

厦门大学硕士研究生学位论文

# Rh系催化剂上合成气转化为乙醇的反应 机理、助剂作用及本质的研究

系 别：化 学 系

专 业：物 理 化 学

研究方向：多相催化

研究生姓名：汪 海 有

指导教师：蔡启瑞教授

刘金波副教授



一九八八年十月

## 摘 要

本文采用现场化学截取法研究了Rh系催化剂上合成气转化制乙醇的反应途径。考察了某些助催化剂对合成气转化反应的影响，探讨了助催化剂的作用本质。我们进行了以下工作：

1. 在一系列Rh系催化剂上进行的合成气反应中，以 $P_1OH \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ 为截取剂捕获到反应中间体乙烯酮和（或）乙酰基。固定截取剂（ $CH_3OH \cdot H_2O$ ）在物料中的比例，合成气组成比 $CO/H_2$ 从小到大变化时，截取反应产物（ $AcOMe \cdot AcOH$ ）的生成百分比相应地从小到大变化；固定合成气组成比，提高物料中 $CH_3OH$ 的含量时， $AcOMe$ 的时空得率随之提高。以上结果表明中间体乙烯酮和（或）乙酰基和截取剂的反应与它（们）本身的进一步氢化反应是一对竞争反应。

2. 在 $Rh-Ti/SiO_2$ 上进行的合成气反应中，以同位素标记的 $CH_3OD$ 为截取剂捕获到中间体乙烯酮和乙酰基。物料比 $CH_3OD/CO/H_2$ 从 $12/40/20$ 提高到 $40/40/20$ 、 $72/40/20$ 时， $CH_2DCOOCH_3$ 的含量相应地从 $25.7\%$ 提高到 $33.8\%$ 、 $74.4\%$ ，表明乙烯酮与 $CH_3OD$ 间的反应和乙烯酮的部分氢化反应是一对激烈竞争的反应。增大物料比 $CH_3OD/CO/H_2$ 至 $72/40/20$ 时，大大抑制了乙烯酮的部分氢化反应，这时 $CH_2DCOOCH_3$ 占总醋酸甲酯的百分含量超过 $50\%$ 达到 $74.4\%$ ，表明中间体乙酰基主要由乙烯酮的部分氢化反应生

成。

3. 考察了反应条件 ( T , P , S · V · ) 对合成气转化反应的影响, 发现压力升高时, 产物中甲醇的百分含量也增多。

4. 考察了 Mn · Ti · Fe · Li 等助剂对合成气转化反应的影响。结果表明 Mn · Ti 显著提高了催化活性, Fe 显著提高了对乙醇的选择性, Li 抑制了烃的生成但用量较大时使催化活性下降; 多种助剂同时添加具有联合作用。

5. 用 XPS 测定了一系列催化剂各组份的光电子结合能。结果表明反应中间态的催化剂表面上 Rh 为  $0 \leftrightarrow +1$  价, 在仪器灵敏度范围内观察到 Mn · Ti 以高氧化价态的  $Mn^{4+}$  ·  $Ti^{4+}$  存在, 但并不排除低氧化价态的  $Mn^{2+}$  ·  $Ti^{3+}$  存在的可能性, 强亲氧的  $Mn^{n+}$  ·  $Ti^{n+}$  与  $C-H-O$  氧端键合协同, 催化了关键性的  $C-O$  第一步加氢反应; Fe 主要以  $Fe^0$  存在, 它可能提高了催化剂上  $C-O$  的浓度和对  $C-H-x$  邻位插入的能力, 从而提高了对  $C_2$  含氧化物的选择性; Li 使体相 Rh 富集至表面,  $Li^+$  通过与  $CH_2=C=O$  氧端的部分键合, 有利于不稳定的乙烯酮中间体的部分稳定化, 使它有较多的机会进一步氢化生成乙醇 (乙醛)。

