (China)



## 二、负载型多元催化剂

1. 催化性能 为能令人信服地讨论活性相,我们特地用浸渍 KOH 的方法制备一化学组成和著名的 G-64I 相近的多组分催化剂,其催化性能也和 G-64I 相似(见图3和图4)。该催化剂的  $K_2O$  负载量为17%,比表面为  $4.2\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,相当于表面被约54层  $K_2O$  覆盖。

2. SEM 研究 载钾前、载钾后及载钾并使用24小时后催化剂的 SEM 照片示于图5。载钾前,表面平整细密,用 KOH 水溶液浸渍并烘干后,催化剂表面几乎被 KOH 晶粒覆盖。经使用后,晶粒消失,表面变得十分粗糙(与载钾前的表面相比)。



图5 负载型多元催化剂的 SEM 照片(放大1000倍)

Fig.5 SEM pictures of the impregnated multi-component catalyst  
a. Before impregnation b. After impregnation c. Used catalyst

3. EDAX 研究 EDAX 结果表明,载钾新鲜催化剂的表面铁/钾原子比为 0.39,使用后,此值增高为2.2。

4. XPS 研究 250~800eV 区域的低分辨扫描谱显示,载钾前,铁 2p 光电子能峰和铁的三个俄歇能峰清晰可见。负载 KOH 后,出现钾的 2p 和 2s 强峰,同时,除微弱的铁俄歇峰  $L_2M_{45}M_{45}$  外,在此低分辨谱图中,铁的其他能峰均淹没于背景噪音中,这证明催化剂表面已被大量 KOH 覆盖。催化剂经使用后,铁 2p 能峰又出现了。

铁 2p 区和钾 2p 区的高分辨扫描证实,载钾前的样品可在 711.1eV 和 724.8eV 处分别检出铁的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  能峰,其自旋轨道劈裂值为 13.7eV,相应于氧化铁中的  $Fe^{3+}$  [3]。载钾后,在 711eV 处有一微弱的  $Fe(2p_{3/2})$  能峰,  $Fe(2p_{1/2})$  能峰几乎被噪音淹没。使用后的样品在 711.0eV 和 724.5eV 处又检出了较为清晰的铁  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  能峰。

载钾新鲜催化剂的  $K(2p_{3/2})$  和  $K(2p_{1/2})$  能峰分别出现在 293.4eV 和 296.1eV 处。使用后的样品在 293.1eV 和 295.8eV 处检出此二峰。用 Roberts-Caley 算法 [4], 根据使用前后样品的  $Fe(2p_{3/2})$  和  $K(2p)$  能峰面积计算表面铁钾原子比的结果表明,新鲜催化剂表面铁/钾比为 0.02, 使用后增为 0.11。

催化剂经使用后表面铁/钾比增加,定性上与 EDAX 的结论一致,但 XPS 的数据较低,这可能和两种方法的表面探测深度不同有关。在我们的实验条件下,EDAX 的探测深度约为  $1\mu\text{m}$ , XPS 只有 40 Å 左右。两种测定结果的差别说明,钾更集中于浅层表面。在催化剂使用过程中,水相冷凝产物的 pH 值始终为 6.6 左右,因而,表面铁/钾比增加不会是钾流失所致。



5. XRD 研究 此负载型多元催化剂新鲜样品的连续升温 XRD (见图 6) 证实: 升温前, 样品中主要含  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $350^\circ\text{C}$  时, 后者脱水转变为  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 当温度达  $550^\circ\text{C}$  时,  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  的特征谱峰 (ASTM 卡片 26-1319) 开始出现,  $650^\circ\text{C}$  时  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  的谱峰强度进一步增加,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的衍射强度大为减弱。在使用后的样品中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是常温 XRD 可检出的唯一含铁物相。

