

合成气制 C₂ 含氧化合物 Rh-Mn/SiO₂ 催化剂上 CO 吸附的红外光谱研究

陈明英¹, 翁维正^{1,a}, 华卫琦², 伊晓东¹, 万惠霖^{1,b}

¹ 厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建厦门 361005

² 烟台万华聚氨酯股份有限公司, 山东烟台 264002

摘要: 采用浸渍法制备了一系列不同 Mn 含量的 Rh-xMn/SiO₂ (x 为 Mn/Rh=0~3) 催化剂, 在对催化剂进行透射电镜、X 射线衍射表征和 CO 加氢制 C₂ 含氧化合物催化性能评价的基础上, 采用红外光谱技术分别考察了 50 和 280 °C 下 CO 在催化剂上的吸附, 以及 50~280 °C 内合成气在 Rh/SiO₂ 和 Rh-0.5Mn/SiO₂ 催化剂上的程序升温反应, 并在真空和 CO 气氛中考察了 Rh-3Mn/SiO₂ 催化剂上孪生 CO 吸附物种随温度的变化情况。结果表明, 在 CO 气氛中, 当温度升至 200 °C 时, 孪生 CO 吸附物种消失, 表明在反应温度下可能不存在 Rh⁺, 即 Rh⁺ 可能不是 CO 插入的活性位; Mn 的添加有助于倾斜式 CO 吸附物种的生成; 在合成气反应中 Mn 通过促进高位能甲酰基中间态的生成, 提高了催化剂氢助解离 CO 的能力。这与适量添加 Mn 使催化剂上 CO 转化率提高的结果一致。同时, Mn 的添加还有助于削弱线式 CO 吸附物种的 Rh-C 键, 使其更易于在表面上迁移, 进而有利于 CO 的插入, 提高 C₂ 含氧化合物的选择性。

关键词: 一氧化碳; 加氢; 碳二含氧化合物; 铑; 锰; 二氧化硅; 负载型催化剂; 红外光谱

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2010-11-15. 接受日期: 2011-02-10.

^a 通讯联系人. Tel: (0592)2186569; Fax: (0592)2185192; E-mail: wzweng@xmu.edu.cn

^b 通讯联系人. Tel: (0592)2186569; Fax: (0592)2185192; E-mail: hlwan@xmu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (21033006, 20923004, 20873111); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2010CB732303); 福建省重大科技专项 (2009HZ0002-1).

Infrared Spectroscopy Study of CO Adsorption on Rh-Mn/SiO₂ Catalyst for C₂-Oxygenates Synthesis from Syngas

CHEN Mingying¹, WENG Weizheng^{1,a}, HUA Weiqi², YI Xiaodong¹, WAN Huilin^{1,b}

¹ State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

² Yantai Wanhua Polyurethanes Co., Ltd., Yantai 264002, Shandong, China

Abstract: The Rh-xMn/SiO₂ (x is Mn/Rh atomic ratio = 0~3) catalyst samples were prepared by conventional co-impregnation. The samples were characterized by transmission electron microscopy, X-ray diffraction and catalytic performance evaluation using CO hydrogenation to C₂-oxygenates. CO adsorption behavior over Rh-xMn/SiO₂ catalyst under CO and syngas atmosphere at 50 and 280 °C, temperature-programmed reaction of CO with H₂ on the Rh/SiO₂ and Rh-0.5Mn/SiO₂ catalyst samples between 50 and 280 °C, and the change of the gem-dicarbonyl species with increasing temperature under CO atmosphere and vacuum were also studied by infrared spectroscopy. The results showed that, when the temperature was higher than 200 °C, the gem-dicarbonyl species was undetectable on the catalyst in the presence of CO, implying that Rh⁺ site is unlikely the active site for CO insertion. The addition of Mn promoter resulted in the formation of tilted CO. The addition of Mn could be also in favor of weakening the Rh-C bond in the linear CO adspecies, which facilitated the linear CO migration on the catalyst surface and enhanced the rate of CO insertion into CH_x. This is consistent with the results from the experiment to improve C₂-oxygenates selectivity with addition of Mn into Rh/SiO₂ catalyst. The formyl adspecies was detected by infrared spectroscopy in the experiment of temperature-programmed reaction of syngas over Rh-0.5Mn/SiO₂ catalyst. This result suggests that addition of Mn to

Rh/SiO₂ is helpful to stabilize formyl species and this will be favorable to enhance the rate of hydrogen-assisted CO dissociation during the hydrogenation of CO to C₂-oxygenates.

Key words: carbon monoxide; hydrogenation; C₂ oxygenate; rhodium; manganese; silicon dioxide; supported catalyst; infrared spectroscopy

Received 15 November 2010. Accepted 10 February 2011.

^aCorresponding author. Tel: +86-592-2186569; Fax: +86-592-2185192; E-mail: wzwen@xmu.edu.cn

^bCorresponding author. Tel: +86-592-2186569; Fax: +86-592-2185192; E-mail: hlwan@xmu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21033006, 20923004, 20873111), the National Basic Research Program of China (973 Program, 2010CB732303), and Fujian Provincial Key Sci-Tech Project (2009HZ0002-1).

乙醇、乙醛和乙酸等 C₂ 含氧化合物是重要的有机化工原料, 乙醇还是车用燃料理想的替代品和添加剂. 从合成气制取 C₂ 含氧化合物是利用煤和天然气等资源替代粮食或石油制备乙醇及其衍生物的重要路线, 因而备受关注. Rh 基催化剂因具有适中的 CO 吸附和解离能力, 被认为是由合成气制 C₂ 含氧化合物的最佳催化剂^[1-4]. 研究表明, Rh 基催化剂活性和选择性在很大程度上取决于助剂^[5-7]和反应条件的选择^[8]. Mn 是最重要的助剂之一. 文献[9~12]的研究结果表明, Mn 的添加可显著提高 Rh 催化剂上 CO 加氢反应活性, 并维持 C₂ 含氧化合物选择性不变. van den Berg 等^[13]在 Rh/SiO₂ 中添加 Mn 和 Mo 等助剂后也发现 CO 加氢总反应速率显著提高. 然而, Orita 等^[14]的研究表明, 添加 Mn 助剂虽可提高 C₂ 含氧化合物的选择性, 但催化活性下降. 有关 Rh-Mn/SiO₂ 催化剂中 Mn 的作用机理, 人们看法不一. Wilson 等^[15]根据电子自旋共振 (ESR) 的表征结果, 提出 Mn 与 Rh 通过形成 Rh-O-Mn 物种稳定了金属表面上的 Rh⁺, 使 CO 的解离速率减小. 与 Rh/SiO₂ 相比, Mn 的添加使 Rh 表面 C 的覆盖度下降, 而 H 的覆盖度上升, 进而显著提高催化活性. van den Berg 等^[13]认为, Rh⁺ 与含氧产物的形成有关, 是 CO 插入 CH_x 反应的活性位. 江大好等^[16]认为, Mn 的存在能够稳定 Rh⁺, 进而促进了 C₂ 含氧化合物的生成. 然而, 也有实验结果不支持 Rh⁺ 是 CO 插入反应活性位. van der Lee 等^[17]的研究表明, 乙醇的生成活性与 Rh 催化剂中 Rh⁺ 的数量呈反比. Kuznetsov 等^[18]发现含有 Rh⁺ 的 Rh/Al₂O₃ 催化剂上没有乙醇生成. 本文制备了一系列不同 Mn 含量的 Rh-xMn/SiO₂ 催化剂, 在对催化剂进行透射电镜 (TEM) 观测、X 射线衍射 (XRD) 表征及合成气制 C₂ 含氧化合物催化性能评价基础上, 采用红外光谱技术研究了上述催化剂上 CO 与合成气的吸附以及流动态合成气中 CO 加氢的程