## 一、前言

乙醇是重要的化工原料和动力燃料。作为化工原料，在我国乙醇总量的百分之七十用于化工生产，用乙醇生产的化工产品达200多种，其中大吨位的产品有醋酸，60年代、70年代时也大量用于生产丁二烯。乙醇作为动力燃料，在国外日益受到重视。用乙醇代替或掺入汽油作为汽车等发动机燃料，尾气中有害物质（如 $\text{NO}_x$ ）大大减少，是一种“干净”的燃料。目前国内生产乙醇的工业方法主要是糖类发酵法及乙烯水合法。前者消耗了大量粮食，十分可惜。后者作为原料的乙烯来自于石油，而石油由于可开采年限不长从长远看该法不是永久之计，况且我国目前乙烯产量有限，用于生产聚乙烯、乙二醇就已大大供不应求。与石油相比，煤的储藏量十分丰富，在我国煤比原油约大200倍，因此发展由煤制取的和某些工业过程（如合成氨）付产的合成气生产乙醇以代替现行的工业方法不仅具有重大经济价值也具有长远的战略意义。

由合成气直接转化制乙醇的催化剂于1975年首次见诸于报道。75年Union Carbide的研究人员<sup>(1)</sup>采用铑系催化剂催化合成气转化以较高选择性生成了以乙醇为主的 $\text{C}_2$ —含氧化合物（即乙醇、乙醛、乙酸等的混合物），但同时生成的甲醇、甲烷及 $\text{C}_2$ 以上的烃还不少。这一发现不仅意味着一碳化学的一个重要新进展，同时也为合成气直接制取乙醇提供了有开发前途的催化剂体系。由于在该体系上合成气反应产物乙醇的选

择性不高，还存在较多的甲烷及  $C_2$  以上的烃，于是选用适当的方法（如添加助剂等）开发高活性、高选择性的催化剂成了该课题的重要研究内容。

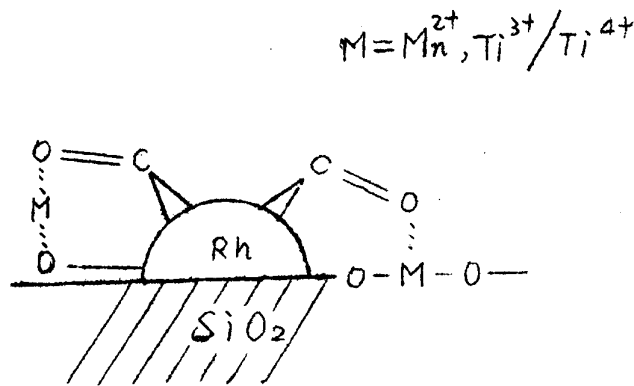
Ichikawa 等人<sup>(2)</sup>的研究结果表明：选用碱性氧化物载体（如  $MgO$ 、 $ZnO$ ）生成以甲醇为主的含氧化合物；选用  $La_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Ta_2O_5$  等第 III、IV、V 族金属氧化物为助催化剂或载体有利于乙醇等  $C_2$  含氧化合物的生成；选用酸性氧化物载体（如  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ ）主要产物是甲烷及  $C_2$  以上的烃。Wilson 等人<sup>(3)</sup>在  $Rh/SiO_2$  中添加 Mn、Fe 的工作表明：Mn 的加入显著提高了 Rh 系催化剂的活性而保持了  $C_2$ —含氧化合物的选择性；Fe 的加入大大提高了乙醇的选择性。与 Wilson 等人类似，Arakawa 等人<sup>(4)</sup>在  $Rh/SiO_2$  中添加 Fe 观察到了同样的结果。Kiennemann 等人<sup>(5)</sup>发现助剂氧化钾也具有提高乙醇选择性的作用。Ichikawa 等人<sup>(6)</sup>发现与添加 Mn 相似， $Rh/SiO_2$  中添加 Ti、Zr 后，CO 转化率大大提高，而  $C_2$ —O 的选择性几乎不变。Kip 等人<sup>(7)</sup>观察到  $Rh/Al_2O_3$  中添加碱金属离子后，催化剂的总活性、烃的生成速率下降，而总含氧化合物选择性上升。Chung 等人<sup>(8)</sup>在  $Rh/TiO_2$  中添加碱金属离子后，发现 CO 转化率减小，产物形成速率的减小以甲烷等烃类的减小最大， $CH_3OH$  产率受到的影响最小，而  $C_2$  含氧化合物产率为碱金属离子所抑制的程度介于中间。Wilson 等人<sup>(9)</sup>曾报道在  $0.1\%Mn/2.5\%Rh/SiO_2$

