

# Rh/ SiO<sub>2</sub> 和 Rh/ NaY 催化剂上合成气反应的高压原位红外光谱研究

孙科强 徐柏庆\* 朱起明

(清华大学化学系 一碳化工国家重点实验室 北京 100084)

翁维正 万惠霖

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 采用高压原位 FT- IR 技术,对比研究了 CO 加 H<sub>2</sub> 反应条件下 Rh/SiO<sub>2</sub> 和 Rh/NaY 催化剂表面反应中间物种. 在 Rh/SiO<sub>2</sub> 表面上,无论在常压还是在 1.0 MPa 合成气中,只观察到线式和桥式吸附 CO. 而在常压合成气中, Rh/ NaY 上不仅存在上述 CO 吸附物种,而且还有孪生型的 Rh(I)(CO)<sub>2</sub> 和少量 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>; 当合成气压力升至 1.0 MPa 后, Rh(I)(CO)<sub>2</sub> 迅速转化成 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 和在 2042 cm<sup>-1</sup> 产生吸收的单核羰基 Rh 物种,与此同时催化剂表面还生成了单齿和双齿乙酸根物种;这些在高压下生成的物种在合成气压力重新降回到常压时依然稳定存在. 研究 Rh/NaY 上合成气反应表面物种与 H<sub>2</sub> 的反应行为表明单齿乙酸根很可能是反应的活性中间物. 这些结果说明 Rh/NaY 催化剂在高压合成气中的重构是诱发选择生成乙酸反应的基础.

**关键词** 催化剂重构, 羰基铑物种, 合成气, Rh/NaY, Rh/SiO<sub>2</sub>

## *In-situ* FT- IR Study of High Pressure Syngas Conversion over Rh/ SiO<sub>2</sub> and Rh/ NaY Catalysts

SUN Ke- Qiang XU Bo- Qing\* ZHU Qi- Ming

(State Key Laboratory of C<sub>1</sub> Chemical Technology, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing, 100084)

WENG Wei- Zheng WAN Hui- Lin

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

**Abstract** High pressure syngas [ V(CO): V(H<sub>2</sub>) = 1 ] conversion over unpromoted Rh catalyst supported on silica and zeolite NaY were studied at 250 °C with an *in-situ* IR cell that avoided contamination of iron carbonyls. Change of the syngas pressure produced no effect on the IR spectrum of Rh/SiO<sub>2</sub>; bridged and linear CO on Rh clusters were the only detectable surface species under 0.1 to 1.0 MPa of flowing syngas. In addition to the bridged and linear CO species, two types of dicarbonyls [ Rh( iv ) ( CO )<sub>2</sub> ] and a small amount of Rh<sub>6</sub>( CO )<sub>16</sub> were formed when Rh/NaY was exposed to 0.1 MPa syngas. Increasing of the syngas pressure to 1.0 MPa over Rh/ NaY resulted in transformation of the dicarbonyls to Rh<sub>6</sub>( CO )<sub>16</sub> and probably a mononuclear rhodium carbonyl featuring an absorption 2042 cm<sup>-1</sup>. The detectable reaction products adsorbed on Rh/ NaY catalyst under 1.0 MPa were monodentate and bidentate acetates. These surface species were maintained even after releasing the syngas pressure back to 0.1 MPa. Thus, a remarkable difference exists in the effect of

\* E- mail: [bxqu@mail.tsinghua.edu.cn](mailto:bqxu@mail.tsinghua.edu.cn)

收稿日期: 2000- 04- 20, 修回日期: 2000- 06- 20, 定稿日期: 2000- 08- 03, 国家自然科学基金(29843004)、清华大学基础研究基金(JC1999051)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放基金资助项目

(Received April 20, 2000. Revised June 20, 2000. Accepted August 3, 2000)

syngas pressure on the structure of Rh catalysts: reconstruction of Rh catalyst under high pressure of syngas occurs in zeolite NaY but not on silica. Reactivity of the adsorbed surface species toward hydrogen after the catalyst reconstruction suggests that the monodentate acetate groups are responsible for the selective formation of acetic acid from syngas over the Rh/NaY catalyst.