序升温反应, 以期进一步探明 Mn 在 Rh-xMn/SiO₂ 催化剂中的作用本质以及 Rh⁺ 物种对合成气制 C₂ 含氧化合物的贡献.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂样品由 RhCl₃·nH₂O (AR, 昆明铂锐金属材料有限公司) 和 Mn(NO₃)₂ (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 的甲醇溶液按一定的比例混合浸渍 SiO₂ (35~60 目, 460 m²/g, Sigma-Aldrich) 制得. 浸渍后的样品分别经 35 °C 蒸发 4 h 以除去甲醇, 110 °C 干燥 6 h 后, 于 300 °C 焙烧 3 h. 所得催化剂样品标记为 Rh-xMn/SiO₂. 其中 Rh 负载量均为 3%, Mn/Rh 原子比 *x* 分别为 0, 0.2, 0.5, 1, 2 和 3.

1.2 催化剂的表征

TEM 表征在 Philips FEI Tecnai30 型透射电镜上进行, 加速电压为 300 kV. 测试前催化剂先在 H₂ 气流中以 10 °C/min 的速率升至 350 °C 还原 2 h, 并在 H₂ 气氛下降至室温. 还原后的样品经研磨和以乙醇为分散剂超声分散后, 用喷有碳膜的铜网捞取悬浮液制样.

催化剂的体相结构表征在荷兰 Panalytical X'pert PRO 型多晶粉末 X 射线衍射仪上进行, Cu K_α (λ=0.15406 nm) 辐射源, 石墨单色器滤光, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 2θ = 5°~80°, 步长 0.0168°, 每步时间 20 s. 测试前样品先在 H₂ 气流中以 10 °C/min 的速率升至 350 °C 还原 2 h, 并在 H₂ 气氛下降至室温.

1.3 催化剂的评价

CO 加氢反应在内衬直径 5 mm 石英管的固定床微型连续流动不锈钢反应器中进行. 反应管后的气路用加热带保温在 170 °C, 以防高沸点产物冷凝. 催化剂用量为 70 mg. 反应前, 催化剂于 H₂ 气流中以 10

$^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 350°C 预还原 2 h. 反应条件为 $240\sim 300^{\circ}\text{C}$, 2 MPa, 18000 ml/(g·h), 反应气 $n(\text{H}_2):n(\text{CO}):n(\text{N}_2)=60:30:10$. 反应产物由气相色谱仪在线分析, 其中 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烃类和 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 含氧化合物用 PLOT-U 毛细管柱和 FID 检测器进行分离和检测; CO , CH_4 , CO_2 和 N_2 用 TDX-02 柱和 TCD 检测器进行分离和检测. CO 转化率以 N_2 为内标进行计算, $X(\text{CO})=(1-n/n_0)$, n 和 n_0 分别为反应过程中在线采样时和反应前 CO 和 N_2 色谱峰面积的比值; 假设 CH_4 摩尔数为 1, TCD 和 FID 上检测到的产物和未反应的 CO 摩尔数通过 CH_4 进行关联和计算. 产物选择性为产物中碳摩尔数与已反应 CO 摩尔数之比值.

1.4 IR 光谱实验

CO 吸附的 IR 光谱实验在配有 MCT-A 检测器的 Nicolet Nexus 型傅里叶变换红外光谱仪上进行. 仪器分辨率 8 cm^{-1} , 扫描范围 $4000\sim 800\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数 32 次. 采用的原位池为自制的装有 CaF_2 窗片的石英衬底高温透射红外样品池. 催化剂样品压成自支撑薄片 (约 $10\sim 15\text{ mg}$, 直径 13 mm) 置于池体中部, 首先抽真空除去样品池中的空气, 然后在 0.1 MPa 的 H_2

气流中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 350°C 还原 1 h (装入样品池前, 样品已按此方法预还原 2 h). 还原结束后, 样品在 350°C 抽真空 2 min, 并在真空中降温, 记录不同温度下催化剂的背景谱. 随后分别在 50 和 280°C 切入 CO ($3\sim 4\text{ kPa}$) 或合成气保持 30 min, 并分别在 CO , 抽空或合成气气氛下记录不同温度下样品的 IR 谱. 样品谱与相应温度的背景谱的差谱即为催化剂吸附 CO 的谱图.

2 结果与讨论

2.1 TEM 和 XRD 结果

图 1 为 $\text{Rh}-x\text{Mn}/\text{SiO}_2$ 催化剂的 TEM 照片和 Rh 粒径分布 (取约 200 个粒子进行统计). 由图可知, 未添加 Mn 时, Rh 颗粒粒径的分布较宽, 平均粒径为 3.5 nm . 少量 Mn 的添加使 Rh 颗粒粒径分布变窄, 当 $x=0.2\sim 1$ 时, Rh 颗粒的平均粒径减小为约 3.0 nm , 表明适量添加 Mn 有助于提高 Rh 的分散度. 但是随着 Mn 添加量的进一步增加, Rh 颗粒粒径分布变宽, 平均粒径增大, 分散度又有所降低.