中添加0—0.3mmol的碱金属元素后烃的选择性由添加前的35%以上抑制降低到22%，而C<sub>2</sub>含氧化化合物的选择性有较大提高。此外，Th、U等稀土金属氧化物的添加也可提高C<sub>2</sub>含氧化化合物的选择性(10)。综上所述助剂对Rh系催化剂的作用规律可归纳为：

1. Mn、Ti、Zr和V等轻过渡金属(有较高的金属氧化物生成热)助剂在催化剂体系经过H<sub>2</sub>中加热活化后，显著提高了催化活性，维持了C<sub>2</sub>含氧化化合物的选择性。
2. Fe、Ir提高了催化剂对乙醇的选择性。
3. 碱金属离子有效地抑制了烃的生成，同时使催化活性下降。
4. Th、U等稀土氧化物也有利于提高C<sub>2</sub>含氧化化合物的选择性。

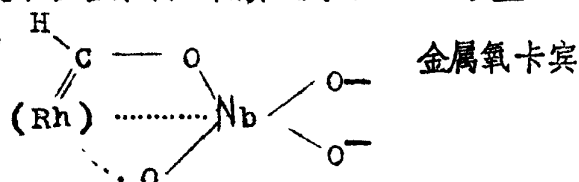
关于助剂的作用机制和本质，文献中众说纷纭，莫衷一是，其常见的模型有：助剂影响了金属的电子性质(11)，助剂修饰了金属颗粒的大小和形貌(12)，助剂稳定了Rh<sup>δ+</sup>活性中心的存在(13)，金属表面上的助剂加速了CO解离和CO插入(14)，助剂参与了反应中间体的形成或强烈地修饰了中间体的形成(15)，助剂和金属间存在着强相互作用(16)等等。Ichikawa等人(6)通过催化剂上甲烷和水生成的TPR实验、CO吸附的红外光谱实验，观察到添加Mn、Ti、Zr等助剂后，桥式吸附的CO的碳氧键明显消弱了，为此Ichikawa等人(17)提出一个倾斜的CO化学吸附方式模型来说明Mn、

Ti 等助剂的作用，见图一。他们认为助剂离子通过与桥式 CO 氧端键合大大削弱了碳氧叁键，促进了 CO 的解离从而提高了催化活性。Sachtler (18) 对  $Mn^{2+}$  离子的作用提出了相似的解释。与 Ichikawa 等人的观点不同，我们催化教研室蔡启瑞教授等人 (19) 在解释  $Rh/SiO_2$  中添加 Nb 助剂显著提高了催化活性这一实验结果时，认为助剂  $Nb^{5+}$  与金属 Rh 协同催化促进了 CO 第一步加氢生成  $HCO-M^{n+}$  (金属氧卡宾中间态) 及进一步氢解为  $CH_2$  和  $OH$  的反应而不是 CO 的直接解离。在 CO 氢化过程中，要打开 CO 的三重键加上一个氢，



图一 倾斜的 CO 化学吸附

从热力学上来说是一个能量相当不利的步骤，Becaw·Halpern 等人 (33) 曾估算  $\text{H} + \text{CO} \rightarrow \text{HC}=\text{O}$  的反应吸热量约为 20 千卡/摩尔。添加助剂 Nb 后，当 CO 吸附在 (Rh) 位上活化时，通过氢转移到 CO 的碳原子上而形成的极化率比 CO 大得多的  $\text{HC}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$  的氧端便结合在亲氧的低价铌 (如  $\text{Nb}^{IV}$ ) 上，形成了能量上较为有利的



