

活性炭负载的 Rh - Mo - K 合成醇催化剂*

李忠瑞, 伏义路**, 姜明

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

胡天斗, 刘涛, 谢亚宁

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

摘要: 采用 XRD、EXAFS 等技术研究微量贵金属 Rh 对活性炭负载的 Rh - Mo - K 合成醇催化剂结构的影响, 并关联其催化性能。氧化态 Rh - Mo - K/AC 样品中 Rh 与 Mo 有着较强的相互作用, 使得 $K_2Mo_2O_7$ 向 MoO_3 转化。硫化还原后, Mo 主要以 MoS_2 微晶形式存在, 其有序结构尺度随 Rh 含量的增加而减小。经 Rh 助剂修饰后, 催化剂的合成醇催化性能有明显的提高。

关键词: Mo 基催化剂; Rh 助剂; 合成低碳醇; 结构

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

1 引言

由于含 $C_1 \sim C_5$ 的混合醇已被证明是非常有效的汽油辛烷值增强剂, 混合醇的合成也就日益引起人们的研究兴趣。已有相当数量的文献报道了用于混合醇合成的催化剂。硫化态 Mo 基催化剂因其优异的抗硫性能和良好混合醇活性而引起特别关注, 但产物中甲醇含量较高^[1-3]。许多学者研究发现^[4-6], 在有适当的化学状态、碱金属助剂和载体的性质, 以及适当的反应条件下, Rh 物种有催化 CO 解离、插入和加氢的能力。在 Rh 修饰的催化剂中 Rh 与 Mo 组分的化学相互作用有着区别于 Rh 与 Mo 单独作用时的催化特性。Sudhakar 等认为^[7], 和 Rh/ Al_2O_3 相比, 在 Mo - Rh/ Al_2O_3 上 CO 加氢反应速率增加 10 倍以上, 且产品的分布也向含氧化合物移动。在 CO 加氢的催化反应中, 负载型 Rh 催化剂的特性与 Ni、Pd 等催化剂不同, 在 Ni 上吸附的 CO 几乎能全部解离, 产物主要是烷烃^[8], Pd 助剂对 Mo - K/ Al_2O_3 催化剂上 CO 加氢合成低碳醇性能有一定改善, 具有协同作用^[9]。Rh 对 CO 的解离能力介于 Ni 和 Pd 之间, 所以负载型 Rh 催化剂上 CO 加氢的产物分布较为复杂。Rh 对 Mo - K/ Al_2O_3 体系合成醇性能也有明显改善^[10]。由此可见, 研究 Mo - K/AC 体系加入 Rh 后的合成醇催化性能是有意义的。

本文研究在硫化态 K - Mo/AC 催化剂中加入微量 Rh 助剂, 研究 Rh 负载量对催化剂性能的影响, 采用 X 射线粉末衍射 (XRD)、扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 等手段表征其结构, 并关联其合成醇活性, 得到了一些有意义的结果。

* 本工作得到北京同步辐射装置重点课题支持。

** 通讯联系人, Email: fulin@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000 - 10 - 05; 修回日期: 2001 - 03 - 25。

2 实验部分

2.1 样品制备

用 K_2CO_3 溶液等体积浸渍活性炭(中国医药(集团)公司上海化学试剂厂产, BET 比表面 $642 \text{ m}^2/\text{g}$, 比孔容 0.35 mL/g , 平均孔直径 1.6 nm), 400 K 下烘干后, 继续浸渍钼酸铵 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 和 $RhCl_3$ 溶液, 烘干后在 773 K 流动 N_2 气氛(40 mL/min , 经 105 脱氧剂和 5A 分子筛处理)中焙烧 12 h , 制得氧化态样品。硫化气体为通过 273 K CS_2 的 H_2 气 (30 mL/min), 673 K 下硫化还原 6 h , 获得相应硫化态样品。钼载量 (MoO_3 计) 为载体的 48% , K/Mo 原子比 0.8 , Rh 负载量为总重量的 $0 \sim 1.0\%$ 。