催化剂的 XRD 结果 (见图 2) 进一步证实不同

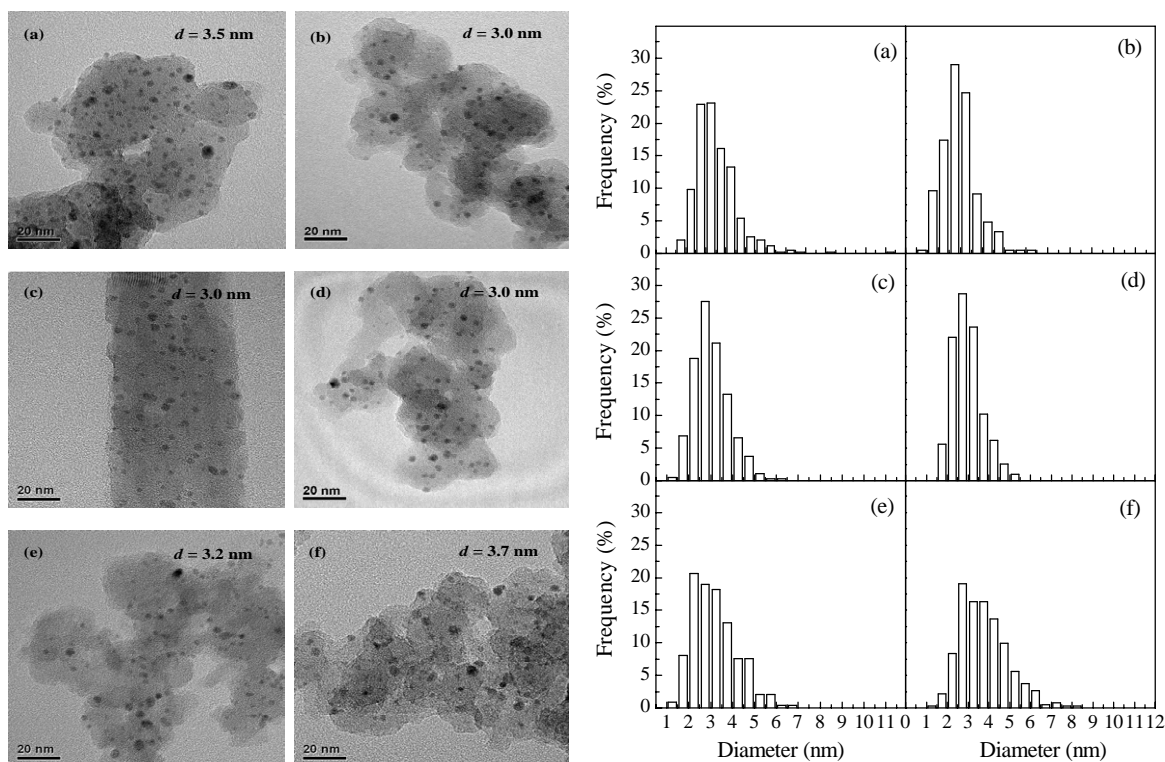


图 1 $\text{Rh}-x\text{Mn}/\text{SiO}_2$ 催化剂样品的 TEM 照片和 Rh 粒径分布

Fig. 1. TEM images and Rh particle size distribution of $\text{Rh}-x\text{Mn}/\text{SiO}_2$ catalyst samples. (a) Rh/SiO_2 ; (b) $\text{Rh}-0.2\text{Mn}/\text{SiO}_2$; (c) $\text{Rh}-0.5\text{Mn}/\text{SiO}_2$; (d) $\text{Rh}-1\text{Mn}/\text{SiO}_2$; (e) $\text{Rh}-2\text{Mn}/\text{SiO}_2$; (f) $\text{Rh}-3\text{Mn}/\text{SiO}_2$.

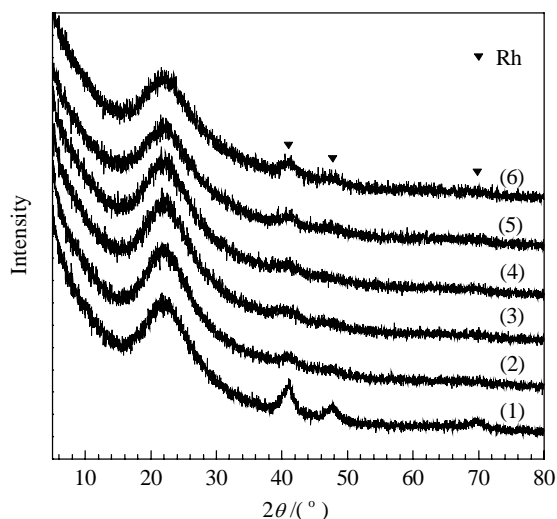


图 2 Rh-*x*Mn/SiO₂ 催化剂样品的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of Rh-*x*Mn/SiO₂ catalyst samples. (1) Rh/SiO₂; (2) Rh-0.2Mn/SiO₂; (3) Rh-0.5Mn/SiO₂; (4) Rh-1Mn/SiO₂; (5) Rh-2Mn/SiO₂; (6) Rh-3Mn/SiO₂.

Mn 添加量的 Rh-*x*Mn/SiO₂ 催化剂上 Rh 物种分散情况的差异.

2.2 催化剂的 CO 加氢反应性能

由于 Mn 的添加使得催化剂的活性和 C₂ 含氧化合物选择性都发生了变化, 仅通过一个反应条件很难全面获得 Mn 对 Rh/SiO₂ 催化性能影响的相关信息. 所以, 本文通过比较不同 Mn 添加量的 Rh-*x*Mn/SiO₂ 催化剂在不同反应温度下的催化活性及 C₂ 含氧化合物选择性, 来考察 Mn 的添加对 Rh/SiO₂ 催化剂性能的影响.

图 3 为不同反应温度下 Mn 添加量与催化剂活性的关系. 可以看出, 添加少量的 Mn 即可显著提高催化剂的活性. 在 240 和 260 °C 下, 当 *x* > 0.2 后, 随着 Mn 添加量的进一步增加, 催化剂活性变化不大. 反应温度升至 280 °C 时, 当 *x* > 1.5 后, 催化剂活性大幅度提高.

图 4 为 Rh-*x*Mn/SiO₂ 催化剂样品上的 CO 加氢性能. 由图 4(a) 可以看出, 在相同的 CO 转化率下, 催化剂上 C₂ 含氧化合物选择性随 Mn 含量的增加而先升后降. 在 *x* = 0.2~1.0 时, C₂ 含氧化合物选择性几乎不变. 继续升高 *x* 值, C₂ 含氧化合物选择性逐渐下降. 由图 4(b) 可以看出, 在相同的 CO 转化率下, 各催化剂上 CH₄ 选择性随 Mn 含量的增加而降低, 说明 Mn 的添加显著抑制了 CH₄ 的生成. 可见, 添加适量的

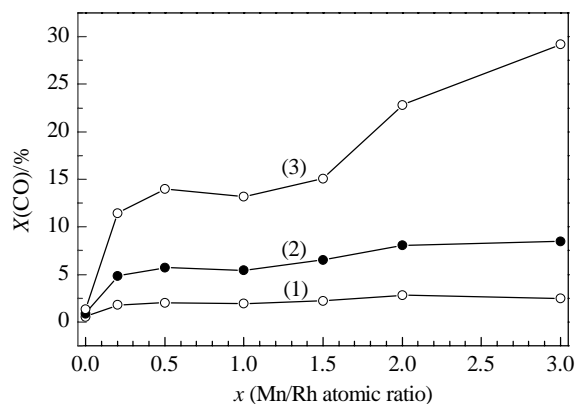


图 3 不同温度下 Rh-*x*Mn/SiO₂ 催化剂的 CO 加氢活性
Fig. 3. CO hydrogenation of Rh-*x*Mn/SiO₂ catalyst samples at different temperatures. (1) 240 °C; (2) 260 °C; (3) 280 °C. Reaction conditions: H₂:CO:N₂ = 60:30:10, 18000 ml/(g·h), 2.0 MPa.

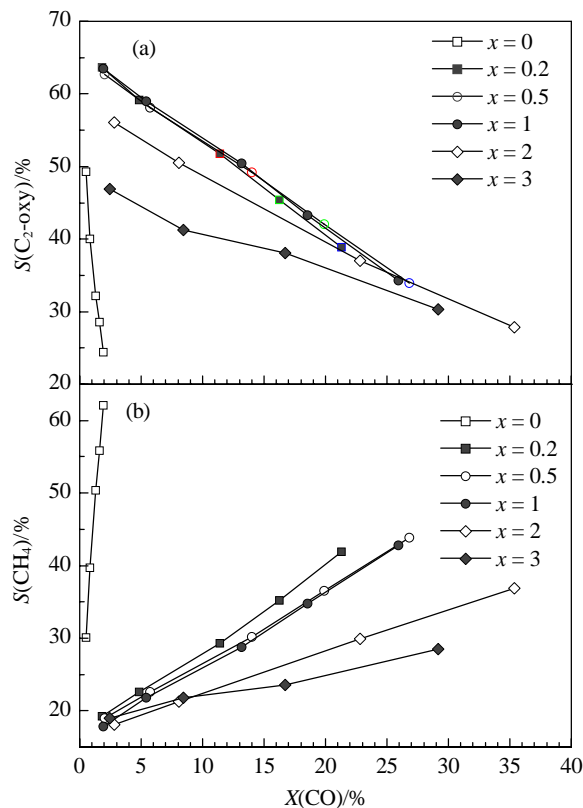


图 4 Rh-*x*Mn/SiO₂ 催化剂样品上的 CO 加氢性能

Fig. 4. Catalytic performance of Rh-*x*Mn/SiO₂ catalyst samples for CO hydrogenation. (a) $S(C_2\text{-oxy}) \sim X(\text{CO})$; (b) $S(\text{CH}_4) \sim X(\text{CO})$. Reaction conditions: H₂:CO:N₂ = 60:30:10, 18000 ml/(g·h), 2.0 MPa, 240~300 °C.

