[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201411054

www.whxb.pku.edu.cn

CO加氢制C₂含氧化合物Rh基催化剂中常见助剂的作用

陈维苗¹ 丁云杰^{1,2,*} 薛 飞^{1,3} 宋宪根¹(¹中国科学院大连化学物理研究所, 洁净能源国家实验室(筹), 辽宁 大连 116023;²中国科学院大连化学物理研究所, 催化重点国家实验室, 辽宁 大连 116023; ³中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 由煤、天然气或生物质出发, 经合成气制乙醇等C₂含氧化合物具有重要意义, 负载型Rh基催化剂是实现该过程最有效的催化剂. 助剂的选择尤其重要, 其中Fe、Mn、Li的助催化作用最为显著, 人们对此进行了长期而有效的研究, 有关观点也很难统一, 但相关总结性的报道不多. 因此, 本文系统综述了这三种常见助剂催化作用的研究进展. 结果表明, 这些助剂的作用与其所处的催化体系、制备方法等密切相关, 后者直接影响了助剂-金属-载体间相互作用, 使得催化剂各种组分表现出不同存在状态, 进而影响它们在CO加氢各基元步骤中的催化作用. 本文可为人们全面认识这些常用助剂的作用提供有益的参考.

关键词: 铑; 合成气; C₂含氧化合物; 铁; 锰; 锂; 助剂作用; CO加氢

中图分类号: O643

Role of Common Promoters in Rh-Based Catalysts for CO Hydrogenation to C₂-Oxygenates

CHEN Wei-Miao¹ DING Yun-Jie^{1,2,*} XUE Fei^{1,3} SONG Xian-Gen¹(¹Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China; ²State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical

Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China;

³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: There is great significance to produce C₂-oxygenates such as ethanol via syngas from coal, natural gas or biomass from practical and academy of view; and supported Rh-based catalysts are the most effective for this conversion. The choice of promoter is critical for obtaining high-performance catalysts, of which Fe, Mn, and Li are most widely used. The effects of promoters have been studied extensively and comprehensively, but their roles remain the subject of much debate. We review the progress on the promotion nature of Fe, Mn, and Li. The roles of these promoters depend on the catalyst system and preparation procedures employed, which affect directly the interaction between Rh and promoter(s). This interaction determines the displayed structures and properties of the promoters, which behaves different effects on the elemental steps of CO hydrogenation reaction. This review is expected to deeply aid our understanding of the effects of these promoters.

Key Words: Rhodium; Syngas; C₂-oxygenates; Iron; Manganese; Lithium; Promoter role; CO hydrogenation

1 引言

我国缺油少气、人均耕地少, 而煤炭资源相对丰富, 因此, 从煤、生物质或页岩气出发, 经合成气

直接制取乙醇、乙醛和乙酸等C₂含氧化合物具有重要的战略意义.^[1-21] 自Bhasin等^[4]首次报道了负载型金属Rh基催化剂上CO加氢反应可高产得到乙醇

Received: September 30, 2014; Revised: November 4, 2014; Published on Web: November 5, 2014.

*Corresponding author. Email: dyj@dicp.ac.cn; Tel/Fax: +86-411-84379143

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

和乙醛等 C_2 含氧化合物以来, 人们在实验上和理论上对催化剂体系(载体、助剂)和结构性质、反应机理、制备方法以及构效关系等方面进行了大量而细致的研究, 然而, 由于 Rh 具有独一无二的吸附和活化 CO 的特性, 因此, 到目前为止, 它仍是实现合成气制 C_2 含氧化合物最高效的催化活性组分.¹⁹⁻²¹ 本课题组自上世纪 80 年代以来也对该催化过程进行了长期和卓有成效的研究, 开发的低含量的 Rh 基催化剂正在进行 1 万吨/年的工业放大装置建设.⁷⁻¹⁸

根据普遍接受的 CO 加氢生成 C_2 含氧化合物的生成机理,^{22,23} 吸附的 CO 直接或氢助解离形成烃类和含氧化合物共同的中间体 CH_x ; 它直接加氢生成甲烷, 或插入 CO 生成 C_2 含氧化合物的前驱物 CH_xCO 、或插入 CH_x 进行链增长; 然后各类中间体加氢生成相应的烃类和含氧化合物(见图 1). 可见, 性能优异的催化剂需保持 CO 解离和插入活性之间的较好平衡, 以及适中的加氢活性. 不加助剂的 Rh 只是个甲烷化催化剂; 当加入助剂后, 改变了 Rh 的分散和化学状态, 导致催化剂上进行 CO 解离、插入和加氢等基元反应速率发生显著变化, 从而极大地提高生成 C_2 含氧化合物的活性和选择性. 在 30 多年来所考察的助剂中, Fe、Mn、Li 和稀土元素的效果较为突出, 也是研究最多的, 然而相关总结性的报道不多. 因此, 本文较为系统地总结了 Fe、Mn、Li 的助催化作用本质, 为 Rh 基催化剂选择合适助剂提供一些有益的参考.

2 常见助剂的作用

2.1 Fe 助剂

Bahasin 等²⁴报道了在 2.5%Rh-0.05%Fe/SiO₂ 催化剂上 CO 加氢可生成以乙醇、甲醇和甲烷为主的产物. 自此, Fe 对 Rh 基催化剂的助催化作用的研究一直延续至今, 是研究最多, 也是合成气直接制乙醇催化剂中最有效的的助剂之一. 甚至有人断言, 完全无 Fe 的 Rh 催化剂上也许没有乙醇的生成.²⁵

一般而言, 仅少量的 Fe 就可显著提高 Rh 基催

图1 Rh基催化剂上CO加氢的主要反应路径⁹

Fig.1 Main reaction pathways of CO hydrogenation over Rh-based catalysts⁹

化剂上 CO 加氢生成 C_2 含氧化合物主要是乙醇的生成活性, 同时甲醇的生成活性也随着 Fe 含量的增加而显著增加.²⁶⁻³² 研究表明, Fe 可与 Rh 形成簇合物或合金而起着集团效应,²⁶ 或覆盖了 Rh 表面, 使得 CO 吸附能力下降,³³ 特别是多位桥式吸附的 CO, 可导致 CO 解离活性下降,²⁷ 但 Fe 通过与 Rh 的相互作用在界面处形成了新的吸附和活化 CO 的活性位, 大大促进了 CO 的插入, 使得 C_2 含氧化合物生成活性增加.³⁴⁻³⁶ Fe 另外一大作用是显著提高了催化剂的加氢活性, 导致乙醛和乙酸选择性下降, 乙醇和 CO 直接加氢生成甲醇的选择性显著增加. Rh 上活化的氢可溢流到 FeO_x 上储存起来, 该溢流氢既可使吸附在孤立 FeO_x 上的乙醛加氢生成乙醇, 成为乙醇生成路径之一(因为 Rh/SiO₂ 和 Fe/SiO₂ 物理混合的样品上可使乙醛加氢生成乙醇, 而单独的 Rh/SiO₂ 则不行³¹), 同时也可反溢流到 Rh-FeO_x 活性位处增加其周围氢浓度, 有利于 C_2 中间物的加氢.

