文章编号：1001-3555(2014)02-0148-09

CO 加氢制备碳二含氧化合物 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂中助剂的作用

王　鹏，惠贺龙，柯　雷，李子君，王晓华，舒新前*
(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院，北京 100083)

摘要： 采用 CO 加氢反应、CO 吸附和程序升温脱附(CO-TPD)以及程序升温表面反应(TPSR)等方法，考察了助剂 Nd 和 V 担载量对 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂上 CO 加氢合成 C_2 含氧化合物反应性能的影响. 研究表明，当助剂 Nd 和 V 担载量分别为 0.5% 和 1.0% 时，Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂上 C_2 含氧化合物的选择性和时空产率分别达到 59.8% 和 394.5 g/(kg·h). CO 吸附和 TPD 实验表明，随着 Nd 和 V 担载量的增加，强吸附的 CO 数量逐渐增加，而弱吸附的 CO 数量先缓慢增加后又逐渐降低. TPSR 实验表明，助剂 Nd 的添加抑制了 CO 的解离和加氢能力，而助剂 V 的添加提高了 CO 的解离和加氢能力. 结合催化反应评价和表征结果，适量助剂 Nd 和 V 的添加提高了未解离的 CO 比例，使得催化剂上可参与插入反应的 CO 比例增多，催化剂的活性、C_2 含氧化合物的选择性和时空收率都有所提高.

关键词： 钕；钒；加氢；碳二含氧化合物
中图分类号： Q643.36；TQ426；O643.3　　**文献标志码：** A

乙醇、乙醛和乙酸等碳二含氧化合物是重要的有机化工原料，乙醇还是理想的高辛烷值车用燃料和添加剂. 开发以煤、天然气和生物质等经合成气为原料直接制得碳二含氧化合物既可缓解我国目前的石油资源短缺和粮食的工业消耗问题，又可以充分利用煤炭、天然气和生物质等资源，因而具有重要的社会和经济意义.

20 世纪 70 年代，联合碳化物公司的 Wilson 等[1]发现金属 Rh 具有适中的 CO 吸附和解离能力，负载型铑基催化剂具有独特的碳二含氧化合物选择性，使得 Rh/SiO_2 催化剂成为 CO 加氢制备碳二含氧化合物最具有工业前景的催化剂之一[2-5]. 通过对铑基催化剂体系的研究发现，载体和助剂的选择对催化剂的活性、选择性以及合成产物的分布有着重要的影响，其中助剂对催化性能具有更为显著的影响. 助剂的作用还具有叠加性，因而可综合多种助剂的优点制备高活性和高选择性的铑基催化剂[6]. 研究表明，以 La、Ce、Nd 等稀土元素氧化物为助剂可显著提高铑基催化剂的活性和乙醇等碳二含氧化合物的选择性[7-10]；V 具有良好的吸附和贮存氢气能力，可有效促进碳二含氧化合物尤其是乙醇的生成[11].

目前关于稀土和 V 助剂对 Rh 基催化剂性能的影响文献较少，对其促进机理认识尚不充分. Underwood 等[12]研究认为，助剂 La 的添加阻碍了 CO 的化学吸附，对 H_2 的化学吸附没有影响；Vada 等[13]研究认为，助剂 La 的添加主要提高催化剂表面 H_2 浓度，从而提高催化活性；张伟等[14]报道，助剂 Sm 的添加提高了 Rh 的分散度，CO 和 H_2 的吸附量都明显增加；王亚权等[15]认为，助剂 Ce 的添加促进 Rh/SiO_2 催化剂 CO 解离和加氢能力，抑制了烷烃的生成. Subramanian 等[10]认为助剂 V 的添加抑制了 CO 的化学吸附，提高了脱附速率和催化剂表面 CO 的反应活性；Luo[16]等报道，助剂 V 的添加使得 Rh/SiO_2 催化剂吸附和储存 H_2 以及加氢能力都大大增强.

我们系统研究了助剂 Nd 和 V 对 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的 CO 加氢性能的影响，并结合 CO 吸附和程序升温脱附(CO-TPD)和程序升温表面反应(TPSR)等技术，对助剂 Nd 和 V 的作用本质进行了

收稿日期： 2013-12-27；**修回日期：** 2014-01-22.
基金项目： 中央高校基本科研业务费专项资金项目(批准号：2010YH07).
作者简介： 王鹏(1983-)，男，博士研究生；E-mail：wangpeng8103@163.com.
* 通讯联系人，E-mail：shuxinqian@126.com.

探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂由 $RhCl_3 \cdot xH_2O$, $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, NH_4VO_3(阿法埃莎化学有限公司)按所需比例配置成混合溶液，加入定量的 SiO_2(粒径 0.90 ~ 0.45 mm，青岛海洋化工厂)浸渍，393 K 干燥 12 h 后，在 773 K 焙烧 4 h 制得. 所有催化剂的 Rh 担载量均为 1%. SiO_2 酸洗以除去其中的微量金属杂质，经 823 K 焙烧 4 h 后备用.

