

钾助催化剂与 Fe_3O_4 相互作用行为的 XRD 表征*

祝以湘 柴运宙 刘正阳 黄素梅 程向明¹

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化工系, 物理化学研究所, 厦门 361005;

¹ 吉林化学工业股份有限公司有机合成厂, 吉林 132022)

摘要 XRD 研究表明, 作为乙苯脱氢催化剂中的氧化铁活性组分, 具有反式尖晶石结构的 Fe_3O_4 比刚玉型的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 更易与钾助催化剂发生相互作用: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ 需经 850 °C 煅烧才能生成多铁酸钾, 但在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{K}_2\text{O}$ 体系中只需 700 °C 即可。而且, 钾还可抑制 Fe_3O_4 被氧化为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的进程, 在空气中, Fe_3O_4 只需 300 °C 煅烧即可明显转化为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 但同样的转化在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{K}_2\text{O}$ 体系中要经 700 °C 煅烧才会明显地发生。实验结果表明, 某种形态的多铁酸钾可能是催化剂中的储钾相。

关键词: 乙苯, 脱氢, 氧化铁, 催化剂, 钾助催化剂, 铁酸盐

学科代码: B030301, B030102

乙苯脱氢制苯乙烯催化剂使用氧化铁为活性组分, 用氧化钾为主要助催化剂, 此外, 还可含 Cr、Ce、Mo、Ca、Mg、Zn 等, 随催化剂牌号的不同而异。工业上用于制备乙苯脱氢催化剂的氧化铁原料多为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (工业铁红) 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (工业铁黄), 前文^[1] 已对钾与三氧化二铁的相互作用进行过详细的 XRD 研究。然而, 虽亦有专利推荐使用 Fe_3O_4 为原料制备乙苯脱氢催化剂, 但至今尚无对 Fe_3O_4 与钾相互作用进行 XRD 研究的报导。Muhler 等认为活化态的乙苯脱氢催化剂是 $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4 / \text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34} / \text{Fe}_3\text{O}_4$ 多相动态体系, 其中 $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ 为活性相, Fe_3O_4 是活性相的载体, $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ (即多铁酸钾) 被称为储钾相。目前, 认为 $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ 是活性相的观点已获较普遍的认同^[2], 但称 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 为储钾相尚存争议。本文主要研究钾与 Fe_3O_4 的相互作用行为特征, 将其与钾和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相互作用的行为进行对比, 并进而探讨多铁酸钾作为储钾相的可能性。

1 实验方法

用 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (工业铁红)、 Fe_3O_4 (化学纯试剂) 及 K_2CO_3 (化学纯试剂) 制备含钾与不含钾的样品。参照低钾型工业乙苯脱氢催化剂常用的铁、钾配料比^[2], 将所研究之 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{K}_2\text{O}$ 样品的重量配料比均固定为 9/1, 在样品配料时将 K_2O 换算为 K_2CO_3 。样品经湿法混合、成型、烘干后, 送入马福炉, 在不同温度下各煅烧 4h。

XRD 研究使用日本理学 (Rigaku) Rotaflex D/max-C XRD 系统。衍射条件为: $\text{Cu K} \alpha$ ($\lambda = 0.15406\text{nm}$), 40kV, 30mA, 扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $5^\circ \sim 65^\circ$ 。

1999-04-23 收到初稿, 1999-07-26 收到修改稿。联系人: 祝以湘。* 中国石油化工集团公司资助项目

2 结果与讨论

2.1 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及 Fe_3O_4 与 K_2O 相互作用行为的差异

图 1 为 $-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ 经不同温度煅烧后的 XRD 图, 当温度为 800 或 800 以下时, XRD 图中只有 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的衍射峰, 未见钾与氧化铁发生明显相互作用的迹象. 当温度升至 850 以后(图 1E), XRD 图出现了明显的变化, 此时, 虽然主要物相仍为 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 但在 2θ 值为 7.5° 、 14.9° 、 30.2° 、 30.5° 、 31.7° 、 33.9° 、 35.2° 、 36.5° 和 38.0° 处出现了新的衍射峰. 我们根据 Bragg 方程:

