

文章编号: 1001-3555(2008)01-0005-06

Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂的吸附量热和红外研究

江大好^{1,3}, 丁云杰^{1*}, 李林², 陈维苗¹, 罗洪原¹, 张涛²

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 应用催化研究室, 辽宁 大连 116023;

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 航天催化与新材料研究室, 辽宁 大连 116023;

3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 通过在最优 Rh 含量基础上对金属配比的再优化, 成功地改进了 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂的 CO 加氢性能; 并采用微量吸附量热和红外等表征手段, 考察了助剂 Mn 和 Li 促进作用的本质. 结果表明: 助剂 Mn 和 Li 的添加, 使孪式和线式吸附 CO 的碳氧键强度增加, 并同时削弱了桥式吸附 CO 的碳氧键或者使其转化为更易于解离的倾斜式 CO 吸附物种, 从而同时增加了 Rh 基催化剂的 CO 解离和插入能力, 提高了其活性和 C₂ 含氧化合物选择性. 另一方面, Mn 和 Li 的添加显著地降低了 Rh 基催化剂表面 H 的数量和稳定性. 催化剂加氢能力显著降低极大地抑制了 CH₄ 的生成, 从而有利于 C₂ 含氧化合物选择性的进一步提高.

关键词: 吸附量热; Rh 效率; Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂; C₂ 含氧化合物; CO 加氢

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

从煤和天然气等非石油资源经合成气直接制备 C₂ 含氧化合物是 C₁ 化学领域的热点课题之一. Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂是 C₂ 含氧化合物合成最具工业应用前景的催化剂之一, 然而特别是由于铑的价格因素导致的催化剂生产成本制约了其产业化的进程^[1]. 关于如何提高铑的利用率, 一种观点是制备最低铑负载量的催化剂; 另一种观点是研究和选择催化剂最优的铑负载量, 最大限度地提高铑的催化效能.

自上个世纪八十年代以来, 我们开展了大量工作以期提高 Rh 基催化剂的 CO 加氢性能, 特别是铑效率^[1~3]. 其中尹红梅等对铑负载量的优化结果表明, 当 Rh 含量为 1.5% 左右时催化剂的铑效率最高^[3].

在 1.5% Rh 含量的基础上, 我们最近对 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂的金属配比进行了再优化, 使其 CO 加氢性能得到很大改善, 尤其是铑效率. 我们报道这次催化剂改进的主要结果; 我们还首次将微量吸附量热技术应用于 C₂ 含氧化合物合成 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂体系的表征, 并结合 CO 吸附的红外技术, 对 Mn 和 Li 等助剂作用的本质进行了深入的探讨.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备及评价

催化剂由 RhCl₃、MnCl₂ 和/或 LiCl 按所需比例配制成的混合溶液浸渍载体 SiO₂ (粒径 0.45 ~ 0.90 mm, BET 比表面积 200 m²/g), 并在 110 °C 干燥 4 h 制得. 其中金属组分 Rh、Mn 和 Li 的担载量分别为 1.5、0.525 和 0.0375%. CO 加氢反应在固定床微型流动反应器中进行, 催化剂的装量为 0.45 g (1 mL). 反应前, 催化剂于 350 °C 通入 H₂ 原位还原 1 h. 生成的含氧化合物经去离子水吸收后由 Varian CP-3800 气相色谱仪分析, HP-FFAP 毛细管柱和氢火焰检测器 (FID) 检测器, 以正戊醇为内标物. 文中如未特别说明, 液体样品均为反应 4 h 后采集. 生成的烃类与未反应的 H₂ 和 CO 由 Agilent 3000A 多通道微型气相色谱仪分析, 该色谱仪配备有分子筛、Plot Q、Al₂O₃ 和 OV-1 四根填充柱和热导池 (TCD) 检测器.

1.2 催化剂的表征

吸附量热测定在法国 Seteram 公司生产的 BT2.15 型微量热量计上进行. 催化剂用 H₂ 在 350 °C 还原 1 h 后, 在高真空下 (10⁻⁴ Pa) 抽空处理 1 h. 待

收稿日期: 2007-04-29; 修回日期: 2007-07-26.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2005CB221403).

作者简介: 江大好, 男, 1973 年生, 博士研究生. E-mail: dhjiang@dicp.ac.cn.