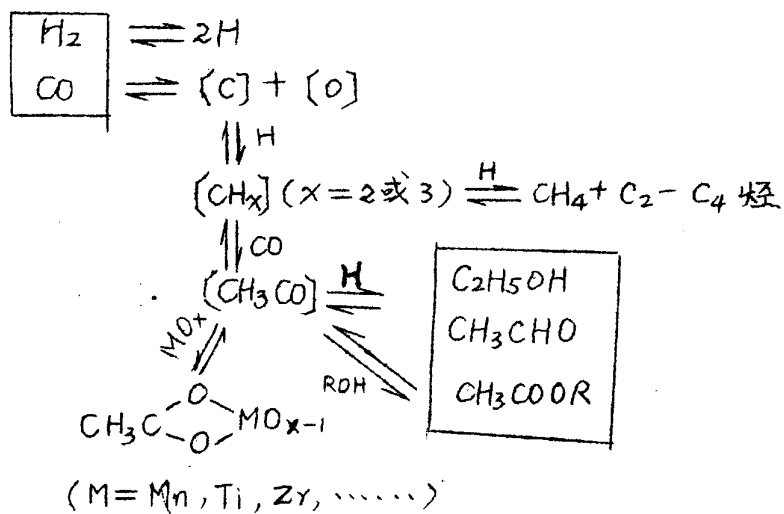
中间体，降低了 CO 第一步加氢形成甲酰基的能垒，从而提高了 Rh 催化合成气的反应速率。关于助剂 Fe 的作用本质，Wilson 等 (20) 认为 Fe 可能通过与载体的相互作用形成分离的乙醛氢化活性位所致，然而缺乏实验证据，而且加氢能力的提高有可能反而促进  $\text{CH}_4$  的形成达不到提高乙醇或乙醛选择性的目的。Arakawa 等人 (4) 基于添加 Fe 后催化剂上  $\text{CH}_4$  形成峰温显著升高、 $\text{CH}_4$  形成峰温随 Rh 分散度增加而升高、Rh/SiO<sub>2</sub> 上乙醇的选择性随 Rh 分散度增加而提高等实验事实，认为 Fe 的作用在于与 Rh 形成合金而增加了 Rh 的分散度，但 Rh 分散度的提高是否有利于乙醇的生成还是只有利于甲醇、甲烷等 C<sub>1</sub> 物种的生成还需要从实验上进一步验证。Minai (21) 曾用 Mossbauer 谱证实了在 Rh-Fe/SiO<sub>2</sub> 上铁合金的存在。Ichikawa 等 (6) 用 XPS 观察到经 H<sub>2</sub> 还原的 Rh-Fe/SiO<sub>2</sub>，



Fe 以  $Fe^0$ 、 $Fe^{3+}$  存在，进一步的研究表明  $Fe^0$ 、 $Fe^{3+}$  各起不同的作用： $Fe^0$  阻止了 Rh 金属上多桥 CO 的吸附而抑制了 CO 的解离（提高了缔合 CO）， $Fe^{3+}$  促进了 Rh 氢化  $C_2=O$  先驱（如  $CH_3C=O$  和  $CH_3CHO$ ）生成乙醇、氢化 CO 生成甲醇。对于碱金属助剂的作用本质，McLaughlin 等人<sup>(22)</sup> 认为碱金属离子复盖了部分活性位而导致反应活性降低；Kip 等人<sup>(7)</sup> 认为碱金属的添加减弱了 C—O 键解离反应而对氢化活性没有影响，从而导致活性下降、总含氧化合物选择性上升；也有人认为碱金属离子的添加稳定了反应中间体<sup>(24)</sup> 从而导致含氧化合物选择性的提高。

关于 Rh 系催化剂上合成气转化制乙醇的反应机理许多研究者进行了探讨。Ichikawa 等<sup>(6)</sup> 从  $C^{13}$  标记研究中观察到表面  $C^{13}$  在随后的合成气反应中只出现在  $CH_3CH_2OH$  和  $CH_3CHO$  的甲基碳上，从现场高压 IR 研究中观察到反应过程中催化剂表面上存在  $CH_3C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} M$ 、 $CH_3C=O$  等中间体。