**Keywords** catalyst reconstruction, rhodium carbonyl, syngas, Rh/NaY, Rh/SiO<sub>2</sub>

Rh 在元素周期表中所处的位置使其表面上 CO 的解离和不解离吸附可以同时发生,这是负载型铑催化剂能将合成气(CO+H<sub>2</sub>)选择转化为高附加值的 C<sub>2</sub> 含氧化合物(乙醛、乙醇和乙酸)的根本原因<sup>[1]</sup>.但是,负载 Rh 催化剂对 C<sub>2</sub> 含氧化合物的高选择性只有在“亲氧性”金属氧化物的存在下(无论作为载体还是助剂)才能表现出来<sup>[2~7]</sup>,在无助剂促进的 Rh/SiO<sub>2</sub> 上 CO 加 H<sub>2</sub> 只能生成很少量的 C<sub>2</sub> 含氧化合物,反应主要生成甲烷和其它低碳烃<sup>[5~7]</sup>.最近,徐柏庆和 Sachtler<sup>[8~10]</sup>对 NaY 分子筛负载 Rh 催化剂上合成气反应[250 °C, 1.0 MPa, V(CO): V(H<sub>2</sub>) = 1]的研究表明,在没有任何助剂的情况下, Rh/NaY 上乙酸的选择性可超过 50%,且其它含氧产物总计不到乙酸的 10%.他们还观察到反应压力对 Rh/NaY 上合成气反应选择性具有特殊的调变作用<sup>[8]</sup>:在 0.1 MPa 合成气中, Rh/NaY 为典型的高活性甲烷化催化剂;只有将 Rh/NaY 暴露到较高压力的合成气(1.0 MPa)后,才能表现出对 C<sub>2</sub> 含氧产物(主要是乙酸)的高选择性;而且,这种对乙酸的高选择性在合成气压力重新降回到 0.1 MPa 后依然能够保持.

为了揭示 Rh/NaY 催化合成气选择生成乙酸的内在原因,本项工作采用高压 FT-IR 实验技术,在 CO 加 H<sub>2</sub> 反应的原位条件下,鉴别和研究了催化剂表面物种及其在合成气压力变化时的动态行为,并将这些结果和传统的无助剂促进的 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂上的进行了比较.

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂制备

Rh/NaY 催化剂用[Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O 溶液与 NaY 离子交换制备.具体制备步骤依次为:(1)离子交换;(2)纯 O<sub>2</sub> 中焙烧;(3)纯 H<sub>2</sub> 中还原;(4)用 pH=11 的 NaOH 溶液对还原过程形成的质子加以中和;(5)纯 O<sub>2</sub> 再焙烧.制备过程所用溶液均使用二

次去离子水配制. Rh/SiO<sub>2</sub> 用浸渍法制备,铑盐为 RhCl<sub>3</sub>.在浸渍前 SiO<sub>2</sub> 首先用过量的 HCl 洗涤,以去除可能含有的杂质.制得的 Rh/NaY 和 Rh/SiO<sub>2</sub> 样品中 Rh 的质量分数 *w* 均为 3.0%.有关催化剂制备的详细方法参见文献[8,9].

### 1.2 原位红外(FT-IR)实验

红外研究在 Perkin-Elmer FTIR-2000 型红外仪上进行.每张透射谱图由 16 次扫描累加而成.原位红外池由厦门大学设计,不锈钢池体内衬有石英管,以排除高压 CO 与钢管接触生成的羰基铁杂质,窗片基座为铜质;催化剂压成的自撑片(直径 Φ13 mm, 4~5 mg/cm<sup>2</sup>)置于池体中间,其两侧填有 CaF<sub>2</sub> 棒以使光程降低到约 5~6 mm.催化剂首先在常压、流动的 H<sub>2</sub>(流量:20 mL/min)中 400 °C 还原 1h,随后在 H<sub>2</sub> 中降温至反应温度 250 °C,摄谱作为背景;随后在 250 °C 将 H<sub>2</sub> 切换为合成气[V(CO): V(H<sub>2</sub>) = 1, 流量:20 mL/min]进行反应.反应首先在常压下进行,然后依次升压至 1.0 MPa 以及重新降回到常压反应,每次压力的切换均在反应达到稳态后进行.为研究催化剂表面物种的反应性质,在合成气压力重新降回常压后,再将合成气切换为 H<sub>2</sub>(流量:20 mL/min),同时用红外光谱检测表面物种的加氢行为.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Rh/SiO<sub>2</sub> 上合成气反应的原位 IR 研究