1.2 催化剂的活性评价

催化反应在固定床反应器中进行，反应器为内径 6 mm 的 316 L 不锈钢管，催化剂装载量为 0.5 g. 反应条件:温度 563 K，压力 4.0 MPa，$V(H_2)/V(CO)/V(N_2) = 6:3:1$，空速 12 000 h^{-1}. 反应前通氢气在 623 K 还原 1 h，降至反应所需温度后，通入合成气进行反应. 反应 6 h 后取样分析，生成的含氧化合物经置于冰水浴的去离子水吸收后由 Fuli GC9710 型气相色谱仪分析，以正戊醇为内标物用氢火焰检测器(FID)分析;反应生成的尾气，包括 CO、H_2 等无机气体及 CH_4 等低碳烃类气体由 Fuli GC9790II 型气相色谱仪分析，以 N_2 作为内标物用热导池检测器(TCD)分析.

1.3 催化剂的表征

CO 脉冲吸附试验在美国 Micromeritics Autochem II 2920 型化学吸附装置上进行. 催化剂装量为 200 mg，用 He 气作载气，He 气流速为 20 mL/min. 催化剂样品在 H_2 气流中升温至 623 K 恒温还原 1 h，切换成 He 气恒温吹扫 0.5 h，然后降至 323 K 吹扫 1 h. 脉冲进气法通入 CO 吸附至饱和，检测未被吸附的 CO 量，根据峰面积计算出 CO 的化学吸附量.

CO 的脱附试验(TPD)在美国 Micromeritics Autochem II 2920 型化学吸附装置上进行. 催化剂装量为 200 mg. 用 He 气作载气，He 气流速为 20 mL/min. 催化剂样品在 H_2 气流中升温至 623 K 恒温还原 1 h，切换成 He 气恒温吹扫 0.5 h，然后降至 323 K 吹扫 1 h. 脉冲进气法通入 CO 吸附至饱和，用 He 吹扫 10 min 后，以 15 K/min 升温速率升至 723 K 开始程序升温脱附，脱附产物用质谱仪跟踪测定.

CO 的程序升温表面反应(TPSR)试验在美国 Micromeritics Autochem II 2920 型化学吸附装置上进行. 催化剂装量为 200 mg. 用 He 气作载气，He 气流速为 20 mL/min. 催化剂样品在 H_2 气流中升温至 623 K 恒温还原 1 h，切换成 He 气恒温吹扫 0.5 h，然后降至 323 K 吹扫 1 h. 脉冲进气法通入 CO 吸附至饱和，用 He 吹扫 10 min，然后切换成混合气体($V(H_2):V(Ar)=10:90$)，以 15 K/min 升温速率升至 723 K. 反应产物用质谱仪跟踪测定.

2 结果与讨论

2.1 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂配比的优化研究

2.1.1 助剂 Nd 和 V 的添加对 Rh/SiO_2 催化剂 CO 加氢反应性能的影响　　由表1可见，不添加任何

表 1 Nd 和 V 助剂的添加对 Rh 基催化剂 CO 加氢反应性能的影响

Table 1 Effect of Nd and V promoters on performance of Rh/SiO_2 catalysts for CO hydrogenation

Catalyst	X(CO) /%	S/%							STY /(g/(kg·h))[b]
		CH_4	C_2-HC[a]	MeOH	EtOH	HAc	HOAc	C_2-oxy[a]	
Rh/SiO_2	2.32	54.5	12.6	6.0	7.2	6.3	11.5	26.9	53.7
Rh-Nd/SiO_2	3.71	31.6	8.8	4.6	19.7	1.8	25.3	55.0	192.3
Rh-V/SiO_2	3.92	36.2	17.4	7.1	17.3	2.6	9.4	39.3	146.7
Rh-Nd-V/SiO_2	8.04	21.6	7.5	7.5	37.4	2.6	9.8	59.8	394.5

Reaction conditions: w(Rh) = 1.0%, m(Nd) : m(V) : m(Rh) = 0.5 : 1.0 : 1.0, reaction temperature 563 K, reaction pressure 4.0 MPa, space velocity = 12 000 h^{-1}.

a. Based on carbon efficiency, C_2-HC: C_2-, C_3-, and C_4-hydrocarbons; C_2-oxy: C_2-, C_3-, and C_4-oxygenates;

b. STY: space time yield of C_2-oxy.

助剂的 Rh/SiO_2 催化剂的活性和选择性都很低. 助剂 Nd 的添加使得 Rh/SiO_2 催化剂的 CO 转化率、C_2 含氧化合物的选择性和时空产率显著增加, 而甲烷的选择性迅速降低. 助剂 V 的添加使得 Rh-Nd/SiO_2 催化剂活性、C_2 含氧化合物的选择性和时空产率进一步增加, 分别从 3.71%, 55.0% 和 192.3 g/(kg·h) 增至 8.04%, 59.8% 和 394.5 g/(kg·h), 而甲烷的选择性从 31.6% 降至 21.6%. 在 Rh、Nd 和 V 助剂的共同作用下, 催化剂具有较好的催化合成乙醇等 C_2 含氧化合物的性能.

