

DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2021017

合成气制乙醇 RhCu 双金属催化剂活性位点的作用机制研究

王占慧¹, 凌丽霞^{1,*}, 王俊刚², 孙德魁², 侯博², 李德宝², 章日光³, 王宝俊³

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001;

3. 太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 稳定高效双金属催化剂的研究对于合成气直接合成乙醇具有重大意义, 但也存在一定的挑战。本研究采用尿素辅助凝胶法和初湿浸渍法, 制备了系列 RhCu/P25 双金属催化剂, 并进行合成气直接制乙醇性能研究。研究表明, Rh 改性的 Cu 基催化剂可以有效促进乙醇的生成, 然而 Rh 和 Cu 活性位点之间紧密接触时, 反应产物以甲烷和甲醇为主, 乙醇含量甚微。RhCu/P25 双金属催化剂反应性能的减弱与 Rh 和 Cu 活性位点上 CO 分子吸附受到抑制相关。当采用物理混合的方式增大 Rh 和 Cu 活性位点的空间距离时, CO 分子的吸附明显增强, 催化活性以及乙醇选择性提高。

关键词: RhCu 双金属催化剂; 乙醇; 紧密接触; 空间距离; 活性位点

中图分类号: O643

文献标识码: A

Study on the effect of active sites of ethanol synthesis from syngas over RhCu bimetallic catalyst

WANG Zhan-hui¹, LING Li-xia^{1,*}, WANG Jun-gang², SUN De-kui², HOU Bo², LI De-bao²,
ZHANG Ri-guang³, WANG Bao-jun³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences,
Taiyuan 030001, China;

3. Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of
Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Developing efficient and stable bimetallic catalysts has been a highly promising challenge for the direct synthesis of ethanol from syngas in recent years. In this study, a series of RhCu/P25 bimetallic catalysts with different Rh contents were prepared by combining the urea-assisted gel method and the impregnation method, and their performance in ethanol synthesis from syngas was studied. The results show that Rh-modified Cu-based catalyst can effectively promote the ethanol production. However, when the active sites of Rh and Cu are in close contact, the reaction products are mainly methane and methanol, and ethanol content is very low. This should be attributed to the inhibition of the adsorption of CO molecules on the Rh and Cu active sites. When the spatial distance between the Rh and Cu active sites is increased by physical mixing, the adsorption of CO molecules is significantly enhanced, and the catalytic activity and ethanol selectivity are improved.

Key words: RhCu bimetallic catalysts; ethanol; close contact; spatial distance; active sites

以各种碳源为原料通过合成气直接制乙醇 (DES) 的研究已成为近年来的焦点, 这引起了学术界和工业界的极大关注^[1]。然而, 这个过程中副反应较多, 乙醇选择性低, DES 仍未实现商业化^[2-4]。DES 反应中, 双金属催化剂引起了人们广泛的关注, 主要是由于双组分之间的协同效应更容易满足反应所需要的双活性位点^[5-7]。

DES 反应常用的催化体系中, Cu 基催化剂价廉、结构易调变, 受到众多学者的青睐, 然而其解离碳氧键的能力差, 常作为 MeOH 合成的活性中心, 导致 Cu 基催化剂在 DES 反应中的催化性能差^[8,9]。Rh 基催化剂能够有效平衡 CO 的解离与非解离吸附, 具有广泛的应用价值^[10]。通过引入金属 Rh 对 Cu 基催化剂进行改性, 可能提高 Cu 基催化剂在

Received: 2020-11-03; Revised: 2020-11-30

* Corresponding author. E-mail: linglixia@tyut.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21736007), the National Natural Science Foundation of China (21576178) and Shanxi Scholarship Council of China (2016-030).

国家自然科学基金重点项目 (21736007), 国家自然科学基金面上项目 (21576178) 和山西省回国留学人员科研项目 (2016-030) 资助

DES 反应中的性能。Mateen 等^[11]将 RhCu 双金属催化剂用于喹啉加氢反应中,发现 Cu 和 Rh 的共存有助于发挥协同作用。Krishnamurthy 等^[12]采用 RhCu 双金属催化剂进行 CO 加氢反应。研究表明,Cu 改性的 Rh 基催化剂会抑制 CO 的桥式吸附,但不会抑制 CO 的插入反应,双金属协同作用的减弱主要是由于 Cu 较高的加氢活性以及 Cu 和 Rh 之间的强相互作用导致还原态 Rh 活性位点更少造成的。李微雪团队通过 DFT 计算表明 Rh 改性的 Cu 合金催化剂与 Rh(111)和(553)表面相比,CH_x加氢能垒接近,然而其 CO 的插入能垒较低,因此,C₂₊含氧化合物的产率更高^[13]。

同时,在采用双金属催化剂的科学研究中,双组分之间的空间距离对于反应性能具有重要影响。WEISZ 在 1962 年采用包含金属位和酸性位的双功能催化剂用于烃类转换反应中认为金属位点和酸性位点之间存在最大距离,而超过这一距离时,催化活性降低^[14]。长期以来,人们认为双金属催化剂中双组分之间“越接近越好”^[15,16]。随着研究的不断深入,在不同的催化反应体系,活性位点之间的距离大小与产物选择性具有很大的关联。Zecevic 等^[17]将 Pt 可控地沉积在沸石或黏结剂上证明了金属和沸石酸中心之间的紧密接触会减弱催化性能。Cheng 等^[18]在合成气合成芳烃的过程中发现两类活性物种之间距离越近,反应中间体从 Zn-ZrO₂ 纳米颗粒到 H-ZSM-5 的转移就越容易,进而可以显著提高芳烃选择性;其研究也发现在合成气合成烯烃的过程中随着活性组分之间空间距离变近,C₂₋₄ 烯烃的选择性降低,C₂₋₄ 烷烃的选择性略有增加^[19]。厦门大学王野研究团队在合成气合成乙醇的过程中发现不同催化组分之间的紧密接触会抑制乙醇生成^[20]。因此,研究双金属催化剂中活性物种之间空间距离的大小对于提升反应性能至关重要。

