

铑基催化剂上 $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成乙醇的原位漫反射红外光谱研究

陈文^{1,2}, 王存文^{1*}, 应卫勇², 余传波¹, 金亚利¹, 王为国¹, 吴元欣¹, 池汝安¹

(1. 武汉工程大学 湖北省新型反应器与绿色化工工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

摘要: 采用原位漫反射红外光谱法研究高温高压下 $\text{CO} + \text{H}_2$ 在 Rh-Mn-Li/SiO_2 催化剂上合成乙醇的反应中间体和反应机理, 结果显示: $2\,922\text{ cm}^{-1}$, $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 两峰主要是由乙醇合成前体卡宾 $\text{H}_2\text{C}=\text{M}$ 的振动造成的; $250\text{ }^\circ\text{C}$, 3.4 MPa 时卡宾能在催化剂表面快速大量形成, 反应后吹扫实验显示卡宾在催化剂表面的吸附并不相同, 部分吸附较弱易脱附; 部分吸附较强, 在催化剂表面以相当稳定的形态存在, 难以脱附; 因此可能存在部分惰性卡宾, 其不参与反应却占据了催化剂的部分表面, 降低了催化剂的反应活性. $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 压力从 0.5 MPa 升高到 3.0 MPa 时, 产物中 CO_2 和 CH_4 的含量降低, 而乙醇的含量增加; 反映出压力是影响反应产物分布的重要因素, 压力提高能增大乙醇在产物中含量; 同时也揭示出在该催化剂上 CO_2 、 CH_4 的生成路径与乙醇的生成路径存在着竞争性, 压力是影响反应路径选择的重要因素. 实验结果还表明卡宾的形成不是合成乙醇的速控步骤, 而乙酰基能否大量形成则决定着乙醇产生的快慢. 经过红外光谱分析后认为“ CO 缔合-卡宾-乙烯酮-乙酰基-乙醇”应是 Rh 基催化剂上合成乙醇较为合理的机理.

关键词: 原位漫反射红外光谱; 铑基催化剂; 一氧化碳加氢反应; 乙醇; 反应机理

中图分类号 O643.3

文献标识码: A

乙醇等 C_2^+ 含氧化物是重要的化工原料, 助剂促进的 Rh/SiO_2 是以合成气为原料合成乙醇等 C_2^+ 含氧化物的重要催化剂, 实验研究证明: 通过添加助剂 Mn 可以显著提高 Rh 催化剂上 CO 的转化率和 C_2^+ 含氧化物的选择性, 少量 Li 的加入也能明显提高 C_2^+ 含氧化物的选择性^[1~2]. 因此研究助剂促进的 Rh 基催化剂上合成气合成乙醇等 C_2^+ 含氧化物的机理, 对于开发合理的合成气转化工艺、提高乙醇等 C_2^+ 含氧化物的产率和选择性以及开发新型催化剂方面都有重要的意义. 但该反应的机理至今并无定论, 不同的研究者提出不同的机理. Ichikawa^[3] 在 Rh-Ti/SiO_2 催化剂上用 ^{13}CO 和 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 作捕获剂, 在收集到的捕获产物中检测到了 $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_3$, 认为存在乙酰基, 并提出了“ CO 解离—乙酰基-乙醇”的机理模式; Katzer^[4] 等人根据 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O} + \text{H}_2$ 的反应产物之一的乙醇上碳原子和氧原子同位素的分布情况, 认为存在一个乙烯

酮与环氧乙烯的可逆互变结构 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O} \rightleftharpoons$