* 通讯联系人, Tel/Fax: (0411)84379143; E-mail: dyj@dicp.ac.cn.

样品冷却至室温后,将其密封于量热池的安瓶内.当量热池与热量计达到热平衡后,用真空旋进装置将安瓶扎破,通入气体吸附质进行吸附量热测定.

CO 吸附的 IR 实验是在德国 BRUKER 公司的 E-QUINOX55 型红外光谱仪上进行的. 催化剂首先在 H_2 流中升温至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 还原 1 h, 随后将 H_2 切换成 N_2 并吹扫 30 min. 在 N_2 中降温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 记录催化剂的背景谱图 A; 流动吸附 CO 45 min 后, 再切换成 N_2 吹扫 30 min, 记录谱图 B. 谱图 B 与 A 的差谱即为催化剂吸附 CO 的真实谱图.

表 1 改进后 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂的 CO 加氢反应性能

Table 1 Results of CO hydrogenation for 50 h on stream over improved Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst

Time on stream (h)	Conversion CO (%)	Selectivity of products (C %) ^a					Y _{C₂-oxy} ^b g/(kg-cat · h)	Rh effic. ^c g/(g-Rh · h)
		CH	EtOH	HAc	HOAc	C ₂ -oxy		
4.0	10.7	28.7	8.2	34.8	22.6	71.3	705.9	47.8
17.7	9.3	29.1	8.3	33.9	23.5	70.7	608.8	41.2
27.6	9.6	29.2	8.7	34.9	22.2	70.6	625.4	42.3
42.1	9.2	28.9	9.1	34.5	22.7	70.8	602.7	40.8
50.0	9.3	28.6	8.5	35.3	22.4	71.2	609.9	41.3

Reaction conditions: $280\text{ }^\circ\text{C}$, 5.0 MPa , 12500 h^{-1} and $H_2/CO = 2$

a. CH, EtOH, HAc, HOAc, and C₂-oxy respectively imply hydrocarbons, ethanol, acetaldehyde, acetic acids, and oxygenates such as ethanol, acetaldehyde, acetic acids, methyl acetate, and ethyl acetate et al., the same below

b. Y_{C₂-oxy} implies the space time yield of C₂-oxygenates, the same below

c. Rh effic. is defined as the mass of C₂-oxygenates yielded per unit mass of Rh metal and per hour, the same below

$H_2/CO = 2$ 的反应条件下, 经过配比再优化的 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂 50 h 的评价结果. 经过 4 h 的初始反应后, 该催化剂一直保持着约 $610\text{ g}/(\text{kg-cat} \cdot \text{h})$ 的 C₂ 含氧化合物时空收率和 $41\text{ g}/(\text{g-Rh} \cdot \text{h})$ 左右的 Rh 效率. 该铑效率明显地超出了文献报道的相近反应条件下同类催化剂 $15\text{ g}/(\text{g-Rh} \cdot \text{h})$ 左右的水平^[4~6]. 该催化剂不仅能保持很高的活性和

2 结果与讨论

2.1 金属配比再优化的结果

在尹红梅等对 Rh 担载量优化工作的基础上, 我们首先确定催化剂 Rh 的担载量为 1.5%. 然后本着提高 Rh 效率同时兼顾 C₂ 含氧化合物选择性提高的原则对助剂 Mn 和 Li 的担载量进行了优化, 结果使得 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂的 CO 加氢性能得到很大改善, 尤其是铑效率.

表 1 给出了 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5.0 MPa 、 $12\ 500\text{ h}^{-1}$ 和

Rh 效率, 而且在整个 50 h 的反应过程中始终保持着 71% 左右的 C₂ 含氧化合物选择性和不变的产品分布, 表现出良好的稳定性.