针对 DES 反应中乙醇选择性低以及活性物种之间的空间距离大小明显影响反应性能等关键问题,本研究采用尿素辅助凝胶法和浸渍法联合制备不同含量 Rh 改性的 Cu 基双金属催化剂,并通过研磨和直接颗粒混合等物理方法相继增加活性物种 Rh 和 Cu 的空间距离。通过将反应性能与活性物种对于 CO 的吸附能力相关联,探究 RhCu/P25 双金属催化剂体系下 DES 反应的构效关系,进而研究 DES 反应中活性位点的作用机制。这项工作通过增加活性物种 Cu 和 Rh 的空间距离,明显增强活性物种 Rh 和 Cu 对于 CO 的吸附能力,进而

提升了反应性能,这对于 DES 反应中高性能双金属催化剂的制备提供了一定依据。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用尿素辅助凝胶法制备单一 Cu 基催化剂:将一定量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O (aladdin, 99%)、CO(NH₂)₂ (Kermel, AR)、氨水 (25%) 以及 5.0 g P25 (Degussa, 二氧化钛) 加入到 250 mL 圆底烧瓶中,在 80 °C 下水浴 4 h,之后在 120 °C 真空干燥过夜,350 °C 下焙烧 4 h,记作:10Cu/P25。

采用尿素辅助凝胶法和初湿浸渍法联合制备 RhCu/P25 双金属催化剂:首先按上述方法制备 10Cu/P25 催化剂,仅将焙烧时间由 4 h 改为 2 h。之后采用初湿浸渍法,用乙醇作为溶剂,将已知量的 Rh(NO₃)₃ (Macklin, 10% 溶液) 浸渍到 10Cu/P25 上,室温下老化 24 h,在 120 °C 真空干燥过夜,350 °C 下焙烧 2 h 制备得到,记作: xRh-10Cu/P25。

采用初湿浸渍法制备单一 Rh 基催化剂:用乙醇作为溶剂,将一定量 Rh(NO₃)₃ 置于 50 mL 烧杯,缓慢加入 5.0 g P25 的过程中不断搅拌,之后室温下老化 24 h,并在 120 °C 真空干燥过夜,350 °C 下焙烧 4 h 制备得到,记作: 1.4Rh/P25。

1.2 催化剂的表征

样品的形貌以及元素分布 (EDS) 通过 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜观测。样品在测试之前,先充分研磨分散到无水乙醇溶液中,然后取一滴加到超薄碳膜上,待乙醇挥发后放置入电镜腔体内进行观测。

样品中各元素的含量通过 Thermo iCAP 6300 型电感耦合等离子发射光谱仪进行测定。首先将 100 mg 样品在加热及搅拌条件下溶解于混合酸 (HCl/HNO₃/HF) 中,然后再进行测试。

催化剂的 XRD 谱图用荷兰帕纳科公司的 PANalytical Empyrean X'pert 仪器进行测试, Cu K α 射线 ($\lambda = 0.154$ nm) 为辐射源,测试电压为 40 kV,电流为 40 mA, 5°-90°扫描,扫描速率为 2(°)/min。

H₂-TPR 在 TP-5080 多功能自动吸附仪上进行。30 mg (40-60 目) 催化剂先在 5% H₂-95% N₂ 气氛下吹扫 30 min 至基线平稳,以 10 °C/min 的升温速率升温到 900 °C, H₂ 的消耗量通过 TCD 进行检测。

使用 X 射线光电子能谱仪对催化剂表面组成进行测试。样品在室温、高真空 (10⁻⁸) 下测试完成,以单色 Al K α (1486.7 eV) 为靶源,扣除荷电效应。

样品的原位 CO 漫反射在 Thermo Scientific Nicolet iS10 红外光谱仪上采集。具体的操作步骤为: 首先将待测样品装入原位漫反射池内, 通入纯氢(30 mL/min)以 10 °C/min 的升温速率升温至 300 °C, 并在此温度下还原 1 h; 然后在 H₂ 气氛下降温至 30 °C 采集背景, 之后切换成 CO 吸附 30 min; 最后通过 Ar 吹扫掉样品表面气态吸附的 CO 后开始采集 CO 的吸附谱图。

样品的 CO-TPD 实验: 样品首先在 H₂ 氛围下, 300 °C 原位还原 2 h, 之后切换为 Ar 降温至 50 °C, 吸附 10%CO/Ar 30 min 后, 继续用 Ar 吹扫 1 h, 最后以 10 °C/min 的速率升温至 700 °C, 通过质谱检测 $m/z = 28$ 的 CO 信号峰。

1.3 催化剂的性能评价

催化剂性能评价在加压不锈钢固定床反应器中进行, 反应气自上向下流动。催化剂经压片、研磨和筛分后得到 40–60 目的颗粒, 进行性能测试。催化剂在压力为 0.5 MPa, 温度为 300 °C 的纯 H₂ 氛围下原位还原 2 h, 自然冷却至 150 °C 后切换为合成气, 并升温进行反应。合成气组成为 H₂:CO=2:1, 催化剂的反应温度为 260 °C, 压力为 0.5 MPa, 空速为 1000 h⁻¹。