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = \lambda$$

基于 $\text{Cu K}\alpha$ 的 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 参照 ASTM 卡片 25-651 所提供的晶面 d 值, 计算了 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 中较强衍射在我们实验条件下所应有的 2θ 值, 计算结果列于表 1. 作为参考, 表中还给出该物相各衍射峰之晶面指标和相对衍射强度的文献值. 将我们的实验数据和表 1 对照后发现, 图 1E 中新出现的衍射峰大致都与 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 的特征衍射相符, 这表明在 850 煅烧的样品中出现了与 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 结构相似的多铁酸钾相. 图 1F 为 950 煅烧样品的 XRD 图, $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的特征衍射虽仍然存在, 但强度已明显减弱, 多铁酸钾的衍射明显增强. 这表明该样品中虽仍有 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 但多铁酸钾已成为主要物相. 值得指出的是, 虽然图 1F 中可被指认为多铁酸钾之各衍射

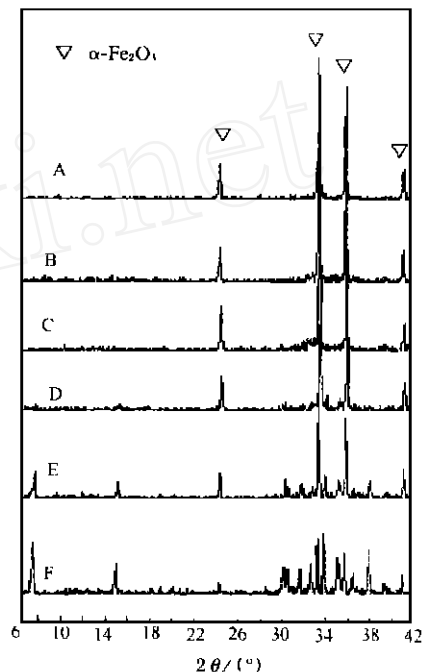


图 1 经不同温度煅烧之 $-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ 样品的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of $-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ samples calcined at different temperatures

A) 500 , B) 700 , C) 750 ,
D) 800 , E) 850 , F) 950

表 1 ASTM 25-651 卡片中 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 物相的 d 、 hkl 、 I/I_0 数据以及基于 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ 所计算出的 2θ 值

Table 1 XRD data of $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ in ASTM 25-615 and 2θ calculated based on $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)

d/nm	1.19	0.595	0.297	0.296	0.283	0.265	0.257	0.255	0.244	0.238	0.237	0.226	0.216	0.215
hkl	002	004	008	110	017	114	018	021	023	0010	116	025	0110	026
I/I_0	100	40	60	60	85	70	35	70	35	50	50	30	35	35
$2\theta/(\circ)$	7.4	14.9	30.0	30.2	31.6	33.8	34.9	35.2	36.8	37.8	37.9	39.9	41.8	41.9

峰的 2θ 数据与表 1 所列之文献数据大致相符, 但各峰的相对衍射强度却与表 1 中的文献值有明显的差异. 特别是, 图 1F 还在 2θ 为 32.7° 处多出了一个较强的未知物衍射峰, 而 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 则明显不应在此处有衍射峰出现(见表 1), 这说明我们样品中的多铁酸钾与文献中的 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 并非完全相同的物相. 另一方面, 虽在 ASTM 之 XRD 数据库中收录的多铁酸钾类化合物只有 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 一种, 但高桥武彦等发现多铁酸钾是非化学计量的化合物. 而且, 随钾含量的变化及生成温度的差异, 它可以有大同小异的两种晶体结构, 一种是具有六方晶型的 $\text{K}^+-\text{Fe}_2\text{O}_3$, 另一种是具有三方晶型的 $\text{K}^+-\text{Fe}_2\text{O}_3$. 两种结构 XRD 图中各衍射峰的 2θ 位置非常相似, 但相对衍射强度差异较大^[3]. 等首次报导了 $\text{K}^+-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 数据^[4], 我们将他们的数据

