

合成气制乙醇催化反应机理述评

汪海有 刘金波 蔡启瑞

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门 361005)

C₁ 化学是国际上有重大应用背景的化学前沿领域. 所谓 C₁ 化学是指从一个碳原子的化合物(如 CO、CH₄、CH₃OH)出发合成各种化学品和液体燃料的技术. 由合成气直接合成乙醇是当前迅速发展中的 C₁ 化学的重要课题之一. 日本在 1980—1987 年间实施了大型 C₁ 化学研究计划, 由合成气制乙醇是该计划旨在开发、合成的四大产品之一. 在我国, “七·五”期间由蔡启瑞、彭少逸主持的“C₁ 化学基础研究”重大项目业已完成, 合成气制乙醇也是该项目组成课题之一. 合成气制乙醇的催化剂有两类: 一类催化合成以乙醇为主的 C₂₊ 混合醇, 如 IFP 开发的 Co-Cu-Cr-碱系催化剂; 另一类是催化合成乙醇等 C₂ 含氧化合物的负载型铈基催化剂, 这是本文综述的对象, 这类催化剂上所得的产物主要有乙醇、乙醛等 C₂ 含氧化物及甲烷、C₂₊ 烃, 此为铈催化剂的特性. 就工业应用前景来说, 铈催化合成气制乙醇这一催化过程还存在二个问题: 其一, 活性还较低; 其二, 尚有 10% 以上的甲烷、C₂₊ 烃. 因此应着眼于提高活性和选择性, 进行相应的基础研究, 如活性反应中间体和催化反应机理、活性中心本质及助剂铈的协合作用机理等. 本文就作者及国内外同行的研究工作, 对合成气制乙醇催化反应机理进行综述.

1. C₁ 含氧中间体与 CH_x 物种的生成途径

同位素示踪实验表明^[1], 乙醇中的 CH₃ 及烃类产物中的 CH_x(x=2 或 3) 来自共同的 C₁ 物种 $\underline{\text{C}}\text{H}_x$ (x=2 或 3), 这就是说作为反应物的 CO, 其中一部分必定要断裂 C—O 键. 这种断裂有两种方式: (1) 吸附的 $\underline{\text{C}}\text{O}$ 直接解离为 $\underline{\text{C}}$ 和 $\underline{\text{O}}$, 而后解离 $\underline{\text{C}}$ 加氢为 $\underline{\text{C}}\text{H}_x$; (2) 氢助 CO 解离, 即 CO 先部分加氢为 C₁ 含氧中间体(如 HCO、H₂CO、HCOH 等), 而后进一步加氢并断裂 C—O 键生成 $\underline{\text{C}}\text{H}_x$ 物种. Ichikawa 等人^[2]测定了 Rh/SiO₂、Rh-Ti/SiO₂、Rh-Zr/SiO₂、Rh-Mn/SiO₂ 等催化剂上 CO 开始发生歧化反应的温度, 分别为 210℃、182℃、175℃和 167℃, 认为助剂的作用之一就是促进 CO 直接解离为 $\underline{\text{C}}$ 和 $\underline{\text{O}}$, 从而提高铈催化活性. 该文作者在上述催化剂上于 220℃ 下导入 CO 使其解离为 $\underline{\text{C}}$ 和 $\underline{\text{O}}$, 然后通氢气进行程序升温还原反应(TPR)并检测所产生的水和甲烷. 结果显示在 85—132℃ 之间有一个出水峰, 属于表面氧的还原产物; 在 131—195℃ 之间的某个温度同时产生水和甲烷. 虽然他们对此未作讨论, 但或许可以认为, 水和甲烷在同一温度下产生意味着甲烷化反应中 CO 的 C—O 键断裂是决定性步骤. 由于还原时有氢存在, 可能性之一是氢助解离. 另一种可能是 CO 直接解离为 $\underline{\text{C}}$ 和 $\underline{\text{O}}$, 但如果是这样, 那预先解离的 $\underline{\text{C}}$ 应在较低温度下还原为甲烷, 即应该在 TPR 过程看到二个甲烷

1994年4月30日收到初稿, 1994年7月4日收到修改稿.