原料气和反应后的气态尾气由两台 GC-950 气相色谱进行分析, 其中, H₂、CO 和 CH₄ 采用 TCD 检测器进行分析, 色谱柱型号为 TDX-01, 载气为 Ar; MeOH、EtOH 等采用 TCD 检测器进行分析, 色谱柱型号为 Paropak T, 载气为 H₂; C_{1–6} 烷烃采用 FID 检测器进行分析, 色谱柱型号为 Al₂O₃ 填充柱。产物分析结果通过 CH₄ 进行关联, 经校正归一处理后得到尾气的组成。

催化剂的性能评价结果基于公式 (1) 和 (2) 进行计算, 数据分析均应保持碳平衡和氮平衡稳定维持在 (100 ± 5)%。

$$\text{CO conversion (\%)} = \frac{N_{\text{in}}y_{\text{CO,in}} - N_{\text{out}}y_{\text{CO,out}}}{N_{\text{in}}y_{\text{CO,in}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, N_{in} 和 N_{out} 分别代表入口与出口气体的摩尔流量, $y_{\text{CO,in}}$ 和 $y_{\text{CO,out}}$ 分别代表入口与出口气体的摩尔分数。

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{n_i C_i}{N_{\text{in}}y_{\text{CO,in}} - N_{\text{out}}y_{\text{CO,out}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, n_i 表示物质 i 的含碳数, C_i 代表物质 i 的摩尔数。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的反应性能

由 ICP 测得的催化剂中 Rh 和 Cu 的质量分数见表 1。xRh-10Cu/P25 双金属催化剂中 Cu 的理论量均为 10%(质量分数)。

表 1 ICP 测得的 xRh-10Cu/P25 催化剂中 Rh 和 Cu 的实际含量

Sample	Cu loading /% ^a	Rh loading /% ^a
10Cu/P25	10.46	–
1.4Rh/P25	–	1.37
0.3Rh-10Cu/P25	10.03	0.28
1.4Rh-10Cu/P25	9.93	1.30
2.5Rh-10Cu/P25	9.80	2.62
3.6Rh-10Cu/P25	9.68	3.36
6.0Rh-10Cu/P25	9.92	5.89

^a: determined by ICP analysis

RhCu/P25 双金属催化剂的性能评价结果见图 1。单一 10Cu/P25 催化剂产物以烃类为主, MeOH 的选择性为 9.1%, 无 EtOH 生成。当采用一定量的 Rh 进行改性时, 明显促进了 EtOH 的生成, 同时提高了催化活性。当 Rh 质量分数为 3.6% 时催化剂具有最高的反应活性, 此时催化性能达到最优, EtOH 选择性为 7.1%, CO 转化率为 17.1%。

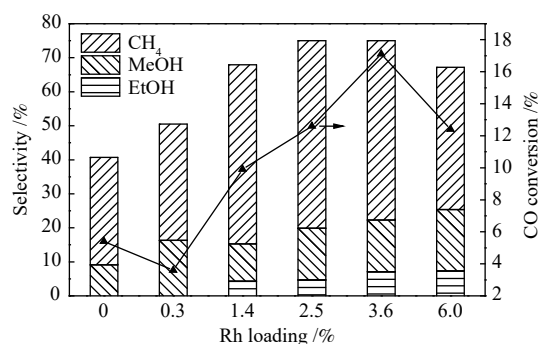


图 1 不同 Rh 含量的 xRh-10Cu/P25 催化剂反应性能测试
Figure 1 Catalytic performance of the xRh-10Cu/P25 catalysts with different Rh contents in CO hydrogenation

可见, 10Cu/P25 催化剂经 Rh 改性后 CO 的转化率提高了, 同时 EtOH 的选择性也提高了。但是当 Rh 的质量分数从 3.6% 增加到 6.0% 时, EtOH 的选择性相差不大, 而 CO 的转化率显著降低。另一方面, Rh 浸渍到 10Cu/P25 催化剂上时, 虽然 CO 转化率和 EtOH 的选择性相比单一 Cu 催化剂上有提高, 但是主要产物仍然为 CH₄ 和 MeOH, EtOH 选择性依然不高。并且与单一的 1.4Rh/P25 催化剂相比 ($x_{\text{CO}} = 70.7\%$, $s_{\text{EtOH}} = 9.7\%$), 催化性能

明显降低,这可能与不同双金属催化剂对 CO 的吸附行为有关^[12,21,22]。

2.2 催化剂的结构表征

通过 TEM 表征对焙烧后的 1.4Rh-10Cu/P25 催

化剂进行分析,具体见图 2。由图 2 可知,载体 P25 为 20–35 nm 的颗粒,通过 Mapping 发现 Rh 物种高度分散在催化剂表面。

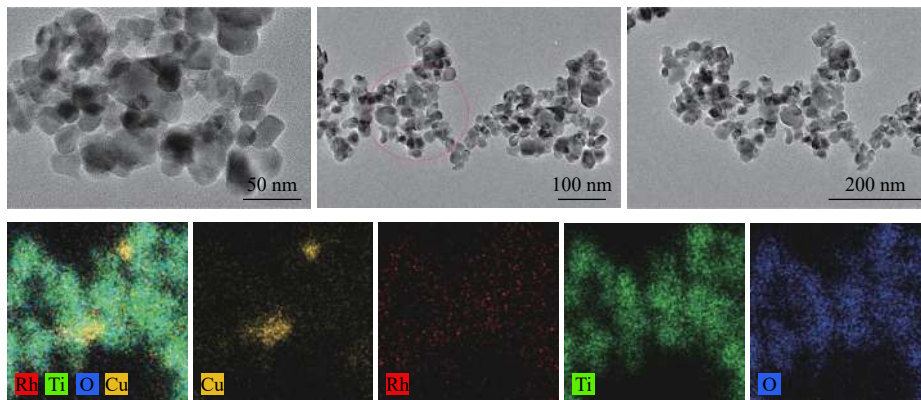


图 2 焙烧后的 1.4Rh-10Cu/P25 催化剂的 TEM 和 EDS 照片
Figure 2 TEM and EDS images of the calcined 1.4Rh-10Cu/P25