250 °C 向 Rh/SiO<sub>2</sub> 通入 0.1 MPa 合成气后,催化剂表面上立刻形成了线式(2050 cm<sup>-1</sup>)和桥式吸附的 CO(1905 cm<sup>-1</sup>)[图 1A a](2175 和 2122 cm<sup>-1</sup>处的吸收为气相 CO 产生).延长反应时间,谱图中不产生新的吸收峰.将合成气压力增加至 1.0 MPa[图 1A b]以及随后降回到 0.1 MPa[图 1A c],整个红外谱图均未发生任何变化.上述谱线的差谱[图 1B e, f]进一步证实了以上现象,表明 Rh/SiO<sub>2</sub> 与合成气作用行为受压力变化影响甚微.

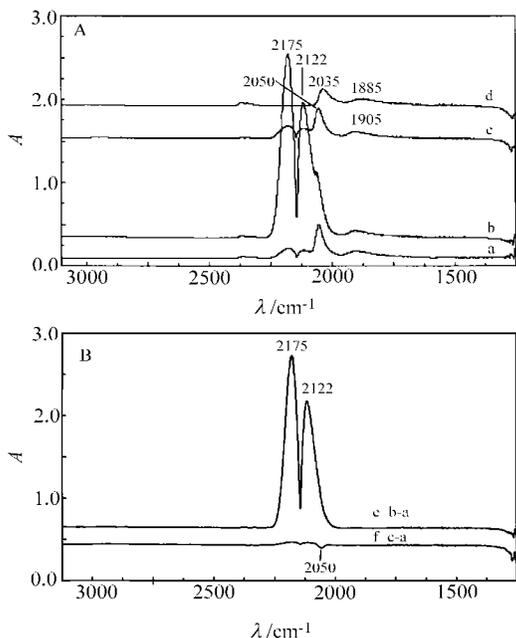


图1 合成气压力对 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化剂原位红外谱图的影响

A—a: 在 0.1 MPa 合成气中, → b: 在 1.0 MPa 合成气中,  
→ c: 合成气压力重新降回到 0.1 MPa,  
→ d: 将合成气切换为氢气(0.1 MPa);  
“→”表示实验进行的顺序。(下同);  
B—差谱: e = b - a, f = c - b

Fig. 1 *In-situ* FT-IR spectrum of Rh/SiO<sub>2</sub> at 250°C in flowing syngas of different pressure

在本工作中, 为了避免载体中可能存在的微量杂质对研究结果的干扰, 所用的 SiO<sub>2</sub> 载体经过浓 HCl 处理<sup>[5, 7, 8]</sup>; 为排除原料气中所含羰基铁的影响, 我们在红外池前加装了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附阱并且使用铜质管线输送合成气<sup>[5]</sup>. 使用 NaY 进行的空白实验表明, 在本项工作的实验体系中, 羰基铁沉积到催化剂上的可能性已被排除. 从以上的红外结果可以得出, 在合成气反应条件下, 不含助剂的“纯净”Rh/SiO<sub>2</sub> 表面上仅有线式和桥式吸附的 CO, 没有吸附的反应中间物. 然而, 在早期的文献<sup>[11]</sup>中 Arakawa 等在 Rh/SiO<sub>2</sub> 上观察到乙酰基和乙酸根吸附物种(1725, 1380, 1580 和 1440 cm<sup>-1</sup>)的生成, 在他们的催化剂上 CO 加 H<sub>2</sub> 反应生成乙醇的选择性达 20% 以上<sup>[12]</sup>. 联系到 Nomemmann 等<sup>[7]</sup>, Burch 等<sup>[5]</sup>所阐明的催化剂中微量杂质(如 Fe)对 C<sub>2</sub> 含氧化合物尤其是乙醇的生成具有显著的促进作用, 可以认为 Arakawa 等所观察到的表面吸附物种是由于在他们使用的商品 SiO<sub>2</sub> 载体中存在的对生成乙醇有促进作用的杂质所造成的.