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$, 并由此提出了“ CO 缔合-乙烯酮-环氧乙烯-乙醇”的反应机理; Wang^[5] 等人通过 CO-TPD , TPSR 和 XPS 方法研究了 Rh-Mn-Li-Zr/SiO_2 催化剂上 CO/H_2 制乙醇机理, 认为倾斜式吸附态 CO 加氢形成 CH_2 是第一步, 然后 CH_2 插入催化剂表面上吸附态的 $\text{CH}_2\text{-O}$ 基团并随后加氢脱附形成乙醇. 顾桂松^[6] 在用化学法研究 $\text{Rh-Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 上合成乙醇的实验基础上提出了“卡宾-乙烯酮-乙酰基-乙醇”的反应机理. 周朝晖^[7] 等人用含卡宾和烯酮铁族合物 $\text{Fe}_2(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_8$ 和 $[\text{PPN}]_2[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-CCO})(\text{CO})_9]$ 模拟多相反应的条件, 研究了它们与 H_2 , $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CH}_3\text{OH}$ 和 $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CD}_3\text{OD}$ 的反应行为, 认为卡宾是 Rh 合成气合成乙醇的关键中间物. 汪海有^[8~11] 等人用 CH_3OD 和 D_2^{18}O 为捕获剂得到了 $\text{CH}_2\text{DCOOCH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, 推断乙烯酮和乙酰

收稿日期: 2006-10-16; 修回日期: 2006-12-06.

基金项目: 湖北省教育厅基金(2001ABB067)和湖北省教育厅优秀中青年创新团队基金(2003)资助项目.

作者简介: 陈文, 男, 1971年生, 博士研究生, 讲师.

* 通讯联系人, Tel: (027)87194663; E-mail: wangcw118@hotmail.com.

基是合成乙醇及 C₂⁺ 含氧产物的重要中间体. 并根据实验结果提出了“CO 缔合-卡宾-乙烯酮-乙酰基-乙醇”的反应机理. 但这些方法都是用化学反应来间接获取中间产物的信息并据此推导反应机理, 并未实际观察到真实反应条件下的中间产物, 为了进一步证实这些中间产物是否存在和探讨低碳混合醇特别是乙醇的合成机理, 我们利用了原位漫反射红外光谱法对 CO + H₂ 在 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上合成低碳混合醇的反应进行了研究, 以期在真实的反应条件下寻找反应中间物并推测其反应机理, 而利用原位漫反射红外光谱法研究真实反应条件下 CO + H₂ 在 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上的反应中间物和反应机理目前并无相关文献报道.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂采用浸渍法制备: 以 RhCl₃ · 3H₂O, 50% Mn(NO₃)₂ 水溶液和 LiNO₃ 为原料按一定比例配制成混合水溶液, 将一定量的 SiO₂ 加入已知浓度的混合水溶液中, 浸渍后于 80 ℃ 将溶液中水分蒸干, 所得固体样品在 110 ℃ 干燥后即得所需催化剂. 所得催化剂的 Rh 和 Mn 的负载量均为 1% 左右, Li 的负载量为 0.1%.

1.2 催化剂的活性评价

在固定床微型流动反应器中进行 CO 加氢反应的活性评价. 反应器为内径 6mm × 512mm 不锈钢管, 催化剂装量 1 mL. 反应条件: 压力 3.5 MPa, 空速 8 000 h⁻¹, V(H₂)/V(CO) = 2. 将催化剂置于反应器中于 623K 通入纯氢原位还原 4 h, 降至反应温度后切换成混合气进行反应. 产物用北京东西电

子仪器公司 GC4000 型气相色谱仪分析; 其中的含氧产物用一定量去离子水吸收后取样, 然后用氢火焰检测器(FID)分析; 气相产物即生成的低碳烃类与未反应的 H₂ 和 CO 一起, 由六通阀取样, 经热导池检测器(TCD)分析. 由物料衡算计算 CO 转化率和产物收率.