2.1.2 Rh 担载量的影响规律 图 1 为金属配比为 Rh∶Nd∶V=1.0∶0.5∶1.0 的不同 Rh 担载量的 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的 Rh 效率. 由图 1 可以看出, Rh 效率在 Rh 担载量为 1.0% ~2.0% 时达到最大值. 在不同的反应温度下, Rh 效率都随 Rh 担载量的增加先增加后降低;在相同的反应温度下, 低担载量 Rh 基催化剂具有较高的 Rh 效率. 在不同的 Rh 担载量下, Rh 效率都随反应温度的增加而增加;在相同的 Rh 担载量下, 提高反应温度有利于提高 Rh 效率. 研究者在对 Rh-Mn-Li/SiO_2 和 Rh-Mn-Li-Fe/SiO_2 催化剂的 Rh 担载量进行优化时发现比较合适的 Rh 担载量为 1.0% ~3.0%[17-18], 这与我们的实验结果类似. Rh 担载量的选择应该考虑催化剂的活性、选择性和 Rh 的利用效率. 综合考虑, 确定 Rh 的担载量为 1.0%.

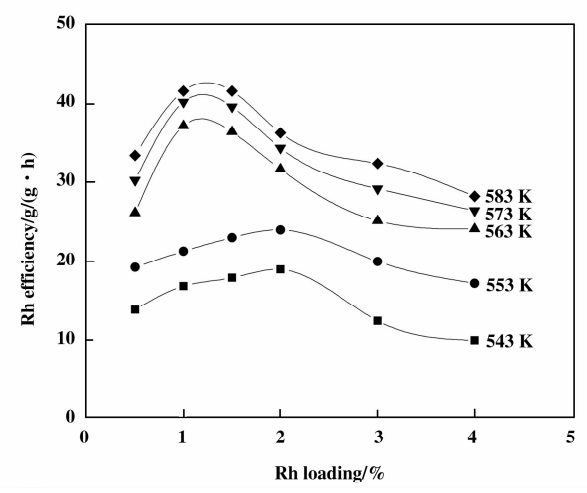


图 1 不同温度下 Rh 担载量对 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的 Rh 效率的影响

Fig. 1 Effect of Rh loading on the Rh efficiency of Rh-Nd-V/SiO_2 catalyst for CO hydrogenation at different temperatures

Rh efficiency is defined as the mass of C_2-oxygenats yield per unit mass of Rh metal and per hour.

2.1.3 助剂 Nd 担载量的影响规律 由表 2 可以看出, 当 Nd 担载量增至 0.5% 时, CO 转化率、C_2 含氧化合物的选择性和时空产率都达到最大值;随着 Nd 担载量进一步增加, CO 转化率和 C_2 含氧化合物的时空产率都明显下降. 甲醇的选择性随 Nd 担载量的增加而增加, 而甲烷的选择性变化相反. Gao 等[7] 报道, 当 Rh 和 La 担载量为 1.5% 和 2.6% 时, Rh-La/SiO_2 催化剂上乙醇和 C_2 含氧化合物的选择性分别为 23.6% 和 29.5%. 张伟等[14] 报道, 稀土助剂可以显著提高 Rh 基催化剂的活性和 C_2 含氧化合物的选择性, 当 Rh 和 Sm 担载量为 1.0% 和 0.5% 时, Rh-Sm/SiO_2 催化剂上乙醇的选择性和 C_2 含氧化合物的时空产率分别为 15.4% 和 176.1 g/(kg·h). 与助剂 La 相比, 助剂 Nd 促进的乙醇选择性相当, 但 C_2 含氧化合物的选择性较高;与助剂 Sm 相比, 助剂 Nd 促进的 C_2 含氧化合物的

表 2 助剂 Nd 担载量对 Rh-Nd/SiO_2 催化剂 CO 加氢反应性能的影响

Table 2 Effect of Nd loading on the performance of Rh-Nd/SiO_2 catalyst for CO hydrogenation

Nd loading/%	X(CO)/%	S/%							STY /(g/(kg·h))
		CH_4	C_2-HC	MeOH	EtOH	HAc	HOAc	C_2-oxy[a]	
0	2.32	54.5	12.6	6.0	7.2	6.3	11.5	26.9	53.7
0.25	3.13	40.3	9.3	6.8	11.6	5.4	19.6	43.6	134.3
0.5	3.71	31.6	8.8	4.6	19.7	1.8	25.3	55.0	192.3
0.75	3.24	30.1	9.0	7.1	20.6	1.6	22.1	53.8	155.6
1.0	3.01	29.2	14.8	8.2	17.4	3.2	18.3	47.8	122.3

时空产率相当，但乙醇选择性较高. CO 转化率、乙醇的选择性、C_2 含氧化合物的选择性分别在 Nd/Rh 质量比为 0.5、0.75、0.5 时出现极大值. 综合考虑，确定 Nd 担载量为 0.5%.

2.1.4 助剂 V 担载量的影响规律　　由表 3 可以看出，随着 V 担载量的增加，CO 转化率和 C_2 含氧化合物的时空产率先增加后逐渐降低. 产物中醇类的选择性随 V 担载量的增加而有所增加，乙醇的选择性在 V 担载量为 1.5% 时达到最大值 38.2%，而甲烷和乙酸的选择性逐渐降低. Burch 等[19]报道，在一定的担载量范围内，乙醇选择性的升高是以甲烷选择性的降低为代价；罗洪源等[6]报道，V 助剂添加到 Rh/SiO_2 上后，CO 加氢反应的主产物是乙醇. 这与我们的实验结果相符. V 助剂的显著特点是，醇类的选择性随着 V 担载量的增加而逐渐增加，而乙酸的选择性逐渐降低. 研究表明，Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的 V 担载量保持在 1.0% ~1.5% 范围内比较合适. 综合各项指标，确定 V 的担载量为 1.0%.