Mn 可同时提高 Rh/SiO₂ 催化剂的 CO 转化率和 C₂ 含氧化合物选择性.

负载型 Rh 催化剂上 CO 加氢的主要反应途径为吸附的 CO 通过 (氢助) 解离和加氢生成 CH_x 中间体,

后者可直接加氢生成 CH_4 , 或为 CO 插入生成 C_2 含氧中间物(CH_xCO)^[1]. 由此可见, C_2 含氧化合物的生成要求催化剂表面同时存在解离和非解离的 CO 吸附物种. 因此, 助剂对催化剂表面 CO 吸附态的影响有可能是造成催化剂性能变化的主要原因. 为了探明 Mn 的添加对 Rh-xMn/SiO_2 上 CO 吸附态和 Rh^+ 物种含量的影响及其与 CO 加氢性能的关联, 本文采用 IR 光谱分别在 50 和 280 °C下考察了不同 Rh-xMn/SiO_2 催化剂样品上 CO 的吸附.

2.3 CO 在 Rh-xMn/SiO_2 上吸附的 IR 光谱

图5为 Rh-xMn/SiO_2 催化剂在 50 °C下吸附 CO 30 min后抽空的 IR 谱. 根据文献^[19-21]的报道, 位于 $2000\sim 2070$ cm^{-1} 之间的吸收峰来自线式吸附态 CO 的伸缩振动; 位于 $1800\sim 1900$ cm^{-1} 之间的宽吸收峰来自桥式吸附态 CO 的伸缩振动; 若桥式 CO 吸附态被线式 CO 吸附态围绕, 则其红外吸收峰将蓝移到 $1900\sim 1920$ cm^{-1} ; 位于 ~ 2031 和 ~ 2101 cm^{-1} 附近的吸收峰是孪生吸附态 CO 的对称和反对称伸缩振动. 有关孪生吸附的活性位, 文献中有两种观点: 一是认为 CO 吸附在 Rh^+ 原子上形成 $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$ ^[22,23]; 二是认为在金属分散度很高时, 金属簇的边角位置上会产

生孪生吸附^[19,21]. Underwood等^[24]的研究表明, 在 Rh/SiO_2 催化剂上线式 CO 吸附位于 2064 cm^{-1} ; 在 1905 cm^{-1} 处出现一宽峰, 源于 CO 以桥式吸附于不同的 Rh 晶面上. Chudek等^[25]发现, 在 Rh/TiO_2 催化剂上 CO 加氢反应中, IR 光谱在 1620 cm^{-1} 附近出现峰, 同时在 $3600\sim 2800$ cm^{-1} 范围有一宽的吸收峰出现. 他们将这两个峰归属为 H_2O 的吸收峰. 根据以上的谱峰归属, 由图5可见, 在 Rh/SiO_2 上 CO 主要有线式(2055 cm^{-1})和桥式(1907 cm^{-1})两种吸附态; 还可检出少量的孪生 CO 吸附物种(2098 cm^{-1}). 添加 Mn 后, 孪生 CO 吸附峰强度增强, 线式 CO 吸附峰强度减弱, 而桥式 CO 吸附峰发生了红移且强度有所减弱. 若此处孪生 CO 吸附态源于 CO 吸附在高分散 Rh 金属簇的边角位置上, 那么随着 Rh 分散度的降低, 位于 2098 和 2032 cm^{-1} 处的谱峰强度应该减弱. 然而, 在 Rh 分散度较低的 Rh-3Mn/SiO_2 上, CO 的孪生吸附峰却较强, 说明该孪生 CO 吸附峰源于吸附在 Rh^+ 上的 CO . 在添加 Mn 的样品上, 还在 1730 cm^{-1} 处出现一新吸收峰. 在添加 Mn , La , Ce 或 Fe 等助剂的 Rh/SiO_2 上也可检测到这一低频 CO 吸附峰($1650\sim 1775$ cm^{-1})^[26-30]. Sachtler等^[31]将该峰归属为 C 端和 O 端分别与 Rh 和 Mn , La , Ce 或 Fe 等金属阳离子相连的 CO 吸附态, 也称为倾斜式 CO 吸附态. 谱图中水的红外吸收峰经证实为源于较低温度下红外原位样品池壁上的水被样品吸附.

结合 IR 和催化剂性能评价结果可知, 当 $x > 1$ 时, 催化剂选择性开始下降, 但其孪生 CO 吸附峰强度反而有所增强, 即随着 Mn 的添加, 孪生 CO 吸附峰强度与 C_2 含氧化物选择性之间不呈正比关系. 这表明 Rh^+ 物种可能不是 CO 的插入活性位. 这与文献^[16,32]的报道有所不同. 此外, Mn 的添加还导致桥式、线式和倾斜式等 CO 吸附峰发生变化, 这些因素都有可能影响催化剂活性和选择性. 为了进一步探明各 CO 吸附态的作用, 本文在接近反应温度(280 °C)下进行了 CO 吸附的 IR 光谱实验.

图6为 280 °C下 Rh-xMn/SiO_2 催化剂样品上吸附 CO 的 IR 谱. 位于 2173 和 2115 cm^{-1} 处的谱峰为气相 CO 的吸收峰. 由图可见, Mn 的添加使得催化剂上线式(~ 2047 cm^{-1})和桥式(~ 1909 cm^{-1}) CO 吸附峰的强度明显减弱, 且前者的波数略向高频移动. 根据 CO 在金属表面吸附的Blyholder模型^[33], CO 中 5σ 轨

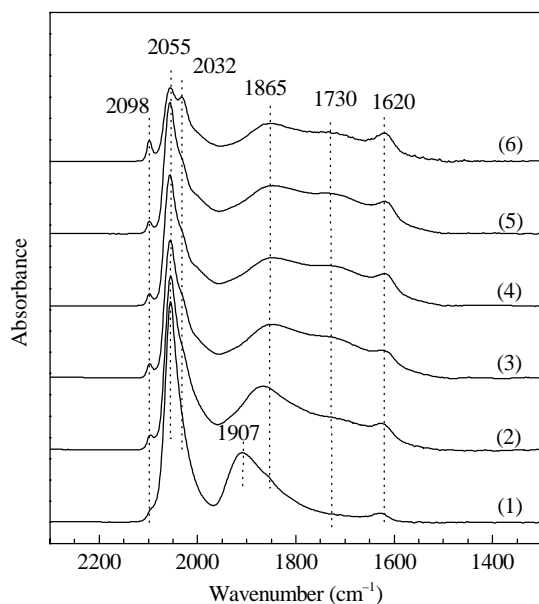


图5 50 °C下预吸附 CO 的 Rh-xMn/SiO_2 催化剂在真空条件下的 IR 谱

Fig. 5. IR spectra of CO adsorption on the Rh-xMn/SiO_2 catalyst samples at 50 °C. The spectra were recorded under vacuum. (1) Rh/SiO_2 ; (2) Rh-0.2Mn/SiO_2 ; (3) Rh-0.5Mn/SiO_2 ; (4) Rh-1Mn/SiO_2 ; (5) Rh-2Mn/SiO_2 ; (6) Rh-3Mn/SiO_2 .