1.3 CO + H₂反应的原位漫反射红外光谱实验

原位漫反射红外光谱实验采用 Spectra Tech 0030-102 型高温高压漫反射样品池在 Nicolet Nexus 470 型 FTIR 谱仪上进行, 温度控制采用 Thermo 0019-022 型精密加热温度控制仪(精度为 ±0.5 ℃, 最高温度可达 800 ℃, 可程序控温). 将一定量的催化剂粉末装入原位红外漫反射样品池, 并刮平样品表面, 合上并压紧 ZnSe 透过窗片, 试好气密性, 连通冷却水. 样品池首先通入氦气(20 mL/min)并逐渐升温至 300 ℃ 并在此温度保持 30 min 以吹尽催化剂表面的空气. 然后降至室温, 切入常压氢气(30 mL/min)并程序升温(2 ℃/min)至最终还原温度 320 ℃, 在此温度上稳定还原催化剂 2 h 以上. 还原结束后切入氦气吹扫 30 min 以脱附 H₂ 气, 然后升温至所需温度后切换为一定压力下的 CO/H₂ 混合气并红外摄谱, 谱图分辨率为 4cm⁻¹, 扫描次数为 128 次.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性测定结果

CO 在 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上加氢反应的产物分布如表 1 所示, 从表中可以看出, 该反应的产物除了醇外, 还产生较多的甲烷和二氧化碳, 并产生少量的乙烯和乙烷; 在较温和的反应条件下(T =

表 1 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上 CO + H₂ 反应的产物含量

Table 1 percent of products of CO hydrogenation over Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst

Conversion CO (%)	w (product) (%)								Yield of alcohols g/(kg · h)
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	Others	
6.62	31.2	3.7	2.5	18.4	3.8	34.6	4.3	1.5	160.2

Reaction conditions: T = 250 ℃, P = 3.50 MPa, V(H₂)/V(CO) = 2, SV = 8 000 h⁻¹

250 ℃, P = 3.50 MPa, V(H₂)/V(CO) = 2, SV = 8 000 h⁻¹), 该反应醇的产率为 160.2 g/(kg · h), 目标产物乙醇的选择性可达到 34.6%, 反映出 Rh-Mn-Li/SiO₂ 是一种 CO 加氢反应合成乙醇的较为理想的催化剂.

2.2 Rh-Mn-Li/SiO₂ 上 CO + H₂ 产物随时间的变化

图 1 为 250 ℃, 3.50 MPa 时 CO + H₂ 在 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上反应随反应时间变化的红外谱图, 从图中可以看出, 2 922 cm⁻¹, 2 855 cm⁻¹ 两峰在反应一开始就大量产生, 揭示了该两峰所代表的物质

在催化剂表面上产生很快,且在催化剂表面上吸附量很大. 同时在 $3\,014\text{ cm}^{-1}$, $1\,305\text{ cm}^{-1}$ 出现少量甲

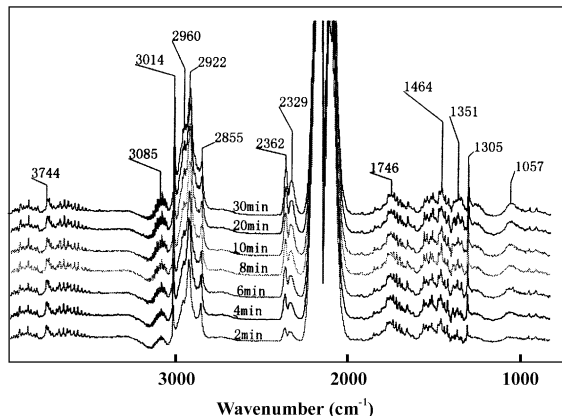


图1 $\text{CO} + \text{H}_2$ 在 Rh-Mn-Li/SiO_2 催化剂上反应随时间变化的红外谱图

Fig. 1 IR spectra of $\text{CO} + \text{H}_2$ reaction on Rh-Mn-Li/SiO_2 catalyst for different durations of time

Reaction conditions: $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 3.50\text{ MPa}$,

$V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 2$, $\text{SV} = 8000\text{ h}^{-1}$