表 3 助剂 V 担载量对 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂 CO 加氢反应性能的影响

Table 3 Effect of V loading on the performance of Rh-Nd-V/SiO_2 catalysts for CO hydrogenation

V loading /%	X(CO) /%	S/%							STY /(g/(kg·h)$^{-1}$)
		CH_4	C_2-HC[a]	MeOH	EtOH	HAc	HOAc	C_2-oxy	
0	3.71	31.6	8.8	4.6	19.7	1.8	25.3	55.0	192.3
0.5	7.58	23.2	14.1	6.5	34.5	2.6	11.1	56.2	351.5
1.0	8.04	21.6	7.5	7.5	37.4	2.6	6.8	59.8	394.5
1.5	7.01	20.7	11.0	9.6	38.2	1.8	5.2	58.7	320.5
2.0	6.32	19.2	11.1	10.4	36.5	0.3	4.6	57.3	296.3

2.2 催化剂的 CO 吸附特性

2.2.1 不同 Nd 担载量 Rh-Nd/SiO_2 催化剂的 CO 吸附结果　　SiO_2、V/SiO_2 在 623 K 条件下，经 H_2 还原 1 h 后，在同样条件下测试其 CO 化学吸附量都接近于零，表明 CO 在载体 SiO_2 和 V 助剂上的吸附量可忽略不计[24]. 表 4 中数据表明，Rh/SiO_2 催化剂上 CO/Rh 摩尔比为 0.75，Rh 分散度较高. 当助剂 Nd 担载量增至 0.5% 时，CO/Rh 摩尔比增至 0.89，这说明助剂 Nd 的添加提高了 Rh 的分散度；随着助剂 Nd 担载量继续增加，CO/Rh 摩尔比迅速下降，这可能是由于 Rh 颗粒表面部分被 Nd 覆盖，使得 CO 吸附量减少. 周建略等报道，Rh/SiO_2 催化剂中，Rh 与 SiO_2 的相互作用很弱，经过还原后，Rh 粒子的分散度没有发生实际变化[20]. Kiennemann[21]和 Underwood 等[22]报道，用 CeO_2 和 La_2O_3 作为助剂时，Rh 粒子的大小没有发生改变. 本实验的 Rh 分散度高，故 CO 吸附量的随 Nd 含量的增加不是由于 Rh 粒径大小的改变，而是由于助剂 Nd 和 Rh 之间产生了强烈的相互作用.

表 4 不同 Nd 担载量 Rh-Nd/SiO_2 催化剂上的 CO 吸附

Table 4 Uptake of CO on Rh-Nd/SiO_2 catalysts with different Nd loadings

Nd loading / %	CO/Rh molar ration
0	0.75
0.25	0.81
0.5	0.89
0.75	0.83
1.0	0.71

2.2.2 不同 V 担载量 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的 CO 吸附结果　　由表 5 可见，随着 V 担载量的增加，催化剂上 CO/Rh 摩尔比逐渐降低. Kip 等[23]报道，在 Rh/SiO_2 催化剂中添加 V 助剂后，V_2O_5 大部分会被还原成低价钒氧化物，部分 Rh 粒子会被 V_2O_3 覆盖. 这说明，Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的吸附 CO 能力被抑制，不是由于 Rh 与 SiO_2 的相互作用，而是由于催化剂中助剂 V 部分覆盖 Rh 粒子表面，使得 CO 吸附量减少.

表 5 不同 V 担载量 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的 CO 吸附

Table 5 Uptake of CO on Rh-Nd-V/SiO_2 catalysts with different V loadings

V loading/%	CO/Rh molar ration
0	0.89
0.5	0.72
1.0	0.71
1.5	0.64
2.0	0.57

2.3 催化剂的 CO-TPD 结果

2.3.1 不同 Nd 担载量 Rh-Nd/SiO_2 催化剂的 CO-TPD 结果　图 2 为不同 Nd 担载量的 Rh-Nd/SiO_2 催化剂的 CO-TPD 谱. 不加任何助剂的 Rh/SiO_2 催化剂依次在 422、528 和 562 K 处出现 3 个明显的 CO 脱附峰. 从吸附强度上看, 400 K 处脱附峰属于弱吸附, 528 和 562 K 处脱附峰为强吸附. Ioannides[24] 和 Jen 等[25] 报道 Rh/SiO_2 催化剂上 CO 的脱附范围为 360 ~ 650 K. 这与实验结果一致. 当在 Rh/SiO_2 催化剂中添加 Nd 助剂并逐渐增加担载量时, CO 的吸附呈现两极分化的趋势, 低温脱附峰略向低温方向移动, 峰面积先增加而后又逐渐降低;高温脱附峰逐渐合并并向高温方向移动, 峰面积逐渐减小.