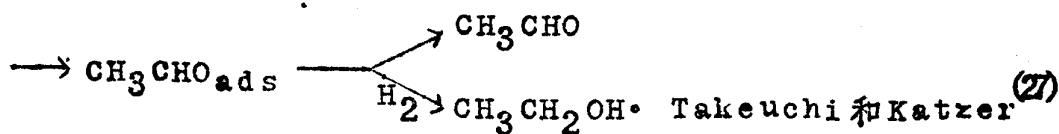
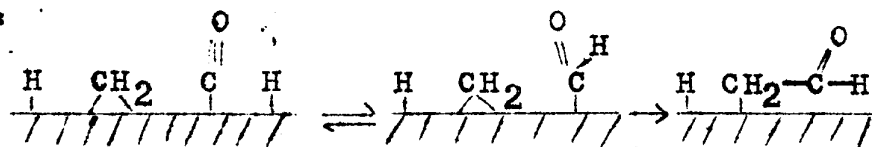
合成气稳态反应中添加  $CH_3OH$  发现醋酸甲酯得率突然上升，基于以上实验结果 Ichikawa 等提出一个“CO 解离—乙酰基—乙醇（乙醛）”机理，如图二所示。该机理的主要问题是不能合理说明 Rh 系催化剂上合成气反应生成的含氧化合物几乎停留在  $C_2$  含氧化合物上这一事实。对这个机理中  $CH_x$  ( $x=3$  或  $2$ )



图二 Ichikawa 等提出的  $\text{CO} + \text{H}_2$  反应机理

由  $\text{CO}$  解离生成这一点，Kurzetter 等 (25) 提出了不同看法。他们认为  $\text{CH}_x$  更可能通过  $\text{C}_1$  含氧中间体 (如  $\text{HC}=\text{O}$ ) 的氢化生成。Kiennemann 等人 (5) 在  $\text{Rh}-\text{Ce}/\text{SiO}_2$  上进行的合成气反应中，以  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  为截取剂捕获到反应中间体  $\text{HC}=\text{O}$ ，结合含  $\text{Ce}^{n+}$  催化剂上甲酰基和含氧化合物活性

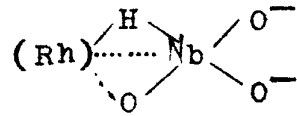
间的关系，认为  $C_2$  含氧化合物的形成机理是： $CH_x + CHO \rightarrow CH_3CHO$ 。在这个机理中，主要的产物是乙醛，而乙醇由钨氧化物还原乙醛生成。Keim 等人 (26) 也提出过类似的反应机理：



用同位素的  $^{12}C$   $^{18}O$  /  $^{13}C$   $^{16}O$  混合物和  $H_2$  反应并分析了产物乙醇的同位素组成，同时根据部分解离模型 (CO 插入甲基、烯醇中间体缩合)、完全解离模型计算了产物乙醇的同位素组成。结果表明由部分解离模型计算得的同位素分布与实验值相差很大，由完全解离模型计算得的值虽然很接近实验值但其物理图象不合理，于是 Katzer 等提出了一个既能解释同位素分布又有较合理物理图象的“CO 缔合—卡宾—乙烯酮—乙醇”机理，如图三所示。由于中间物 (2) ( $CH_2 = C = O_{ads}$ )、(3) ( $H\overset{O}{C} = CH_{ads}$ ) 互变，

同位素 O 和 2 个 C 在  $CH_2 = C = O$  中的排列次序起了变化，即所谓杂组 (scrambling) 现象，故同位素分布似于全解离模型。该机理的不足之处是难以说明助剂提高催化活性的原因，也难以

说明乙烯酮中间体能转化为位能必然较高的环氧中间体。我们催化教研室蔡启瑞教授等(19)基于IR、磁化率测定、XPS等实验结果,在提出Rh-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>的活性中心可能是