峰生成,而实际上只有一个峰.因此,氢助解离的可能性比较大. Mori 等人^[3]用脉冲表面反应速率分析法(PSRA)研究了 CO 在 Ni/SiO₂ 催化剂上的加氢机理、动力学和同位素效应.当氢气脉冲一定量的 CO,CO 即被吸附并逐步加氢为水和甲烷,且两者的生成速率相等;若以氧气代替 CO 进行脉冲,则立即产生水.这些结果表明,吸附的 CO 或者部分加氢的 CO 物种中的 C—O 键断裂是速控步骤.应用 PSRA 法还测得甲烷合成反应中的 H₂/D₂ 同位素效应 $k_H/k_D=0.75$,即甲烷生成反应表现出显著的氘逆同位素效应.由此认为 C—O 键的断裂是一个氢助解离过程,由于 H \underline{C} O 的形成在能量上是不利的,他们认为 CO 的部分氢物种是 H \underline{C} OH(羰基卡宾).当然,如果考虑到亲氧的助剂离子对 H \underline{C} O 中氧端的络合,那么就有可能使甲酰基的生成反应在能量上成为有利,即该中间体有可能是 H \underline{C} O. Bianchi 和 Benett^[4]也报道了在 Fe/Al₂O₃ 催化剂上氢对 CO 解离的促进,认为这种氢助剂解离过程类似于 Ho 和 Harriot 提出的 Ni 催化剂上的下列反应过程: $\underline{C}O+H \rightleftharpoons H\underline{C}O$, $H\underline{C}O+H \rightarrow \underline{C}+H_2O$. 此外,键级守恒的计算^[5]表明,CO 先部分加氢生成 H \underline{C} O 等 C₁ 含氧中间体,而后氢助断裂 C—O 键比 CO 直接解离断裂及生成 C₁ 含氧中间体后直接断键在能量上都更有利.因此,前者更有可能是断裂 C—O 键的主要途径,问题的关键是要在合成气转化反应过程中检测到甲酰基等 C₁ 含氧中间体.

蔡启瑞等人^[6]在一系列 Mn、Fe、Li 助剂促进的及非促进的铑催化剂上用 CO/2D₂ 进行合成气转化反应,用过量的 CH₃I 作捕获剂进行化学捕获反应,在收集到的捕获产物中,用 GC-MS 检测到了 CH₃CDO,结果如图 1 所示.该文排除了其它干扰的可能性,肯定了

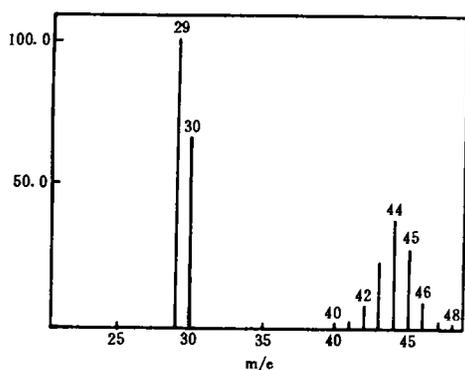


图 1 CO+2D₂ 反应后用 CH₃I 捕获生成的乙醛的质谱图

Fig. 1 MS pattern of acetaldehyde formed in trapping reaction with CH₃I after CO+2D₂ reactions over Rh-Mn(1:1)/SiO₂

CH₃CDO 的确是一种表面中间体的捕获产物,容易推断这种中间体是 D \underline{C} O,这就是说铑基催化剂上的合成气的反应过程中存在甲酰基中间体. Lavalley^[7]在 ZnO 上的 CO+H₂ 反应中检测到甲酰基的红外特征谱带为: 2770、2661 cm⁻¹(ν_{C-H})及 1520 cm⁻¹($\nu_{C=O}$). Orita 等人^[1]在 Rh/SiO₂ 催化剂上进行的合成气反应中观察到频率为 1587 cm⁻¹ 的特征吸收峰,该峰经 100℃ 抽空或者 180℃ 通氢还原后即消失,而当气氛中不存在氢时该峰则不出现,因此该峰可能属于 CO 部分氢化物种 H \underline{C} O 的 $\nu_{C=O}$. 由于未能同时观察到属于 ν_{C-H} 的特征吸收峰,该文作者认为这个结论尚未十分肯定. 检测不到甲酰基的 ν_{C-H} , 可能与该文作者使用低活性的 Rh/SiO₂ 催化剂有关. 蔡启瑞等人^[8]在 Mn 促

铑催化剂上,在 230℃ 下缓慢取代 H₂ 的过程中,用 FTIR 同时观察到属于甲酰基的两个特征带 ν_{C-H} (2708、上 2659 cm⁻¹)及 $\nu_{C=O}$ (1591 cm⁻¹²). 在 CO 吸附-程序升温表面反应(H₂ 气流中)-红外研究中^[9],观察到的 1589 cm⁻¹ 特征峰,在 D₂ 气流中位移至 1576 cm⁻¹,即红移了 13 cm⁻¹,结果见图 2、图 3. 氘对 1589 cm⁻¹ 峰的这种二级同位素效应进一步说明把该峰归属