烷的气相峰,在 $2\,362\text{ cm}^{-1}$, $2\,329\text{ cm}^{-1}$ 出现少量 CO_2 气相峰,在 $3\,085\text{ cm}^{-1}$ 出现少量乙烯气相峰,在 $1\,746\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ 的特征峰)和 $1\,464\text{ cm}^{-1}$ (CH_2 的弯曲振动)、 $1\,351\text{ cm}^{-1}$ 一带也有明显的峰出现;反应进行4 min时,在 $1\,057\text{ cm}^{-1}$ 醇的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰开始显现. 随着反应时间的增大, $2\,922\text{ cm}^{-1}$, $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 两峰的峰面积逐渐增加,同时甲烷的气相峰, CO_2 气相峰以及醇的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰的峰面积也随反应时间的增加而增大,当反应进行了约20 min时,各峰的峰面积基本稳定.

2.3 催化剂上反应谱图的对比

由于甲醇、乙醇中 CH_3 、 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰是在 $2\,922\text{ cm}^{-1}$, $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 一带出现,因此,有些文献^[12]将该两峰归为甲醇、乙醇中 CH_3 、 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰,也有文献^[13]则将该两峰归属为表面烃物种中 CH_3 或 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰,还有文献^[2]认为该处的峰既有甲醇、乙醇中 CH_3 、 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰,又有表面烃物种中 CH_3 或 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰. 为了更有效的揭示该两峰的归属,我们在相同的实验条件下进行了纯甲醇和纯乙醇的吸附实验,并将所得的红外谱图与反应谱图进行了对比,结果如图2所示,从图中线1可以看出: 甲醇 CH_3 的 $\text{C}-\text{H}$ 反对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰以及弯曲振动峰分别出现在 $2\,978$

cm^{-1} , $2\,878\text{ cm}^{-1}$, $1\,378\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰出现在 $1\,058\text{ cm}^{-1}$. 从图中线2可以看出: 乙醇

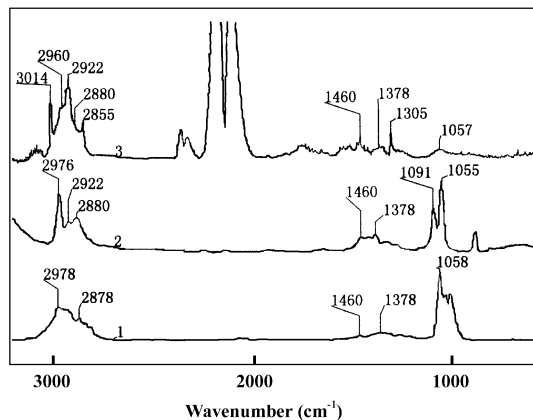


图2 Rh-Mn-Li/SiO_2 催化剂上 $\text{CO} + \text{H}_2$ 反应谱图与甲醇、乙醇谱图的对比

Fig. 2 Comparison between IR spectra of $\text{CO} + \text{H}_2$ reaction on Rh-Mn-Li/SiO_2 catalyst and IR spectra of methanol and ethanol

1-IR spectra of methanol; 2-IR spectra of ethanol;

3-IR spectra of $\text{CO} + \text{H}_2$ reaction

The $\text{CO} + \text{H}_2$ reaction conditions are the same as in Fig. 1.