采用 XRD 表征对催化剂的物相组成及晶粒尺寸大小进行分析,具体见图 3。10Cu/P25 催化剂中 Cu 物种以 CuO 的形式存在,对应于 35.5°(PDF# 45-0937),基于 Scherrer 公式计算的 CuO 晶粒大小为 10.2 nm。不同含量 Rh 改性的 10Cu/P25 催化剂中 Cu 物种也以 CuO 的形式存在,并且基于 Scherrer 公式计算的 CuO 晶粒大小均为 9–11 nm。所有催化剂上均无 Rh 物种的相关衍射峰出现,表明 Rh 物种均匀分散在催化剂表面^[10,23]。

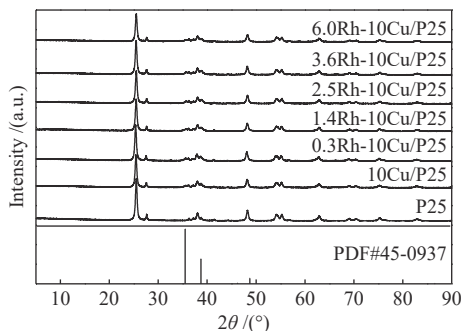


图 3 载体和催化剂的 XRD 谱图
Figure 3 XRD patterns of the support and catalysts

活性物种 Rh 和 Cu 的还原行为及其相互作用力采用 H₂-TPR 表征进行分析,具体见图 4 所示。载体 P25 自身还原对于催化剂的还原能力无影响,10Cu/P25 催化剂中的低温还原峰归属于分散较好的 Cu 物种,高温还原峰归属于块状 CuO 物种^[24]。当 Rh 浸渍到 10Cu/P25 催化剂上时,Cu 物种的还原峰向低温方向移动,表明 Rh 会促进 CuO 的还原。当 Rh 含量较低时,无 Rh 物种还原峰出现,这

可能是由于 Rh 与 Cu 之间存在一定的相互作用所致^[25];当 Rh 含量超过 2.5% 时,在 90 °C 左右出现明显的表面 Rh 物种还原峰,有助于提高 EtOH 选择性,与性能评价结果一致^[26]。

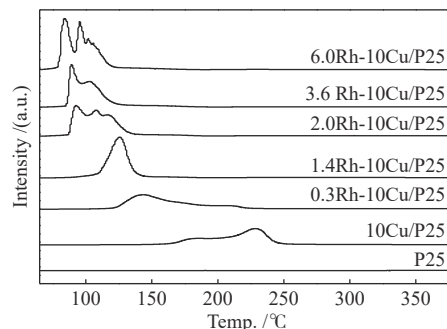


图 4 载体和催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 4 H₂-TPR profiles of the support and catalysts

采用 XPS 表征对活性组分 Rh 和 Cu 的表面化学态进行分析,具体见图 5。由图 5(a)可知,位于 932.1 eV 左右的 Cu 2p_{3/2} 峰归属于 Cu⁰ 或 Cu⁺,同时在 940 到 945 eV 处的 Cu 2p→3d 卫星峰表明焙烧后催化剂表面存在 Cu²⁺^[27,28]。图 5(b)的俄歇动能谱表明催化剂表面存在 Cu⁰ 和 Cu⁺^[29]。当 1.4%Rh 浸渍到 10Cu/P25 催化剂表面时,Cu⁰/Cu⁺ 的比值变化不大,然而 Rh 含量增加到 3.6% 时,Cu⁰/Cu⁺ 的比值减小到 0.76,表明催化剂表面高含量的 Rh 促进 Cu⁺ 的形成,结合评价数据表明,这有助于催化活性和 EtOH 选择性的提升。由图 5(c)可知,Rh 浸渍到 10Cu/P25 催化剂上时,主要以 Rh³⁺ 的形式存在^[23,30]。随着 Rh 含量的增加,XPS 峰向低结合能

方向移动表明 Rh 与 Cu 之间的相互作用减弱^[27], 这与 H₂-TPR 结果一致。

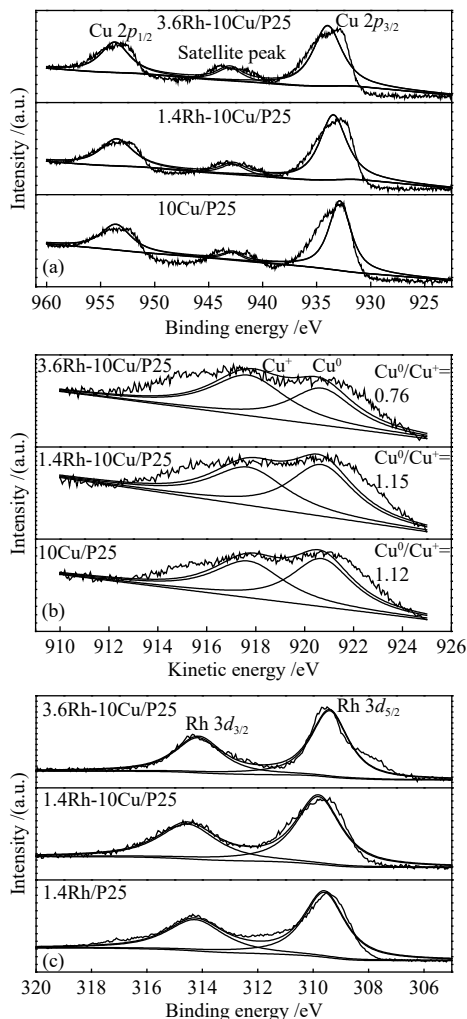


图 5 催化剂的 Cu 2p XPS 谱图 (a); Cu LMM XAES 谱图 (b); Rh 3d XPS 谱图 (c)
Figure 5 Spectra of the catalysts (a): Cu 2p XPS; (b): Cu LMM XAES; (c): Rh 3d XPS