于 $\text{H}\underline{\text{C}}\text{O}$ 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 是有说服力的. 福冈淳等人^[10]在一系列 $\text{Ru-Co}/\text{SiO}_2$ 催化剂上进行的原位红外研究中, 观察到 1584 、 1377 cm^{-1} 两个特征吸收峰并根据 ^{13}C 、 D 标记的红外研究结果(见表 1), 指认 1584 cm^{-1} 为 $\text{H}\underline{\text{C}}\text{O}$ 中的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 、 1377 cm^{-1} 为 $\text{H}_2\underline{\text{C}}-\underline{\text{O}}$ 中的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 并认为甲酰基具有以

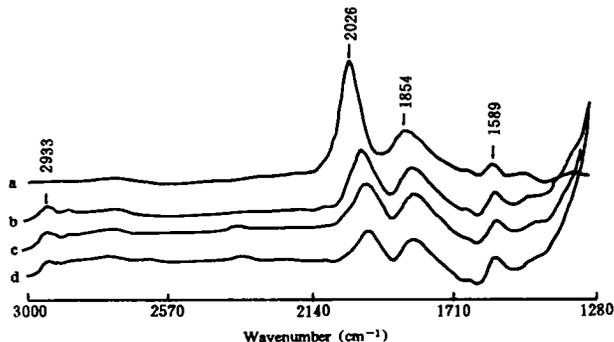


图 2 CO 吸附-TPSR(H_2 气流中)动态过程记录得的 IR 光谱图

Fig. 2 IR spectra for CO adsorption-TPSR (in H_2 flow) dynamic process on $\text{Rh-Mn}(1:1)/\text{SiO}_2$

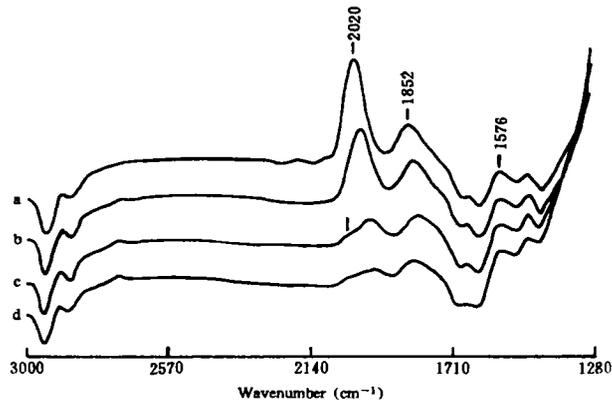
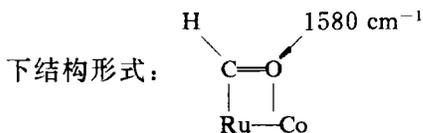


图 3 CO 吸附-TPSR(D_2 气流中)动态过程记录得的 IR 光谱图

Fig. 3 IR spectra for CO adsorption-TPSR (in D_2 flow) dynamic process on $\text{Rh-Mn}(1:1)/\text{SiO}_2$

a. 328 K, b. 428 K, c. 463 K, d. 493 K.



在该结构中 Co 和甲酰基氧之间存在部分的亲合络合作

用. 该文作者还发现 1580 cm^{-1} 峰强度与合成气反应中含氧化合物(甲醇、乙醇、丙醇等)的生成速率之间存在很好的线性关系, 表明甲酰基是含氧产物的活性中间体. 此外, Kuznetsov 等人^[11]在对合成乙醇具有活性的 $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂上, 用 ^{13}C -NMR 观察到合成气反应初期有甲酰基物生成, 应该说, 化学捕获、IR、NMR 的结果是一致的, 都证明了在合成气反应过程中

的确存在 CO 的部分加氢物种 $\text{H}\underline{\text{C}}\text{O}$ 。

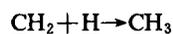
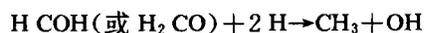
表 1 在 $\text{RuCo}_3/\text{SiO}_2$ 上进行的 $\text{CO}+\text{H}_2$ 、 $^{13}\text{CO}+\text{H}_2$ 、 $\text{CO}+\text{D}_2$ 和 $^{13}\text{CO}+\text{D}_2$ 反应中观察到红外的谱带频率*

Table 1 Frequencies in the reaction of $\text{CO}+\text{H}_2$, $^{13}\text{CO}+\text{H}_2$, $\text{CO}+\text{D}_2$ and $^{13}\text{CO}+\text{D}_2$ on $\text{RuCo}_3/\text{SiO}_2$

Syngas	$\nu_{(\text{CH})} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{CO}} \text{ cm}^{-1}$
$\text{CO}+\text{H}_2$	2930, 2880	2064, 1584, 1376
$^{13}\text{CO}+\text{H}_2$	2924, 2848	2016, 1542, 1345
$\text{CO}+\text{D}_2$	—, —	2062, 1575, —
$^{13}\text{CO}+\text{D}_2$	2208, 2096	2014, 1539, —

* This table is taken from reference[10].