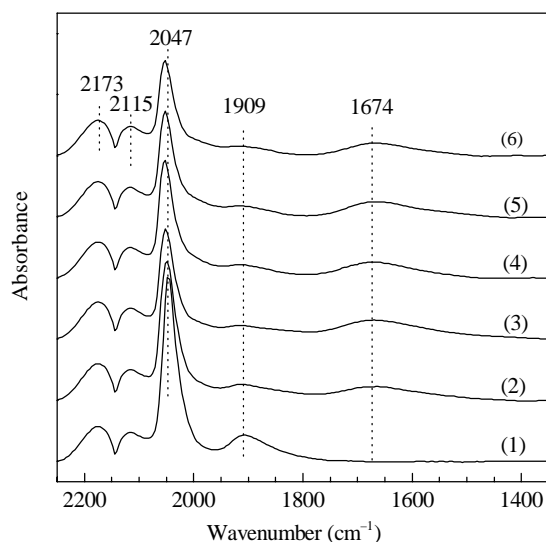


图 6 280 °C 下 Rh-xMn/SiO₂ 催化剂上吸附 CO 的 IR 谱

Fig. 6. IR spectra recorded under CO atmosphere on Rh-xMn/SiO₂ catalyst samples at 280 °C. (1) Rh/SiO₂; (2) Rh-0.2Mn/SiO₂; (3) Rh-0.5Mn/SiO₂; (4) Rh-1Mn/SiO₂; (5) Rh-2Mn/SiO₂; (6) Rh-3Mn/SiO₂.

道上的电子部分转移到对称性合适的金属 (M) 空 *d* 轨道上, 形成 σ 键, 金属的 *d* 电子又部分反馈到 CO 的 2π 轨道上, 形成 π 键, 反馈到 CO 的 2π 轨道上电子的多寡对 C-O 键的削弱程度和 M-C 键的强度起决定作用. 线式 CO 吸附峰波数越高, CO 与金属 Rh 的键合作用越弱, 使其更易于以分子形式在催化剂表面上迁移. 波数较低的倾斜式 CO 吸附物种的生成则表明 Mn 的添加进一步削弱了 CO 中的 C-O 键, 促进了 CO 的活化.

为了进一步考察 H₂ 存在下 CO 在相关催化剂上的吸附和转化, 本文在 280 °C 下测定了流动合成气气氛下 Rh/SiO₂ 和 Rh-0.5Mn/SiO₂ 催化剂的 IR 谱, 结果示于图 7. 由图可见, H₂ 的存在对 Rh/SiO₂ 和 Rh-0.5Mn/SiO₂ 上线式和桥式 CO 吸附物种的影响不大, 但倾斜式 CO 吸附物种的 C-O 伸缩振动进一步向低频位移.

为了进一步比较 Mn 的添加对 Rh/SiO₂ 催化剂上合成气制 C₂ 含氧化合物反应中间体的影响, 本文采用 IR 光谱技术跟踪考察了合成气在 Rh/SiO₂ 和 Rh-0.5Mn/SiO₂ 催化剂上的程序升温反应过程, 结果示于图 8.

图 8(a) 和 (b) 分别为 H₂ 预还原的 Rh/SiO₂ 和 Rh-0.5Mn/SiO₂ 催化剂在流动的合成气中以 10

°C/min 的速率从 50 °C 升至 280 °C 过程中各温度点的 IR 谱. 50 和 100 °C 的 IR 谱上位于 1624 cm⁻¹ 处的吸收峰为吸附于催化剂上 H₂O 的谱峰. 可以看出, 当温度升至 150 °C 后, Rh-0.5Mn/SiO₂ 在 1587 和 1382 cm⁻¹ 附近出现两个吸收峰. 汪海有等^[34]在 Mn 促进 Rh 催化剂上预吸附 CO, 接着进行 H₂-TPSR (程序升温表面反应) 实验, 观察到 1589 cm⁻¹ 特征峰, 该峰在相应的 D₂-TPSR 实验中红移了 13 cm⁻¹, 于是将其归属为甲酰基 (HCO) 物种的 $\nu(\text{C}=\text{O})$. 他们还采用化学捕获方法确证了 HCO 物种的存在, 并有创意地揭示了部分还原的助剂阳离子 (如 Mnⁿ⁺) 的作用本质, 即其可作为亲氧中心与 HCO 的氧端发生偶极-电荷相互作用, 生成金属氧卡宾中间物 Rh=CHO-Mnⁿ⁺, 从

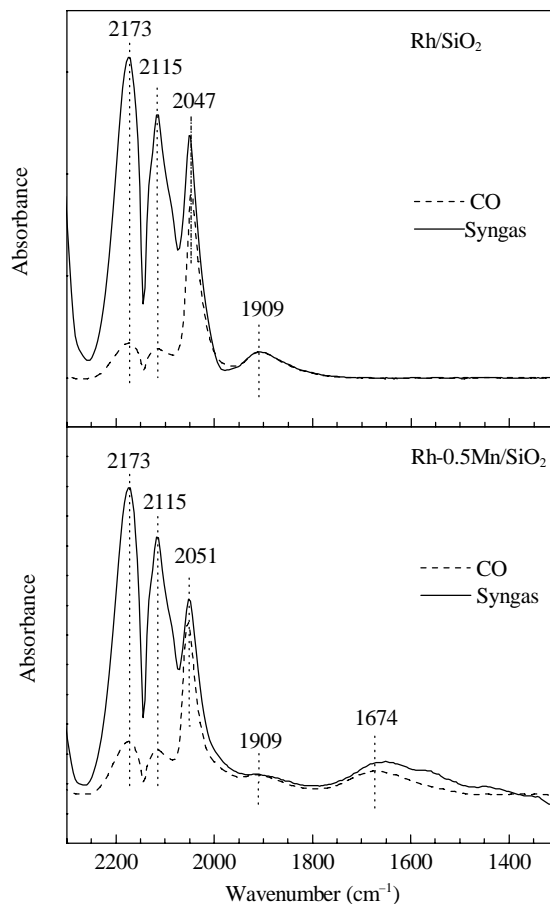


图 7 280 °C 下 Rh/SiO₂ 和 Rh-0.5Mn/SiO₂ 催化剂在 CO 与合成气气氛中的 IR 谱

Fig. 7. IR spectra recorded under CO and syngas atmosphere on the Rh/SiO₂ and Rh-0.5Mn/SiO₂ samples at 280 °C. The spectra were recorded after the samples were exposed to CO (~3 kPa) for 30 min or syngas (H₂:CO:N₂ = 60:30:10) for 7 min. Flow rate of syngas = 20 ml/min.