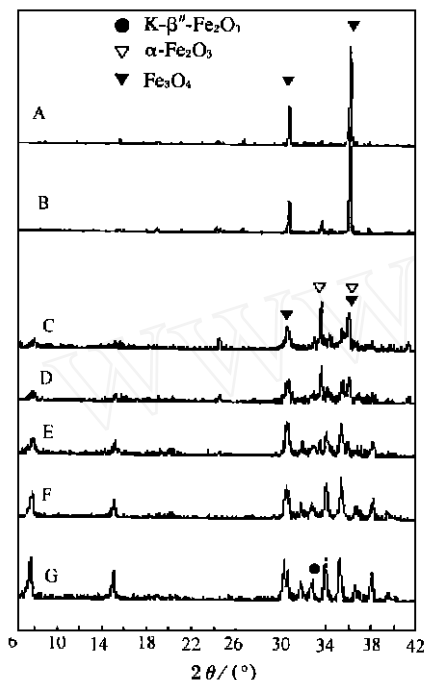


图2 经不同温度煅烧 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 样品的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ samples calcined at different temperatures
A) 300 , B) 500 , C) 700 , D) 750
E) 800 , F) 850 , G) 950

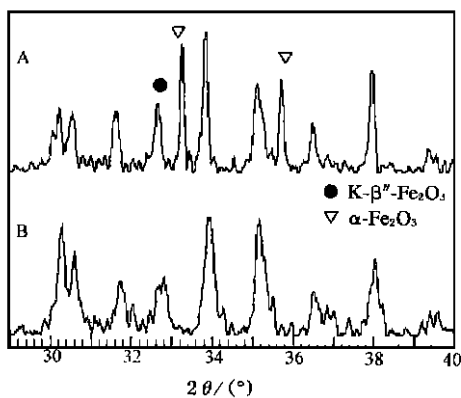


图3 经 9500 煅烧 4h 之 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 样品的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ samples calcined at 950 for 4h
A) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, B) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$

和 ASTM 25 - 651 的数据进行对比后发现,在表 1 所包含的 d 值范围内, $\text{K}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 除多出一个 d 值为 0.274 nm 的较强衍射外,其它各衍射峰的 d 值均与 ASTM 25 - 651 所报导的 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 相符. 因此, 可将此 d 值为 0.274 nm 的衍射视为 $\text{K}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征衍射. 我们将 $d = 0.15406$ nm 代入 Bragg 方程后算出,在我们的实验条件下,该衍射的 2θ 值应为 32.7° ,恰与图 1F 中的未知物衍射相符. 所以,在图 1F 中出现的多铁酸钾应为 $\text{K}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$) 和 $\text{K}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 两种物相的混和物.

经不同温度煅烧 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 的 X 射线衍射谱示于图 2. 300 煅烧样品 (图 2A) 只在 2θ 值约为 30.3 和 35.7 处出现两个衍射峰,对比 ASTM 卡片 19 - 629 的数据可知,它们相应于 Fe_3O_4 的 (220) 和 (311) 晶面衍射,后者是 Fe_3O_4 的最强衍射. 当煅烧温度升为 500 后,图 2B 中除上述两个衍射峰外,还在 2θ 为 33.3 处出现了一个小峰,经与 ASTM 卡片 13 - 534 对照后确认它是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的最强衍射,即 (104) 晶面的衍射,说明此时已有少量 Fe_3O_4 被氧化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 700 煅烧样品的 XRD 图出现了显著的变化, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (104) 衍射明显增强,成为图 2C 中的最强衍射峰. 曾在图 2A 和 B 中作为最强衍射而在 35.7 处出现的谱峰,在图 2C 中的衍射强度已大为下降. 考虑到该处既是 Fe_3O_4 的最强 (311) 衍射,也是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的一个中强 (110) 衍射的出峰位置,因此,在 700 煅烧的样品中应是既有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 也有 Fe_3O_4 . 另一方面,基于图 2B 中 Fe_3O_4 衍射与图 2C 中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 衍射的峰高对比可以认为,消失的 Fe_3O_4 并未完全转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 有一部分 Fe_3O_4 应已转化为多铁酸钾. 实际上,我们也可在图 2C 之 7.4° 、 33.9° 和 35.1° 处看到相应于多铁酸钾衍射的迹象. 再者, 2θ 为 30.3 处既是 Fe_3O_4 的 (220) 衍射,也是 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 的 (008) 及 (110) 衍射的出峰位置 (见表 1). 所以,针对图 2C 中 Fe_3O_4 的最强 (311) 衍射明显减弱,而 30.3 处的衍射却仍然较强这一事实,我们也可以相信在 700 煅烧的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 样品中确已有多铁酸钾生成. 将这一结果与图 1B 对比就可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 相互作用的行为与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 的相互作用行为是存在明显