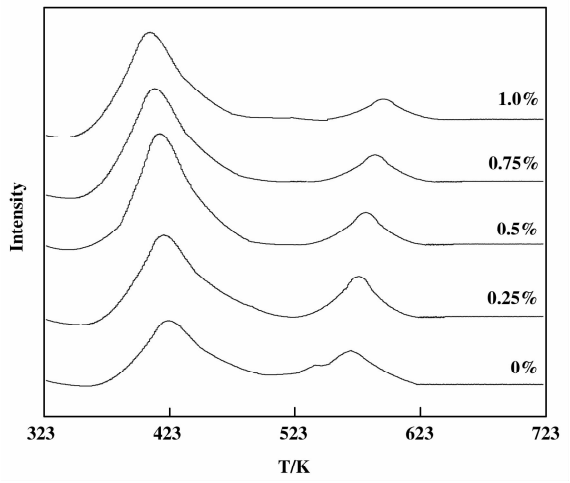


图 2 不同 Nd 担载量 Rh-Nd/SiO_2 催化剂的 CO-TPD 谱

Fig. 2 CO-TPD profiles of Rh-Nd/SiO_2 catalysts with different Nd loadings

2.3.2 不同 V 担载量 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的 CO-TPD 结果　图 3 为不同 V 担载量 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的 CO-TPD 谱. 随着 V 担载量的增加, 低温脱附峰和高温脱附峰均向高温方向移动, 低温脱附峰面积先缓慢增加后又逐渐降低, 而高温脱附峰面积逐渐降低. 当 V 担载量为 0.5% 时, 低温峰面积达到最大, 此时弱吸附的 CO 物种数量最多;随着 V 担载量的逐渐增加, CO 的低温脱附峰面积及总的 CO 脱附峰面积都减小, 这说明弱吸附的 CO 物种数量减少, 催化剂上脱附出来的 CO 总量也减少, 这与 CO 吸附的结果一致.

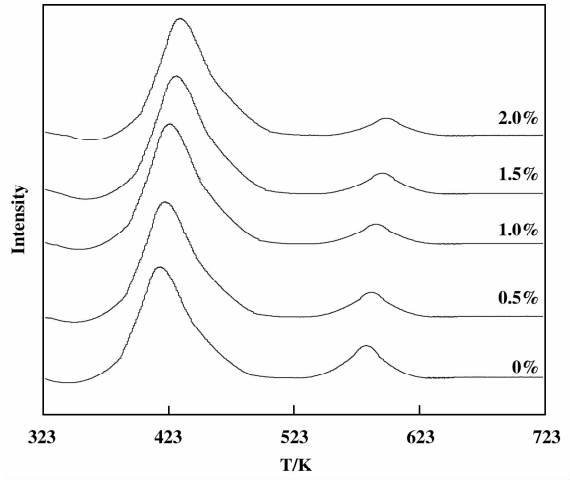


图 3 不同 V 担载量的 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的 CO-TPD 谱

Fig. 3 CO-TPD profiles of Rh-Nd-V/SiO_2 catalysts with different V loadings

2.4 催化剂的 TPSR 结果

2.4.1 不同 Nd 担载量 Rh-Nd/SiO_2 催化剂的 TPSR 结果　Fujimoto 等[26] 认为 Rh/SiO_2 催化剂上 CH_4 的吸附非常弱, 一旦生成就会从催化剂表面脱附. 甲烷的脱附温度代表了吸附的 CO 的加氢能力, 也反应了 CO 的解离活性. 图 4 为不同 Nd 担载量的 Rh-Nd/SiO_2 催化剂上吸附 CO 加氢生成 CH_4 的 TPSR 谱. 随着 Nd 担载量的增加, CH_4 峰向高温方向移动, 生成温度逐渐提高;峰面积逐渐减小, 生成量逐渐降低. 这说明助剂 Nd 的添加使得催化剂表面负责解离 CO 的活性中心数量减少, 抑制了 CO 的解离和加氢能力.

2.4.2 不同 V 担载量 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的 TPSR 结果　图 5 为不同 V 担载量的 Rh-Nd-V/SiO_2 催

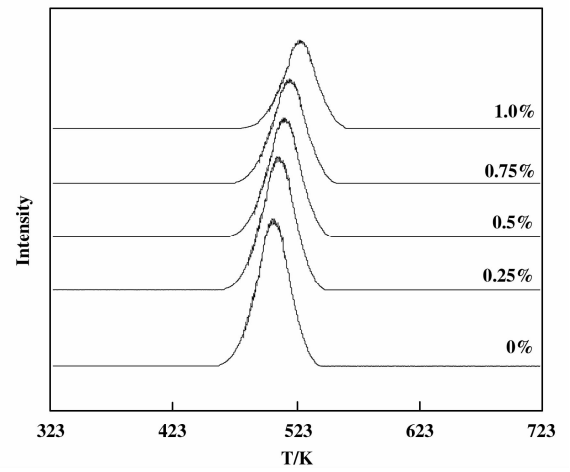


图 4 不同 Nd 担载量 Rh-Nd/SiO_2 催化剂 TPSR 的 CH_4 生成谱

Fig. 4 Desorption spectra of methane formed on Rh-Nd/SiO_2 catalysts with different Nd loadings during TPSR

化剂上吸附 CO 加氢生成 CH_4 的 TPSR 谱. 随着 V 担载量的增加，CH_4 脱附峰逐渐向低温方向移动，这说明催化剂解离 CO 活性有所增加；峰面积逐渐减小，甲烷生成量逐渐减小，这说明催化剂表面解离 CO 活性中心数量有所降低. 助剂 V 的添加提高了 CO 的解离和加氢能力.