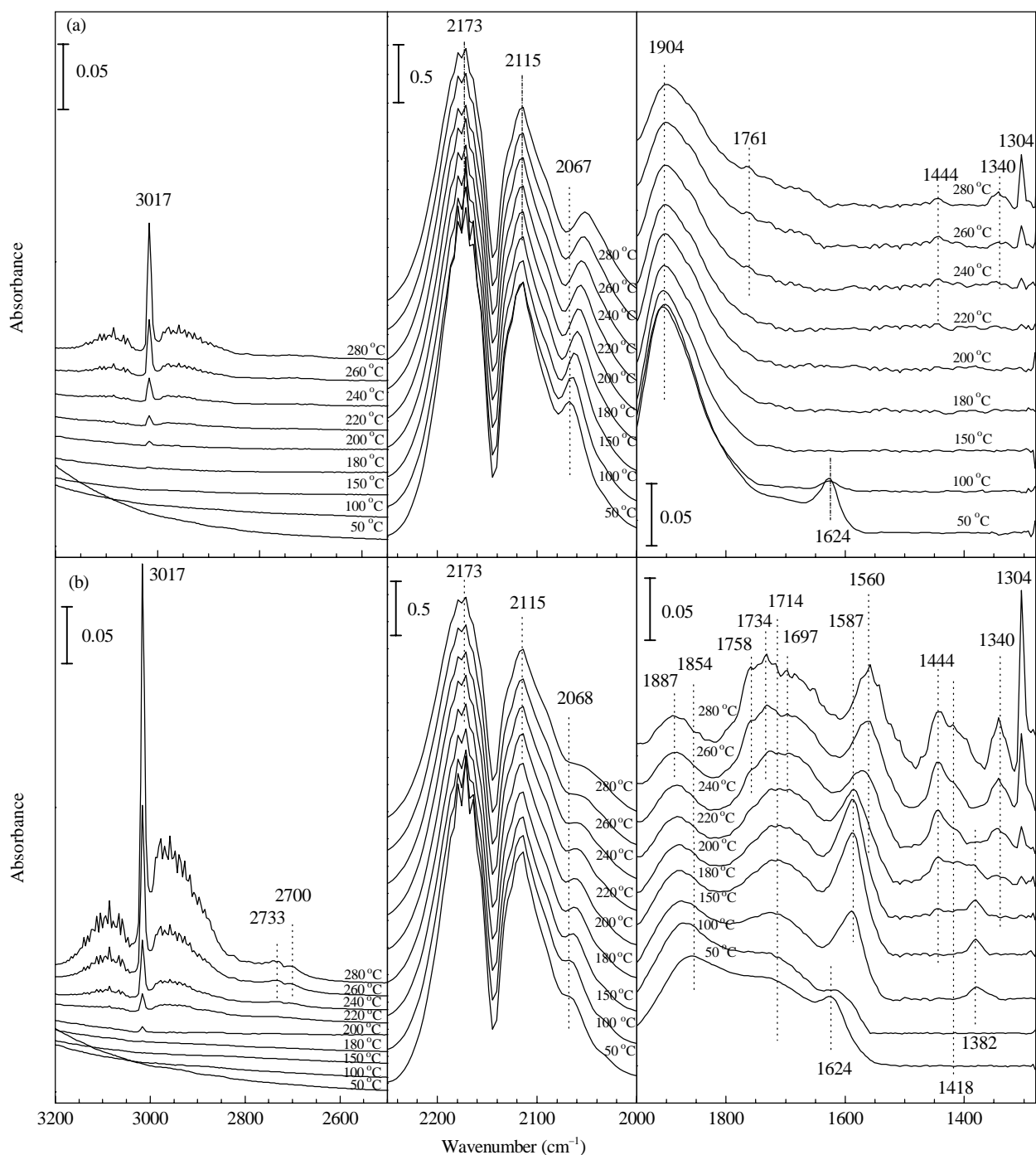


图 8 Rh/SiO₂ 和 Rh-0.5Mn/SiO₂ 催化剂在合成气中程序升温反应的 IR 谱

Fig. 8. IR spectra of temperature-programmed reaction of CO with H₂ on Rh/SiO₂ (a) and Rh-0.5Mn/SiO₂ (b) catalyst samples. H₂:CO:N₂ = 30:60:10, flow rate = 20 ml/min.

而降低了中间体位垒和反应活化能^[35]。Fukuoka 等^[36]在一系列 Ru-Co/SiO₂ 催化剂上进行 CO 加氢原位 IR 研究中, 观察到位于 1580 和 1377 cm⁻¹ 的两个特征峰。通过表面化学反应及 C¹³ 和 D 标记的 CO 加氢 IR 研究, 他们将前者指认为 H₂C=O 中的 ν(C=O), 将

后者指认为甲酰基部分加氢产物 H₂C-O 中的 ν(C-O)。本实验所观察到的 1587 和 1382 cm⁻¹ 谱峰与 Fukuoka 等的结果很相近, 故也可归属为甲酰基的 ν(C=O) 和甲酰基进一步加氢产物 H₂C-O 的 ν(C-O) 振动峰。当温度上升至 180~200 °C 时, 甲酰基吸收谱

峰稍有增强,同时在 1304 和 3017 cm⁻¹ 处出现 CH₄ 的吸收峰. 当温度高于 240 °C 后,在 2733, 2700, 1758, 1734, 1560, 1444, 1418 和 1340 cm⁻¹ 附近出现新的谱峰. 通过与气相乙醛、乙酸及其在相关催化剂上吸附的红外光谱进行比对,可将位于 2733, 2700, 1758, 1734, 1444 和 1340 cm⁻¹ 附近的谱峰归属为气相乙醛的吸收峰,将 1560 和 1418 cm⁻¹ 等谱峰归属为吸附于催化剂上的乙酸盐物种. 在 Rh/SiO₂ 上,当温度高于 180 °C 时也可检出 CH₄ 的吸收峰;当温度升至 240 °C 及更高时,在 1761, 1444 和 1340 cm⁻¹ 附近出现弱的吸收峰,可将其归属为气相乙醛物种. 由图 8 可见, Rh/SiO₂ 和 Rh-0.5Mn/SiO₂ 催化剂在合成气中升温至 180 °C 时均可检出 CH₄ 的谱峰(3017 cm⁻¹). 由图 3 和图 4 可知, Rh/SiO₂ 上 CO 转化率虽然很低,但 CH₄ 选择性明显高于 Rh-0.5Mn/SiO₂. 在相同的反应温度下, Rh-0.5Mn/SiO₂ 上 CH₄ 选择性远低于 Rh/SiO₂, 但前者的 CO 转化率更高. 据此不难理解,在低于 240 °C 时,两种催化剂上的 CH₄ 生成量(即位于 3017 cm⁻¹ 处谱峰强度)相当. 但当温度高于 240 °C 时, Rh-0.5Mn/SiO₂ 上位于 1587 和 1382 cm⁻¹ 处的甲酰基吸收峰强度明显减弱,且 CH₄ 生成量明显多于 Rh/SiO₂ 催化剂. 结合图 4 可知,这是由于前者催化活性相对后者随温度升高而提高较快所致. 从 Rh-0.5Mn/SiO₂ 催化剂上合成气程序升温反应 IR 光谱中 CH₄ 生成量随甲酰基的变化,可以推断, Mn 的添加通过促进甲酰基在 Rh-xMn/SiO₂ 催化剂上的生成,进而提高氢助解离 CO 及 CO 插入 CH_x 的活性. 这进一步支持了文献[37~40]提出的观点.

由于气相 CO 和线式吸附 CO 的 IR 吸收峰位分别与孪生吸附 CO 的反对称 (~2098 cm⁻¹) 和对称 (~2032 cm⁻¹) 伸缩振动峰位重叠,故图 6 中未能获得源于孪生 CO 吸附物种的相关信息. 为了进一步探明 280 °C 下各催化剂表面孪生 CO 吸附物种的信息,本文对相关样品进行了抽空处理. 考虑到 280 °C 下 CO 的各吸附态易在抽空过程脱附,因而只对样品进行短时间抽空(~3 s, 仅将气相 CO 抽掉)处理,抽空后的 IR 谱图示于图 9. 由图可见,在抽空后的样品上均未检出孪生 CO 吸附峰. 其原因可能有:(1) 在高温抽空条件下,孪生 CO 吸附物种因不稳定而脱附;(2) 孪生 CO 吸附位(Rh⁺)在 280 °C 下被 CO 还原.