甲酰基物种生成后,进一步的氢化反应可生成其它 C_1 含氧中间体如 $\text{H}\underline{\text{C}}\text{OH}^{[3]}$ 、 $\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{O}^{[10]}$, 而后再加氢并断裂 $\text{C}-\text{O}$ 键生成 $\underline{\text{C}}\text{H}_x$ 物种:



福冈淳等人^[10]对合成气反应中生成的甲酰基物种(1580 cm^{-1})引入 H_2 并升温进行表面化学反应,当温度升至 185°C 时即有甲烷、甲醇生成.这一结果暗示了甲酰基对氢的两种反应倾向:一是逐步加氢并保留 $\text{C}-\text{O}$ 键最终生成甲醇;二是加氢并断裂 $\text{C}-\text{O}$ 键,经过 $\underline{\text{C}}\text{H}_x$ 物种,最终氢化为甲烷.甲酰基的这种反应倾向与铈基催化剂上合成气转化反应中产物的分布即既有甲醇又有甲烷、 C_2+ 烃和 C_2 含氧物生成相一致.因此,在铈基催化剂上的 $\text{CO}+\text{H}_2$ 反应中, $\underline{\text{C}}\text{H}_x$ 物种由甲酰基等 C_1 含氧中间体的氢解的反应生成可能占主导地位.

2. C_2 含氧中间体与乙醇中 $\text{C}-\text{C}$ 键生成的途径

关于乙醇等 C_2 含氧物中 $\text{C}-\text{C}$ 键的生成机理,文献中主要有以下两种观点:(1)通过 H_x 物种与 $\text{H}\underline{\text{C}}\text{O}$ 之间的偶联反应生成,生成的 C_2 含氧中间体是 $\text{CH}_x\text{CHO}^{[12,13]}$; (2)通过 CO 插入 $\underline{\text{C}}\text{H}_x\text{CO}^{[14-18]}$. 在第二种机理中,当 $x=2$ 时,生成的是 CH_2CO , 这种机理称为乙烯酮机理^[17,18]; 当 $x=3$ 时,生成的是 CH_3CO , 称为乙酰基机理^[14,15]. 欲知 $\text{C}-\text{C}$ 键的生成究竟属于哪种机理,关键在于弄清乙醇等 C_2 含氧物的前驱中间体到底是什么.

Ichikawa 等人^[19,20]用原位 FTIR 检测 Mn、Ti 促进的及非促进的铈催化剂上合成气转化反应的中间体,在 $1660-1680 \text{ cm}^{-1}$ 范围内均观察到对氢十分敏感的 IR 特征吸收峰,认为这是 $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{O}$ 的羰基伸缩振动峰. Ichikawa 和 Fukushima 并在含 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 物料的合成气反应中,检测到了分子式为 $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_3$ 的乙酸甲酯,认为反应过程中存在 $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{O}$. 需要指出的是,即使合成气反应过程中同时存在乙烯酮中间体,用 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 作捕获剂也是无法捕获到的,因为它与 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ 反应生成的乙酸甲酯也是 $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_3$.

在蔡启瑞等人提出的合成气反应机理中^[18], 乙烯酮、乙酰基两个中间体同时存在. 为了确证这两个中间体的存在,蔡启瑞等人分别采用同位素标记的 $\text{CH}_3\text{OD}^{[22]}$ 、 $\text{D}_2^{18}\text{O}^{[23,24]}$ 作为捕

获剂进行化学捕获反应, 预期的捕获反应式分别为:

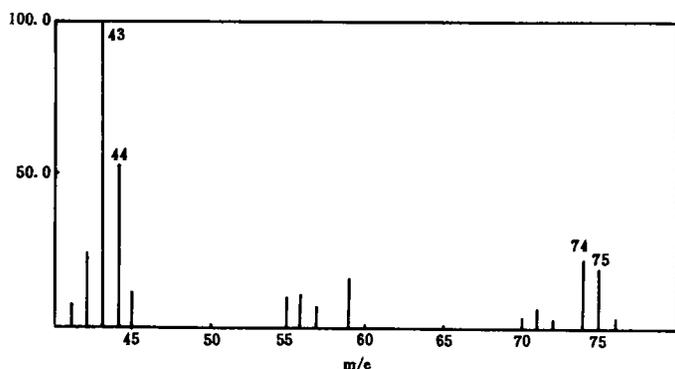
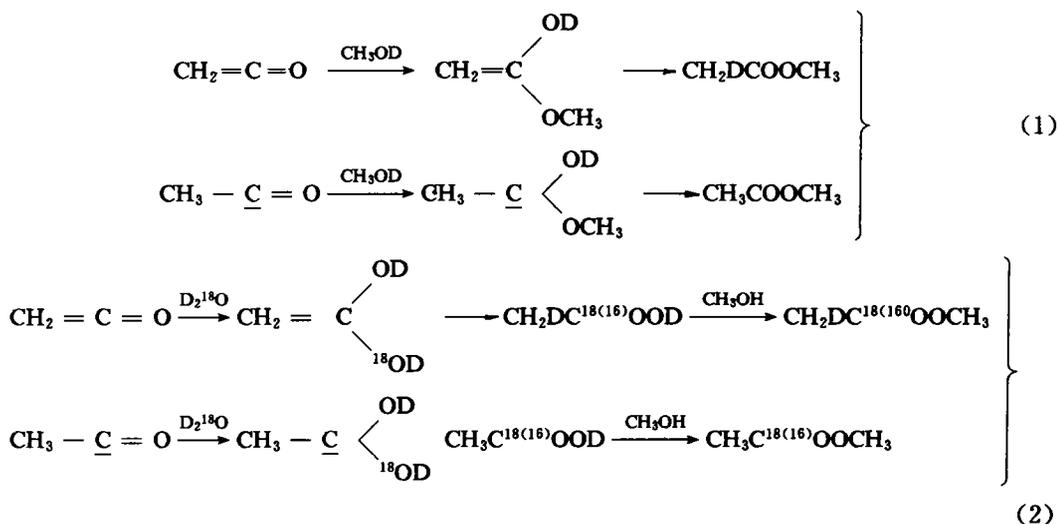


图 4 CH_3OD 的原位捕获反应产物质谱图

Fig. 4 MS pattern of in-situ trapping-reaction product with CH_3OD as trapping agent on Rh-Mn-Li/SiO₂

如(1)式所示, 乙烯酮中间体与 CH_3OD 发生加成反应时, $\text{D}^{\delta-}$ 加在氧上, $\text{CH}_3\text{O}^{\delta-}$ 加在

碳上, 形成烯醇化中间体 $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{OD} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$, 而后再经重排得到 α -氘代乙酸甲酯

($\text{CH}_2\text{DCOOCH}_3$); 而乙酰基中间体与 CH_3OD 发生加成反应时, 生成的 $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{OD} \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ 中间

体不能发生类似的重排反应, 最终生成的是非氘代的乙酸甲酯($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$). 借助 GC-MS 可区分这两种具有不同同位素构成的乙酸甲酯. 图 4 是一张典型的以 CH_3OD 为捕获剂的化学捕获反应中产物的质谱图. 峰 43、44 可分别归属于碎片 CH_3CO 、 CH_2DCO ; 峰 74、75 分别归属于 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{DCOOCH}_3$, 表明捕获反应中生成了两种分子式为 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 、

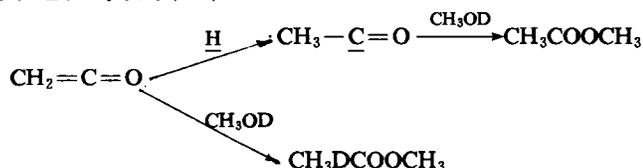
$\text{CH}_2\text{DCOOCH}_3$ 的乙酸甲酯. 根据反应式(1), 可以推断在合成气反应中同时存在乙烯酮、乙酰基两个 C_2 含氧中间体. 以 D_2^{18}O 为捕获剂进行化学捕获反应, 接着用含甲醇的 N_2 气流吹扫, 也检测到了按(2)式生成的四种分子式为 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{DCOOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}^{18}\text{OOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{DC}^{18}\text{OOCH}_3$ 的乙酸甲酯, 进一步证实了乙烯酮、乙酰基中间体的同时存在. 由于乙烯酮中

表 2 CH_3OD 为捕获剂的原位捕获反应(220°C, 0.1 MPa, 350 h⁻¹)

Table 2 In-situ chemical trapping reaction with CH_3OD as trapping agent

Catalyst	Feed composition	% $\text{CH}_2\text{DCOOCH}_3$ in AcOMe
	$\text{CH}_3\text{OD}/\text{H}_2/\text{CO}$ (mol. ratios)	
Rh(2%)-TiO ₂ /SiO ₂	3/5/10	25.7
	10/5/10	33.8
(Rh;Ti=1:1)	18/5/10	74.4