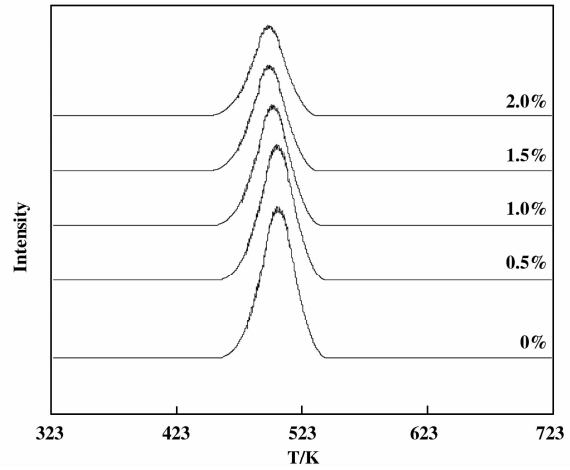


图 5 不同 V 担载量 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂 TPSR 的 CH_4 生成谱

Fig. 5 Desorption spectra of methane formed on Rh-Nd-V/SiO_2 catalysts with different V loadings during TPSR

2.5 CO-TPD 和 TPSR 结果的比较

图 6 为金属配比为 Rh∶Nd∶V = 1.0∶0.5∶1.0 的 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的 CO-TPD 实验的 CO 脱附谱与 TPSR 实验的 CO 脱附谱及 CH_4 生成谱的比较. 由图 6 中(1)曲线可见，CO 脱附谱中有 422 和 586 K 两个脱附峰，脱附温度区间为 365 至 625 K. 由图 6 中(2)和(3)曲线可以看出，CH_4 的生成温度为 456 K，而在此温度之前，相当数量的 CO 脱出；当温度达到 500 K 时，CO 脱附完成而 CH_4 的生成量达到最大. 由图 6 中(1)与(2)曲线可见，TPSR 谱在 500 ~ 625 K 间无 CO 脱附，这部分 CO 与 H_2 反应生成 CH_4 脱出，这说明只有强吸附的 CO 才具有解离和加氢活性. 这与 Fujimoto[26] 和 Yin 等[27] 报道的只有强吸附的 CO 才能加氢生成表面烷基(CH_x，主要是 CH_4)观点一致.

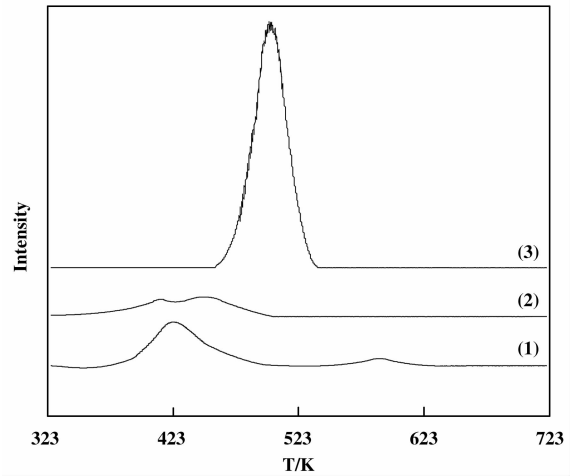


图 6 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂 CO-TPD 实验的 CO 脱附谱与 TPSR 的 CO 脱附谱及 CH_4 生成谱的比较

Fig. 6 Compasion of desorption and hydrogenation of CO adsorbed on the Rh-Nd-V/SiO_2 catalyst

(1) CO desorption during CO-TPD; (2) CO desorption during TPSR; (3) CH_4 formation during TPSR

表 6 给出了不同 Nd 和 V 担载量的 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂在 TPSR 和 CO-TPD 实验中脱附的 CO 相对数量以及两者的比值. CH_4 的生成量和 CO 的脱附量的比值代表催化剂上解离的 CO 的比例，未解离吸附的 CO 比例与此比值相反. 助剂 Nd 的添加使得 CO 的脱附量都先增加后又逐渐降低，助剂 V 的添加使得 CO 的脱附量逐渐降低；而 CH_4 的生成量均逐渐降低. 催化剂 Rh/SiO_2、Rh-0.5% Nd/SiO_2 和 Rh-0.5% Nd-1.0% V/SiO_2 的 CH_4 的生成量和 CO 的脱附量的比值依次为 1.0，0.7，0.66，这说明解离的 CO 比例随着助剂 Nd 和 V 的添加而逐

渐降低，而非解离的 CO 比例随着助剂的添加而逐渐增加. 结合催化反应评价结果，C_2 含氧化合物选择性和非解离的 CO 比例密切相关. 助剂 Nd 和 V 的添加降低了催化剂上解离的 CO 比例，使得 CH_4 等烃类气体的选择性有所降低；提高了催化剂上未解离的 CO 比例，使得催化剂上可参与插入反应的 CO 比例增多，催化剂的活性、C_2 含氧化合物的选择性和时空收率都有所提高.