差异的,因为 700 °C 煅烧似乎未对 $\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 样品产生任何影响. 此后,随煅烧温度的继续升高, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 样品 XRD 图中的氧化铁衍射逐渐减少,多铁酸钾的衍射逐步增强,800 °C 煅烧样品(图 2E)中尚有一个极弱的 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (104) 衍射存在,但在 850 °C 煅烧的样品(图 2F)已唯有多铁酸钾的衍射. 然而相比之下, $\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 经同样温度煅烧只是刚刚开始有多铁酸钾生成(图 1E). 由此可见, Fe_3O_4 与钾相互作用生成多铁酸钾的能力要比 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 强得多. 同样在 950 °C 下煅烧 4h 的 $\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 样品,在 2θ 为 29~40 区域的 XRD 细节见图 3. 除前者中仍有未反应的 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 存在外,两者多铁酸钾中 $\text{K}^+\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{K}^+\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相对含量比也是有差别的,这表现为各衍射的出峰位置虽然相同,但相对衍射强度却有明显的差异. 而且,与图 3A 相比,图 3B 中的诸峰都明显宽化,这表明虽然 Fe_3O_4 更易与钾相互作用生成多铁酸钾,但由 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 生成的多铁酸钾却有更大的晶粒和更好的结晶形态. 这使我们推测,当 Fe_3O_4 开始与钾作用时,所产生的多铁酸钾是倾向于以细小的晶粒向 Fe_3O_4 中分散,而不是更倾向于生成与氧化铁分离的独立物相. 钾与两种氧化铁相互作用行为的差异可能与 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 及多铁酸钾的结构特征有关,以 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 为代表的多铁酸钾都具有特殊的,其钾离子层与铁、氧尖晶石结构层交替叠加的特殊层状结构(见图 6),所以可以想象,当钾与氧化铁相互作用生成多铁酸钾时,首先要发生钾“钻入”氧化铁晶格的过程. 但因 K^+ (0.133nm) 比 Fe^{3+} (0.067nm) 大得多^[5],所以,这样的“钻入”必然会有较高的能垒. 另一方面, $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为紧密的刚玉型结构, Fe_3O_4 为较疏松的反式尖晶石结构,显然,钾对 Fe_3O_4 的“钻入”会较为有利. 再者, Fe_3O_4 与 $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ 都有明显的尖晶石型结构特征,结构上的相似也会促使钾更易与 Fe_3O_4 发生强相互作用并在较低的温度下生成多铁酸钾.

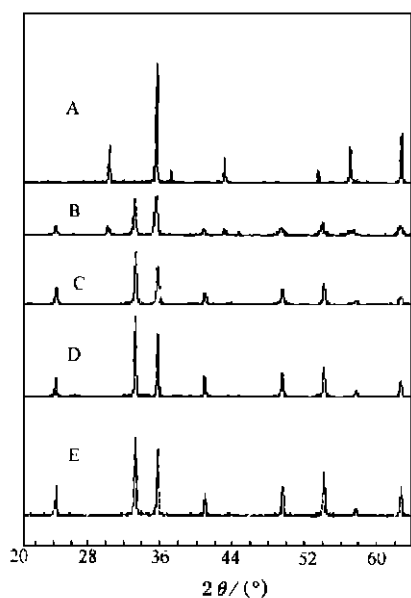


图 4 煅烧与未煅烧 Fe_3O_4 以及未煅烧 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of fresh/calcined Fe_3O_4 and fresh $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ samples

A) Fresh Fe_3O_4 ,B) Fe_3O_4 300 °C ,
C) Fe_3O_4 500 °C ,D) Fe_3O_4 700 °C ,E) Fresh $\text{-Fe}_2\text{O}_3$