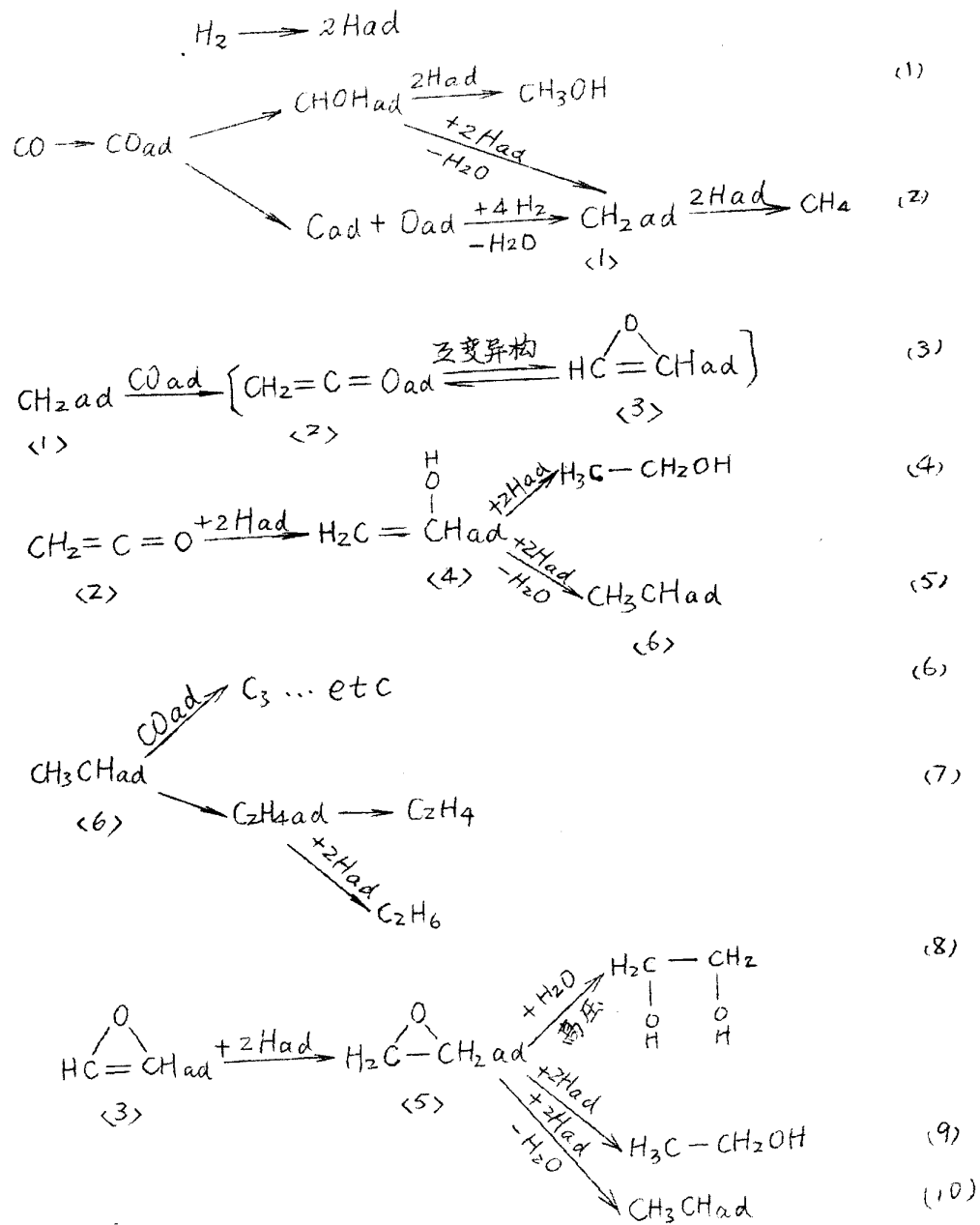
的基础上,认为合成气转化为乙醇的反应

可能通过“CO 缔合—金属氧卡宾—卡宾—乙烯酮—乙酰基—乙醇(乙醛)”机理进行,见图四。按照这个机理可合理解释助剂 Nb<sup>n+</sup> 提高催化活性这一实验结果(如前述),对 Rh 系催化剂上含氧化合物的高选择性及含氧化合物几乎只停留在 C<sub>2</sub> 含氧化合物上也可作出满意的解释。首先 CH<sub>2</sub> 容易插入 CO 形成 CH<sub>2</sub> = C = O,大大减少了 CH<sub>2</sub> 加氢生成 CH<sub>3</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的机会,催化剂对含氧化合物具有较高的选择性;其次 CH<sub>2</sub> = C = O 中间体在发生进一步加氢反应形成乙醇、乙醛之前, H 从 Rh<sub>x</sub><sup>0</sup>—Rh<sub>y</sub><sup>+</sup> 位上溢出至 Nb<sup>n+</sup> 上尚不能进行,这时助剂 Nb<sup>n+</sup> 因仍结合着 OH 而不能与乙烯酮的氧端键合,这样 CH<sub>2</sub> = C = O 中的碳氧键因难以断裂有较多的机会进一步加氢生成乙醇(乙醛)并脱附,而碳链的进一步增长反应则较少发生,于是主要得到 C<sub>2</sub> 含氧化合物。