在“纯净”的 Rh/SiO<sub>2</sub> 表面上没有反应中间物种

吸附的现象似乎与 Rh/SiO<sub>2</sub> 也可催化合成气生成少量乙醛<sup>[8, 9]</sup>的反应结果相矛盾. 这种情况可能是由于“纯净”的 Rh/SiO<sub>2</sub> 表面不能有效地吸附生成乙醛的反应中间物(可能是乙酰基), 使其在催化剂表面上浓度太低以至于红外光谱难以检测到.

将常压的合成气切换为 H<sub>2</sub> 后[图 1A d], 表面吸附的两种 CO 物种均有所减少且分别移向低波数(2035 cm<sup>-1</sup>和 1885 cm<sup>-1</sup>); 但延长 H<sub>2</sub> 吹扫的时间, 谱图没有进一步的变化. 这些结果和文献[13, 14]中的相一致, 表明在反应条件下, “纯净”SiO<sub>2</sub> 负载的 Rh 催化剂对 CO 的吸附大大强于 H<sub>2</sub> 的吸附; 而且所吸附的 CO 大部分是惰性的, 只有少数能够参与反应.

## 2.2 Rh/NaY 上合成气反应的原位 IR 研究

在 250°C, 向原位还原过的 Rh/NaY 通入 0.1 MPa 的合成气, 可立刻观察到在端基吸附 CO 伸缩振动区域存在 2110(m), 2098(s), 2045(m) 和 2022(m) cm<sup>-1</sup> 四个吸收峰, 在桥式吸附 CO 区域出现 1820~1900 和 1760 cm<sup>-1</sup> 吸收峰, 其中 1820~1900 cm<sup>-1</sup> 处吸收较宽, 至少应包含有分别位于 1865 cm<sup>-1</sup> 和 1830 cm<sup>-1</sup> 的两个吸收峰(图 2a).

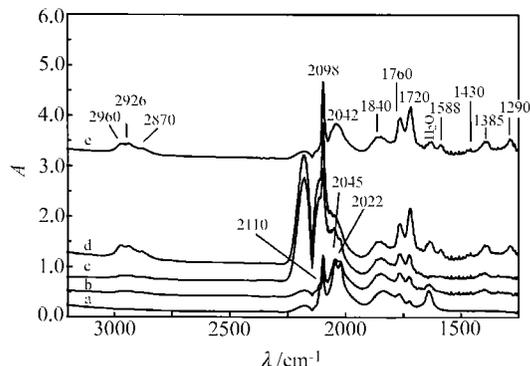


图2 合成气压力对 Rh/NaY 催化剂原位红外谱图的影响

a: 0.1 MPa 合成气中 5min; → b: 0.1 MPa 合成气中 240 min;  
→ c: 1.0 MPa 合成气中 5 min;  
→ d: 1.0 MPa 合成气中 270 min;  
→ e: 合成气压力降回 0.1 MPa

Fig. 2 *In-situ* FT-IR spectrum of Rh/NaY at 250°C in flowing syngas of different pressure

随着反应时间的延长, 1760 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰略有增强; 端基吸附 CO 伸缩振动区域的四个吸收除了 2098 cm<sup>-1</sup> 基本不变外, 其余均减弱; 同时, 2960, 2926, 2886, 1397 cm<sup>-1</sup> 处出现 CH<sub>x</sub> (x = 2 或 3) 基团的吸收, 在 1720 cm<sup>-1</sup> 处出现“C=O”的吸收, 表明催化剂表面吸附有含氧的反应中间物(图 2b).