表 6 不同 Nd 和 V 担载量 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂 TPSR 生成的 CH_4 和 CO-TPD 实验中脱附的 CO 相对量以及两者的比值

Table 6 Relative amounts of CH_4 formed in TPSR and CO desorbed during CO-TPD experiment and their ratios on Rh-Nd-V/SiO_2 with different Nd and V loadings

Nd loading/ %	V loading/ %	CO quantity	CH_4 quantity	CH_4/CO ratio
0	0	1.0	1.0	1.0
0.25	0	1.08	0.92	0.85
0.5	0	1.19	0.83	0.7
1.0	0	0.94	0.61	0.65
0.5	0.5	0.96	0.72	0.75
0.5	1.0	0.94	0.64	0.66
0.5	2.0	0.76	0.48	0.63

3 结论

在最佳 Rh 担载量的基础上对 Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂的金属配比进行了优化，当助剂 Nd 和 V 担载量分别为 0.5% 和 1.0% 时，Rh-Nd-V/SiO_2 催化剂上 C_2 含氧化合物的选择性和时空产率分别达到 59.8% 和 394.5 g/(kg · h). 催化剂表征结果表明，助剂 Nd 的添加抑制了 CO 的解离和加氢能力，而助剂 V 的添加提高了 CO 的解离和加氢能力，但助剂 Nd 和 V 的添加都使得催化剂的高温脱附峰面积逐渐减小，从而降低了催化剂上解离的 CO 比例，提高了未解离的 CO 比例，使得催化剂上可参与插入反应的 CO 比例增多，催化剂的活性、C_2 含氧化合物的选择性和时空收率都有所提高.

参考文献：

[1] Bhasin M M, Bartley W J, Ellgen P C, *et al*. Synthesis gas conversion over supported rhodium and rhodium-iron catalysts [J]. *J Catal*, 1978, **54**(2):120-128.

[2] Borer A L, Prins R. Temperature-programmedreduction and CO hydrogenation of La_2O_3-promoted Rh/SiO_2 catalysts[J]. *J Catal*, 1993, **144**(2): 439-451.

[3] Chuang S S C, Pien S I. Synthesis of aldehydes from synthesis gas over Na-promoted Mn-Ni catalysts [J]. *J Catal*, 1991, **128**(2):569-573.

[4] Wang Hai-you(汪海有), Liu Jin-bo B(刘金波), Xu Jin-lai(许金来), *et al*. The pathway for cleavage of C-O bond of CO in syngas conversion to ethanol over rhodium catalysts(铑催化合成气制乙醇反应中 CO 断键途径的研究) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 1994, **8**(2): 111-116.

[5] Stevenson S A, Lisitsyn A, Knoezinger H. Adsorption of carbon monoxide on manganese-promoted rhodium/silica catalysts as studied by infrared spectroscopy [J]. *J Phy Chem*, 1990, **94**(4):1576-1581.

[6] Luo Hong-yuan(罗洪原), Bastein A G T M, Pinec V. Study on the selectivity for the synthesis of C_2-oxygen compounds from syngas over Rh/V_2O_3 catalysts (Rh/V_2O_3 催化剂上合成二碳含氧化合物的选择性的研究) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 1988, **9**(3) :248-253.

[7] Gao J, Mo X H, Chien A C Y, *et al*. CO hydrogenation on lanthana and vanadia doubly promoted Rh/SiO_2 catalysts [J]. *J Catal*, 2009, **262**(1):119-126.

[8] Huang Li-hong(黄利宏), Chu Wei(储伟), Hong Jing-ping(洪景平), *et al*. Effect of carbon nanotubes on activity of Rh-Ce-Mn/SiO_2 catalyst for CO hydrogenation to oxygenates(碳纳米管对 Rh-Ce-Mn/SiO_2 催化剂催化 CO 加氢合成含氧化合物性能的影响) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2006, **27**(7):596-600.

[9] Wang Ya-quan(王亚权). Study of the synthesis of ethanol through CO hydrogenation catalyzed by Rh-based catalysts(铑基催化剂催化 CO 加氢合成乙醇)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 1999, **20**(1):7-11.

[10] Subramanian N D, Gao J, Mo X H, *et al*. La and/or V oxide promoted Rh/SiO_2 catalysts: Effect of temperature, H_2/CO ratio, space velocity, and pressure on ethanol selectivity from syngas [J]. *J Catal*, 2010, **272**(2):204-209.

[11] Zhang Wei(张 伟), Luo Hong-yuan(罗洪原), Zhou Huan-wen(周焕文), *et al*. Study of Rh-Sm-V-Li/SiO_2 catalyst for CO hydrogenation reaction to C_2-oxygenates (CO 加氢合成 C_2 含氧化合物 Rh-Sm-V-Li/SiO_2 催化剂的研究)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 1999, **20**(3):285-289.

[12] Underwood R T, Bell A T. CO hydrogenation over rhodium supported on SiO_2, La_2O_3, Nd_2O_3 and Sm_2O_3[J]. *Appl Catal*, 1988, **21**(1): 157-168.

[13] Vada S, Kazi A M, Bedu-Addo F K, *et al*. La promotion of Co Fischer-Tropsch catalysts [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1994, **81**: 443-448.

[14] Zhang Wei(张 伟), Luo Hong-yuan(罗洪原), Zhou Huan-wen(周焕文), *et al*. Study of CO+H_2 reaction for synthesis of C_2-oxygenates over Rh/SiO_2 catalysts promoted by rare earth compounds (稀土助剂促进的 Rh/SiO_2 催化剂上 CO+H_2 反应合成 C_2 含氧化合物的研究)[J]. *Nat Gas Chem Ind*(天然气化工), 1998, **23**(6): 1-4.

[15] Wang Ya-quan(王亚权). Study of Rh-based catalysts for synthesis of ethanol by FTIR(铑基 CO 加氢制乙醇催化剂的 FTIR 研究)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 1998, **26**(6):532-537.