2.2 结构表征

XRD: 采用丹东射线仪器集团公司产 Y-4Q 型 X 射线衍射仪, $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.15148 \text{ nm}$) 线作射线源, 光管电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA 。

EXAFS: 在北京正负电子对撞机同步辐射装置(BSRF) XAFS 实验站进行, 储能环能量 2.2 GeV , 以透射法在室温下测试粉末样品上 Mo K 边吸收 EXAFS 谱, 能量扫描范围 $19.7 \sim 21.0 \text{ keV}$, 充 Ar 电离室为探测器, 双平晶 Si(111) 单色器分光。用中国科学院物理研究所陆坤权研究员提供的 EXAFS 计算程序处理数据, 以商品 MoS_2 为标样, 求出未知样品的结构参数。

2.3 催化性能测试

催化剂合成醇性能的评价在高压流动微型反应器上进行, 反应管为内径 6 mm 的不锈钢直管, 催化剂用量取 0.5 mL , 合成气组成(体积)为 $H_2:CO = 2:1$, 5.0 MPa , 603 K , 4800 h^{-1} 的反应条件下, 待反应进行 16 h 进入稳态后开始采集数据。详细的测定及计算分析方法见文献 [10]。

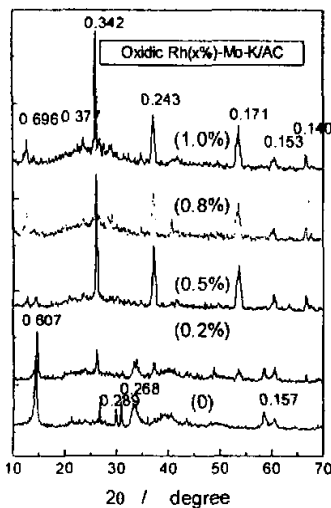


图1 氧化态 Rh-Mo-K/AC 样品的 XRD 图

Fig.1 The XRD patterns of oxidic Rh-Mo-K/AC samples

3 结果和讨论

3.1 XRD 表征

图1为氧化态 Rh-Mo-K/AC 样品的 XRD 谱。不含 Rh 的样品有较强的含 Mo 物质的衍射峰, 可主要归结为 $K_2Mo_2O_7$ ($d = 0.607, 0.330, 0.300, 0.289, 0.268, 0.223, 0.157 \text{ nm}$, JCPDS 卡号: 21-663) 物相。添加微量的 Rh 助剂后, $K_2Mo_2O_7$ 物相的衍射峰强度明显减弱, 当 Rh 的载量达到 0.5% 时, 出现了新的衍射峰 ($d = 0.343, 0.243, 0.171, 0.140 \text{ nm}$), 可归属为 MoO_2 物相 (JCPDS 卡号: 5-452), 进一步增加 Rh 含量, MoO_2 物相的衍射峰强度有所变强, 而 $K_2Mo_2O_7$ 物相的衍射峰在 Rh 负载量达到 0.8% 之后就几乎消失殆尽。这可能是添加的 Rh 与 Mo 物质发生相互作用导致钼氧化物的形成, 又因在高温制备环境下活性炭的还原作用, 所以, 除可能有少量的 MoO_3 ($d = 0.696, 0.377, 0.346, 0.326 \text{ nm}$, JCPDS 卡号: 5-508) 外, 主要以聚集的 MoO_2 相存在。在 XRD 图中

没有发现 Rh 物相的衍射峰。由于载体性质的不同,含钼物质和载体之间的作用差别也较大,在 $\gamma - Al_2O_3$ 载体上,由于含钾钼物质与酸性载体作用较强,较低载量时不出现 MoO_2 或 MoO_3 物相衍射峰,主要以高聚钼化合物 $K_{0.85}Mo_6O_{17}$ 形式存在^[10]。其衍射峰强度随 Rh 载量增加也有所减弱^[10],说明 Rh 在 Mo - K/AC 催化剂中的作用和在 Mo - K/ Al_2O_3 中基本相同。