CH_3 的 $\text{C}-\text{H}$ 反对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰以及弯曲振动峰分别出现在 $2\,976\text{ cm}^{-1}$, $2\,880\text{ cm}^{-1}$, $1\,378\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰出现在 $1\,055\text{ cm}^{-1}$; 乙醇 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 反对称伸缩振动峰出现在 $2\,922\text{ cm}^{-1}$, 对称伸缩振动峰未观测到(应在 $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 一带), 弯曲振动峰出现在 $1\,460\text{ cm}^{-1}$. 而在图中线3所示的反应谱图中, $2\,960\text{ cm}^{-1}$, $2\,922\text{ cm}^{-1}$, $2\,880\text{ cm}^{-1}$, $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 均有峰, 因此通过对比和参考有关文献^[14], $2\,960\text{ cm}^{-1}$, $2\,880\text{ cm}^{-1}$ 应归为 CH_3 的 $\text{C}-\text{H}$ 反对称和对称伸缩振动峰, $2\,922\text{ cm}^{-1}$, $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 应归为 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 反对称和对称伸缩振动峰. 但从谱线的对比可以看出, 合成气反应所得谱图与纯甲醇或乙醇的红外谱图在峰形上并不一致, 反应所得谱图的最高峰处在 $2\,922\text{ cm}^{-1}$, 在 $2\,960\text{ cm}^{-1}$ 处有一次高峰, 在 $2\,855\text{ cm}^{-1}$ 处有一小峰, 而甲醇和乙醇的最高峰处在 $2\,978\text{ cm}^{-1}$, 然后在 $2\,880\text{ cm}^{-1}$ 一带有一次高峰, 因此从峰形及吸收峰的位置可以初步判断此处的 CH_3 及 CH_2 的伸缩振动峰不应仅仅来自甲醇和乙醇. 进一步的谱图分析发现, 在纯乙醇红外谱图中, $2\,922\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的峰高与其特征吸收峰 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰 $1\,055\text{ cm}^{-1}$ 的峰高之比约为0.3:1, 而在合成气反应的红外谱

图中，两峰峰高之比则为 10: 1，若合成气谱图中 2 922 cm⁻¹吸收峰全部来自乙醇的 CH₂ 的 C—H 反对称伸缩振动，则其 2 922 cm⁻¹与 1 055 cm⁻¹的峰高之比应接近 0.3: 1，但实际峰高之比却为 10: 1，这说明催化剂表面的 CH₂基团约有 95% 不是来自乙醇，同时又由于 2 922 cm⁻¹比 1 055 cm⁻¹出峰快，即其形成多是在 1 055 cm⁻¹未出现之前，1 055 cm⁻¹未出现就意味着乙醇未产生，乙醇未产生就有着大量的 CH₂基团，很显然这些 CH₂基团不是乙醇的乙基，另外催化剂的活性测定实验(测定结果见表 1)结果表明反应过程中除甲烷(其 C—H 弯曲振动在 3 014 cm⁻¹)外，并未产生很多的其它饱和烃，再结合相关文献^[2, 13]，我们认为 2 922 cm⁻¹、2 855 cm⁻¹峰主要是由催化剂表面的乙醇合成前体卡宾的振动造成的。

同样在在纯乙醇红外谱图中，2 976 cm⁻¹吸收峰的峰高与醇的特征吸收峰 C—O 伸缩振动峰 1 055 cm⁻¹的峰高之比约为 0.68: 1，在纯甲醇红外谱图中，2 978 cm⁻¹吸收峰的峰高与醇的特征吸收峰 C—O 伸缩振动峰 1 055 cm⁻¹的峰高之比约为 0.55: 1，而在合成气反应的红外谱图中，2 960 cm⁻¹吸收峰的峰高与醇的特征吸收峰 C—O 伸缩振动峰 1 055 cm⁻¹的峰高之比约为 7.5: 1，因 2 960 cm⁻¹、2 976 cm⁻¹、2 978 cm⁻¹都代表着 CH₃ 的 C—H 反对称伸缩振动峰，因此可以判断催化剂表面约有 85% 的 CH₃不是来在甲醇和乙醇，这部分富余的 CH₃主要是由卡宾加氢形成的，并应该是合成甲烷的中间物。