图 10 为 50 °C 下预吸附 CO 的 Rh-3Mn/SiO₂ 催

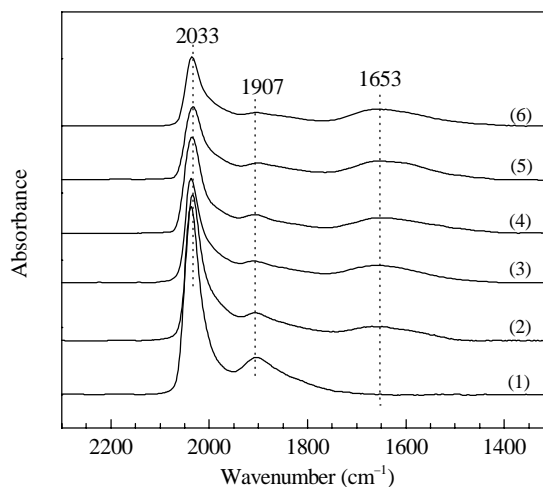


图 9 280 °C 下预吸附 CO 的 Rh-xMn/SiO₂ 催化剂经短暂抽空后的 IR 谱

Fig. 9. IR spectra of CO adsorption on Rh-xMn/SiO₂ catalyst samples at 280 °C. (1) Rh/SiO₂; (2) Rh-0.2Mn/SiO₂; (3) Rh-0.5Mn/SiO₂; (4) Rh-1Mn/SiO₂; (5) Rh-2Mn/SiO₂; (6) Rh-3Mn/SiO₂. The spectra were recorded after evacuation at 280 °C for 3 s.

化剂在抽空条件下升至指定温度所摄的 IR 谱. 由图可见,即使在 300 °C 下,样品上仍可清晰检出位于 2032 和 2098 cm⁻¹ 的孪生 CO 吸附峰. 这表明图 9 中未出现孪生 CO 吸附峰并非源于其在高温和抽空条件下从表面脱附.

为了进一步探明图 9 中未出现孪生 CO 吸附峰的原因,本文对 Rh-3Mn/SiO₂ 催化剂在 CO 气氛下的

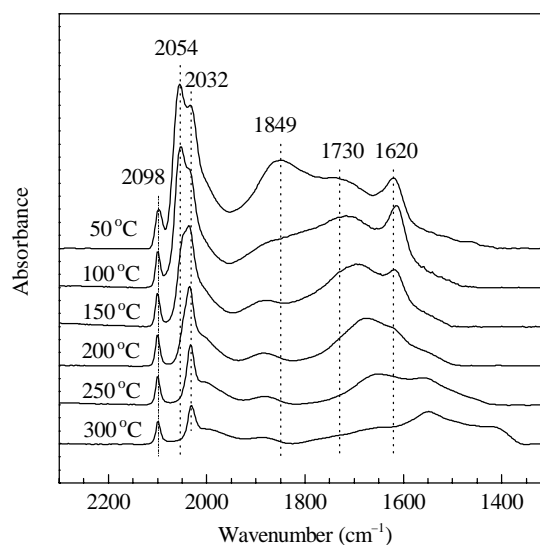


图 10 50 °C 下预吸附 CO 的 Rh-3Mn/SiO₂ 催化剂在抽空条件下升温的 IR 谱

Fig. 10. IR spectra recorded at the indicated temperature during stepwise heating of the CO pre-adsorbed Rh-3Mn/SiO₂ catalyst under vacuum from 50 to 300 °C.

升温过程进行了 IR 光谱表征。

图 11 为 50 °C 下预吸附 CO 的 Rh-3Mn/SiO₂ 催化剂在 CO 气氛中升温的 IR 谱及相邻温度点的差谱。由图 11. 可以看出, 当温度升至 100 °C 时, 孪生 CO 吸附峰强度显著增强, 至 150 °C 时有所减弱, 在 200 °C 时基本消失. Buchanan 等^[20]采用 X 射线光电子能谱研究了 TiO₂ 上 Rh 的氧化态, 发现在 -110 °C 下 CO 即可使 Rh 发生氧化分裂; 而当温度高于 200 °C 时, CO 则会使氧化态 Rh 还原. Solymosi 等^[41]采用 IR 光谱技术在 CO 气氛下考察了不同 Rh 负载量的 Rh/Al₂O₃ 催化剂上孪生 CO 吸附物种在升温过程中的变化。

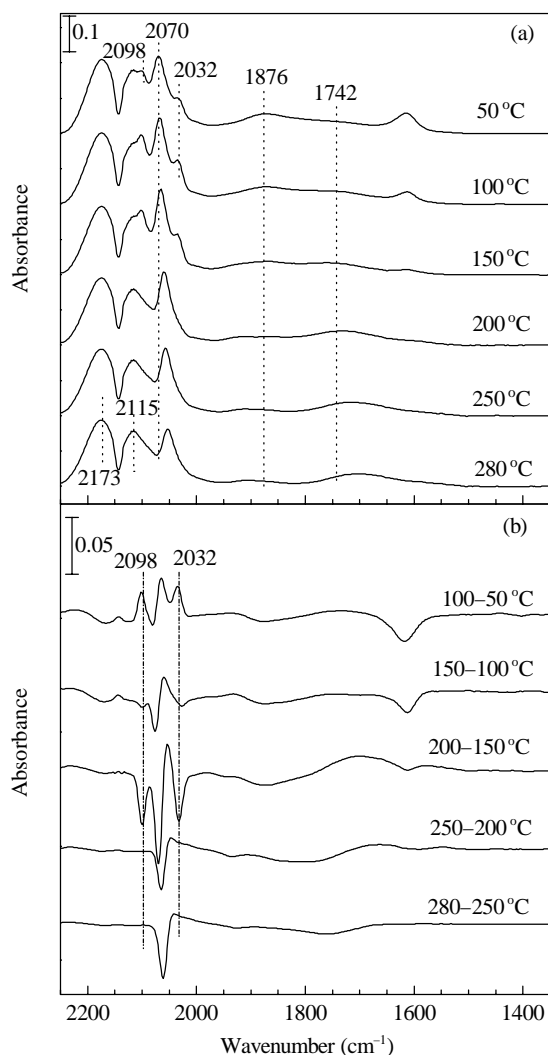


图 11 50 °C 下预吸附 CO 的 Rh-3Mn/SiO₂ 催化剂在 CO 气氛中升温的 IR 谱及相邻温度点的差谱

Fig. 11. IR spectra recorded at the indicated temperature during stepwise heating of the pre-reduced Rh-3Mn/SiO₂ catalyst under CO atmosphere from 50 to 280 °C (a) and difference spectra between adjacent temperatures (b).