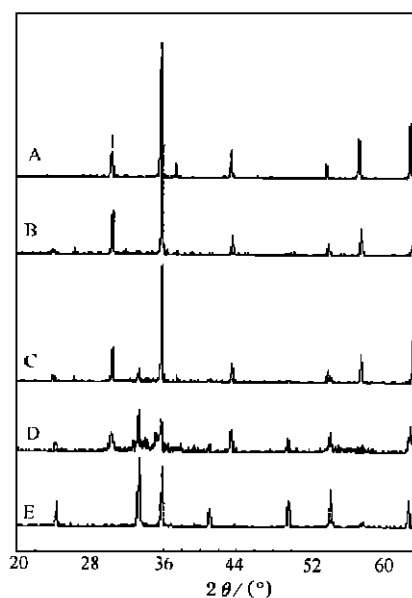


图 5 不同温度煅烧的 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 及未煅烧 $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of calcined $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ and fresh $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ samples

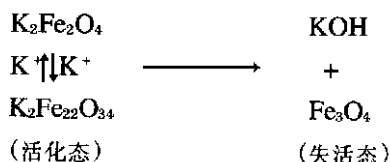
A) Fresh $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$,B) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 300 °C ,
C) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 500 °C ,D) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ 700 °C ,
E) Fresh $\text{-Fe}_2\text{O}_3$

2.2 钾抑制了 Fe₃O₄ 被氧化为 -Fe₂O₃ 的进程

图 4 显示纯 Fe₃O₄ 经不同温度煅烧时被氧化的情况,作为对比,图中亦给出未经煅烧的新鲜 Fe₃O₄ 样品(图 4A)及新鲜 -Fe₂O₃ 样品(图 4E)的衍射图. 图 4B 是经 300 煅烧 Fe₃O₄ 样品的衍射,将该图和图 4A 及图 4E 比较后可知,300 煅烧已使该样品中的大部分 Fe₃O₄ 都转化为 -Fe₂O₃. 当煅烧温度升至 500 (图 4C)后,样品中已无 Fe₃O₄ 存在. 因此,由图 4 可知,纯 Fe₃O₄ 是极易被氧化的. 图 5 显示钾助催化剂对 Fe₃O₄ 被氧化行为的影响. 图 5A 是未煅烧 Fe₃O₄-K₂O 新鲜样品的衍射图,在 2θ 为 20~64 区间,所有 7 个衍射峰都可被指认为 Fe₃O₄ 的特征衍射,钾化合物未作为结晶相出现. 然而,300 煅烧(图 5B)却未能使 Fe₃O₄-K₂O 样品中的 Fe₃O₄ 发生任何变化,这是与纯 Fe₃O₄ (见图 4B)的明显不同之处. 当煅烧温度升至 500 后,Fe₃O₄-K₂O 样品中的 Fe₃O₄ 衍射仍占绝对优势(图 5C),只是在 2θ 为 33.3 处出现了一个小峰,说明已有少量 Fe₃O₄ 被氧化为 -Fe₂O₃. 但相比之下,同样的煅烧条件已使纯 Fe₃O₄ 被彻底氧化为 -Fe₂O₃ (见图 4C),这说明钾有稳定 Fe₃O₄ 之尖晶石结构的作用,抑制了 Fe₃O₄ 被氧化为 -Fe₂O₃ 的进程. 当煅烧温度升至 700 后,图 5D 中出现了若干新的衍射,与图 5E 对比可知,这些新衍射峰都是 -Fe₂O₃ 的特征衍射,也就是说,钾助催化剂的存在使 Fe₃O₄ 转化为 -Fe₂O₃ 的温度提高了约 400 .

2.3 关于乙苯脱氢催化剂中的储钾相

一般公认,钾流失是造成乙苯脱氢催化剂老化失活的主要原因^[6]. Muhler 等把该催化剂的失活机理描述为:



在活化态的催化剂中,钾动态平衡于活性相 (K₂Fe₂O₄) 与储钾相 (K₂Fe₂₂O₃₄) 之间. Muhler 等认为上述两相在乙苯脱氢的热力学条件下都是介稳的,它们虽可在催化剂中存在相当长的时间(取决于催化剂本身的结构特点和脱氢过程的实际操作条件),并确保催化剂在正常使用期间的催化活性,但因氧化铁在此条件下的热力学平衡态是 Fe₃O₄,