除此之外, Fe 可在反应过程中稳定 CH_xCO 基团, 也有利于其最终转化为乙醇;²⁷ 在反应条件下保持氧化态而有利于含氧化合物的生成;³⁴ 改变 Rh 催化剂的酸性, 明显降低甲烷生成速率;³⁷ 或稳定了吸附与 Rh⁰ 和 Rh⁺ 上的 CO.³⁸ 密度泛函理论(DFT)研究也表明,³⁹ 在 Rh(111) 中加入 Fe 使得 Rh 的 *d* 能带中心向 Fermi 能级靠近了 0.20 eV, 从而导致催化剂表面的 CH_3 和 H 物种更加稳定, 使得甲烷的生成能垒增加而受到抑制, 最终导致乙醇生成产率和选择性增加.

Fe 的作用取决于它在催化剂中的存在状态与位置, 而这又与它和 Rh 及其载体的相互作用密切相关. Niemantsverdriet 等^{40,41} 采用 Mossbauer 谱研究了 3.24%Rh-1.76%Fe/SiO₂ (Fe/Rh 摩尔比为 1) 催化剂中 Fe 的存在状态, 发现在 452 °C 用 H₂ 还原后, 80% 的 Fe 物种以 Fe³⁺ 形式存在, 20% Fe 物种为 Fe⁰, 与至少 1.5 倍的 Rh 形成合金, Rh 促进了 Fe 的还原. Ichikawa^{35,36} 和 Boffa³⁷ 等则采用扩展的 X 射线吸收精细结构光谱和 Mossbauer 谱研究了金属总载量为 0.5% 的 Rh-Fe/SiO₂ 体系, 发现随着 Fe/Rh 摩尔比从 0.2 增至 0.5, 催化剂中 Fe³⁺/Fe⁰ 比从 88/12 降至 73/27, Fe³⁺ 位于金属-载体界面与 Rh 原子和载体上 O 原子形成化学键, 少量存在的 Fe⁰ 位于金属 Rh 的表面. 据此他们提出 CO 加氢生成 C_2 含氧化合物的活性位, 即 Rh⁰ 簇合物与 Fe³⁺ 相互作用, 形成 Rh-Fe³⁺-O(载体)的活性位结构, 可双位活化 CO, 促进了 CO 的迁

移与插入,使得CO加氢C₂含氧化合物生成收率显著增加;同时还起着锚合Rh的作用,使得Rh稳定地存在于载体表面。由此可见,Rh-Fe的界面是活性中心,界面面积的控制就显得尤为重要。

载体不同,其负载的Rh-Fe催化剂中Fe的状态也有所不同。对于1%Rh-Fe/ZrO₂催化剂,³⁴ Rh-Fe紧密接触形成Fe⁺,起弱Lewis酸的作用,可双位吸附和活化CO,即Rh-CO-Fe⁺,与Ichikawa^{35,36}和Boffa³⁷等的类似,只不过此处Fe物种不仅仅是Fe³⁺。该Rh-CO-Fe⁺既可解离为Rh-C和Fe-O,也可插入一个H或烷基形成乙酰基物种。该Fe⁺位于金属Rh临近,在反应条件下可还原为Fe⁰。Schunemann等^{42,43}发现,NaY分子筛负载的2.9%Rh-1.94%Fe催化剂中Fe以Fe⁰和Fe²⁺形式存在,其中Fe⁰可与Rh⁰形成合金,从而提高催化剂活性;而Fe²⁺与Rh颗粒紧密接触,作为一个单独氧化物相,可提高CO加氢生成C₂含氧化合物的选择性。由于该催化剂中Rh和Fe含量相对较高,因此在反应条件下Fe⁰的含量较高,很容易与Rh形成合金。因此,与上述研究结果不太一致。对于300℃还原后的2%Rh-2.5%Fe/TiO₂催化剂中Fe只能从+3还原到+2,⁴⁴与之类似,Al₂O₃负载的5%Rh-Fe催化剂未还原时Fe主要以Fe³⁺为主,少量Fe²⁺;500℃还原后大都为Fe²⁺,少量Fe³⁺,且Fe含量越高,Fe²⁺比例越高。⁴⁵总之,Fe的状态不仅与载体本身性质、Fe含量、Fe/Rh比有关,也应与还原的温度与气氛有关;不同状态和位置的Fe物种起着不同的作用,从而影响CO解离、插入和加氢等基元步骤的进行,乃至最终CO加氢反应性能。

在Rh-Fe双组分催化体系中,Fe与Rh紧密接触形成有利于C₂含氧化合物形成的活性位,因此,提高Rh-Fe紧密接触所形成的界面面积则可增加Rh-Fe³⁺-O活性位数量,从而提高催化剂性能。³²⁻⁴⁶可以利用载体(如Al₂O₃, TiO₂等)较高的活性表面羟基密度,形成负载金属氧化物的单覆盖层,可优化金属Rh与助剂金属氧化物之间的相互作用和接触面积,从而提高催化剂性能。⁴⁶如图2所示,对于Rh-Fe/Al₂O₃催化剂,当Fe含量超过载体单层分散容量时(10%),Rh-FeO_x界面接触面积开始下降,乙醇等含氧化合物生成活性随之下降,而甲烷选择性上升。当Fe含量过高,可单独形成大颗粒的Fe⁰活性位,成为费托反应的活性中心,使得高碳烃类选择性逐渐上升。⁴⁷因此,要想得到最大的Rh-FeO_x界面面积,必须优化Fe含量。适宜的Fe载量与载体性质(如表面活

图2 Fe含量对Rh-Fe/Al₂O₃催化剂上CO加氢反应性能的影响⁴⁶

Fig.2 Effect of Fe loading on CO hydrogenation performance over Rh-Fe/Al₂O₃ catalysts⁴⁶

reaction conditions: 270℃, 1.0 MPa, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2$, 133 mL·g⁻¹·h⁻¹

性、比表面积等)密切相关。对于SiO₂、³⁸ SBA-15、⁴⁸ ZrO₂、³⁴ Al₂O₃⁴⁶和TiO₂³⁸负载的Rh-Fe催化剂,催化剂性能最佳时的Fe/Rh摩尔比分别为0.9、0.925、1.5、2.7和4.6。可以看出,载体表面活性高,则适宜的Fe/Rh比高。另外,适宜Fe/Rh比还与FeO_x的引入方式有关。当先采用溶胶-凝胶法制得FeO_x-SiO₂,再浸渍Rh制得催化剂的性能明显好于共浸渍法和一步溶胶-凝胶法。⁴⁹其主要原因就是前者中Rh与FeO_x之间的界面更大,但此时适宜Fe/Rh比为1.35,与浸渍法的0.27明显不同。