硫化态样品的 XRD 结果不同相应的氧化态样品(见图 2)。硫化还原后,氧化态中观察到的(K -) Mo - O 物相的衍射峰全消失了,代之以 MoS_2 的衍射峰($d = 0.609, 0.271, 0.158, 0.153, 0.234, 0.219$ nm, JCPDS 卡号: 17 - 744),并随 Rh 载量的增加而峰强度降低。这表明样品中的氧原子基本被硫代替了,三维 MoS_2 微晶形成在活性炭上。此外,可能还有少量 $K_{2.66}MoO_4$ ($d = 0.298, 0.288, 0.223$ nm, JCPDS 卡号: 21 - 1000)。在 XRD 图中没有发现像 Rh 的硫化物相衍射峰,说明样品中 Rh 的分散度较高。由谢乐公式 $D_c = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$ 可得到物相的晶粒尺寸(表 1),可见硫化后,硫化 Mo 物类较其前驱体氧化物晶粒变小了。与此不同, $\gamma - Al_2O_3$ 载体负载的 Rh - Mo - K 催化剂体系上, MoS_2 可以较大的单层片状稳定存在^[10]。

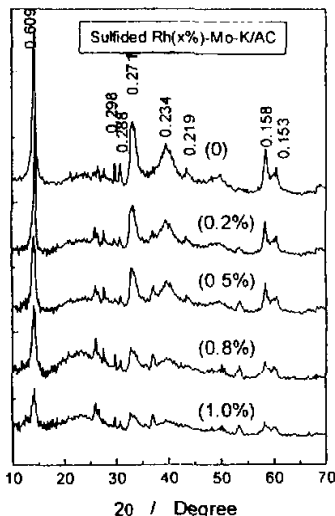


图2 硫化态 Rh - Mo - K/AC 样品的 XRD 图
Fig. 2 The XRD patterns of sulfided Rh - Mo - K/AC samples

表1 催化剂组分的特征尺寸(nm, D_c^*)

Table 1 Characteristic sizes (nm, D_c^*) of catalysts before reaction

Sample Rh%	Oxidic		Sulfided
	MoO_2	$K_2Mo_2O_7$	MoS_2
0.0	-	26.4	21
0.2	13.6	15.9	17
0.5	20.7	8.9	13
0.8	24.4	-	12
1.0	29.8	-	10

* $D_c = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$, λ is the wavelength of $CuK\alpha$ X - ray radiation, θ denotes the Bragg angle, B is the half - width corrected for $K\alpha$ - doublet separation and instrumental broadening.

3.2 EXAFS

标样 MoS_2 和硫化态样品中的 Mo 的 K 吸收 EXAFS 谱经数据处理得到径向分布曲线(RDF, 即 $k^3\chi(k)$ 的 Fourier 变换, Δk 取 $17 \sim 151$ nm⁻¹, 未校正), 结果示于图 3。 MoS_2 为六角