间体的存在, 乙酰基中间体除了可由 CO 插入 $\text{M}-\text{CH}_3$ 反应生成外, 还可通过乙烯酮的部分氢化反应生成, 如表 2 所示, 在捕获反应中, 随着 $\text{CH}_3\text{OD}/\text{H}_2$ 之比的增加, 生成的乙酸甲酯中 $\text{CH}_2\text{DCOOCH}_3$ 的百分含量相应提高, 表明乙烯酮的捕获反应与其加氢生成乙酰基的反应是一对竞争反应, 这暗示了乙烯酮中间体是合成气反应中的一个关键中间体. 当捕获反应中 $\text{CH}_3\text{OD}/\text{H}_2$ 之比足够大(如 18/5)时, 氘代捕获产物 $\text{CH}_2\text{DCOOCH}_3$ 的百分含量超过 50%, 说明在这种反应条件下, 乙烯酮的捕获反应与乙酰基的捕获反应相比占主导地位, 换句话说, 大部分的乙烯酮还来不及加氢就被 CH_3OD 捕获了; 当 $\text{CH}_3\text{OD}/\text{H}_2$ 之比不太高时, 主要的捕获产物是 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, 这可解释为由于氢参与了竞争反应, 将大部分的乙烯酮加氢转化成乙酰基. 整个过程可表示如下:

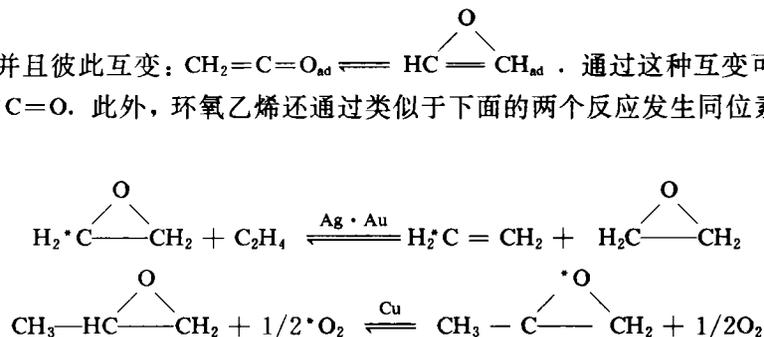


因此, 在通常反应条件下, 乙烯酮很快加氢转化成乙酰基, 即乙烯酮的部分氢化反应是乙酰基的主要生成途径, 而 CO 插入甲基反应是乙酰基的次要生成途径. 既然乙烯酮中间体的生成在乙酰基之前, 由此可以认为 CO 插入卡宾反应是乙醇等 C_2 含氧物中 $\text{C}-\text{C}$ 键形成的主要途径. 这种链增长机理对强亲氧性金属氧化物助剂促进的铑催化剂上含氧化合物的高选择性以及含氧化合物几乎只停留在 C_2 水平上可作出合理的解释. 首先, 卡宾立即插入 CO 生成乙烯酮, 大大减少了其加氢生成甲基、甲烷及与甲基并联发生链增长的机会, 使催化剂对含氧化合物具有较高的选择性. 其次, 乙烯酮、乙酰基生成时, 强亲氧性助剂 M^{n+} (如 Mn^{2+} 、 Ti^{3+} 等, 这类助剂对制备高活性的铑催化剂是必需的) 因仍结合着羟基处于氧饱和状态而不能与乙烯酮、乙酰基的氧端发生强键合, 这样乙烯酮、乙酰基中的碳氧键因难以断裂而较少发生链增长, 于是主要得到 C_2 含氧物.

这样, 由卡宾开始, 乙醇的主要生成途径可表示为: $\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{CO}} \text{CH}_2=\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\text{H}} \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\text{H}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 其中, 乙烯酮的生成是有关 C_2 含氧物选择性的关键步骤.

蔡启瑞等人^[25]进一步用负载在硅胶上的含卡宾或亚烯酮的簇合物模拟了乙醇合成反应中卡宾中间体以后的反应过程；不含卡宾或亚烯酮配体的羰基铁簇合物与 H_2 、 CO/H_2 反应，只有少量甲烷生成；含卡宾配体的簇合物与 H_2 、 H_2/CO 反应，生成了甲烷、乙烷、乙烯及乙醇、乙醛，除无甲醇生成外，其产物分布与铈基催化剂上合成气转化反应产物类似；含亚烯酮(CCO)配体的簇合物与 H_2/CO 反应也生成了甲烷、乙醇、乙醛。这些结果表明乙醇等 C_2 含氧物的生成与卡宾、亚烯酮配体直接相关，暗示了铈基催化剂上合成气制乙醇反应按照卡宾-亚烯酮机理解释是合理的。为进一步明确模型反应中乙醇生成所经历的 C_2 含氧中间体，蔡启瑞等人^[26]用 CD_3OD 作捕获剂对上述模型反应中的 C_2 含氧中间体进行了化学捕获。结果表明，在捕获反应中生成了 CH_3COOCD_3 、 CH_2DCOCD_3 两种不同同位素构造的乙酸甲酯；且随着反应物料中 CD_3OD 含量的增加，乙酸甲酯中 CH_2DCOCD_3 的百分含量相应提高。这一结果与前面所述的铈催化剂上的以 CH_3OD 为捕获剂的捕获反应结果完全一致，表明卡宾(亚烯酮)配体至乙醇的生成过程中确实经历了亚烯酮、乙酰基两个 C_2 含氧中间体。这些模型反应说明以“卡宾-亚烯酮-乙酰基-乙醇”机理解释铈基催化剂上合成气制乙醇的反应途径是合理的。