上述研究仅限于Rh-Fe双组分体系,但对于多组分体系,微量Fe的添加就可明显改变催化性能,所起的作用也不同。对于Rh-Mn-Li/SiO₂催化剂,^{8,50-52}当Fe含量很低时(0.01%–0.1%),Fe物种主要以Fe氧化物的形式高度分散在载体表面,部分Rh物种锚定在Fe氧化物表面而形成Rh-FeO_x-SiO₂夹心结构,组分之间紧密接触,C₂含氧化合物的生成活性和选择性增加,其中乙醇选择性上升,而乙醇选择性反而下降,与Rh-Fe双组分催化体系有所不同,这可能与Fe含量非常低而高度分散,且与Rh紧密接触,单独形成乙醇加氢活性位的部分很少有关。当Fe含量超过0.05%时,则位于Rh附近的Fe物种形成乙醇加氢活性位,使得乙醇和甲醇选择性明显上升,而乙醇选择性下降;至0.1%时催化剂活性开始显著下降。傅里叶变换红外(FT-IR)光谱结果显示,⁵¹不同含量的Fe对吸附CO的脱附/转化行为的影响不同,随着Fe含量增加,Fe覆盖了Rh而使得

催化剂上CO吸附量下降,但孪式CO的脱附/转化速率增加占主导作用,因而催化性能改善;当Fe含量超过0.1%时,CO吸附量的下降占主导作用,因而催化剂活性下降,而C₂含氧化合物选择性的下降则归因于孪式吸附CO转化为H-Rh-CO.

Mo等⁵³也对多组分的1.5%Rh-La-V-Fe/SiO₂催化剂中各助剂作用进行了研究.结果表明,Fe的添加抑制了CO吸附,但在反应温度时H₂的吸附量更高,提高了催化剂加氢能力,尤其是C=O的加氢,因而乙醇选择性更高;但却不一定促进C=C的加氢,因此烯烷比不一定很低.需要指出的是,此处Fe含量相对较高,为0.8%,因此其表现出的作用也与Yin⁸和Yu⁵⁰等的不同.总之,在多组分促进的Rh基催化剂中,Fe所表现出来的作用与其含量更是密切相关.

2.2 Mn助剂

与Fe可能会降低催化剂的CO解离活性不同,Mn的加入则显著提高了Rh上CO解离活性,且稳定了表面C₂含氧化合物中间体,从而显著提高Rh基催化剂的活性和生成C₂含氧化合物的选择性,²⁶但也与Fe一样,以乙醛为代价而促进乙醇的生成,只是不及Fe明显,它主要是促进乙酸的生成.²⁹ Sachtler等⁵⁴根据吸附于Rh上CO伸缩频率大大降低的现象,同时受均相体系中L酸可配位于配合物中CO的O端的启发,⁵⁵提出了Mn等亲氧性助剂促进的Rh基催化剂上CO活化的新模式,即形成了一种倾斜式吸附的CO物种,如图3所示,CO的C端吸附在金属Rh上,O端倾斜指向Mn阳离子,这类似于均相中L酸碱的作用,大大削弱了C—O键,从而促进了CO的解离,因而催化活性大大提高.

Wilson等⁵⁶用顺磁共振光谱(EPR)研究了Rh-Mn/SiO₂催化剂中Mn的助催化作用,他们设想MnO与Rh物种形成了Rh-O-Mn复合氧化物,从而降低了CO的解离速率,减少了表面积碳,提高了金属的

图3 亲氧性Mn助剂存在下CO在Rh基催化剂上的化学吸附模型

Fig.3 Titled CO chemisorptions modes on Rh with the existence of oxyphilic Mn promoter

有效面积,使得催化剂活性增加.Rh-O-Mn复合氧化物的形成也使得Rh很难被还原,可能减弱了CO的吸附,从而增加表面H还原的浓度,使得活性增加;⁵⁷同时催化剂表面的Rh⁺物种则会增加,有可能抑制了Rh和Mn组分在载体表面的移动和聚集,从而提高了催化剂上Rh分散度,也使得C₂含氧化合物生成活性增加;^{58,59}或形成了新的CO插入活性位(Rh⁰Rh⁺)-O-Mn²⁺(x>y).⁶⁰ Ojeda等⁶¹也认为,在Mn-Rh/Al₂O₃催化剂中MnO_x起到拉电子作用,部分氧化Rh-MnO界面处的Rh原子为Rh⁶⁺,从而形成新的CO插入活性位,因而含氧产物,主要是乙醇的选择性增加.这些观点基本认同催化剂中存在氧化态的Rh,但也有人认为,在反应条件下Rh物种应该很容易完全还原为金属态,特别是低转化率时体系中水汽含量很低的情况下.因此保持氧化态的助剂离子则对催化剂选择性的提高起着重要作用.^{34,53}

Trevino等⁶²研究了Rh-Mn/NaY催化剂中金属-助剂间相互作用的本质,却认为是MnO颗粒,而不是Mn²⁺促进了催化剂上CO加氢生成C₂含氧化合物的生成;催化剂中并不存在金属Mn或Rh-Mn合金,因为Mn物种还原到金属Mn需1000 °C高温,即使Rh的存在促进了Mn物种的还原,也很难得到金属Mn.但Rh的存在大大促进了MnO₂还原为MnO,表明Rh簇合物和MnO的紧密接触;MnO影响了Rh吸附H₂的能力.该作者还据此提出了合成气制C₂含氧化合物的新机理,⁶³认为含氧化合物的前驱体C₂H₃O₂在于Rh-MnO临近的MnO上形成,而Rh的作用是形成并传输CH_x物种和H原子,如图4所示,助剂MnO通过稳定Rh粒子上很容易分解的表面乙酸根物种来提高催化剂选择性.

上述观点基本都认为不会形成金属Mn或Rh-

图4 临近Rh粒子的MnO位上CH₃、CO和表面羟基之间的相互作用⁶³

Fig.4 Interaction between CH₃, CO and surface hydroxyl on MnO sites near the Rh particle⁶³

Mn合金,⁵³⁻⁶⁴然而, Mei等⁶⁵结合实验和基于第一性原理的动力学模拟研究了硅胶负载的Rh/Mn合金催化剂上CO加氢生成乙醇的反应. X射线光电子能谱(XPS), 透射电镜(TEM)和X射线衍射(XRD)等表征结果都证实了催化剂中形成了Rh/Mn合金, 是C₂含氧化合物的生成活性位. 理论计算结果也表明, 在还原性的反应气氛和较高的温度下, Rh/Mn二元合金的热力学稳定性要高于Rh-MnO_x混合氧化物; 形成的Rh-Mn二元合金不影响甲烷生成能垒, 且CO插入CH₂和CH₃的反应能垒仍较高, 但却降低了CO插入CH反应能垒, 从而使得乙醇等C₂含氧化合物的选择性增加. 理论结果和实验结果吻合得较好. 作者进一步指出, 由于表征时样品接触到空气中氧, Rh-Mn合金很容易被氧化, 因而很难被观察到. 由此可见催化剂原位表征的重要性.