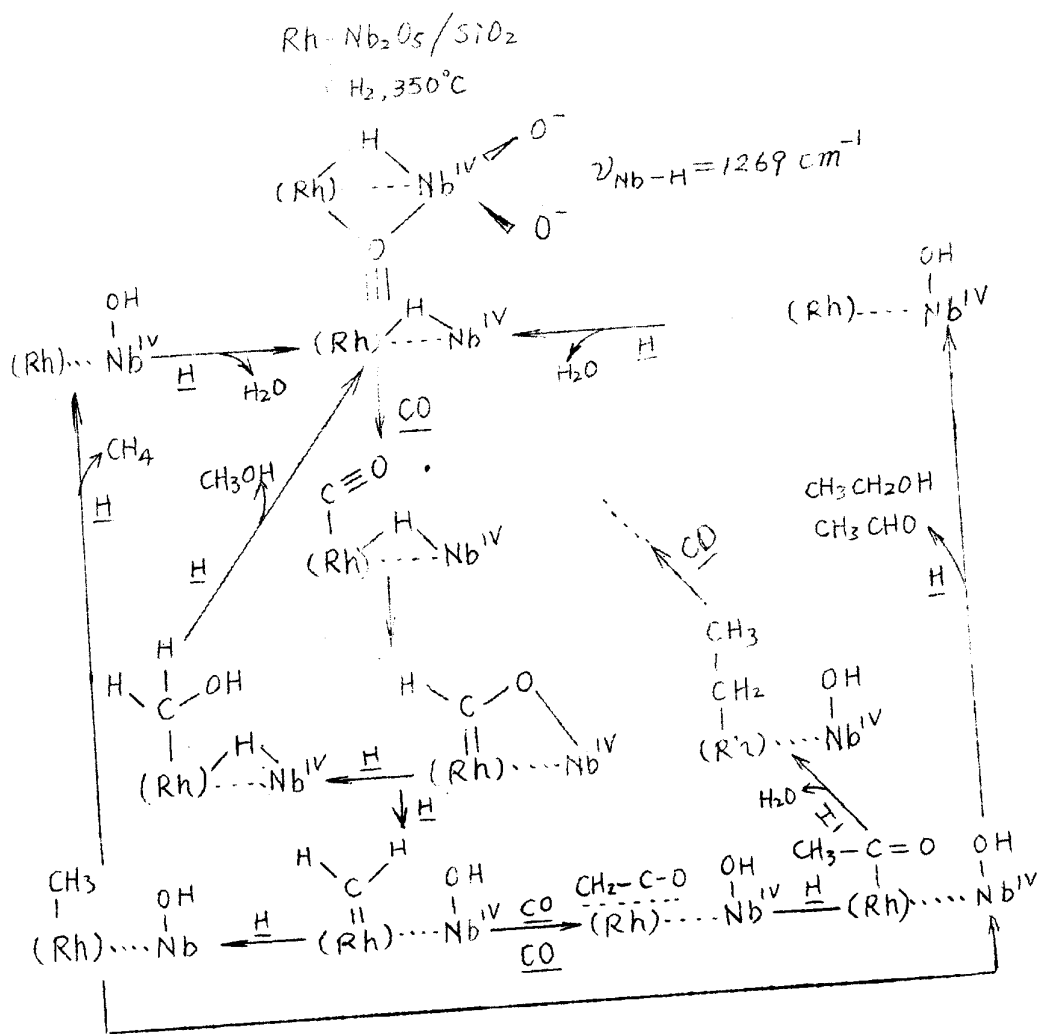
基于乙烯酮中间态应该易于与 CH<sub>3</sub>OD 起反应生成

$\text{CH}_2-\overset{\text{OD}}{\text{C}}-\text{OCH}_3 \rightleftharpoons \text{DCH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OCH}_3$ , 而乙酰基起反应只能生成不含 D 的醋酸甲酯,本文在 Rh-Ti/SiO<sub>2</sub> 等催化剂上进行了

以  $\text{CH}_3\text{OD}$  为截取剂的现场截取反应，捕获到反应中间体乙烯酮和乙酰基，在  $\text{CH}_3\text{OD}$  过量时主要捕获到乙烯酮，从而证实了蔡启瑞教授等提出的合成气转化为乙醇的反应机理，同时揭示了中间体乙酰基的主要生成途径。通过动力学测试和 XPS 表征，研究了 Mn、Ti、Fe、Li 等金属离子助剂对合成气催化转化的作用及作用本质，结果表明多种助剂同时添加具有联合作用，并且以此为指导初步筛选得一高乙醇选择性的催化剂。



图三. Katzer 等提出的 CO + H<sub>2</sub> 反应机理.



图四. 蔡波瑞等提出的  $\text{CO} + \text{H}_2$  催化反应循环图

## 二、实验

### 1. 原料

$\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  化工部北京化工研究院

$\text{SiO}_2$  青岛化工厂,  $300\text{m}^2/\text{g}$ , 30~40目

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  A·R级, 配成0.58M的甲醇溶液

$\text{TiCl}_4$  A·R, 配成0.50M的甲醇溶液

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  A·R级, 配成0.50M的甲醇溶液