2.2 助剂 Mn 和 Li 促进作用

2.2.1 各种 Rh 基催化剂的 CO 加氢性能 表 2 列出了各种 Rh 基催化剂的 CO 加氢反应性能. 可以看出, 非促进 Rh 基催化剂的活性和选择性都很

表 2 各种 Rh 基催化剂的 CO 加氢反应性能

Table 2 Performance of CO hydrogenation to C₂-oxygenates on various catalysts

Catalyst	Conversion CO (%)	Selectivity of products (C %)					Y _{C₂-oxy} g/(kg-cat · h)	Rh effic. g/(g-Rh · h)	
		CH ₄	C _{2+CH} ^a	EtOH	HAc	HOAc			C ₂ -oxy
Rh/SiO ₂	2.6	63.9	8.7	11.0	7.7	3.9	25.5	62.6	4.2
Rh-Mn/SiO ₂	25.1	40.7	9.9	11.7	22.2	9.4	49.2	1 104.0	74.7
Rh-Mn-Li/SiO ₂	17.1	26.4	10.8	8.6	30.0	16.6	62.7	978.1	66.2

Reaction conditions: $300\text{ }^\circ\text{C}$, 5.0 MPa , 12500 h^{-1} and $H_2/CO = 2$

a. C_{2+CH} implies hydrocarbons other than methane

低. 在 Rh/SiO₂ 催化剂中添加 0.525% 的 Mn 后, C₂

含氧化合物的时空收率和选择性都大大地提高, 分

别从 62.6 g/(kg-cat · h) 和 25.5% 增加到 1104.0 g/(kg-cat · h) 和 49.2%。这与文献[6~8]报道的助剂 Mn 的添加显著地提高 Rh 基催化剂的活性, 但是对 C₂ 含氧化合物选择性影响不大的结果不同。当再加入 0.0375% 的 Li, 尽管 C₂ 含氧化合物的时空收率稍有下降, 但是其选择性又增长了 13.5%。另外, 随着 C₂ 含氧化合物选择性的增加, CH₄ 的选择性也显著下降; 产品 C₂ 含氧化合物中, 加氢程度较小的乙醛和乙酸的选择性增加明显, 加氢程度最高的乙醇选择性则呈下降趋势; C₂₊ 烃类的选择性略有增加。

2.2.2 CO 和 H₂ 的吸附量热结果 图1 为不同 Rh

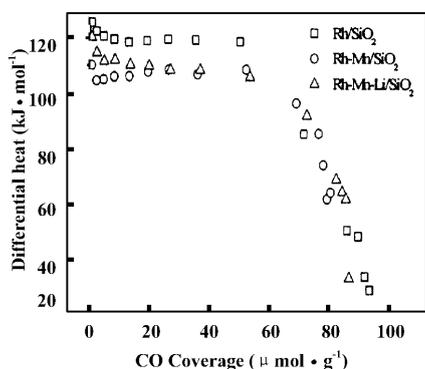


图1 不同 Rh 基催化剂上 CO 的吸附量热曲线
Fig. 1 Differential heats versus CO coverage plots for various catalysts

基催化剂上 CO 的吸附量热曲线。Rh/SiO₂ 催化剂上 CO 的初始吸附热为 125.6 kJ/mol, 该数值低于 Zakumbaeva 等在 5% Rh/SiO₂ 上测得的结果 (160 kJ/mol), 而与 Rh 单晶表面的 CO 吸附热 (134 kJ/mol) 比较接近^[9, 10]; Rh-Mn/SiO₂ 和 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上 CO 的初始吸附热降低, 分别为 110.0 和 120.1 kJ/mol。随着覆盖度的增加, Rh/SiO₂ 催化剂上 CO 的吸附热在 120 kJ/mol 附近形成一个平台, 即吸附热几乎不随覆盖度的变化而变化; 而当 CO 覆盖度大于约 50 μmol/g 时, 吸附热随覆盖度的增加迅速下降。Rh-Mn/SiO₂ 和 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上 CO 的吸附热随覆盖度变化也表现出类似的规律, 但是 CO 的吸附热总体上有所下降。另外, 添加 Mn 和 Li 助剂后, CO 的饱和覆盖度也略有降低。这可能是因为助剂氧化物部分地覆盖在铑金属粒子的表面, 使其暴露的面积减小^[11]。

图2 给出的是不同 Rh 基催化剂上 H₂ 吸附热对其覆盖度的变化趋势。随着 H₂ 覆盖度的增加, 3 种

催化剂上 H₂ 吸附热都呈逐渐降低的趋势。这可能是因为 H₂ 逐渐吸附在更弱的铑中心或者是由于吸附氢之间的相互作用造成的。Rh/SiO₂ 催化剂上 H₂ 的初始吸附热为 103.3 kJ/mol, 这个值也低于 Zakumbaeva 等在 5% Rh/SiO₂ 上测得的初始吸附热 (130 kJ/mol)^[9]; 顺序添加 Mn 和 Li 后, H₂ 的初始吸附