另外, 人们还在理论上揭示了Mn对Rh助催化作用的本质. Ma等⁶⁶采用DFT比较了Mn的加入对Rh(111)和Rh(553)面上CO吸附和解离性能的影响, 发现C—O键断裂能垒取决于产物生成能垒, 且两者存在良好的线性关系. 与Rh(111)面相比, Mn的加入使得Rh(553)上CO解离能垒下降了1.60 eV. 另外, Mn和Rh阶梯面的存在可明显促进CO的解离. Li等⁶⁷则认为, 当金属态的Mn覆盖在Rh表面时, CO解离和插入能垒均下降.

如上所述, Mn与Rh之间的紧密接触是提高催化剂催化CO加氢生成C₂含氧化合物的关键, 因此, 如何选择和改进催化剂制备方法显得尤为重要. Huang等⁶⁸以硅酸乙酯和十六烷基三甲基溴化铵为原料, 在原位生成中孔硅胶载体的体系中加入Rh纳米粒子和Mn(NO₃)₂, 使得Mn粒子和Rh粒子周围均匀分布, 且接触更为紧密, 所制催化剂在CO加氢反应生成C₂含氧化合物的选择性高达74.5%. Liu等⁶⁹利用载体和Rh₂O₃的等电点的差异, 通过控制浸渍液pH值采用强静电吸附(SEA)法将MnO_x选择吸附到已预先负载在SiO₂上Rh₂O₃的表面, 从而制得3% Rh-Mn/SiO₂. 结果发现, 采用SEA法制得催化剂还原后Rh-Mn间相互作用的程度高于普通浸渍法制得的, 且对Rh物种的还原性能的影响很小, 但在CO加氢反应中乙醇选择性更高. 这种选择吸附法也可用于制备其它载体和助剂中, 以得到理想的金属-载体相互作用.

Liu等⁷⁰还发现, 通过改变Mn含量可调节Rh-Mn间相互作用的大小以提高多壁碳纳米管

(MCNTs)负载的3%Rh-Mn/催化剂上CO加氢生成乙醇的活性和选择性. 当Mn含量从1%增至2%时, 表征结果证实, 尽管与不加Mn的催化剂一样, Rh粒径仍为1 nm, 但Rh-Mn间相互作用增强, 使得乙醇选择性增加. 另有研究发现, 适量Li⁷¹或微量Ti^{10,11}的加入也可调节Rh-Mn相互作用的程度, 从而改变催化剂性能. 总体上, Rh-Mn相互作用程度适中的催化剂性能较高. 然而, 最近的报道显示,⁷² MCNTs负载的5%Rh-5%Mn催化剂中, Mn物种以MnO形式存在, 且与Rh无明显的相互作用, 遗憾的是, 作者并未提供相应的CO加氢反应结果. 该实验现象值得深思和进一步研究, 这很可能与该催化剂载体的特殊性质以及Rh、Mn含量过高有关.

归纳起来, Mn通过与Rh的相互作用在界面处形成了复合氧化物、紧密接触的Rh与MnO(或Mn²⁺), 甚至Rh-Mn合金等, 提高了Rh的分散度或改变了Rh的电子性质, 改善了CO吸附或活化模式, 促进了CO解离及其插入, 从而极大提高了催化性能.

2.3 碱金属助剂

碱金属是合成气制醇类不可或缺的催化剂助剂, 但其作用则与Fe、Mn等过渡金属明显不同. Li、K、Na对催化剂性能的影响很类似, 其对催化活性影响程度的大小顺序为Na<Li<K.⁵ 但它们对催化剂选择性的影响也有差异, 如对于Rh/La₂O₃体系, 其催化CO加氢反应产物主要是甲醇, Li的加入可提高C₂含氧化合物选择性, K的加入对产物分布没有影响, 而Cs的加入却抑制了C₂含氧化合物的生成.⁷³ 另外, 这些碱金属助剂对催化剂的稳定性影响也很大, 如Na的添加对Rh-Sc/SiO₂上CO加氢生成甲烷和高碳化合物生成的稳定性影响不大, 但对生成乙醛和乙酸的影响很大, 当Na/Rh原子比小于0.14时, 催化剂稳定性较高.⁵

在许多催化过程中, 催化剂中碱金属主要被当做电子性助剂, 但有时也起几何性助剂, 覆盖Rh表面、稀释活性金属表面的作用. Blackmond等⁷⁴研究Cs对Rh/Al₂O₃催化剂助催化作用时发现, Cs大部分直接与载体, 而不是Rh晶粒发生相互作用; Cs的作用主要是覆盖了Rh位而抑制了其吸附性能. 当选择相对惰性的、并具适当物性的SiO₂作为载体, 在制备过程中使得K物种与Rh紧密接触, 发生较强相互作用, 此时则可起到电子助剂的作用, 否则主要起几何助剂的作用.⁷⁵ Gallaher等⁷⁵研究发现, 对于Rh/

SiO₂体系, Rb的加入修饰了Rh表面, 抑制了Rh的吸附和催化活性, 但并未改变Rh的电子性质. 而对于Rh/La₂O₃体系, K和Rb的加入堵塞了Rh上吸附H溢流到LaO_x或载体的活性位或途径, 其催化活性并未因碱金属对Rh活性位的稀释而受到影响; 同时, Rh或Rb的化学态均略有改变. 由此可见, 碱金属所起的作用与催化剂体系和制备过程密切相关. 对于Rh/TiO₂体系,⁷⁶ 各碱金属对含氧化合物选择性大小顺序为: 无碱金属<Li<K=Cs, 但CO转化率的大小顺序为: 无碱金属>Li>K>Cs.

比较而言, Li是最常用的碱金属助剂, 它可提高乙醛和乙酸选择性, 降低烃类, 特别是甲烷选择性, 但往往会造成CO加氢活性的降低. Burch等³¹研究发现, 在不加Li的SiO₂负载的Rh基催化剂上, 乙醛和丙烷生成活性之间存在很好的对应关系, 表明二者来自于共同的中间物种——乙酰基; 但Li的加入却打破了这种关系, 表明Li₂O位于金属Rh表面, 但可能不能像亲氧性助剂那样储氢, 或抑制了氢的溢流.⁷⁵ 这表明Li的加入抑制了催化剂的加氢能力, 动力学和H₂-程序升温脱附结果均证实, 碱金属助剂的加入增大了H₂的反应级数³¹或吸附H₂的数量急剧减少.^{73,74} 催化剂加氢能力的下降导致氢助解离CO生成CH₄的速率下降, 因而催化剂活性和烃类选择性降低; 同时也抑制了乙酰基, 甚至乙醛的加氢, 因而有利于C₂中间物转化为加氢程度最低的乙酸, 使其选择性上升. Rh/TiO₂催化剂具有较高的催化CO加氢生成乙醇反应性能, 但也生成了大量的烃类.^{77,78} Li的添加抑制了Rh/TiO₂催化剂上CO加氢反应中甲烷和甲醇的生成, 从而进一步提高C₂含氧化合物的生成活性.⁷⁵ 进一步研究发现,⁷⁹ Li的添加只是

稍稍降低了Rh/TiO₂催化剂中Rh粒径(见图5(a)), 使得CO解离能力下降, 因而活性有所下降; Li也未起到电子助剂的作用, 因为在反应温度下只观察到吸附在Rh⁰上的CO吸附物种(见图5(b)), 此时催化剂中Rh基本以Rh⁰存在(见图5(c)); 但Li的加入却产生了一种弱的CO吸附物种, 这可能是导致含氧化合物选择性升高的原因. Kusama等⁸⁰考察了30多种助剂对5%Rh/SiO₂催化剂上CO₂加氢制乙醇反应性能的影响, 也发现Li的效果最好, 作者认为, Li增加了表面Rh的电子密度, 削弱了吸附物种的C—O键, 从而促进了中间体CO的生成.