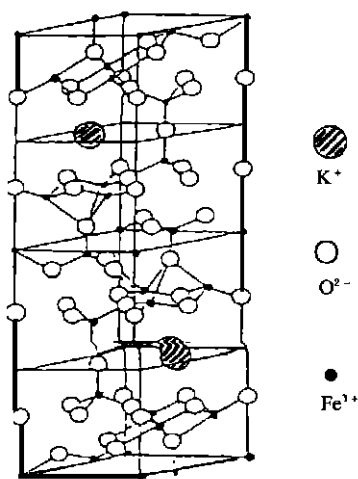


图 6 K₂Fe₂₂O₃₄ 晶胞示意图
Fig. 6 Unit cell of K₂Fe₂₂O₃₄

所以,随脱氢过程的持续进行,活性相和储钾相都会逐渐被反应体系中的氢还原为 Fe₃O₄,致使钾作为游离态化合物与铁活性组分分离,很快从催化剂中流失,造成催化剂的逐渐失活^[7]. 目前,称 K₂Fe₂₂O₃₄ 为储钾相尚有较多争议. 这一方面是因为 K₂Fe₂₂O₃₄ 之类的多铁酸钾具有所谓 氧化铝结构,其中,铁和氧组成尖晶石型结构区并以层状分布,钾存在于各层(尖晶石结构区)间的宽松间隙中(图 6). 从理论上讲,这一特殊层状结构是特别有利于储钾的. 因为它一方面使钾在其疏松的钾层中可以自由迁移(多铁酸钾是阳离子导体^[31]),另一方面又可以把体积远大于铁离子的 K⁺ 离子深埋于铁氧体系内部,使钾难以流失. 否则,体积过大的 K⁺ 本来是难以用同晶取代铁离子的方式进入氧化铁之铁氧晶格的,这会使钾停留在氧化铁的表面上并容易流失. 然而,在催化剂的整个使用寿命期间多铁酸钾都能在

活化态的催化剂中稳定存在,这应是该相被称为储钾相的一个必要的前提条件.但这一要求未获以往 XRD 研究的支持,因为曾发现,新鲜样品 XRD 图中曾包含大量多铁酸钾特征衍射的 XH-11^[1]和 S-105^[6]催化剂,经乙苯脱氢反应后,其 XRD 图中的多铁酸钾衍射完全消失,只剩下 Fe₃O₄ 的特征衍射,这似乎表明多铁酸钾不能在乙苯脱氢的反应条件下在催化剂中稳定存在,因而也就不可能在催化剂的长期使用过程中扮演储钾相的角色.对此,Muhler 等假设,新鲜商品态催化剂中原有的 K₂Fe₂₂O₃₄与储钾相无关,只有在乙苯脱氢反应期间在催化剂中自动生成并与 Fe₃O₄ 形成混晶的 K₂Fe₂₂O₃₄,才能在催化剂中起储钾相的作用.可是,这又要求多铁酸钾必须能在通常的乙苯脱氢温度(580~640)下,在催化剂中自动生成.由于以往只对 -Fe₂O₃-K₂O 体系进行过 XRD 研究^[1],所以,所获结果不利于 Muhler 等的假设,因为由图 1 也可看出,多铁酸钾在该体系中的生成温度远高于乙苯脱氢的反应温度.本工作属首次对 Fe₃O₄-K₂O 体系中铁与钾相互作用情况进行 XRD 研究,我们发现 Fe₃O₄ 与 K₂O 相互作用并生成多铁酸钾所需的温度比 -Fe₂O₃ 低得多,而且,Fe₃O₄ 与 K₂O 发生强相互作用的最低温度甚至可向下追溯到 300 左右,因为,虽然纯 Fe₃O₄ 在此温度下被明显转化为 -Fe₂O₃(图 4B),但 Fe₃O₄-K₂O 中的 Fe₃O₄ 却未发生任何变化(图 5B),这只能用钾与 Fe₃O₄ 在 300 时已开始发生强相互作用来解释.由于 300 远低于乙苯脱氢的正常反应温度,因此我们可以据此推测,在乙苯脱氢反应状态下,钾助催化剂与活化态催化剂中大量存在的 Fe₃O₄ 之间确实有某种强烈的相互作用存在.另外,多铁酸钾的生成应是一个逐步由无序变成有序的渐变过程,跟据我们的实验结果可以认为,在 Fe₃O₄-K₂O 体系中这一渐变过程实际上是在 300 左右就已开始启动,这表现为钾对铁氧尖晶石结构的亲和力阻止了 Fe₃O₄ 转变为 -Fe₂O₃ 的进程.总之,基于本文的 XRD 研究结果我们认为,在乙苯脱氢反应状态下,由于钾与 Fe₃O₄ 间的强烈相互作用,活化态催化剂中可能存在某种与 Fe₃O₄ 形成混晶的,初生态多铁酸钾.它的特点是具有类似图 6 的层状结构,使钾可以深藏于催化剂的体相中,起到储钾相的作用.然而,这一物相并非 Muhler 等所称的化学计量化合物 K₂Fe₂₂O₃₄.由本文的实验结果还可看出,虽然钾和 Fe₃O₄ 间的强相互作用启动于 300 左右,但只有当温度达到约 700 时 Fe₃O₄-K₂O 样品中才会有明显结晶形态的多铁酸钾出现(图 2C),而乙苯脱氢温度正好介于两者之间,所以,作为储钾相存在于催化剂中的应是某种结晶性极不完善的、钾含量可在一定范围内变化的、非化学计量的多铁酸钾类化合物.基于钾助催化剂与 Fe₃O₄ 的强相互作用,它可以在反应状态下的催化剂中自发生成,但结晶性较差,因而难以被 XRD 从使用后的催化剂中检出.