Shannon 等<sup>[15]</sup>将端基吸附 CO 伸缩振动区域的四个峰归属为两种孪生型的羰基铑 Rh(I)(CO)<sub>2</sub>, 其中 2098 和 2022 cm<sup>-1</sup>属于 Rh(I)(CO)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 的吸收; 2110 和 2045 cm<sup>-1</sup>峰属于 Rh(I)(CO)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)(O<sub>z</sub> 代表分子筛骨架氧原子). 2098 cm<sup>-1</sup>吸收峰强度明显大于其余三个峰且其变化趋势与其余三个吸收峰不一致, 说明催化剂上还可能存在产生 2098 cm<sup>-1</sup>吸收的其它物种, 结合 1760 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰, 可以认为这个物种是处于 NaY 分子筛超笼中的 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub><sup>[16~18]</sup>. 由于负载型 Rh 催化剂上线式和桥式吸附 CO 一般是共同存在的<sup>[19]</sup>, 所以 Rh/NaY 上也可能存在线式吸附 CO, 但因受到 Rh(I)(CO)<sub>2</sub> 吸收的遮盖而没有显现出来.

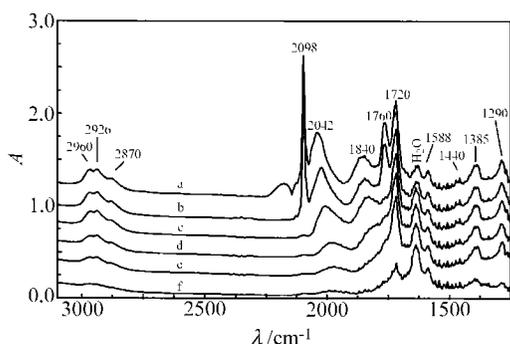


图3 250°C 将合成气切换为 H<sub>2</sub> 后 Rh/NaY 催化剂表面物种的动态行为

a: 图2中的 e 谱线(即在 250°C, 0.1 MPa 合成气中达到稳态后, 又重新降到 0.1 MPa 合成气中 Rh/NaY 的谱图);

(b~f): 依次用 H<sub>2</sub> 吹扫 Rh/NaY 催化剂

3, 5, 8, 10, 60min 后的谱图

Fig. 3 Hydrogen effect on the surface species of syngas reaction over Rh/NaY at 250°C

当反应在 0.1 MPa 达到稳态后, 将合成气压力升高至 1.0 MPa, 这时谱图发生明显变化(图 2c). 在 2098 cm<sup>-1</sup>和 1760 cm<sup>-1</sup>出现的表征 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 的吸收峰迅速增强, 而表征 Rh(I)(CO)<sub>2</sub> (2045 和 2022 cm<sup>-1</sup>) 的吸收迅速减小; 随着 Rh/NaY 暴露于 1.0 MPa 合成气的时间延长(图 2d), Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 的吸收进一步增强而 Rh(I)(CO)<sub>2</sub> 物种完全消失, 同时在 2042 cm<sup>-1</sup>处出现一个新的吸收峰. 合成气压力的升高也影响了催化剂表面的吸附中间物. 当反应在 1.0 MPa 达到稳态后, Rh/NaY 上 CH<sub>x</sub> (x=2 或 3) 基团的伸缩振动(2900 cm<sup>-1</sup>附近)以及 1720 cm<sup>-1</sup>吸收峰与常压下的相比均有明显增强(图 2d), 并且在 1588 和 1430 cm<sup>-1</sup>出现了双齿乙酸根的吸收<sup>[12,19]</sup>; 在 1385 和 1290 cm<sup>-1</sup>处也出现了新的吸收, 而 1397 cm<sup>-1</sup>处

的吸收无明显变化. 有趣的是, 当合成气压力由 1.0 MPa 重新降回到 0.1 MPa 后, 红外光谱并没有明显变化(图 2e).