一般而言, 单独Li促进的Rh催化剂性能并不高, 需在多组分的Rh基催化剂中才能有效发挥其催化作用, 其作用机制也变得复杂. Ngo等⁸¹在2%Rh-5%Fe/TiO₂催化剂中添加了0.25%Li, 在较低温度和压力条件下, 虽然CO转化率从14%降至10%, 但大大降低了烃类选择性, 乙醇的时空收率和选择性显著增加. Wang等⁷¹采用EPR、XPS、FT-IR和程序升温还原等技术考察了Li对Rh-Mn/SiO₂催化剂的助催化作用, 认为Mn作为电子受体, 而Li却具有电子给体效应. Li的添加可抑制Rh-Mn复合氧化物的形成, 并增加催化剂表面Rh⁰的浓度; 另外Li还可能导致Rh上倾斜式吸附CO的形成和Rh上吸附氢溢流到载体表面. 李经纬等¹⁵则发现, Li的加入减少了Rh-Mn/SiO₂催化剂上能够解离CO活性位的数量, 但却增加了催化剂上CO插入活性位的数量, 分别导致催化剂活性降低和C₂含氧化合物选择性增加. Li对Rh基催化剂上H₂和CO吸附量的影响很小, 这可能是因为有很大一部分Li没有与Rh发生相互作用, 而是分散到了载体SiO₂上, 而少部分Li覆盖在

图5 Rh/TiO₂和Rh-Li/TiO₂催化剂Rh粒径分布图(a),⁷⁸ 270 °C吸附CO的FT-IR谱图(b)⁷⁹及其Rh⁰摩尔分数随温度变化图(c)⁷⁹
Fig.5 Rh particle size distribution (a),⁷⁸ FT-IR spectra for CO adsorption at 270 °C (b),⁷⁹ and Rh⁰ molar fraction as a function temperature (c)⁷⁹ for Rh/TiO₂ and Rh-Li/TiO₂ catalysts

了Rh的表面,使Rh的还原变得困难.在其它的碱金属对不同载体负载Rh催化性能的影响的研究结果也表明,⁷¹⁻⁷⁵碱金属的落位,及其与Rh或载体相互作用的程度影响了催化剂的吸附和催化性能,而这些相互作用的程度与载体的性质和催化剂的制备过程是密切相关的.这也可能导致Wang⁷¹和李经纬¹⁵等研究结果不太一致的原因.

综上所述,Li助催化作用可解释为,部分覆盖Rh表面,影响Rh的分散或氢的溢流,或与Rh紧密接触起电子性助剂作用,改变了Rh的化学态,使得催化剂加氢和解离CO的能力下降,抑制烃类的生成并提高乙醇,特别是乙酸等C₂含氧化合物的选择性.

与碱金属一样,碱土金属对Rh/SiO₂催化剂活性顺序为: Rh-Mg/SiO₂>Rh-Ca/SiO₂>Rh-Sr/SiO₂,与碱土金属的碱性强弱的顺序一致,其中Rh-Mg/SiO₂催化剂活性高于Rh-Li/SiO₂,但生成C₂含氧化合物选择性更低.一般而言,碱金属的促进效果好于碱土金属的.⁵另外,胺等有机碱或碱土金属的加入也可提高Rh-Fe/Al₂O₃催化剂上甲醇同系化反应制乙醇和乙酸甲酯反应性能,⁸²但在CO加氢反应中,其促进作用不大.¹⁷另一方面,Li、Na、K和Cs等碱金属和Sr、Ba等碱土金属助剂可中和催化剂表面酸性,从而抑制了异构化、脱水和积碳等副反应的发生;少量的添加通常会提高催化剂活性,但过高的载量会堵塞催化剂表面活性位使比表面积下降而失活.

3 助剂金属电负性和酸碱性与其催化作用的关联

Mei等⁶⁵运用DFT计算将各类助剂M和Rh金属电负性的差值 $\Delta\chi$ 与CO插入基元反应的能垒进行了关联,计算时假定位于以Rh为主的簇合物(Rh₄₉M₁,粒径约1 nm)中的助剂M在反应时被还原到金属态(实际上有些助剂很难还原到金属态,尽管其周围大量Rh有利于助剂氧化物的还原).如图6所示,CO插入到CH反应的活化能垒随着 $\Delta\chi$ 接近0.70而逐渐降低,然后又随着 $\Delta\chi$ 继续增加而上升;其中将Ti与Rh组成合金时,该能垒最低,预示着Ti可能是Rh催化剂中较为适宜的助剂,可显著提高CO加氢反应生成的乙醇等C₂含氧化合物选择性和活性.当 $\Delta\chi$ 接近0.70时,CO插入活性形成的反应物种过渡态可稳定地存在于助剂位M^{δ+}上,后者作为Lewis酸位,而Rh^{δ-}作为Lewis碱位使得反应物分子

图6 DFT计算出的Rh/M粒子上CO+CH→CHCO反应能垒与Rh和各助剂M电负性差值($\Delta\chi$)的关系⁶⁵

Fig.6 DFT calculated activation barriers of CO+CH→CHCO on the Rh/M particles as a function of electronegativity differences ($\Delta\chi$) between Rh and various promoters⁶⁵

TS: transition state

CO稳定存在于其上.当 $\Delta\chi$ 超过0.70时,Rh与CO之间的键合更强,则不利于插入反应.

可以看出,Ti/Mn和V与Rh的 $\Delta\chi$ 分别为0.70和0.65,因此它们的加入有利于提高Rh基催化剂上CO加氢生成乙醇等C₂含氧化合物的选择性和活性,这与众多文献结果^{11,55-60}一致.结果还显示,对于三元催化剂体系,助剂与Rh的 $\Delta\chi=0.60-0.90$ 时,对反应较为有利,如Rh-V-La/SiO₂体系.⁸³因此, $\Delta\chi$ 值可为选择适宜Rh基催化剂助剂提供指导,但仍需更多的理论和实验证实.