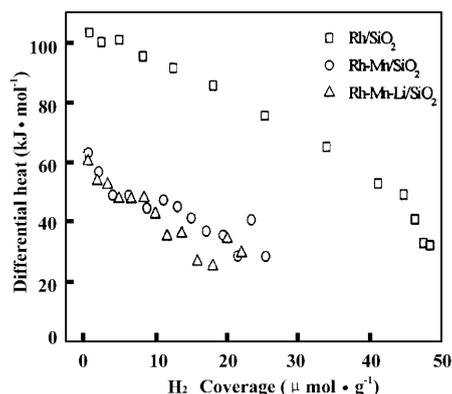


图2 不同 Rh 基催化剂上 H₂ 的吸附量热曲线
Fig. 2 Differential heats versus H₂ coverage plots for various catalysts

热分别仅为 63.0 和 60.1 kJ/mol, 其饱和覆盖度也由原来的 48.5 μmol/g 分别下降到 25.5 和 22.1 μmol/g。助剂 Mn 和 Li 的添加后, H₂ 在催化剂表面的吸附热和饱和覆盖度都显著地降低, 表明催化剂表面 H 的数量和稳定性降低, 催化剂的加氢能力减弱。这与添加 Mn 和 Li 助剂后, C₂ 含氧化合物产品中乙醇选择性下降, 乙醛和乙酸选择性明显增加的趋势是一致的。

2.2.3 CO 吸附的 IR 结果 图3 为各种 Rh 基催

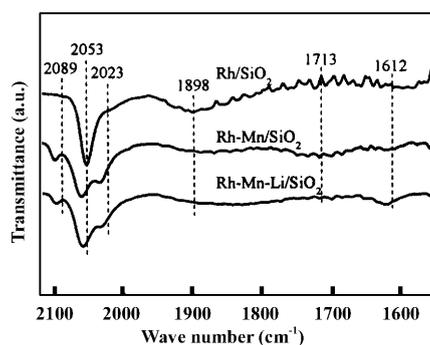


图3 各种 Rh 基催化剂上 CO 吸附的 IR 谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of CO adsorbed on various Rh-based catalysts

剂上 CO 吸附的 IR 谱图。在 1750 ~ 1950 cm⁻¹ 范围内的宽吸收带归属为桥式吸附的 CO, 2053

cm^{-1} 附近的吸收带归属于线式吸附的 CO; 而 $2\ 089$ 和 $2\ 023\ \text{cm}^{-1}$ 附近的双吸收带则是由孪式吸附 CO 的对称和反对称振动引起的^[12]. $1\ 612\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属于桥式碳酸根物种^[13]. 亲氧性助剂如 Mn、La 和 Ce 等的添加, 能够促使桥式吸附的 CO 向更易于解离的倾斜式 CO ($1\ 670 \sim 1\ 720\ \text{cm}^{-1}$) 转化^[14~17]. 但由于处于该吸附态的 CO 分子几乎与金属表面平行, 消光系数小, 因而难以观测到^[18]. 我们将 Rh-Mn/SiO₂ 催化剂上 $1\ 713\ \text{cm}^{-1}$ 处的弱吸收峰归属于倾斜式吸附的 CO 物种, 这与 Treviño 等的观测是一致的^[14]. 我们还发现, 随着 Mn 含量的增加, 此吸收峰逐渐增强, 变得清晰可辨^[19].