通过 DRIFT 手段进一步研究了活性物种对于 CO 的吸附行为。催化剂原位还原后, 吸附 CO 30 min, 经 Ar 吹扫 20 min 的 DRIFT 实验结果见图 6。2120 cm⁻¹ 处的气相峰为 CO 在 Cu⁺位点的线式吸附^[31, 32]。2094 和 2024 cm⁻¹ 处的吸附峰为 CO 在高度分散的 Rh⁺位点上的孪式吸附峰 (CO(gdc))^[33, 34]。1894–1843 cm⁻¹ 处的吸附峰为 CO 在 Rh⁰位点的桥式吸附峰 (CO(b))^[35]。当 Rh 浸渍到 10Cu/P25 催化剂上时, 活性物种 Rh 和 Cu 对于 CO 的吸附强度降低。随着 Rh 含量的增加, CO 的吸附强度进一步降低, 表明催化剂表面活性物种 Rh 和 Cu 对于 CO 的吸附相互抑制, 这可能与两者之间的紧密接触相关^[36]。

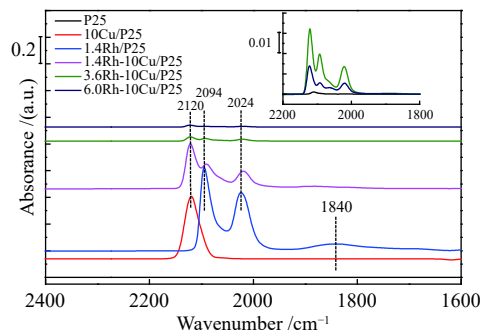


图 6 催化剂在 CO 气氛吸附 30 min, Ar 吹扫 20 min 后的原位 DRIFT 谱图

Figure 6 *In situ* DRIFT spectra of CO adsorption during CO flow for 30 min and then in the Ar for 20 min at 30 °C over the catalysts

为了进一步探究不同 Rh 含量的 RhCu/P25 双金属催化剂对于 CO 吸附能力的影响, 对其进行 CO-TPD 表征, 具体见图 7。随着 Rh 含量的增加, CO 的脱附峰面积增加, 表明随着 Rh 含量的增加, CO 的吸附量增加, 结合 DRIFT 表征发现, 这可能是由于 Rh 与 Cu 形成一种体相共溶体, CO 的吸附量增加, 但表面活性物种 Rh 和 Cu 对于 CO 的吸附受到抑制^[21]。

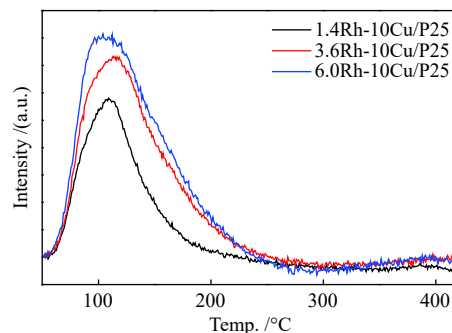


图 7 不同 Rh 含量催化剂的 CO-TPD 谱图

Figure 7 CO-TPD profiles of the catalysts with different Rh content

2.3 活性物种的复合方式对 CO 吸附行为的影响

通过以上分析, 当活性物种 Rh 与 Cu 紧密接触时, 抑制了 Rh 和 Cu 活性位点上 CO 的吸附。因此, 通过物理混合方法调控活性物种 Cu 和 Rh 的空间距离大小, 进而调变其对 CO 的吸附行为。将尺寸为 250–420 μm 的 10Cu/P25 和 1.4Rh/P25 催化剂按照质量比 1:1 混合, 所得催化剂记作 1.4Rh/P25 + 10Cu/P25 (P); 在研钵中将 1.4Rh/P25 和 10Cu/P25 催化剂按质量比为 1:1 充分研磨混合后, 所得催化剂记作 1.4Rh/P25 + 10Cu/P25 (G)。

图 8 为活性物种 Rh 和 Cu 的不同复合方式下催化剂的 DRIFT 实验, 采用尿素辅助凝胶法和浸渍法联用制备的 1.4Rh-10Cu/P25 双金属催化剂,

Rh和Cu活性物种紧密接触,同时抑制了Rh和Cu活性物种对于CO的吸附。当采用研磨的方式增加活性物种Rh和Cu之间的空间距离时,明显抑制了Rh上CO的吸附,而Cu上CO的吸附强度基本不变,这表明Rh和Cu活性位点之间存在明显的竞争吸附。

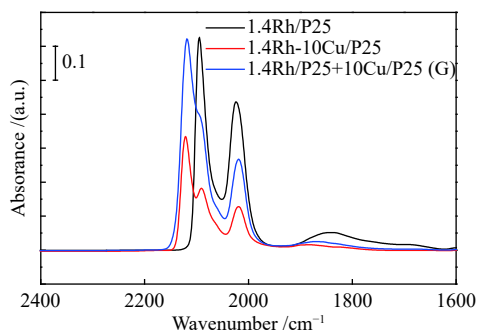


图8 不同复合方式的RhCu/P25催化剂在30℃下吸附CO 30 min,经Ar吹扫20 min的原位DRIFT谱图

Figure 8 *In situ* DRIFT spectra of CO adsorption during CO flow for 30 min and then in the Ar for 20 min at 30 °C over RhCu/P25 catalysts prepared with different integration manner methods