[16] Luo H Y, Lin P Z, Xie S B, *et al*. The role of Mn and Li promoters in supported rhodium catalysts in the formation of acetic acid and acetaldehyde [J]. *J Mol Catal A*, 1997, **122**(2):115-123.

[17] Jiang Da-hao(江大好), Ding Yun-jie(丁云杰), Lv Yuan(吕 元), *et al*. Optimization of metal ratio and CO desorption behavior of Rh-Mn-Li/SiO_2 catalyst for CO hydrogenation(CO 加氢 Rh-Mn-Li/SiO_2 催化剂配比的优化及其 CO 脱附行为)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2009, **30**(7):697-703.

[18] Yin H M , Ding Y J, Luo H Y, et al. The performance of C_2-oxygenates synthesis from syngas over Rh-Mn-Li-Fe/SiO_2 catalysts with various Rh loadings [J]. *Energy fuels*, 2003, **17**(6):1401-1406.

[19] Burch R, Hayes M J. The preparation and characterisation of Fe-promoted Al_2O_3-supported Rh catalysts for the selective production of ethanol from syngas [J]. *J Catal*, 1997, **165**(2):249-261.

[20] Zhou Jian-lve(周建略), Li Jun(李 峻), Cheng Yao-qiang(陈耀强), *et al*. Influence of metal-promoter interaction on the chemisorptions behavior of supported Rh catalyst on SiO_2 I. V-promoted Rh_2/SiO_2 catalyst(金属-助剂相互作用对 SiO_2 载铑催化剂化学吸附的影响 I. Rh_2-V/SiO_2 催化剂)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 1984, **8**(2):105-110.

[21] Kiennemann A, Breault R, Hindermann J P,*et al*. Ethanol promotion by the addition of cerium to rhodium-silica catalysts [J]. *J Chem Soc*, *Faraday Transn*, 1987, **83**(7): 2119-2128.

[22] Underwood R P, Bell A T. Lanthana-promoted Rh/SiO_2: I. studies of CO and H_2 adsorption and desorption [J]. *J Catal*, 1988, **109**(1): 61-75.

[23] Kip B J, Smeets P A T, van Wolput J H M C, *et al*. Preparation and characterization of vanadium oxide promoted rhodium catalysts [J]. *Appl Catal*, 1987, **33**(1): 157-180.

[24] Ioannides T, Verykios X. Influence of the carrier on the interaction of H_2 and CO with supported Rh [J]. *J Catal*, 1993, **140**(2): 353-369.

[25] Jen H W, Zheng Y, Shriver D F,*et al*. Characterization of Zn-promoted Rh/SiO_2 catalysts by chemisorption, infrared spectroscopy, and temperature-programmed desorption [J]. *J Catal*, 1989, **116**(2): 361-372.

[26] Fujimoto K, Kameyama M, Kunugi T. Hydrogenation of adsorbed carbon monoxide on supported platinum group metals [J]. *J Catal*, 1980, **61**(1): 7-14.

[27] Yin H M, Ding Y J, Luo H Y, *et al*. Influence of iron promoter on catalytic properties of Rh-Mn-Li/SiO_2 for CO hydrogenation [J]. *Appl Catal A Gen*, 2003, **243**(1): 155-164.

Influence of Promoters on Rh-Nd-V/SiO_2 Catalysts for CO Hydrogenation to C_2 -Oxygenates

WANG Peng, HUI He-long, KE Lei, LI Zi-jun, WANG Xiao-hua, SHU Xin-qian*
(*College of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing* 100083, *China*)

Abstract: Ethanol and other C_2-oxygenates are considered to be important chemical raw material, and catalytic synthesis from syngas has attracted more attention to relieve the energy crisis. Rh-based catalysts has been proved the most efficient one on the formation of C_2-oxygenates, but the low conversion, poor selectivity and the high cost are insufficient to justify its use, making its commercial available application process limited. The RE and V promoters showed interesting promotion effects for C_2-oxygenates formation, which could boost the activity and selectivity, and both of them together resulted in the excellent performance. More attention were paid to RE elements such as lanthanum, cerium, but little reports about neodymium or neodymium co-promoted rhodium-based catalyst. The influences of Nd and V promoters on the catalytic properties of the Rh-Nd-V/SiO_2 catalyst for C_2-oxygenate synthesis from CO hydrogenation were investigated. The effects were investigated by pulse adsorption of CO, temperature programmed desorption of CO(CO-TPD) and temperature programmed surface reaction(TPSR). At 563 ~ 573 K, the Rh efficiency reached the maximum when the Rh loading was 1.0%. The additions of Nd and V enhanced the catalytic performance and selectivity for C_2-oxygenates. The selectivity and yield of C_2-oxygenates achieved 59.8% and 394.5 g/(kg · h) with the loading amounts of 0.5% Nd and 1.0% V on Rh-Nd-V/SiO_2. The CO adsorption and TPD experiments indicated that the amount of strongly adsorbed CO species increased with the additions of Nd and V, while the number of weakly adsorbed CO species increased at first and decreased afterwards. The TPSR results showed the addition of Nd inhibited the dissociation and hydrogenation ability of CO, and addition of V was opposite. Combining the above results, the appropriate amounts of Nd and V enhanced the concentration of CO non-dissociated that for inserting, making the catalyst activity, the selectivity and yield of C_2-oxygenates a rapid increase.

Key words: neodymium; vanadium; hydrogenation; C_2-oxygenates