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  A·R级, 配成1.1M的甲醇溶液

$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  A·R级, 配成0.60M的甲醇溶液

$\text{LiNO}_3$  A·R级, 配成0.30M的甲醇溶液

$\text{NaCl}$  A·R级, 配成0.60M的甲醇溶液

$\text{CO}$  自制: 盛有浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的气体发生器, 于水浴中加热到  $80^\circ\text{C}$ , 缓慢滴入甲酸, 产生的气体经焦性没食子酸钾初步净化后进入气柜, 压缩机把  $\text{CO}$  气压入8升铝合金钢瓶 ( $100\text{kg}/\text{cm}^2$ ) 待用。

$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  自制: 1g  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  置于250ml烧杯中, 加入足够的蒸馏水至全部溶解, 滴入  $\text{NaOH}$  水溶液至PH值为8, 出现黄色沉淀。保持PH值为8静置一夜, 沉淀液用磨砂漏斗过滤, 沉淀物用蒸馏水洗至  $\text{AgNO}_3$  溶液鉴定滤液不含  $\text{Cl}^-$  离子为止, 加入过量的浓  $\text{HNO}_3$  溶解沉淀物, 溶解液移至50ml烧杯在  $95-100^\circ\text{C}$  的水浴上蒸发至干, 随后移入烘箱缓慢升温至  $120^\circ\text{C}$  并恒定5小时, 得到褐色固体, 趁热称重, 最后配



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

廈門大學博碩士論文摘要庫