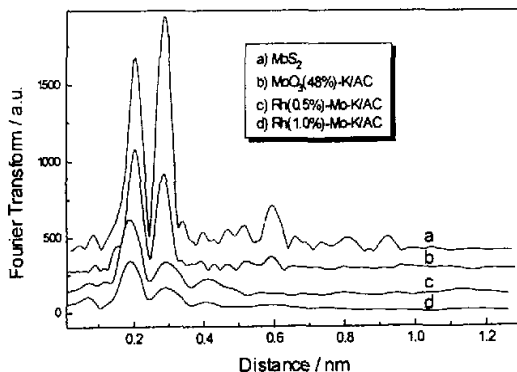


图 3 硫化态 Rh-Mo-K/AC 样品中 Mo 的 K 边径向分布函数

Fig. 3 The RDF profiles of Mo K-edge in sulfided Rh-Mo-K/AC samples

晶系,空间群为 $P6_3/mmc$, 每个 Mo 原子在 0.24 nm 处有 6 个紧邻的 S 原子(在上下两层), 以及在 0.316 nm 附近有 6 个 Mo 原子配位(在同一层内)。样品的径向分布曲线在 0.201 nm 和 0.283 nm 处有两个配位峰,它们几乎和 MoS_2 标样的峰在同一位置上,表明样品中硫化钼物类的局域结构类似于 MoS_2 。和 MoS_2 标样相比,硫化态 Rh-Mo-K/AC 样品的 Mo-Mo 和 Mo-S 配位峰幅度明显降低,且 Mo-Mo 与 Mo-S 配位峰的幅度比随着 Rh 载量的增加也变低,这意味着样品中 MoS_2 晶粒随 Rh 含量的增加而变小了。分别对样品和 MoS_2 标样的 Mo-Mo 和 Mo-S 配位峰取 Hanning 窗作 Fourier 反变换到 k 空间,再分别进行标样拟合得到样品中 Mo 原子的配位结构参数(见表 2)。为了清晰起见,用于展开实验相函数和幅函数的 MoS_2 标样的结构参数也列于表 2 中。其误差配位数 N 约为 20%,配位距离 R 为 1%,Debye-Waller 因子 $\Delta\sigma^2$ 和 ΔE 各有 10% 的误差。样品的无序度因子 $\Delta\sigma^2$ 较小,说明样品中 MoS_2 有较高的局域有序结构,而不像硫化态 Mo-K/ Al_2O_3 催化剂中有较大无序度的小尺寸 MoS_2 晶片^[10]。这表明

表 2 硫化态样品中 Mo 原子的配位结构参数

Table 2 Structure parameters of Mo atom from the Fourier-filtered data for the sulfided samples

Samples Rh%	Bond	R/nm	N	$\Delta\sigma^2/10^{-6}nm^2$ ^a	E_Q/eV ^b
0.0	Mo-S	0.241	3.51	0	0.52
	Mo-Mo	0.316	2.49	0	1.60
0.5	Mo-S	0.240	2.71	15	1.00
	Mo-Mo	0.319	1.51	27	4.02
1.0	Mo-S	0.239	2.33	13	-0.43
	Mo-Mo	0.319	1.53	29	-1.57
MoS_2	Mo-S	0.241	6.00		
	Mo-Mo	0.316	6.00		

a. Relative Debye-Waller factor of the sample to that of the standard compounds.

b. Correction of the inner-potentials of the samples based upon those of the crystalline MoS_2 .

MoS₂ 与活性炭的作用比 Al₂O₃ 载体弱的多,故 MoS₂ 晶体有较好的有序度。Mo - Mo 配位数常用来评估 MoS₂ 有序结构区尺寸, $N_{\text{Mo-Mo}}$ 随着 Rh 载量增加明显降低,说明活性炭上 MoS₂ 晶粒变小了, XRD 的结果也说明了这一点。

3.3 CO 加氢合成醇性能

CO 加氢反应进行了 16 h 达到初步稳态后,测得的活性及选择性在表 3 中给出。不含 Rh 的样品的合成醇活性较低,甲醇的含量也较高。随着 Rh 含量的不断增加,醇的生成活性 (STY. alc.) 显著提高, Rh/Mo 原子比为 1.0 的样品的合成醇活性大约高出不含 Rh 样品的 50%。更重要的是产品中 C₂₊ 醇所占的比例 (MeOH/C₂₊ OH) 也得到明显改善。这表明在 Mo - K/AC 样品中加入 Rh 有利于合成气向长碳链醇转化, Rh 也是 K - Mo/AC 催化剂上获得高 C₂₊ 醇收率的有效助剂。但是,和 Al₂O₃ 负载的 Rh - Mo - K 催化剂相比^[10], Rh 在活性炭负载的体系对合成醇活性提高的比例要小一些。

表3 硫化态 Rh - Mo - K/AC 样品的合成醇性能
Table 3 Performance of alcohol synthesis over sulfided Rh - Mo - K/AC samples

Sample Rh%	CO conversion %	Alcohol sel. C%	C _n OH selectivity (C%)				MeOH C ₂₊ OH	Alcohol STY mL/kg/h
			MeOH	EtOH	PrOH	BuOH		
0.0	6.4	38.3	19.5	13.9	4.0	0.9	69.1	
0.2	6.5	42.3	20.9	15.5	5.5	0.4	76.6	
0.5	7.1	43.1	19.4	15.8	6.6	1.3	91.4	
0.8	8.2	43.9	18.8	16.3	7.2	1.7	101.2	
1.0	8.5	44.4	18.4	16.5	7.8	1.8	105.7	

Reaction conditions: 603K, 5.0MPa, 4800h⁻¹, H₂/CO = 2.