Ichikawa^{84,85}曾考察了载体酸碱性对其负载的Rh催化剂性能的影响,Prieto等⁸⁶则系统深入研究了助剂氧化物MO_x的酸碱性(拉/给电子)对Rh/Al₂O₃催化剂上CO加氢活性和产物选择性的关系.考虑到载体织构性质的均一性,同时最大化助剂-Rh接触面积,在制备过程中先将载体上单层覆盖金属氧化物M@Al₂O₃,然后浸渍Rh的前驱体而制得Rh/M@Al₂O₃催化剂.该系列M@Al₂O₃在较宽范围内具有不同的拉电子/给电子(Lewis酸/碱性)性质:VO_x、NbO_x、TaO_x酸性较强,FeO_x、PrO_x、NdO_x和SmO_x碱性较强,而YO_x和TiO_x酸碱性质适中.结果发现,这些性质与催化剂的活性和选择性存在很好的关联,如图7所示,其中 $\Phi=C_{\text{ins}}/C_{\text{dis}}$,即产物中CO插入与解离数目的比值,为产物选择性系数.对于还原的和反应时的催化剂,当其助剂氧化物(如TaO_x)具有拉电子性质(酸性)时,Rh上桥式吸附CO的比例更高,平板状Rh纳米粒子的电子反馈能力更高,有利于CO解

图7 Rh/M@Al₂O₃催化剂上CO加氢产物选择性参数(Φ)与助剂MO_x电子性质的关系⁸⁶

Fig.7 Evolution of the selectivity parameter (Φ) with the electronic properties of the MO_x promoter phase⁸⁶

$E(\text{IMCT})$: the lowest-energy intramolecular charge-transfer energy, using adsorbed alizarine as descriptor; prereduced for VO_x and calcined for the remaining MO_x.

离,因而催化剂活性和烃类选择性更高;相反地,而当助剂氧化物(如SmO_x)具有给电子性质(碱性)时,Rh位的电子反馈能力较低,则导致更高的非解离CO的插入活性,因而含氧化合物选择性更高.这与Ichikawa^{84,85}的很类似.

上述结果提示我们在选择Rh基催化剂助剂时,可从金属的电负性和相应氧化物的酸碱性等基本特性入手,具有一定的指导意义.

4 结论与展望

助剂、金属和载体间相互作用的程度决定了催化剂的性能,金属-过渡金属助剂间紧密接触所产生的界面处往往是生成C₂含氧化合物的中心,因此要优化助剂-金属间相互作用,提高界面面积,其中助剂含量和制备方法是重要的调节手段.Fe主要通过Rh的紧密接触创造新的活化CO及其插入活性位,从而提高CO加氢生成含氧化合物,同时增加了催化剂加氢活性,因此显著提高了乙醇和甲醇的生成活性和选择性;Mn通过与Rh的相互作用,促进CO的解离和插入,可总体提高C₂含氧化合物的活性和选择性;Li通过覆盖Rh表面或电子作用以抑制催化剂的加氢能力,从而大大提高了C₂含氧化合物的选择性,尤其是加氢程度最低的乙酸,但一般会导致催化剂活性有所下降.总之,Mn、Li、Fe是合成气制C₂含氧化合物最有效的助剂之一,它们的作用本质必须与催化剂体系(组分和含量)、制备、活化和反应条件等具体情形结合起来,才能得到正确的

解释.另外,单组分促进的Rh基催化剂性能很难达到理想的水平,但助剂的作用具有叠合性,有些情况下,还具有协同效应.因此,同时添加Mn、Li、Fe等多种助剂,综合它们的优点,才有可能制得到性能较好的Rh基催化剂.就目前现状而言,助剂的筛选意义不大,最主要的是寻找合适的制备方法和结构特殊的载体材料,优化这些常用助剂、载体与Rh的相互作用,最大限度地提高Rh的催化效率,将Rh含量降低至0.1%左右,才能有力推动该过程的工业化进程.另一方面,非Rh催化剂的开发也是实现合成气制乙醇等C₂含氧化合物的重要选项,但任务同样艰巨.

References

- (1) Subramani, V.; Gangwal, S. K. *Energy Fuels* **2008**, *22* (2), 814.
- (2) Spivey, J. J.; Egbeki, A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (9), 1514.
- (3) Chen, W. M.; Ding, Y. J.; Xue, F.; Song, X. G.; Zhu, H. J.; Lv, Y. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2014**, *33* (7), 1753. [陈维苗, 丁云杰, 薛飞, 宋宪根, 朱何俊, 吕元. 化工进展, **2014**, *33* (7), 1753.]
- (4) Bhasin, M. M.; Charleston, W. V. *Verfahren Zur Herstellung Von Athanol Aus Synthese gas*. DE2503204, 1975.
- (5) Arimitu, S.; Tanaka, K.; Saito, T. *The Research Association for C₁ Chemistry. Progress in C₁ Chemistry in Japan*. Elsevier, Amsterdam, 1989; pp 1–240.
- (6) Yu, J.; Mao, D. S.; Guo, S. Q.; Han, L. P.; Lu, G. Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28* (3), 667. [俞俊, 毛东森, 郭强胜, 韩璐蓬, 卢冠忠. 物理化学学报, **2012**, *28* (3), 667.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201112221
- (7) 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* **1997**, *122*, 115.
- (8) 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* (1), 155.
- (9) Chen, W. M.; Ding, Y. J.; Jiang, D. H.; Jiao, G. P.; Zhu, H. J.; Pan, Z. D.; Luo, H. Y. *Chin. J. Catal.* **2006**, *27* (11), 999. [陈维苗, 丁云杰, 江大好, 焦桂萍, 朱何俊, 潘振栋, 罗洪原. 催化学报, **2006**, *27* (11), 999.]
- (10) Chen, W. M.; Ding, Y. J.; Luo, H. Y.; Yan, L.; Wang, T.; Pan, Z. D.; Zhu, H. J. *Chin. J. Appl. Chem.* **2005**, *22* (5), 470. [陈维苗, 丁云杰, 罗洪原, 严丽, 王涛, 潘振栋, 朱何俊. 应用化学, **2005**, *22* (5), 470.]
- (11) Chen, W. M.; Ding, Y. J.; Jiang, D. H.; Pan, Z. D.; Luo, H. Y. *J. Nat. Gas. Chem.* **2005**, *14*, 199.
- (12) Chen, W. M.; Ding, Y. J.; Jiang, D. H.; Pan, Z. D.; Luo, H. Y. *Catal. Lett.* **2005**, *104* (3–4), 177. doi: 10.1007/s10562-005-7948-6
- (13) Jiang, D. H.; Ding, Y. J.; Pan, Z. D.; Chen, W. M.; Luo, H. Y. *Catal. Lett.* **2008**, *121* (3–4), 241. doi: 10.1007/s10562-007-9322-3