如图 3 所示, Rh/SiO₂ 催化剂上 CO 的吸附形式以桥式和线式为主; 顺序添加 Mn 和 Li 后, 桥式和线式吸附的 CO 减少, 同时孪式吸附的 CO 大量增加. 关于孪生 CO 的吸附位置, 文献中有两种观点: 一是认为孪式 CO 产生于 Rh⁺ 中心上, 而桥式和线式的 CO 吸附在 Rh⁰ 位上; 二是当金属分散度很高或在金属簇的边角位置会生成孪生吸附的 CO. 结合前人的工作^[20, 21], 我们认为 Mn 的添加增加和稳定了催化剂表面的 Rh⁺ 物种, 从而导致 CO 孪生吸附态的显著增加. 因为 H₂ 被认为在金属铑上才能发生解离吸附的^[22], 所以, 在添加 Mn 或 Mn 和 Li 同时添加后, H₂ 的吸附强度以及饱和覆盖度的急剧下降也可以解释为由于 Mn 的吸电子效应而导致较多 Rh⁰ 向 Rh⁺ 的转变.

从图 3 我们还可以看到, 助剂 Mn 和 Li 的顺序添加对不同吸附形式 CO 的位置移动产生不同的影响. 与 Rh/SiO₂ 催化剂相比, Rh-Mn/SiO₂ 和 Rh-Mn-Li/SiO₂ 催化剂上孪式和线式 CO 的谱带都向高波数移动; 另一方面, Rh-Mn/SiO₂ 催化剂上部分桥式吸附的 CO 转化成更易于解离的倾斜式 CO 吸附物种, 而 Rh-Mn-Li/SiO₂ 的桥式谱带宽化, 其峰值比 Rh/SiO₂ 的红移了大约 $60\ \text{cm}^{-1}$. 根据著名的 CO 在金属表面吸附的 Blyholder 模型理论^[23], CO 5 σ 轨道上的电子向金属空的 d 轨道转移, 而金属原有的 d 轨道电子又被反馈到 CO 的 2 π 反键轨道上, 从而形成金属和 CO 之间的键合作用; 反馈到 CO 2 π 反键轨道上的金属电子对 C-O 键的削弱程度起决定作用. 当添加 Mn 或 Mn 和 Li 同时添加后, 由于 Mn 的吸电子效应导致催化剂表面的 Rh⁰ 向 Rh⁺ 的转化, 反馈到 CO 2 π 反键轨道上的电子减少, 因而 C-O 键的强度增加. 这是孪式和线式 CO 的谱带向高波

数移动的原因. 另外, 由于 Rh⁰ 向 Rh⁺ 转变, 金属 d 电子密度减小, 也同时导致 Rh-C 键的减弱, 即 CO 的吸附强度减弱^[24]. 这与添加 Mn 和 Li 助剂后, CO 吸附热总体上下降的吸附量热表征结果是一致的. 联合 CO 吸附的微量量热和 IR 技术, 在高效的 Rh 基催化剂上, 我们首次同时观测到 Mn 和 Li 等助剂对 CO 吸附行为的双重影响, 即孪式和线式 CO 的谱带蓝移, 而桥式吸附 CO 的谱带红移, 或者是转化为倾斜式吸附的 CO 物种. 这为进一步澄清 Mn 和 Li 等助剂作用的本质提供了新的视角.

2.2.4 助剂 Mn 和 Li 促进作用的本质 根据 C₂ 含氧化合物的生成机理(如图 4)^[15, 25], 吸附的 CO 首

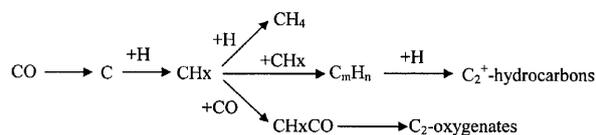


图 4 CO 加氢合成 C₂ 含氧化合物的反应机理

Fig. 4 Mechanism for synthesis of C₂-oxygenates from syngas

先解离成 C, 然后加氢形成烃类和含氧化物共同的中间体 CH_x; CH_x 可有三种转化途径: (1) 直接加氢生成甲烷; (2) CO 插入生成 C₂ 含氧化合物的前驱物 CH_xCO; (3) CH_x 插入进行链增长生成链烃类. 后来, 蔡启瑞等^[26]对该机理进行了修正, 提出了氢助 CO 解离的观点, 同时肯定了亲氧型助剂 Mn 等与 HCO 的 O 端发生电荷-偶极相互作用, 从而削弱了 HCO 的碳氧双键. 我们先前的研究表明^[27], CO 解离以及随后加氢生成 CH_x 的活性决定了整个反应过程的速率, 而 C₂ 含氧化合物的选择性主要由 CH_x 羰基化和 CH_x 甲烷化反应的相对速率控制. 对 CH_x 的生成, 其速控步骤是 CO 的吸附解离, 还是随后表面碳物种的加氢尚存在较大的争议. 根据 H₂ 吸附量热的结果, 添加 Mn 和 Li 后, 催化剂表面 H 的数量和稳定性急剧下降, 催化剂的加氢能力显著减弱; 但是助剂促进的催化剂上 CO 的转化率比原来增加了 6~10 倍. 这表明 CO 的吸附解离可能控制着 CH_x 的生成, 进而是整个反应过程的速率.