2.4 催化剂反应谱图与反应后吹扫谱图对比

为了更进一步证实以上观点，在保持温度不变的情况下，将管路中 250 ℃，3.5 MPa 的 CO + H₂切换为 0.5 MPa 的氮气，连续吹扫 15 min，并将吹扫后的红外谱图与反应谱图进行对比，结果如图 3。从谱线的对比可以看出，吹扫后 1 050 cm⁻¹峰基本完全消失，意味着气态和吸附态乙醇均不存在，而 2 922 cm⁻¹和 2 855 cm⁻¹两峰却有较多存在，这再次证明 2 922 cm⁻¹和 2 855 cm⁻¹不是完全来自乙醇，应主要代表着卡宾的反对称和对称伸缩振动。氮气连续吹扫 15 min 后的红外谱图显示，2 922 cm⁻¹、2 855 cm⁻¹的峰面积或峰高基本不再随吹扫时间的增加而有太大的变化，但此时在 2 922 cm⁻¹处吹扫后的峰高约为未吹扫时的 50%，这说明部分乙醇合成前体卡宾在催化剂表面也发生了脱附，而部分则

依然吸附在催化剂表面，这也意味着卡宾在催化剂表面的吸附能并不相同，部分吸附较弱，容易脱

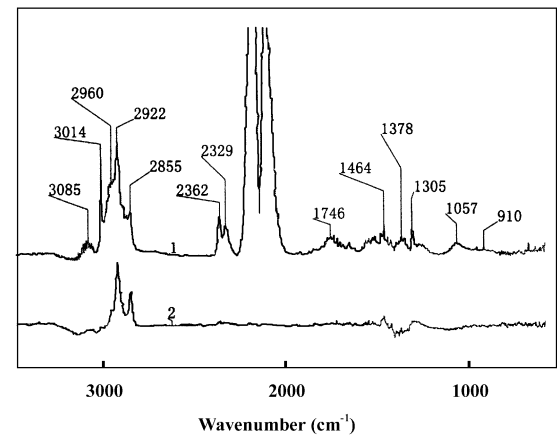


图 3 Rh-Mn-Li/SiO₂催化剂上 CO + H₂反应谱图与反应后氮气吹扫 15 min 的谱图对比
Fig. 3 Comparison between IR spectra of CO + H₂ reaction on Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst and IR spectra of catalyst after blowing of N₂ for 15 min

1-IR spectra of CO + H₂ reaction;
2-IR spectra of catalyst after blowing of N₂ for 15 min
The CO + H₂ reaction conditions are the same as in Fig. 1

附；部分吸附较强，在催化剂表面以相当稳定的形态存在，难以脱附；因此可能存在大量的惰性乙醇合成前体卡宾，其不参与反应却占据了大量的催化剂表面，降低了催化剂的反应活性。

2.5 压力影响反应产物的分布

图 4 是不同压力下 CO + H₂在 Rh-Mn-Li/SiO₂催

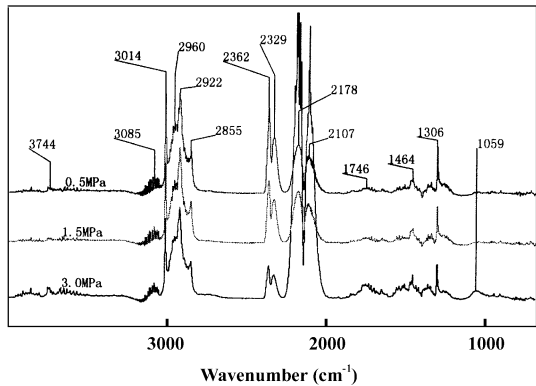


图 4 250 ℃时不同压力下 CO + H₂在 Rh-Mn-Li/SiO₂催化剂上的反应谱图

Fig. 4 IR spectra of CO + H₂ reaction on Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst at 250 ℃ and different pressure