## 讨 论

一、活性相 有人认为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是这类催化剂的活性相<sup>[5]</sup>, 但此观点不能解释, 为何氧化铁表面被 KOH 覆盖后性能反而变佳 (见图 1 和图 2)。图 3 和图 4 显示, 一个表面被相当于约 54 层  $\text{K}_2\text{O}$  覆盖的多元催化剂的催化性能, 与著名的 G-54 I 相似。因此, 我们可以合理地利用该催化剂所提供的信息来讨论钾助催氧化铁系乙苯脱氢催化剂的活性相。SEM (图 5b) 和 XPS 均证实, 这一高活性催化剂的表面几乎被 KOH 覆盖。但 KOH 本身并无活性, 显然, 高活性应来自 KOH 和氧化铁相互作用的产物。图 5 a 和 c 证实, 使用后, 表面遭严重破坏, 这是曾发生强烈相互作用的有力证据。XPS 和 EDAX 的数据指出, 使用后, 催化剂表面铁/钾比上升。但这一变化并非钾流失所致。而且, 钾离子半径太大, 它也不可能通过同晶取代, 以形成固溶体的方式进入氧化铁晶格。图 6 证实, 在一般乙苯脱氢反应所用的温度区间, 钾助催化剂可迅速和氧化铁相互作用生成  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ 。可以认为, 正是生成后者的固相化学反应促使钾逐渐由表面进入体相。XPS 的数据还表明, 经使用后, 催化剂表面的铁仍可表征为高自旋的  $\text{Fe}^{3+}$ 。因而, 可以合理地认为, 在反应状态下, 这一高活性负载型催化剂的表面上存在着一层  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 它可能是活性相。

有人<sup>[6]</sup>曾认为  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  是某丁烯脱氢催化剂的活性相, 但除用原位 XRD 证实反应状态下的催化剂中确有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  外, 未提供其他有说服力的证据。最近, Hirano 基于  $\text{CO}_2$  对某乙苯脱氢催化剂中毒效应的研究, 也认为  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  可能是活性相<sup>[7]</sup>。另一方面, 我们曾报导<sup>[8]</sup>,  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  可在干燥的条件下稳定存在, 但在大气环境中极易吸水分解。所以, 把用过的催化剂从反应器中取出后,  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  极易在大气中水解, 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面上留下不能为 XRD 检出的非晶态  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  水合物和 KOH。这或许就是常规的室温 XRD 只能在使用过的催化剂中检出  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 并无  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  踪迹的原因。

本文作者之一曾根据  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  是活性相的观点讨论了钾在活性相中所起的作用, 活性中心结构和乙苯脱氢反应的微观机理<sup>[9]</sup>。该文认为, 在乙苯脱氢反应所处的还原性气氛下,  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  表面会出现一些  $\text{Fe}^{2+}$  和氧缺位。活性中心是表面氧缺位旁的一对可快速交换电子的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ 。乙苯的苯核在  $\text{Fe}^{3+}$  上  $\sigma\pi$  络合吸附, 侧链  $\text{C}_\alpha\text{-H}$  键断裂, 生成的  $\text{H}^+$  结合在与

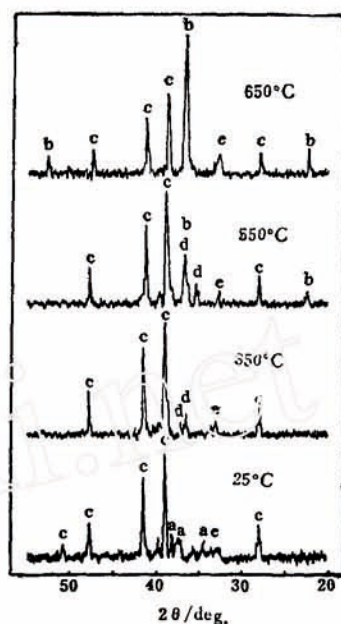


图 6 负载型多元催化剂的连续升温 XRD 谱图 ( $\text{CoK}\alpha$  辐射, Fe 滤波)

Fig. 6 XRD spectra of the impregnated catalyst at different temperature  
a.  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  
b.  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ , c.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  
d.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , e.  $\text{CeO}_2$

$\text{Fe}^{3+}$  配位的  $\text{O}^{2-}$  上, 吸附烃基成为  $\pi$  吸附的烯丙基负离子, 再经  $\sigma$ - $\pi$  重排转变为  $\sigma$  型的负离子。反应控制步骤是  $\text{C}_\beta$ - $\text{H}$  键在  $\text{Fe}^{2+}$  上的均裂和铁氢键的生成。后来, 其他人也基于不同的活性相提出类似的机理<sup>[10]</sup>。