助剂 Mn 和 Li 顺序添加后, 孪式和线式 CO 的谱带向高波数移动, 表明 CO 分子的碳氧键增强, 结果使得这部分 CO 更倾向以分子形式存在于催化剂表面, 从而有助于 CH_x 羰基化反应. 又因为催化剂的加氢能力显著下降, CH_x 的甲烷化反应受到很

大抑制. 所以在添加 Mn 和 Li 助剂后, 催化剂的 C₂ 含氧化合物选择性戏剧性增加. 另外, 桥式吸附 CO 的谱带向低波数移动, 或者是转化为倾斜式 CO 吸附物种. 这部分 CO 由于碳氧键强度减弱而易于发生解离, 从而导致整个反应速率的提高^[28, 29].

3 结 论

通过改变 Rh 中心的性质或者直接与桥式吸附 CO 的氧端作用, 助剂 Mn 和 Li 的添加使孪式和线式 CO 的谱带蓝移而桥式 CO 的谱带红移或者生成倾斜式 CO 吸附物种. 孪式和线式 CO 谱带的蓝移使其在催化剂表面更倾向于以非解离的形式存在, 从而有利于 CO 插入过程的增强; 而桥式 CO 碳氧键的削弱则有利于 CO 的解离和整个催化活性的提高. 另一方面, Mn 和 Li 的添加显著地降低了催化剂的加氢能力, 从而有利于抑制甲烷的生成, 进一步提高 C₂ 含氧化合物的选择性.

参考文献:

[1] a Luo Hong-yuan(罗洪原), Xie Shui-bo(谢水波), Lin Li-wu(林励吾), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 1995, **16**(2): 136 ~ 140
b Chen Wen(陈文), Wang Cun-wen(王存文), Ying Wei-yong(应为勇), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(4): 357 ~ 361

[2] Luo Hong-yuan(罗洪原), Yin Hong-mei(尹红梅), Ding Yun-jie(丁云杰), *et al. Petrochem. Technol.* (石油化工)[J], 2004, **33**: 194 ~ 196

[3] Yin H M, Ding Y J, Luo H Y, *et al. Energy & Fuel.* [J], 2003, **17**(6): 1 401 ~ 1 406

[4] The Research Association for C₁ Chemistry. *Progress in C₁ Chemistry in Japan* [M]. Amsterdam-Oxford-New York- Tokyo: Elsevier, 1989, 287 ~ 329

[5] Bartley, William J, Willson, *et al. Process for producing two-carbon oxygenated compounds from synthesis gas.* US, 4235798[P], 1980

[6] Arakawa H, Hanaoka T, Takeuchi K, *et al. Pror.* 9th Int. Congr. Catal. [C], 1988, **2**: 602 ~ 609

[7] Ellgen P C, Bartley W J, Bhasin M M, *et al. Advan. Chem.* [J], 1978, **178**: 147 ~ 151

[8] Lisitsyn A S, Stevenson S A, Knozinger H. *J. Mole. Catal.* [J], 1990, **65**: 201 ~ 211

[9] Zakumbaeva G D, Beketaeva L A, Uvaliev T Yu, *et al. React. Kinet. Catal. Lett.* [J], 1987, **34**(1): 213 ~ 217

[10] Seebauer E G, Kong A C F, Schmidt L D. *Appl. Surf. Sci.* [J], 1988, **31**: 163 ~ 172

[11] Ojeda M, Granados M L, Rojas S, *et al. Appl. Catal. A* [J], 2004, **261**: 47 ~ 55