在述评铈基催化剂上的合成气转化反应机理时，必须提及 Takeuchi 和 Katzer 的实验结果。两位研究者用同位素标记的 $^{12}C^{18}O/^{13}C^{16}O$ 与 H_2 进行合成气转化反应，期望从产物的同位素分布获得反应机理的信息。实验结果之一是产物甲醇中 C 和 O 的同位素组成与原料气相同，没有发生同位素“scrambling”现象^[27]。这一结果说明在醇生成过程中，并不是所有 CO 分子中的 C—O 键都完全断裂，而后再组合起来。实验结果之二是产物乙醇中 C、O 同位素分布不同于原料气^[17]，且统计计算表明实验结果与按全解离模型计算得到的结果相符，而与按部分解离模型(如 CO 插入 $M-CH_3$)计算得的结果不符。上面已经指出全解离模型的物理图象是不合理的，为此，Takeuchi 和 Katzer^[17] 提出合成气反应过程中存在亚烯酮中间体及其异构体环氧乙烷，并且彼此互变： $CH_2=C=O_{ad} \rightleftharpoons HC \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \end{array} CH_{ad}$ 。通过这种互变可使 $^*CH_2=C=O$ 变成 $CH_2=^*C=O$ 。此外，环氧乙烷还通过类似于下面的两个反应发生同位素交换：



由于这些同位素交换，使得实验中测得的乙醇同位素组成与全解离模型相符。但是，这种解释存在以下问题：

(1) $CH_3=C=O$ 转化为位能较高的 $HC \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \end{array} CH$ 并不易进行，况且也没有证

据表明合成气反应中存在 $HC \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \end{array} CH$ 物种；(2) 后面两个同位素交换仅仅是类比，没有直接证据。这样，Takeuchi 和 Katzer 的解释及亚烯酮机理的正确性似乎有待进一步商讨。

Deluzarche 等人^[28]基于乙酰基的氢化物乙醛与产物水之间的氧同位素交换反应，根据部分解离模型(CO 插入 $M-CH_3$ 及 Takeuchi 和 Katzer 实验中 CO 的同位素组成、转化百分率，统计

计算了产物乙醇的同位素组成, 所得结果与实验基本相符. 由此认为, CO 插入 M-CH₃ 机理即乙酰基机理并不与 Takeuchi 和 Katzer 实验结果不相容. 蔡启瑞等人^[23,24]从实验上观察到在 Rh-TiO₂/SiO₂ 催化剂上, 乙醛、丙醛和丙酮等含羰基化合物能与 D₂¹⁸O 发生氧同位素交换, 且交换程度与羰基活性相关, 羰基越活泼交换程度就越高. 如表 3 所示, 以 D₂¹⁸O 为重氧源试剂的原位氧同位素交换反应进一步表明, 乙烯酮、乙酰基等含羰基中间体与引入的 D₂¹⁸O

表 3 D₂¹⁸O 为重氧源的原位氧同位素交换反应

Table 3 In-situ isotopic exchange reaction of oxygen with D₂¹⁸O as the source of ¹⁸O over Rh-TiO₂/SiO₂

Feed composition D ₂ ¹⁸ O/H ₂ /CO	CH ₃ CH ¹⁸ O% in acetaldehyde	CH ₃ CH ₂ ¹⁸ OH% in ethanol
0.14/2/1	13.5	43.1
0.30/3/1	26.7	43.2
0.22/2/1	28.8	46.2
0.15/1/1	51.6	43.9

发生了氧同位素交换, 导致¹⁸O-乙醇、¹⁸O-乙醛等含¹⁸O 产物的生成. 这个结果说明, 在合成气转化反应中, 乙烯酮、乙酰基这些 C₂ 含氧中间体会与副生的水发生氧同位素交换反应. 基于这种氧同位素交换反应及 Takeuchi 和 Katzer 实验中 CO 的同位素组成、转化百分率, 按照乙烯酮机理, 用统计方法计算得到的乙醇同位素结果如表 4 所示. 只要考虑到乙烯酮中间