**二、诱导期的成因** 随  $\text{K}_2\text{O}$  含量的增加, 混和型二元催化剂的诱导期变长 (见图 1)。另一方面, 已报导<sup>[8]</sup>, 用混合法并经  $900^\circ\text{C}$  煅烧 4 小时的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$  催化剂的相结构和  $\text{K}_2\text{O}$  含量有关。当  $\text{K}_2\text{O}$  低于 2% 时, XRD 只检出  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 随  $\text{K}_2\text{O}$  量增多, 除  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  外还可检出逐渐增多的 “ $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ ”。把此结果和图 1 比较, 显然, 诱导期的存在似乎和 “ $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ ” 有关。后者具有钾- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  结构, 尖晶石型的铁氧体呈层状分布, 钾夹在各层间。此结构不利于钾在表面起作用, 这可能就是图 1 d 和 e 初活性低的原因。我们曾注意到, 二元催化剂使用仅 8 小时后, “ $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ ” 就会从它的 XRD 谱图中消失。可以想象, “ $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ ” 晶格破坏后释放出的钾难以进入氧化铁晶格, 它会逐渐向表面迁移。在氧化铁表面生成可能是活性相的  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  小斑块, 使活性逐渐上升, 这一过程所需的时间就是诱导期。图 1 b 和 c 因无 “ $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ ”, 故诱导期短。在没有  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等结构助催化剂存在时,  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  斑块易熔结为大晶粒, 使活性相面积减少。这或许就是二元催化剂活性易衰退<sup>[1]</sup>的原因。结构助催化剂的作用可能在于保持活性相的高分散状态。在负载型的场合 (图 2), 因可迅速生成大面积的表面  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  层, 故活性稳定期较长, 诱导期也短。

#### 参 考 文 献

- [1] Lee, E.H., *Catal.Rev.*, 1973, 8, 285.
- [2] U.S.P.3,904,552, 1975.
- [3] Brundie, C.R. et al., *Surface Sci.*, 1977, 68, 459.
- [4] Au, C.T. et al., *Int. Rev. in Phys.Chem.*, 1986, 5, 75.
- [5] 陈建平等, 催化学报, 1986, 7, 303.
- [6] Андрушкевич, М.М. и др., *Кинет.и Катал.*, 1978, 19, 360.
- [7] Hirano, T., *Appl.Catal.*, 1986, 26, 81.
- [8] 祝以湘等, 石油化工, 1988, 17, 276.
- [9] 祝以湘, 厦大科技, 1981, 21.
- [10] 肖萍龄等, 燃料化学学报, 1984, 12, 125; 陈建平等, 高等学校化学学报, 1986, 7, 11; 陈慧贞等, 高等学校化学学报, 1985, 6, 433.



**ACTIVE PHASE AND ROLE OF POTASSIUM IN  
POTASSIUM-PROMOTED IRON OXIDE CATALYST  
FOR DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE**

Zhu Yixiang\* Lin Rencun He Danyun Yan Jian  
(*Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen*)

ABSTRACT

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  binary catalysts prepared by high temperature calcination of the relevant mixtures and by KOH solution impregnation showed different catalytic behaviour in the reaction of dehydrogenation of ethylbenzene. The latter had longer stability period of the highest activity and shorter induction period. An impregnated multi-component catalyst, which was particularly prepared in our laboratory and had similar chemical composition to a well-known commercial catalyst (G-64I), showed that both the conversion of ethylbenzene and the selectivity to styrene were similar to G-64I although the impregnation amount of KOH corresponded to the fact that this impregnated catalyst had about 54 monolayers of  $\text{K}_2\text{O}$  on its surface. These facts indicated that the potassium promotor operated specifically on the surface of the iron oxide and that  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was not the active phase of the catalyst as some authors had suggested. It was proved by using SEM, EDAX and XPS that, the Fe/K atom ratio on the surface of this impregnated catalyst increased obviously while the surface morphological structure changed simultaneously after this catalyst was operated for about 24 hrs. These suggested that a strong interaction between potassium promotor and iron oxide had occurred on the surface and that the product resulting from the interaction should be the active phase of the catalyst. The XRD study at different temperatures showed that the potassium promotor would react rapidly with iron oxide, thus forming  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  in the temperature range 580—660°C, which was the usual operation temperature in the commercial production of ethylbenzene dehydrogenation to styrene. So, this paper suggested that the  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  might be the active phase of the catalyst. Our experimental results could be satisfactorily explained according to this suggestion.