为了进一步验证Rh和Cu活性物种之间空间距离对CO吸附量的影响,采用CO-TPD实验对不同空间距离大小的RhCu/P25双金属催化剂的CO吸脱附行为进行研究,具体见图9。不同空间距离大小的RhCu/P25双金属催化剂均在110℃左右出现明显的CO脱附峰。并且根据CO脱附峰面积计算得知,当活性物种Rh和Cu以研磨的方式复合在一起时,CO脱附峰面积是分部浸渍法制备得到的RhCu/P25双金属催化剂的1.81倍。当进一步采用颗粒混合的方式增加活性物种Rh和Cu的空间距离时,CO脱附峰面积是分部浸渍法制备得到的RhCu/P25双金属催化剂的1.95倍,这表明当活性物种Rh与Cu紧密接触时,催化剂对于CO的吸附能力减弱,这可能造成催化活性和EtOH选择性降低。

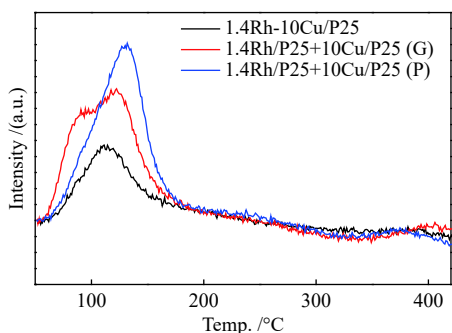


图9 不同复合方式的RhCu/P25催化剂的CO-TPD谱图
Figure 9 CO-TPD profiles of RhCu/P25 catalysts prepared with different integration methods

活性物种Rh和Cu的不同复合方式下存在明显的CO的吸附差异,因此,将不同复合方式的RhCu/P25双金属催化剂按照图10所示方式在固定床中装填并进行性能评价,催化剂在反应过程中均保证活性物种Rh和Cu的质量相同。性能评价结果表明,当活性物种Rh和Cu紧密接触时(图10(a)),产物主要是MeOH和CH₄为主的烃类,EtOH含量甚微,CO转化率仅为9.9%。当采用研磨的方式增加Rh和Cu的空间距离,如图10(b)所示,CO转化率增加至22.6%,EtOH选择性也有所提高。

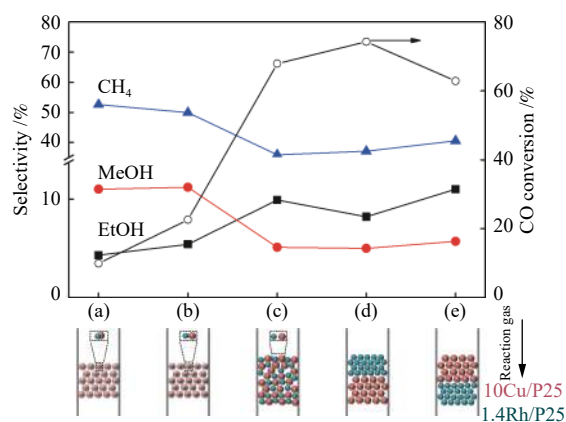


图10 活性组分的混合方式对于合成乙醇性能的影响
(a)尿素辅助凝胶和初湿浸渍法联用将Rh和Cu活性物种化学混合在一起;(b)在研钵中将1.4Rh/P25和10Cu/P25简单混合;(c)尺寸为250–420 μm的10Cu/P25和1.4Rh/P25颗粒混合;(d)上层1.4Rh/P25,下层10Cu/P25;(e)上层10Cu/P25,下层1.4Rh/P25
Figure 10 Effect of the integration methods of active components on the performance of ethanol synthesis
(a) combined urea-assisted gel with incipient wetness impregnation method for chemical mixing of Rh and Cu components; (b) physical mixing of Rh and Cu components in an agate mortar; (c) stacking of 10Cu/P25 and 1.4Rh/P25 granules with sizes of 250–420 μm; (d) 1.4Rh/P25|10Cu/P25; (e) 10Cu/P25|1.4Rh/P25

进一步采用250–420 μm的10Cu/P25和1.4Rh/P25催化剂颗粒进行物理混合使得活性物种Rh和Cu的空间距离更大,性能评价结果如图10(c)所示,CO转化率是研磨混合的三倍左右,EtOH选择性可以达到9.9%。由此可见,随着活性物种Rh和Cu空间距离的增加,催化剂活性以及EtOH选择性得到提升,这主要是因为催化剂的活性位点对于CO吸附能力增强。同时将1.4Rh/P25和10Cu/P25催化剂分层装填后的性能评价结果如图10(d)和(e)所示。当反应气先经过1.4Rh/P25催化剂,后经过10Cu/P25催化剂时,催化活性达到最大;而当反应

气先经过 10Cu/P25 催化剂, 后经过 1.4Rh/P25 催化剂时, EtOH 选择性最大, 这可能是由于分层装填下中间产物 MeOH 参与二次反应, 两者进一步共同作用提升乙醇选择性^[28, 37]。因此, 这种通过调控活性物种 Cu 与 Rh 的空间距离大小以及分层装填方式对提升 DES 反应性能具有重要意义。