- (14) Jiang, D. H.; Ding, Y. J.; Lv, Y. *Chin. J. Catal.* **2009**, *30* (7), 697. [江大好, 丁云杰, 吕元. 催化学报, **2009**, *30* (7), 697.]
- (15) Li, J. W.; Ding, Y. J.; Lin, R. H.; Gong, L. F.; Song, X. G.; Chen, W. M.; Wang, T.; Luo, H. Y. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31* (3), 365. [李经伟, 丁云杰, 林荣和, 龚磊峰, 宋宪根, 陈维苗, 王涛, 罗洪原. 催化学报, **2010**, *31* (3), 365.]
- (16) Chen, W. M.; Ding, Y. J.; Song, X. G.; Wang, T.; Luo, H. Y. *Appl. Catal. A* **2011**, *407*, 231.
- (17) Chen, W. M.; Ding, Y. J.; Song, X. G. *Chin. J. Catal.* **2012**, *33* (6), 1007. [陈维苗, 丁云杰, 宋宪根. 催化学报, **2012**, *33* (6), 1007.]
- (18) Song, X. G.; Ding, Y. J.; Chen, W. M.; Dong, W. D.; Pei, Y. P.; Zang, J.; Yan, L.; Lv, Y. *Catal. Commun.* **2012**, *19*, 100. doi: 10.1016/j.catcom.2011.12.015
- (19) Li, C.; Liu, J.; Gao, W.; Zhao, Y.; Wei, M. *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 1247. doi: 10.1007/s10562-013-1100-9
- (20) Kim, M. J.; Chae, H. J.; Ha, K. S.; Jeong, K. E.; Kim, C. U.; Jeong, S. Y.; Kim, T. W. *J. Porous Mater.* **2014**, *21*, 365. doi: 10.1007/s10934-014-9782-y
- (21) Zhu, L. J.; Guo, W. W.; Wang, H. X. *Adv. Mater. Res.* **2014**, *864–867*, 442
- (22) Ichikawa, M.; Fukushima, T. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, No. 6, 321
- (23) Chuang, S. S. C.; Stevens, R. W., Jr.; Khatri, R. *Top. Catal.* **2005**, *32* (3–4), 225. doi: 10.1007/s11244-005-2897-2
- (24) Bahasin, M. M.; Bartley, W. J.; Ellgen, P. C.; Wilson, T. P. *J. Catal.* **1978**, *54*, 120. doi: 10.1016/0021-9517(78)90035-0
- (25) Ellgen, P. C.; Bartley, W. J.; Bhasin, M. M.; Wilson, T. P. *Adv. Chem. Ser. Am. Chem. Soc.* **1979**, *178*, 147. doi: 10.1021/advances
- (26) Ichikawa, M.; Fukushima, T.; Shikakura, K.; Tominaga, T. The Role of Fe, Mn, and Ti-Oxide Additives Modifying C₂-Oxygenate Formation Catalyzed by SiO₂-Supported Rh-Containing Catalysts in a CO-H₂ Conversion. In *Proceedings of 8th International Congress on Catalysis*; Berlin (West), July 2–6, 1984; Verlag Chemie: Weinheim, 1984; Vol. V, pp 85–111.
- (27) Fukushima, T.; Arakawa, H.; Ichikawa, M. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4440. doi: 10.1021/j100267a009
- (28) Ichikawa, M.; Fukushima, T. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1564. doi: 10.1021/j100255a003
- (29) Burch, R.; Petch, M. I. *Appl. Catal. A* **1992**, *88*, 39. doi: 10.1016/0926-860X(92)80195-I
- (30) Burch, R.; Petch, M. I. *Appl. Catal. A* **1992**, *88*, 77. doi: 10.1016/0926-860X(92)80197-K
- (31) Burch, R.; Petch, M. I. *Appl. Catal. A* **1992**, *88*, 61. doi: 10.1016/0926-860X(92)80196-J
- (32) Gao, J.; Mo, X.; Goodwin, J. G., Jr. *J. Catal.* **2009**, *268*, 142. doi: 10.1016/j.jcat.2009.09.012
- (33) Guglielminotti, E.; Pinna, F.; Rigoni, M.; Strukul, G.; Zanderighi, L. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *103*, 105. doi: 10.1016/1381-1169(95)00119-0
- (34) Ichikawa, M.; Fukushima, T.; Yokoyama, T.; Kosugi, N.; Kuroda, H. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1222. doi: 10.1021/j100398a003
- (35) Fukuoka, A.; Ichikawa, M.; Hrillac, J. A.; Shriver, D. F. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3643. doi: 10.1021/ic00269a001
- (36) Fukuoka, A.; Kimura, T.; Kosugi, N.; Kuroda, H.; Minai, Y.; Sakai, Y.; Tominaga, T.; Ichikawa, M. *J. Catal.* **1990**, *126*, 434. doi: 10.1016/0021-9517(90)90010-H
- (37) Boffa, A.; Lin, C.; Bell, A. T.; Somorjai, G. A. *J. Catal.* **1994**, *149*, 149. doi: 10.1006/jcat.1994.1280
- (38) Haider, M. A.; Gogate, M. R.; Davis, R. J. *J. Catal.* **2009**, *261* (1), 9. doi: 10.1016/j.jcat.2008.10.013
- (39) Choi, Y.; Liu, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13054. doi: 10.1021/ja903013x
- (40) Niemantsverdriet, J. W.; van der Kraan, A. M.; Delgass, W. N. *J. Catal.* **1984**, *89*, 138. doi: 10.1016/0021-9517(84)90288-4
- (41) Niemantsverdriet, J. W.; van der Kraan, A. M.; Delgass, W. N. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1292. doi: 10.1021/j100231a005
- (42) Schuenemann, V.; Trevino, H.; Sachtler, W. M. H.; Fogash, K.; Dumesic, J. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1317. doi: 10.1021/j100004a036
- (43) Schuenemann, V.; Trevino, H.; Lei, G. D.; Tomczak, D. C.; Sachtler, W. M. H.; Fogash, K.; Dumesic, J. A. *J. Catal.* **1995**, *153*, 144. doi: 10.1006/jcat.1995.1116
- (44) Gogate, M. R.; Davis, R. J. *ChemCatChem* **2009**, *1* (2), 295. doi: 10.1002/cctc.v1:2
- (45) Zakubaeva, G. D.; Beketaeva, L. A.; Uvaliev, T. Y.; Khiystov, A. S.; Litvyakova, E. N. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1985**, *28* (2), 425. doi: 10.1007/BF02062976
- (46) Burch, R.; Hayes, M. J. *J. Catal.* **1997**, *165*, 249. doi: 10.1006/jcat.1997.1482
- (47) Qin, S. D.; Zhang, C. H.; Xu, J.; Wu, B. S.; Xiang, H. W.; Li, Y. W. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31* (9), 1132. [秦绍东, 张成华, 许健, 吴宝山, 相宏伟, 李永旺. 催化学报, **2010**, *31* (9), 1132.]
- (48) Chen, G. C.; Guo, C.; Huang, Z.; Yuan, G. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89* (3A), 249.
- (49) Wang, J.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Catal. Today* **2011**, *171*, 257. doi: 10.1016/j.cattod.2011.03.023
- (50) Yu, J.; Mao, D.; Han, L.; Guo, Q.; Lu, G. *Fuel Process. Technol.* **2013**, *112*, 100. doi: 10.1016/j.fuproc.2013.03.004
- (51) Yu, J.; Mao, D.; Han, L.; Guo, Q.; Lu, G. *Catal. Commun.* **2012**, *27*, 1. doi: 10.1016/j.catcom.2012.06.010
- (52) Yu, J.; Mao, D.; Han, L.; Guo, Q.; Lu, G. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 806. doi: 10.1016/j.jiec.2012.10.021
- (53) Mo, X.; Gao, J.; Umnajkaseam, N.; Goodwin, J. G. *J. Catal.* **2009**, *267*, 167. doi: 10.1016/j.jcat.2009.08.007
- (54) Sachtler, W. M. H.; Ichikawa, M. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4752. doi: 10.1021/j100411a009
- (55) Shriver, D. F. Activation of Carbon Monoxide by Carbon and Oxygen Coordination Lewis Acid and Proton Induced Reduction of Carbon Monoxide. In *ACS Symposium Series*;