硫化态 Mo 基合成醇催化剂的活性位来源于由硫化或反应物流的作用形成的被称为配位不饱和的 Mo 原子位 (Mo(CUS)), 它能有效吸附活化反应物分子^[11,12]。以上结构研究表明, 硫化还原后 Rh - Mo - K/AC 样品较不含 Rh 的样品更能提高 MoS₂ 晶粒分散度。MoS₂ 晶粒平均尺寸的减小有利于更多配位不饱和 Mo(CUS) 位的生成。由于 MoS₂ 晶粒尺寸的减小, 吸附 H₂ 分子从 Mo(CUS) 位到 MoS₂ 表面的迁移并且形成 SH 基的过程也变得更容易了, 而 SH 基与合成醇有密切关联。这可能是 Rh 能提高醇的形成选择性的一个重要因素。

参 考 文 献

- [1] Sugier A, Freund E. *US. Patent* 4, 122, 110, 1978,
- [2] Fu Y L, Fujimoto K, Lin P Y, Omat K, Yu Y S. *Appl. Catal. A*, 1995, **126**: 273
- [3] Bian G Z, Fu Y L, Yamada M. *Appl. Catal. A*, 1996, **144**: 79
- [4] Storm D A, Mertens F P, Cataldo M C, DaCanio E P. *J. Catal.*, 1993, **141**: 478
- [5] Van Den Berg F G A, Glezer J H E, Sachtler W M H. *J. Catal.*, 1985, **93**: 340
- [6] Lowenthal E E, Schwarz S, Foley H C. *J. Catal.*, 1995, **156**: 96
- [7] Sudhakar C, Bhore N A, Bischoff K B, Manogue W H, Mills C A. Proceedings of 10th Meeting of the Catalysis Society of North America, San Diego, CA., May 1987
- [8] Biloen P, Helle J N, Sachtler W M H. *J. Catal.*, 1979, **58**: 95

- [9] Li Zhongrui (李忠瑞), Fu Yilu (伏羲路), Jiang Ming (姜明), *et al.*. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 623
- [10] Li Z R, Fu Y L, Jiang M. *J. Appl. Catal. A*, 1999, **187**: 187
- [11] Prins R, De Beer V H J, Somorjai G A. *Catal. Rev. Sci.*, 1989, **31**: 1
- [12] Valyon J, Hall W K. *J. Catal.*, 1983, **84**: 216

Study on Active Carbon Supported Rh – Mo – K Catalysts for Alcohol Synthesis *

Li Zhongrui, Fu Yilu**, Jiang Ming

(Department Chemistry Physics, University Science and Technology of China, Hefei 230026)

Hu Tianduo, Liu Tao, Xie Yaning

(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100039)

Abstract The structures of oxidic and sulfided Rh – Mo – K/AC catalysts were studied by means of XRD and EXAFS techniques. Activities for mixed alcohol synthesis via CO hydrogenation were used to measure the catalytic properties of these catalysts. In the oxidic Rh – Mo – K/AC catalyst samples, there is strong interaction between Rh and Mo species, which may shift $K_2Mo_2O_7$ to MoO_2 . Molybdenum species are mainly converted into MoS_2 crystallites after sulfidation treatment, and the local ordered structure is shrunken with the increase in Rh loading. The incorporation of rhodium shows high performance of alcohol synthesis from carbon monoxide hydrogenation.

Key words Mo – based catalyst, Rh promoter, Mixed alcohol synthesis, Structure

* This work was supported BSRF.

** To whom correspondence should be addressed, Email: fulin@ustc.edu.cn