Reaction conditions: V(H₂)/V(CO) = 2, SV = 8 000 h⁻¹

化剂上反应的红外谱图，从图中可以发现，当压力从 0.5 MPa 升高到 3.0 MPa 时，2 922 cm⁻¹、2 855

cm^{-1} 的峰高有一定的增加, 但增加的并不明显, 这揭示了卡宾在低压下就能快速形成并在催化剂表面达到饱和吸附. 另外随着压力的增大, $2\,329\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,362\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,014\text{ cm}^{-1}$ 的峰高均有较大幅度的降低, 而 $1\,059\text{ cm}^{-1}$ 的峰高却有较大幅度的增加, 显示了随着压力的增加, 产物中 CO_2 和 CH_4 的含量在降低, 而乙醇的含量在增加; 因此, 压力是影响 $\text{CO} + \text{H}_2$ 在 Rh-Mn-Li/SiO_2 催化剂上反应产物分布的重要因素, 压力的提高能增大乙醇在产物中含量. 同时也显示出在该催化剂上 CO_2 、 CH_4 的生成与乙醇的生成存在竞争性, 压力是影响反应路径选择的重要因素.

2.6 乙酰基在催化剂表面的存在

在 Rh-Mn/SiO_2 、 Rh-La/SiO_2 催化剂上, 原位红外研究表明乙酰基是合成气生成乙醇反应的表面中间物, 它在 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 一带和 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ 附近会产生较强的吸附峰^[12, 15, 16]. 从本实验 $\text{CO} + \text{H}_2$ 在 Rh-Mn-Li/SiO_2 催化剂上反应的谱图(图 1)可以看出, $1\,746\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,351\text{ cm}^{-1}$ 确实均有较明显的吸附峰, 而 $1\,746\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动特征峰, 根据分析和相关文献^[2], $1\,746\text{ cm}^{-1}$ 一带的峰应是乙醇前驱物乙酰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 即催化剂的表面是存在乙酰基的. 同时实验还显示: $1\,057\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,746\text{ cm}^{-1}$ 的峰高随压力变化呈正相关, 即乙醇的形成与 $1\,746\text{ cm}^{-1}$ 所代表的物质息息相关, 这进一步证实了将 $1\,746\text{ cm}^{-1}$ 归属为乙酰基 $\text{C}=\text{O}$ 振动峰的合理性. 另外从图 4 还可以看出: $1\,057\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,746\text{ cm}^{-1}$ 的峰高随压力变化呈正相关, 但却与 $2\,922\text{ cm}^{-1}$ 的峰高无正相关关系(图 4), 因此可以推测, 卡宾的形成应该不是合成乙醇的速控步骤, 而乙酰基能否大量形成则决定着乙醇产生的快慢, Mark^[17] 等的研究也表明, 在 Mn-Rh/SiO_2 催化剂上, CO 插入催化剂表面吸附的烷基集团形成酰基和随后的酰基加氢是形成 C_2^+ 含氧化合物的关键步骤.

3 结 论

在真实高温高压条件下, 卡宾在 Rh-Mn-Li/SiO_2 催化剂上是快速和大量形成, 但部分惰性卡宾的存在影响着乙醇等 C_2^+ 含氧化合物的转化速率, 然而卡宾的形成并不是合成乙醇的速控步骤, 而催化剂表面乙酰基的多少则决定着乙醇形成的快慢, 真实反应条件下的红外分析显示“ CO 缔合-卡宾-乙

烯酮-乙酰基-乙醇”应是 Rh 基催化剂上合成乙醇较为合理的机理.

参考文献:

- [1] Yin Hong-mei (尹红梅), Ding Yun-jie(丁云杰), Luo Hong-yuan (罗洪原), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2002, **23**(5): 448
- [2] Yin Hong-mei (尹红梅), Ding Yun-jie(丁云杰), Luo Hong-yuan (罗洪原), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2004, **25**(7): 547
- [3] Ichikawa M, Fukushima T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* [J], 1985, (3): 321
- [4] Takeuchi A, Katzer J R. *J. Phys. Chem.* [J], 1982, **86**: 2 438
- [5] Wang Y, Luo H-Y, Liang D-B, *et al. J. Catal.* [J], 2000, **196**: 46[6] Gu Gui-song (顾桂松), Liu Jin-bo (刘金波), Yang Yi-quan (杨意泉), *et al. Chin. J. Phys. Chem.* (物理化学学报) [J], 1985, **1**(2): 177
- [7] Zhou Chao-hui (周朝晖), Gao Jing-xing (高景星). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1990, **4**(3): 256
- [8] Wang Hai-you (汪海有), Liu Jin-bo (刘金波). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1991, **5**(1): 16
- [9] Wang Hai-you (汪海有), Liu Jin-bo (刘金波). *Chin. J. Phys. Chem.* (物理化学学报) [J], 1991, **7**(6): 681
- [10] Wang Hai-you (汪海有), Liu Jin-bo (刘金波). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1992, **6**(5): 346
- [11] Wang Hai-you (汪海有), Liu Jin-bo (刘金波). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1992, **6**(2): 156
- [12] Lavalley J C, Saussey J, Lamotte J, *et al. J. Phys. Chem.* [J], 1990, **94**(15): 5 941
- [13] Fukushima T, Arakawa H, Ichikawa M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* [J], 1985, (11): 729
- [14] Ning Yong-cheng (宁永成). *Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy* (有机化合物结构鉴定与有机波谱学) [M]. 2nd Ed. (第二版). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 2000. 332
- [15] Underwood R P, Bell A T. *J. Catal.* [J], 1988, **111**: 325
- [16] Sun Ke-qiang (孙科强), Xu Bo-qing (徐柏庆), Zhu Qi-ming(朱起明). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2001, **15**(4): 310

[17] Mark A B, Steven S C, Scott A H. *Catal. Today.* [J],

1998, **44**: 151

In-situ DR-FTIR Study of Ethanol Synthesis from CO/H₂ over Rhodium-based Catalyst

CHEN Wen^{1,2}, WANG Cun-wen¹, YING Wei-yong², YU Chuan-bo¹,
JIN Ya-li¹, WANG Wei-guo¹, WU Yuan-xin¹, CHI Ru-an¹

(1. *Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute
of Technology, Wuhan 430074, China;*

2. *School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

Abstract: In this paper, in-situ-DR-FTIR technique is employed to investigate the reaction intermediates and the mechanism of the CO hydrogenation to ethanol over Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst. The results show that the two adsorption peaks of 2 922 cm⁻¹ and 2 855 cm⁻¹ are mainly caused by carbene which is the synthetic precursor of ethanol. At 250 °C and 3.5 MPa, a lot of carbenes can form quickly after the CO/H₂ mixed gas is leaded into the reactor. The sweeping of N₂ after CO + H₂ reaction shows that part of carbenes can adsorb firmly on the surface of Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst and cannot be blown off easily, but the other is converse. So part of inert carbenes probably exist which don't take part in reaction but control some of the surface of the catalyst and lead to reduce reactivity of the catalyst. At 250 °C, with the pressure from 0.5 MPa to 3.0 MPa, the ethanol content of the products increases while the CO₂ and CH₄ content decrease which indicates the reaction pressure is an important factor affecting the distribution of the products and higher pressure can produce more ethanol in the products. At the same time, the result of the pressure affecting the distribution of the products also indicates that the reaction paths of CO₂ and CH₄ are competitive with that of ethanol and the reaction pressure affect the selectivity of the reaction paths. The experimental results also show that the building-up process of carbene is not an rate-determining step and whether ethanol can be produced rapidly or not is decided by the content of acetyl on the surface of the catalyst. At last, utilizing in-situ-DR-FTIR experimental results, we can conclude that "CO association-carbene-vinyl ketone-acetyl-ethanol" should be a reasonable mechanism of the CO hydrogenation to ethanol over Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst.

Key words: in-situ DR-FTIR; Rhodium-based catalyst; CO hydrogenation; Ethanol; Reaction mechanism