- ACS Publications: 1981; Vol. 152, Chapter I, pp 1–8. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1981-0152.ch001>. doi: 10.1021/symposium
- (56) Wilson, T. P.; Kasai, P. H.; Ellgen, P. C. *J. Catal.* **1981**, *69*, 193. doi: 10.1016/0021-9517(81)90141-X
- (57) Van der Berg, F. G. A.; Glezer, J. H. E.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **1985**, *93*, 340. doi: 10.1016/0021-9517(85)90181-2
- (58) Reys, P.; Concha, I.; Pecchi, G.; Fierro, J. L. G. *J. Mol. Catal. A* **1998**, *129*, 269. doi: 10.1016/S1381-1169(97)00186-6
- (59) Lowenthal, E. E.; Allard, L. F.; Te, M.; Foley, H. C. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *100*, 129. doi: 10.1016/1381-1169(95)00177-8
- (60) Wang, Y.; Luo, H. Y.; Liang, D. B.; Bao, X. H. *J. Catal.* **2000**, *196*, 46. doi: 10.1006/jcat.2000.3026
- (61) Ojeda, M.; Granados, M. L.; Rojas, S.; Terreros, P.; Garcia-Garcia, F. J.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A* **2004**, *261* (1), 47.
- (62) Trevino, H.; Lei, G. D.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **1995**, *154*, 245. doi: 10.1006/jcat.1995.1166
- (63) Trevino, H.; Hyeon, T.; Sachtler, W. M. H. *J. Catal.* **1997**, *170*, 236. doi: 10.1006/jcat.1997.1756
- (64) Chen, G. C.; Zhang, X. H.; Guo, C. Y.; Yuan, G. Q. *C. R. Chim.* **2010**, *13*, 1384. doi: 10.1016/j.crci.2010.03.025
- (65) Mei, D.; Rousseau, R.; Kathmann, S. M.; Glezakou, V. A.; Engelhard, M. H.; Jiang, W.; Wang, C.; Gerber, M. A.; White, J. F.; Stevens, D. J. *J. Catal.* **2010**, *271*, 325. doi: 10.1016/j.jcat.2010.02.020
- (66) Ma, X. F.; Su, H. Y.; Deng, H. Q.; Li, W. X. *Catal. Today* **2010**, *160* (1), 228.
- (67) Li, F.; Jiang, D. E.; Zeng, X. C.; Chen, Z. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1123. doi: 10.1039/c1nr11121c
- (68) Huang, L.; Deng, W. H.; Guo, E.; Chung, P. W.; Chen, S.; Trewyn, B. G.; Brown, R. C.; Lin, V. S. Y. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 674. doi: 10.1002/cctc.v4.5
- (69) Liu, J. J.; Guo, Z.; Childers, D.; Regalbuto, J. R.; Marshall, C. L.; Klie, R. F.; Miller, J. T.; Meyer, R. J. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3665. doi: 10.1002/cctc.201300479
- (70) Liu, J. J.; Guo, Z.; Childers, D.; Schweitzer, N.; Marshall, C. L.; Klie, R. F.; Miller, J. T.; Meyer, R. J. *J. Catal.* **2014**, *313*, 149. doi: 10.1016/j.jcat.2014.03.002
- (71) Wang, Y.; Song, Z.; Ma, D.; Luo, H. Y.; Liang, D. B.; Bao, X. H. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *149*, 51. doi: 10.1016/S1381-1169(99)00181-8
- (72) Bao, H. L.; Sun, X. P.; Jiang, Z.; Huang, Y. Y.; Wang, J. Q. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35* (8), 1418. [鲍洪亮, 孙雪平, 姜政, 黄宇, 王建强. 催化学报, **2014**, *35* (8), 1418.] doi: 10.1016/S1872-2067(14)60081-4
- (73) Kesraoui, S.; Oukaci, R.; Blackmond, D. G. *J. Catal.* **1987**, *105*, 432. doi: 10.1016/0021-9517(87)90071-6
- (74) Blackmond, D. G.; Williams, J. A.; Kesraoui, S.; Blazewick, D. S. *J. Catal.* **1986**, *101*, 496. doi: 10.1016/0021-9517(86)90276-9
- (75) Gallaher, G. R.; Goodwin, J. G.; Huang, C. S.; Houalla, M. *J. Catal.* **1993**, *140*, 453. doi: 10.1006/jcat.1993.1098
- (76) Chuang, S. C.; Goodwin, J. G.; Wender, I. J. *Catal.* **1985**, *95*, 435. doi: 10.1016/0021-9517(85)90121-6
- (77) Chuang, S. C.; Goodwin, J. G.; Wender, I. J. *Catal.* **1985**, *92*, 416. doi: 10.1016/0021-9517(85)90275-1
- (78) Egbebi, A.; Schwartz, V.; Overbury, S. H.; Spivey, J. J. *Catal. Today* **2010**, *149*, 91. doi: 10.1016/j.cattod.2009.07.104
- (79) Schwartz, V.; Campos, A.; Egbebi, A.; Spivey, J. J.; Overbury, S. H. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1298. doi: 10.1021/cs200281g
- (80) Kusama, H.; Okabe, K.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Catal. Today* **1996**, *28*, 261. doi: 10.1016/0920-5861(95)00246-4
- (81) Ngo, H.; Liu, Y.; Murata, K. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2011**, *102* (2), 425. doi: 10.1007/s11144-010-0263-2
- (82) Hargis, D. C.; Dubeck, M. Ethanol from Methanol and Synthesis Gas. US4370507, 1983.
- (83) Gao, J.; Mo, X.; Chien, A. C. Y.; Goodwin, J. G., Jr. *J. Catal.* **2009**, *262*, 119. doi: 10.1016/j.jcat.2008.12.006
- (84) Ichikawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2268. doi: 10.1246/bcsj.51.2268
- (85) Ichikawa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2273. doi: 10.1246/bcsj.51.2273
- (86) Prieto, G.; Concepcion, P.; Martinez, A.; Mendoza, E. *J. Catal.* **2011**, *280*, 274. doi: 10.1016/j.jcat.2011.03.025