参 考 文 献

- 1 Zhu Yixiang, He Danyun, Yan Jian, et al. *Petrochemical Technology*, **1988**, **17**(5):276
[祝以湘,何淡云,严健等.石油化工(*Shiyou Huagong*),**1988**,**17**(5):276]
- 2 Zhu Yixiang, Son Jianhua. *China Synthetic Rubber Industry*, **1998**, **21**(2):65
[祝以湘,宋建华.合成橡胶工业(*Hecheng Xiangjiao Gongye*),**1998**,**21**(2):65]
- 3 Takahashi T, Kuwabara K, Kase Y. *Denki Kagaku*, **1975**, **43**(5):273
[高桥武彦,桑原胜美,加濑雄史.电气化学,**1975**,**43**(5):273]
- 4 . , **1986**, **52**(7):704
- 5 Tang Youqi. *Crystal Chemistry*, Beijing: Education Press, 1963, 145p, 150p
[唐有祺.结晶化学,北京:人民教育出版社,1963,145p,150p]
- 6 Lee E H. *Catal. Revs.*, **1973**, **8**(20):285

XRD Characterization of Interaction between Potassium Promoter and Magnetite

Zhu Yixiang Chai Yunzhou Liu Zhengyang Huang Sumei

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surfaces & Department of Chemical Engineering & Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Interactions of the potassium promoter with different kinds of iron oxide as the active component of the catalyst for ethylbenzene dehydrogenation were investigated and compared with each other. By means of XRD method, it was found that magnetite in the form of the inverse spinel structure interacted easily with the potassium promoter to form potassium polyferrate in comparison to hematite with the corundum structure. In the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ system, the phase of potassium polyferrate could be formed at temperature of ~ 700 , while for the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ system, the temperature as high as ~ 850 was required for the formation of the potassium polyferrate phase. Moreover, incorporation of the potassium promoter into the magnetite (Fe_3O_4) would be in favor of inhibiting the oxidation of Fe_3O_4 to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the process of calcination in air, as evidenced by the experimental fact that pure Fe_3O_4 could be converted into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ by calcination in air at a temperature as low as ~ 300 , whereas for the system of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ (10%), a calcination temperature not lower than ~ 700 was required for realizing this conversion. Thus, it could be suggested that the potassium polyferrate was probable to serve as a storage phase for potassium in the catalyst of ethylbenzene dehydrogenation to styrene.

Key words: Ethylbenzene, Dehydrogenation, Iron oxide, Catalyst, Potassium promoter, Ferrate

Received 1999-04-23, revised 1999-07-26. Correspondent: Zhu Yixiang. The Project Supported by SINOPEC.