在采用 RhCu/P25 双金属催化剂进行 DES 反应研究中, 当活性物种 Rh 与 Cu 紧密接触时, 双金属催化剂对于 CO 的吸附较弱, 但催化剂加氢能力较强, 碳碳键形成速率较慢, 产物主要是 CH₄ 和 MeOH, EtOH 选择性较低。当采用研磨的方式增加活性物种 Rh 与 Cu 的空间距离时, 催化剂对于 CO 的吸附能力增强, 催化剂的加氢能力减弱, CH₄ 的选择性降低, MeOH 选择性基本不变, 而碳碳键形成速率增加, 催化活性和 EtOH 选择性均增加。当采用颗粒混合的方式进一步增加活性物种 Rh 和 Cu 的空间距离时, 催化剂对于 CO 的吸附量增加, 催化剂的加氢能力减弱, 碳碳键形成速率增加, 同时活性物种 Rh 和 Cu 的较大空间分离可能

使得 MeOH 作为中间体参与反应进一步提升反应性能, 因此催化活性和 EtOH 选择性提高。

3 结 论

合成气直接制乙醇(DES)反应中, 单一 Cu 基催化剂上无 EtOH 生成, 不同含量 Rh 改性的 RhCu/P25 双金属催化剂有助于提高 EtOH 选择性, 然而 MeOH 和 CH₄ 仍是主要产物。RhCu/P25 双金属催化剂中 Rh 与 Cu 活性位点紧密接触抑制了 CO 的吸附及活化。当采用物理混合的方式增加活性物种 Rh 和 Cu 空间距离时, 增强了两者的吸附能力, 有助于 Rh 与 Cu 活性位点共同作用, 显著提升催化性能。同时 10Cu/P25 与 1.4Rh/P25 催化剂分层装填可能发生二次反应, 有助于 EtOH 选择性的提升。因此, 通过合理调控 Rh 和 Cu 活性位点之间的空间距离对提升 DES 反应性能至关重要。这种有效的策略还可以扩展到其他合成气反应中, 为高性能双金属催化剂的设计提供指导。

参考文献

- [1] GUO S X, LI S S, ZHONG H X, GONG D D, WANG J M, KANG N, ZHANG L H, LIU G L, LIU Y. Mixed oxides confined and tailored cobalt nanocatalyst for direct ethanol synthesis from syngas: A catalyst designing by using perovskite-type oxide as the precursor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, **57**(6): 2404–2415.
- [2] AO M, PHAM G H, SUNARSO J, TADE M O, LIU S M. Active centers of catalysts for higher alcohol synthesis from syngas: A review[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(8): 7025–7050.
- [3] LUK H T, MONDELLI C, FERRE D C, STEWART J A, PEREZ-RAMIREZ J. Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(5): 1358–1426.
- [4] GU T J, WANG B C, CHEN S Y, YANG B. Automated generation and analysis of the complex catalytic reaction network of ethanol synthesis from syngas on Rh(111)[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(11): 6346–6355.
- [5] XIAO K, BAO Z H, QI X Z, WANG X X, ZHONG L S, FANG K G, LIN M G, SUN Y H. Advances in bifunctional catalysis for higher alcohol synthesis from syngas[J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**(1): 116–129.
- [6] ZHU Y, KONG X, LI X, DING G, ZHU Y, LI Y W. Cu Nanoparticles inlaid mesoporous Al₂O₃ as a high-performance bifunctional catalyst for ethanol synthesis via dimethyl oxalate hydrogenation[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(10): 3612–3620.
- [7] PALOMINO R M, MAGEE J W, LLORCA J, SENANAYAKE S D, WHITE M G. The effect of Fe-Rh alloying on CO hydrogenation to C₂-oxygenates[J]. *J Catal*, 2015, **329**: 87–94.
- [8] GUPTA M, SMITH M L, SPIVEY J J. Heterogeneous catalytic conversion of dry syngas to ethanol and higher alcohols on Cu-based catalysts[J]. *ACS Catal*, 2011, **1**(6): 641–656.
- [9] YIN A Y, GUO X Y, DAI W-L, FAN K N. The nature of active copper species in Cu-HMS catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol: New insights on the synergetic effect between Cu⁰ and Cu⁺[J]. *J Phy Chem C*, 2009, **113**(25): 11003–11013.
- [10] HUANG X, TESCHNER D, DIMITRAKOPOULOU M, FEDOROV A, FRANK B, KRAEHNERT R, ROSOWSKI F, KAISER H, SCHUNK S, KURETSCHKA C, SCHLOGL R, WILLINGER M G, TRUNSCHKE A. Atomic-scale observation of the metal-promoter interaction in Rh-based syngas-upgrading catalysts[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, **58**(26): 8709–8713.
- [11] MATEEN M, SHAH K, CHEN Z, CHEN C, LI Y D. Selective hydrogenation of N-heterocyclic compounds over rhodium-copper bimetallic nanocrystals under ambient conditions[J]. *Nano Res*, 2019, **12**(7): 1631–1634.
- [12] KRISHNAMURTHY R, CHUANG S S, GHOSAL K. Carbon monoxide adsorption and hydrogenation on Cu-Rh/SiO₂ catalysts[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1994, **114**(1): 109–125.
- [13] ZHAO Y H, YANG M M, SUN D P, SU H Y, SUN K J, MA X F, BAO X H, LI W-X. Rh-decorated cu alloy catalyst for improved C₂ oxygenate formation from syngas[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(37): 18247–18256.
- [14] WEISZ P B. Polyfunctional heterogeneous catalysis[J]. *Adv Catal*, 1962, **13**: 137–190.
- [15] KIM J, KIM W, SEO Y, KIM J-C, RYOO R. n-Heptane hydroisomerization over Pt/MFI zeolite nanosheets: Effects of zeolite crystal thickness and platinum location[J]. *J Catal*, 2013, **301**: 187–197.