在常压下将合成气切换为 H<sub>2</sub> 后(图 3), Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 的吸收峰(2098, 1760 cm<sup>-1</sup>)很快消失. 随后, 桥式吸附 CO 和 2042 cm<sup>-1</sup>所代表的物种开始减弱并逐渐红移. 当这两个物种完全消失后, 位于 1720, 1385 和 1290 cm<sup>-1</sup>的三个吸收峰才同时减小, 这三个吸收峰在 1.0 MPa 合成气中同时增长以及它们在 H<sub>2</sub> 中同时减小的现象表明它们来源于在高压合成气中所形成的同一种表面含氧中间物. 这个含“C=O”双键的物种应是生成乙酸的活性反应中间物, 但直至用 H<sub>2</sub> 吹扫 1h 后, 有关的吸收峰仍未完全消失, 表明其中的一部分是吸附在载体上的. 双齿乙酸根的吸收峰在整个吹扫过程中没有变化, 表明它是吸附在载体上的惰性物种.

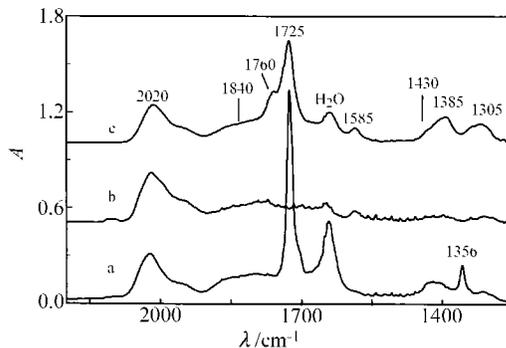


图4 乙醛和乙酸在 Rh/NaY 吸附的红外谱图  
a: 50°C 乙醛的吸附; b: 250°C 乙醛的吸附;  
c: 250°C 乙酸的吸附

Fig. 4 FT-IR spectrum of Rh/NaY with adsorbed acetaldehyde and acetic acid at different temperature

在 Rh-Ce/SiO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>, Rh-La/SiO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>, Rh-Mn/SiO<sub>2</sub><sup>[20]</sup> 催化剂上, 原位红外研究表明乙酰基是合成气生成乙醇反应的表面活性中间物, 它在 1720 cm<sup>-1</sup>和 1350 cm<sup>-1</sup>附近产生较强的吸收峰, 本研究揭示高压合成气反应中在 Rh/NaY 表面形成了一种含有羰基的物种(1720, 1385 和 1290 cm<sup>-1</sup>)是生成乙酸反应的活性中间物. 为了鉴定这种活性中间物的结构与性质, 我们在不同温度下观察了乙醛和乙酸在 Rh/NaY 上的吸附行为(图 4). 50°C 时, Rh/NaY 上乙醛的吸附在 1720, 1400 和 1356 cm<sup>-1</sup>产生与乙酰基有关的强吸收. 在 2020 和 1840 cm<sup>-1</sup>处出现的线式和桥式吸附 CO 表明, 即使在 50°C, 也有部分乙醛在吸附时发生分解反应(图 4a). 升高温度促进了吸附

乙醛的进一步分解和脱附, 当温度升高至 250 °C 后, 在 Rh/NaY 表面仅存在乙醛分解产物 CO (图 4b). 50 °C 时, 乙醛在 Rh/NaY 上的吸附产生了 1760 (sh), 1725 (s), 1385 (w) 和 1300 (w)  $\text{cm}^{-1}$  吸收, 表明催化剂表面生成了单齿乙酸根<sup>[21]</sup>; 单齿乙酸根相当稳定, 升温至 250 °C, 大多数的单齿乙酸根仍稳定存在于催化剂表面, 只有少量分解为 CO (2020, 1840  $\text{cm}^{-1}$ ) 及转化为双齿乙酸根 (1585 和 1430  $\text{cm}^{-1}$ ) (图 4c). 根据这些结果, 我们认为在高压合成气反应条件下, 在 Rh/NaY 上生成的活性反应中间物 (1720, 1385 和 1290  $\text{cm}^{-1}$ ) 应是单齿乙酸根, 而不是乙酰基. 乙醛吸附在 1356  $\text{cm}^{-1}$  产生尖锐吸收峰, 而在合成气反应条件下 (图 2) 以及乙酸的吸附实验中 (图 4c) 催化剂表面均不存在类似的吸收峰进一步证实了以上归属的合理性.