结果表明, 在 27 °C 下 CO 可氧化 Rh 形成 Rh⁺; 而当温度高于 150 °C 后, 所生成的 Rh⁺可重新被 CO 还原为金属 Rh. Grunert 等^[42]在 Rh/Al₂O₃ 上也观察到类似的现象. 结合前人和本实验结果, 可以认为, 在 CO 气氛下, Rh-xMn/SiO₂ 上 Rh⁺物种在温度高于 200 °C 时可被 CO 还原. 因此, 在 CO 加氢合成 C₂ 含氧化合物的反应温度 (一般高于 200 °C) 下, 催化剂上不存在孪生 CO 吸附物种, 这也表明 Rh⁺可能不是 CO 插入的活性位。

3 结论

在 CO 气氛中, 当温度高于 200 °C 时, Rh-xMn/SiO₂ 催化剂上不存在孪生 CO 吸附物种, 表明 Rh⁺可能不是合成气制 C₂ 含氧化合物反应中 CO 的插入活性位. Mn 的添加削弱了线式 CO 吸附物种 Rh-C 键, 使其更易于在催化剂表面迁移, 进而有利于 CO 的插入反应, 提高 C₂ 含氧化合物的选择性. 同时, Mn 的添加有助于倾斜式 CO 吸附物种的生成. Rh/SiO₂ 和 Rh-0.5Mn/SiO₂ 催化剂上合成气的程序升温反应 IR 光谱结果表明, Mn 的添加可在反应条件下通过其亲氧中心与甲酰基吸附态氧端的偶极-电荷相互作用降低甲酰基形成的活化能, 进而提高催化剂的活性。

参 考 文 献

- 1 Chuang S S C, Stevens R W, Khatri R. *Top Catal*, 2005, **32**: 225
- 2 Brundage M A, Chuang S S C, Hedrick S A. *Catal Today*, 1998, **44**: 151
- 3 Yin H M, Ding Y J, Luo H Y, Zhu H J, He D P, Xiong J M, Lin L W. *Appl Catal A*, 2003, **243**: 155
- 4 Underwood R P, Bell A T. *J Catal*, 1988, **111**: 325
- 5 Gao J, Mo X, Chien A C Y, Torres W, Goodwin J G Jr. *J Catal*, 2009, **262**: 119
- 6 Ojeda M, Granados M L, Rojas S, Terreros P, Garcia-Garcia F J, Fierro J L G. *Appl Catal A*, 2004, **261**: 47
- 7 江大好, 丁云杰, 吕元, 朱何俊, 陈维苗, 王涛, 严丽, 罗洪原. 催化学报 (Jiang D H, Ding Y J, Lü Y, Zhu H J, Chen W M, Wang T, Yan L, Luo H Y. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 697
- 8 陈维苗, 丁云杰, 江大好, 严丽, 王涛, 朱何俊, 罗洪原. 催化学报 (Chen W M, Ding Y J, Jiang D H, Yan L, Wang T, Zhu H J, Luo H Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 1059
- 9 Bhasin M M, Bartley W J, Ellgen P C, Wilson T P. *J Catal*, 1978, **54**: 120
- 10 Ellgen P C, Bartley W J, Bhasin M M, Wilson T P. *Adv*

- Chem Ser*, 1979, **178**: 147
- 11 Ichikawa M, Fukushima T, Shikakura K. In: Ertl G. Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis. Vol 2. Berlin: Dechema, Frankfurt-am-Main, 1984. 69
- 12 Sachtler W M H, Ichikawa M. *J Phys Chem*, 1986, **90**: 4752
- 13 van den Berg F G A, Glezer J H E, Sachtler W M H. *J Catal*, 1985, **93**: 340
- 14 Orita H, Natio S, Tamaru K. *J Catal*, 1984, **90**: 183
- 15 Wilson T P, Kasai P H, Ellgen P C. *J Catal*, 1981, **69**: 193
- 16 江大好, 丁云杰, 李林, 陈维苗, 罗洪原, 张涛. 分子催化 (Jiang D H, Ding Y J, Li L, Chen W M, Luo H Y, Zhang T. *J Mol Catal(China)*), 2008, **22**(1): 5
- 17 van der Lee G, Schuller B, Post H, Favre T L F, Ponc V. *J Catal*, 1986, **98**: 522
- 18 Kuznetsov V L, Romanenko A V, Mudrakovskii I L, Matikhin V M, Shmachkov V A, Yermakov Yu I. In: Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis. Vol. 5. Berlin: Veriag Chem, 1984. 3
- 19 Yang A C, Garland C W. *J Phys Chem*, 1957, **61**: 1504
- 20 Buchanan D A, Hernandez M E, Solymosi F, White J M. *J Catal*, 1990, **125**: 456
- 21 Katzer J R, Sleight A W, Gajardo P, Michel J B, Gleason E F, McMillan S. *Faraday Discuss Chem Soc*, 1981, **72**: 121
- 22 Primet M. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1978, **74**: 2570
- 23 Yates J T, Duncan T M, Vaughan R W. *J Chem Phys*, 1979, **71**: 3908
- 24 Underwood P R, Bell A T. *J Catal*, 1988, **109**: 61
- 25 Chudek J A, McQuire M W, McQuire G W, Rochester C H. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1994, **90**: 3699
- 26 Stevenson S A, Lisisyn A, Knoezinger H. *J Phys Chem*, 1990, **94**: 1576
- 27 Lavalley J C, Saussey J, Lamotte J, Breault R, Hindermann J P, Kiennemann A. *J Phys Chem*, 1990, **94**: 5941
- 28 Kiennemann A, Breault R, Hindermann J P, Laurin M. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1987, **83**: 2119
- 29 Ichikawa M, Fukushima T. *J Phys Chem*, 1985, **89**: 1564
- 30 Ichikawa M, Hoffmann P E, Fukuoka A. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1989: 1395
- 31 Sachtler W M H, Shriver D F, Hollenberg W B, Lang A F. *J Catal*, 1985, **92**: 429
- 32 Chuang S S C, Pien S I. *J Catal*, 1992, **135**: 618
- 33 Blyholder G, Allen M C. *J Am Chem Soc*, 1969, **91**: 3158
- 34 汪海有, 刘金波, 许金来, 傅锦坤, 林种玉, 张鸿斌, 蔡启瑞. 分子催化 (Wang H Y, Liu J B, Xu J L, Fu J K, Lin Zh Y, Zhang H B, Tsai K R. *J Mol Catal (China)*), 1994, **8**: 111
- 35 汪海有, 刘金波, 胡奕明, 傅锦坤, 蔡启瑞. 分子催化 (Wang H Y, Liu J B, Hu Y M, Fu J K, Tsai K R. *J Mol Catal (China)*), 1992, **6**: 346
- 36 Fukuoka A, Xiao F S, Ichikawa M, Shriver D F, Hendsen W. *Shokubai*, 1990, **32**: 368
- 37 汪海有, 刘金波, 蔡启瑞. 分子催化 (Wang H Y, Liu J B, Tsai K R. *J Mol Catal (China)*), 1994, **8**: 472
- 38 傅锦坤, 刘金波, 许金来, 汪海有, 蔡启瑞. 厦门大学学报(自然科学版) (Fu J K, Liu J B, Xu J L, Wang H Y, Tsai K R. *J Xiamen Univ (Natur Sci)*), 1992, **31**: 387
- 39 Wang H Y, Liu J B, Fu J K, Wan H L, Tsai K R. *Catal Lett*, 1992, **12**: 87
- 40 Tsai K R, Chen D A, Wan H L, Zhang H B, Lin G D, Zhang P X. *Catal Today*, 1999, **51**: 3
- 41 Solymosi F, Pasztor M. *J Phys Chem*, 1985, **89**: 4789
- 42 Grunert W, Wolf D, Buyevskaya O V, Walter K, Baerns M. *Z Phys Chem*, 1996, **197**: 49