- [16] BATALHA N, PINARD L, BOUCHY C, GUILLON E, GUISET M. n-Hexadecane hydroisomerization over Pt-HBEA catalysts. Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites[J]. *J Catal*, 2013, **307**: 122–131.
- [17] ZECEVIC J, VANBUTSELE G, DE JONG K P, MARTENS J A. Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons[J]. *Nature*, 2015, **528**(7581): 245–248.
- [18] CHENG K, ZHOU W, KANG J C, HE S, SHI S L, ZHANG Q H, PAN Y, WEN W, WANG Y. Bifunctional catalysts for one-step conversion of syngas into aromatics with excellent selectivity and stability[J]. *Chem*, 2017, **3**(2): 334–347.
- [19] CHENG K, GU B, LIU X L, KANG J C, ZHANG Q H, WANG Y. Direct and highly selective conversion of synthesis gas into lower olefins: design of a bifunctional catalyst combining methanol synthesis and carbon-carbon coupling[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **55**(15): 4725–4728.
- [20] KANG J C, HE S, ZHOU W, SHEN Z, LI Y Y, CHEN M S, ZHANG Q H, WANG Y. Single-pass transformation of syngas into ethanol with high selectivity by triple tandem catalysis[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 1–11.
- [21] HANNAGAN R T, PATEL D A, CRAMER L A, SCHILLING A C, RYAN P T P, LARSON A M, ÇINAR V, WANG Y C, BALEMA T A, SYKES E C H. Combining STM, RAIRS and TPD to decipher the dispersion and interactions between active sites in RhCu single-atom alloys[J]. *ChemCatChem*, 2019, **12**(2): 488–493.
- [22] GONZALEZ S, SOUSA C, ILLAS F. Features and catalytic properties of RhCu: A review[J]. *Int J Mod Phys B*, 2010, **24**(25/26): 5128–5138.
- [23] LI C, LIU J, GAO W, ZHAO Y, WEI M. Ce-promoted Rh/TiO₂ heterogeneous catalysts towards ethanol production from syngas[J]. *Catal Lett*, 2013, **143**(11): 1247–1254.
- [24] WANG B, CUI Y Y, WEN C, CHEN X, DONG Y, DAI W L. Role of copper content and calcination temperature in the structural evolution and catalytic performance of Cu/P25 catalysts in the selective hydrogenation of dimethyl oxalate[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2016, **509**: 66–74.
- [25] KACIMI S, BARBIER, J., TAHA, R. Oxygen storage capacity of promoted Rh/CeC₂ catalysts. Exceptional behavior of RhCu/CeO₂[J]. *Catal Lett*, 1993, **22**: 343–350.
- [26] EGBEBI A, SCHWARTZ V, OVERBURY S H, SPIVEY J J. Effect of Li promoter on titania-supported Rh catalyst for ethanol formation from CO hydrogenation[J]. *Cataly Today*, 2010, **149**(1-2): 91–97.
- [27] JIANG B, KANI K, IQBAL M, ABE H, KIMURA T, HOSSAIN M S A, ANJANEYULU O, HENZIE J, YAMAUCHI Y. Mesoporous bimetallic RhCu alloy nanospheres using a sophisticated soft-templating strategy[J]. *Chem Mater*, 2018, **30**(2): 428–435.
- [28] GONG J L, YUE H R, ZHAO Y J, ZHAO S, ZHAO L, LV J, WANG S P, MA X B. Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰-Cu⁺ sites[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(34): 13922–13925.
- [29] YIN A, GUO X, DAI W-L, FAN K. The nature of active copper species in Cu-HMS catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol: New insights on the synergetic effect between Cu⁰ and Cu⁺[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(25): 11003–11013.
- [30] LIU W C, MELAET G, RALSTON W T, ALAYOGLU S, HOROWITZ Y, YE R, HURLBURT T, MAO B, CRUMLIN E, SALMERON M, SOMORJAI G A. Co-Rh nanoparticles for the hydrogenation of carbon monoxide: Catalytic performance towards alcohol production and ambient pressure X-Ray photoelectron spectroscopy study[J]. *Catal Lett*, 2016, **146**(8): 1574–1580.
- [31] ZHENG X L, LIN H Q, ZHENG J W, DUAN X P, YUAN Y Z. Lanthanum oxide-modified Cu/SiO₂ as a high-performance catalyst for chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(12): 2738–2749.
- [32] HADJIIVANOV K, KNÖZINGER H. FTIR study of CO and NO adsorption and coadsorption on a Cu/SiO₂ catalyst: Probing the oxidation state of copper[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, **3**(6): 1132–1137.
- [33] YANG A C, GARL C W. Infrared studies of carbon monoxide chemisorbed on rhodium[J]. *J Phys Chem*, 1957, **61**(11): 1504–1512.
- [34] JIANG D H, DING Y J, PAN Z D, CHEN W M, LUO H Y. CO Hydrogenation to C₂-oxygenates over Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst: Effects of support pretreatment with nC₁-C₃ alcohols[J]. *Catal Lett*, 2008, **121**(3): 241–246.
- [35] FORCE C, BELZUNEGUI J, SANZ J, MARTINEZ-ARIAS A, SORIA J. Influence of precursor salt on metal particle formation in Rh/CeO₂ catalysts[J]. *J Catal*, 2001, **197**(1): 192–199.
- [36] ANDERSON J A, ROCHESTER C H, WANG Z. IR study of CO adsorption on Cu-Rh/SiO₂ catalysts, coked by reaction with methane[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, **139**(2/3): 285–303.
- [37] QI J, CHRISTOPHER P. Atomically dispersed Rh active sites on oxide supports with controlled acidity for gas-phase halide-free methanol carbonylation to acetic acid[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, **58**(28): 12632–12641.