在高压合成气中 Rh/SiO<sub>2</sub> 和 Rh/NaY 催化剂上表面羰基铑物种明显不同. 在 Rh/SiO<sub>2</sub> 上, 只有线式和桥式吸附的 CO; 而在 Rh/NaY 上, 除了线式和桥式吸附的 CO 外, 还存在 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 和产生 2042  $\text{cm}^{-1}$  吸收的羰基 Rh 物种. 对 Rh/NaY 体系早期的研究表明<sup>[16-18]</sup>, NaY 分子筛上可生成多种羰基铑物种 [如 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>, Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> 等], 而在同样条件下这些物种从未在常规氧化物负载 Rh 催化剂体系观察到. 由此看来, 某种羰基 Rh 原子簇的存在很可能是 Rh/NaY 具有完全不同于 Rh/SiO<sub>2</sub> 的催化选择性的原因所在.

合成气压力的变化对 Rh/SiO<sub>2</sub> 上 CO 的吸附态不产生影响, 表明这种催化剂结构不受合成气压力变化的影响; 而在 Rh/NaY 上, 升高合成气压力使得在常压下大量存在的单核 Rh(CO)<sub>2</sub> 转化为多核羰基铑物种 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 和在 2042  $\text{cm}^{-1}$  处产生吸收的物种, 并且这些在高压下所生成的物种在压力重新降回到常压时依然稳定存在, 这些现象清楚地表明高压合成气诱导 Rh/NaY 发生了不可逆的重构. 催化剂发生重构的现象在其它的金属/分子筛体系也有报道, 如 Stakheev 等<sup>[22]</sup> 对 Pt/KL 上 CO 吸附的研究表明, 将 CO 的压力由 0.1 kPa 增加到 50 kPa 能迅速地使低压下生成的线式和桥式吸附 CO 的转化为 Pt<sub>13</sub>(CO)<sub>x</sub> 原子簇. 金属/分子筛催化剂发生重构的原因很可能是因为分子筛载体所具有的孔道结构及酸碱性质能够为金属-羰基原子簇的生成提供适宜的空间和化学环境. 这样, 当条件适宜时 (高压的合成气或高压 CO), 原有的金属-羰基物种就会被更为稳定的金属-羰基原子簇所代替, 催化剂结构由此发生改变.

图 1 所反映的 SiO<sub>2</sub> 负载 Rh 催化剂结构对合成气压力的不敏感是与催化反应研究的结果相一致的, Burch 等<sup>[23]</sup> 的研究表明高压和常压合成气中 Rh/SiO<sub>2</sub> 催化性能的差异主要是由于催化剂表面反应物浓度不同的动力学因素所造成的. 图 2 所揭示的合成气压力变化造成 Rh/NaY 催化剂重构的实验事实证实了徐柏庆和 Sachtler<sup>[8-10]</sup> 的先期猜想: 即合成气压力升高导致乙酸选择性增加是因为在高压合成气中 Rh 在 NaY 中重构形成了负责催化 CO 插入反应的活性羰基铑物种, 这种活性羰基铑物种与负责解离 CO 生成 CH<sub>x</sub> 的铑原子簇协同作用促进了乙酸的选择生成; 而当合成气压力由 1.0 MPa 降回 0.1 MPa 后, Rh/NaY 仍然保持着高压时的催化性能则是因为在高压下生成的活性羰基铑物种在降压后仍能够稳定存在.

由于常压下的催化剂表面就有少量 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>6</sub> 而此时催化剂并不具备选择生成乙酸的能力, 因此可以认为负责催化 CO 插入反应的活性羰基铑物种不是谱图中最为明显的多核的 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>, 而是在 2042  $\text{cm}^{-1}$  产生吸收的物种, 在 H<sub>2</sub> 吹扫过程中所观察到的表面单齿乙酸根的减少发生在 2042  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰和 Rh 原子簇上的桥式 CO 全部消失之后 (图 3) 进一步说明了以上分析的合理性; 这种解释与文献 [17] 中观察到的 Rh<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub> 对烯烃氢甲酰化反应不具有催化活性的结果相一致. 这个在 2042  $\text{cm}^{-1}$  产生吸收的物种很可能是一种单核的羰基铑 CH<sub>3</sub>Rh·(CO)<sub>x</sub>, 在文献 [17] 中, Rode 等将在 2042  $\text{cm}^{-1}$  产生吸收的物种归属为 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Rh(CO)<sub>2</sub>. 这样, 通过本项研究可进一步将 Rh/NaY 催化剂上合成气反应生成乙酸的双功能协同机理<sup>[8-10]</sup> 具体化: 即由 Rh 原子簇上的桥式 CO 解离生成的 CH<sub>x</sub> 在单核的羰基铑物种 CH<sub>3</sub>Rh(CO)<sub>x</sub> (2042  $\text{cm}^{-1}$ ) 的催化下, 发生 CO 插入反应生成单齿乙酸根, 表面单齿乙酸根再和催化剂体系中的羟基或水分子反应生成乙酸.