[12] Yang A C, Garland C W. *J. Phys. Chem.* [J], 1957, **61**: 1 504 ~ 1 502

[13] Busca G, Lorenzelli V. *Mater. Chem.* [J], 1982, **7**: 89 ~ 94

[14] Trevi o T, Lei G D, Sachtler W M H. *J. Catal.* [J], 1995, **154**: 245 ~ 252

[15] Sachtler W M H, Ichikawa M. *J. Phys. Chem.* [J], 1986, **90**: 4 752 ~ 4 758

[16] Underwood P R, Bell A T. *J. Catal.* [J], 1988, **109**: 61 ~ 75

[17] Kinnemann A, Breault R, Hindermann J P, *et al. J. Chem. Soc. Faraday-Trans.* [J], 1983, **83**(1): 2 119 ~ 2 123

[18] Sun Ke-qiang(孙科强), Xu Bo-qiang(徐柏庆), Zhu Qi-ming(朱启明). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2001, **15**(4): 310 ~ 319

[19] Jiang D H, Ding Y J, Luo H Y, *et al. J. Mol. Catal. A* [J], under review

[20] Luo H Y, Lin P Z, Xie S B, *et al. J. Mol. Catal. A* [J], 1997, **122**: 115 ~ 123

[21] Wang Y, Song S, Ma D, *et al. J. Mol. Catal. A*[J]. 1999, **149**: 51 ~ 61

[22] Nieuwenhuys B E. *Surf. Sci.* [J], 1983, **126**: 307 ~ 336

[23] Blyholder G, Allen M C. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1969, **91**: 3 158 ~ 3 162

[24] Vannice M A. *Catalysis-Science and Technology* [M]. Berlin: Springer, 1982, (3): 140 ~ 198

[25] Ichikawa M, Fukushima T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* [J], 1985, **6**: 321 ~ 323

[26] Cai Qi-rui(蔡启瑞), Peng Shao-yi(彭少逸). *Catalysis in C₁ Chemistry(碳一化学中的催化作用)* [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995, 167 ~ 186

[27] Luo H Y, Zhou H W, Lin L W, *et al. J. Catal.* [J], 1994, **145**: 232 ~ 234

[28] Sachtler W M H, Pro. 8th Int. Congr. Catal. [C], 1984, **1**: 154 ~ 159

[29] Ichikawa M, Fukushima T. *J. Phys. Chem.* [J], 1985, **89**: 1 564 ~ 1 567

Studies of Highly Efficient Rh-Mn-Li/SiO₂ Catalyst by Microcalorimetry and FT-IR

JIANG Da-hao^{1,3}, DING Yun-jie^{1*}, LI Lin², CHEN Wei-miao¹, LUO Hong-yuan¹, ZHANG Tao²

(1. *Laboratory of Applied Catalysis, Dalian 116023, China;*

2. *Laboratory of Aerospace Catalysis and New Materials, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;*

3. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract: A Rh-Mn-Li/SiO₂ catalyst that exhibited rhodium efficiency up to 41 g/(g-Rh h) at reaction conditions: 553K, 5.0 MPa, 12 500 h⁻¹ and H₂/CO = 2 and excellent stability was developed by the re-optimization of metal ratio, and the effect of promoters such as Mn and Li on CO and H₂ adsorption behaviors over Rh/SiO₂ catalyst was researched by Microcalorimetry and Fourier Transform infrared (FT-IR). The results showed that the addition of Mn and Li to Rh/SiO₂ catalyst decreased adsorption intensities of linear and geminal CO and strengthened their Rh-C bond, which led to an increase in CO insertion ability of Rh-based catalyst; Meanwhile, the Rh-C bond of bridged CO was weakened or tilted CO appeared over the promoted Rh/SiO₂ catalyst, which was favorable for increasing the CO dissociation ability. On the other hand, the number of active sites for dissociatively adsorbing H₂ remarkably reduced, accompanied by an obvious decrease of adsorption intensities of H₂ with the addition of Mn and Li to Rh/SiO₂. The increase of CO insertion and dissociation abilities, and the decrease of hydrogenation ability of Rh-based catalyst were responsible for the dramatic increase of activity and selectivity toward C₂-oxygenates with the addition of Mn and Li.

Key words: Microcalorimetric adsorption; Rh efficiency; Rh-Mn-Li/SiO₂; C₂-oxygenates; CO hydrogenation