表 4 按照氧同位素交换模式计算得到的乙醇同位素组成

Table 4 Isotopic composition of ethanol calculated according to the mode of isotopic exchange of oxygen

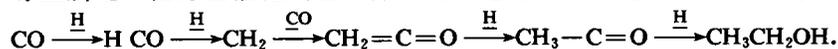
Possible ethanol isotopes	mol. wt.	Number of water-ketene exchanges *					Takeuchi and Katzer's results * *
		0	1	2	3	4	
¹² C ¹² C ¹⁸ O	46	5.5	9.2	11.1	12.1	12.5	18.4 ± 1.0
¹² C ¹³ C ¹⁶ O	47	26.1	26.2	26.2	26.2	26.2	24.2 ± 0.5
¹³ C ¹² C ¹⁶ O							
¹³ C ¹³ C ¹⁶ O	48	40.1	32.6	28.8	26.9	26.0	26.1 ± 0.4
¹² C ¹² C ¹⁸ O							
¹² C ¹³ C ¹⁸ O	49	23.8	23.8	23.8	23.8	21.8 ± 1.4	
¹³ C ¹² C ¹⁸ O							
¹³ C ¹³ C ¹⁸ O	50	4.4	8.2	10.1	11.0	11.5	9.5 ± 0.3

* At 48.2% CO conversion, * * Reference[17]

体与副生水发生二次同位素交换反应, 所计算的结果即与实验结果基本符合, 说明乙烯酮机理也能合理解释 Takeuchi 和 Katzer 的实验结果. 这样不管乙烯酮机理还是乙酰基机理都能解释 Takeuchi 和 Katzer 的实验结果, 单凭他们的实验无法肯定哪个机理更为合理. 看来, 要说明反应机理、建立反应网络, 更重要的是要确认反应过程中存在的活性中间体及其生成途

径.

综上所述,在铈基催化剂上,合成气转化为乙醇的优势反应途径可以示意为:



参考文献

- 1 Orita H, Natio S, Tamaru K. *J Catal*, 1984, **90**:183
- 2 Ichikawa M, Fukushima T, Sikakura K. Proc. 8th ICC, 1984, **I**:69
- 3 Mori T, Masuda H, Imal H. *J Phys Chem*, 1982, **86**:2753
- 4 Bianchi D, Benneff C O. *J Catal*, 1984, **86**:433
- 5 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等. 高等学校化学学报, 1993, **14**(8):1157
- 6 Wang Haiyou, Liu Jinpo, Tsai Khirui et al. *Catal Lett*, 1992, **12**:87
- 7 Lavalley J C, Sanssey J, Rais T. *J Mol Catal*, 1982, **17**:289
- 8 傅锦坤, 刘金波, 蔡启瑞等. 厦门大学学报(自然科学版), 1992, **31**(4):387
- 9 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等. 分子催化, 1994, **8**(2):51
- 10 福冈淳, 肖丰收, 市川胜等. 触媒, 1990, **32**(6):368
- 11 Kuznetsov V L, Romanenko A V, Matikhin V M. et al. Proc. 8th ICC, 1984, **V**:3
- 12 Kiennemann A, Breault R, Hindermann J P. *Faraday Symp Chem Soc*, 1986, **21**, Paper 14
- 13 Hackenbruch J, Keim W, Roper M et al. *J Mol Catal*, 1984, **28**:139
- 14 Bell A T. *Catal Rev Sci Eng*, 1981, **23**:203
- 15 Sachtler W M H. Proc. 8th ICC, 1984, **I**:151
- 16 Ichikawa M. CHEMTECH, 1982, 647
- 17 Takeuchi A, Katzer J R. *J Phys Chem*, 1982, **86**:2438
- 18 顾桂松, 刘金波, 蔡启瑞等. 物理化学学报, 1985, **1**:177
- 19 福岛贵和, 荒川裕则, 市川胜. 触媒, 1986, **28**(2):60
- 20 Fukushima T, Arakawa H, Ichikawa M. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1985, 729
- 21 Ichikawa M, Fukushima T. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1985, 321
- 22 Liu Jinpo, Wang Haiyou, Tsai Khirui et al. Proc 8th ICC, 1988, 735
- 23 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等. 物理化学学报, 1991, **7**(6):681
- 24 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞等. 分子催化, 1990, **5**(1):16
- 25 周朝晖, 高景星, 蔡启瑞等. 厦门大学学报(自然科学版), 1990, **29**(3):286
- 26 周朝晖, 高景星, 蔡启瑞等. 分子催化, 1990, **4**(4):257
- 27 Takeuchi A, Katzer J R. *J Phys Chem*, 1981, **85**:937
- 28 Deluzarche A, Hindermann J P, Kieffer R et al. *J Phys Chem*, 1984, **88**:4493