## References

- Hindemann, J. P.; Hutchings, G. J.; Kiennemann, A. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1993**, 35 (1), 1.
- van den Berg, F. G. A.; Glezer, J. H. E.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.*, **1985**, 93, 340.
- Sachtler, W. M. H.; Ichikawa, M. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 4752.
- Wang, H. - Y.; Liu, J. - B.; Fu, J. - K.; Cai, Q. - R.; *J. Mol. Catal.*, **1993**, 7 (4), 252 (in Chinese).
- Burch, R.; Petch, M. I. *Appl. Catal. A: General*, **1992**, 88, 39.
- Luo, H. - Y.; Lin, P. - Z.; Xie, S. - B.; Zhou, H. - W.; Xu, C. -

- H.; Huang, S. - Y.; Lin, L. - W.; Liang, D. - B.; Yin, P. - L.; Xin, Q. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, *122*, 115.
- 7 Nonneman, L. E. Y.; Bastain, A. G. T. M.; Ponec, V.; Burch, R. *Appl. Catal.*, **1990**, *62*, L23.
- 8 Xu, B. - Q.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.*, **1998**, *180*, 194.
- 9 Xu, B. - Q.; Sachtler, W. M. H. *Chem. J. Chinese Univ.*, **1999**, *12*, 794 (in Chinese).
- 10 Xu, B. - Q.; Sun, K. - Q.; Zhu, Q. - M.; Sachtler, W. M. H. *Catal. Today*, in the press.
- 11 Arakawa, H.; Fukushima, T.; Ichikawa, M.; Natsushita, S.; Takeuchi, K.; Matsuzaki, T.; Sugi, Y. *Chem. Lett.*, **1985**, 881.
- 12 Arakawa, H.; Takeuchi, K.; Matsuzaki, T.; Sugi, Y. *Chem. Lett.*, **1984**, 1607.
- 13 Lavalley, J. C.; Saussey, J.; Lamotte, J.; Breault, R.; Hindermann, J. P.; Kiennemann, A. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5941.
- 14 Underwood, R. P.; Bell, A. T. *J. Catal.*, **1988**, *111*, 325.
- 15 Shannon, R. D.; Vedrine, J. C.; Naccache, C.; Lefebvre, F. *J. Catal.*, **1984**, *88*, 431.
- 16 Rao, L. F.; Fukuoka, A.; Kosugi, N.; Kuroda, H.; Ichikawa, M. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5317.
- 17 Rode, E. J.; Davis, M. E.; Hanson, B. E. *J. Catal.*, **1985**, *96*, 574.
- 18 Weber, W. A.; Gates, B. C. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 10423.
- 19 Mckee, M. L.; Dai, C. H.; Wordley, S. D. *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 1056.
- 20 Fukushima, T.; Arakawa, H.; Ichikawa, M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, 729.
- 21 Demri, D.; Hindermann, J. P.; Diagne, C.; Kiennemann, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1994**, *90* (3), 501.
- 22 Stakheev, A. Y.; Shapiro, E. S.; Jager, N. J.; Schulz-Ekloff, G. *Catal. Lett.*, **1995**, *34*, 293.
- 23 Burch, R.; Petch, M. I. *Appl. Catal. A: General*, **1992**, *88*, 77.

(Ed. XIE Hui- Qin)

(DONG Hua- Zhen)