

## 研究 与 开 发

DOI: 10.3969/j.issn.1000-8144.2019.01.001

# 负载液 pH 对 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 水煤气变换性能的影响

刘万洲<sup>1</sup>, 霍秀春<sup>2</sup>, 赖伟坤<sup>2</sup>, 连奕新<sup>2</sup>

(1. 辽宁大唐国际阜新煤制天然气有限责任公司, 辽宁 阜新 123000;

2. 厦门大学 化学化工学院 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

[摘要] 以 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合氧化物为载体, 调节负载液的 pH=3, 7, 10, 负载 Co-Mo 活性组分制备了耐硫水煤气变换 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系列催化剂, 并进行了催化性能评价实验。采用 H<sub>2</sub>-TPR 和激光拉曼光谱 (LRS) 方法对系列催化剂进行了表征, 考察了负载液的酸碱性对 Co-Mo 活性组分在 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合氧化物载体分散和表面物种形成的影响。实验结果表明, 随着不同 pH 负载液的加入, 载体表面的电化性质发生变化, 从而影响载体与 Co-Mo 活性组分、Co 和 Mo 组分之间的相互作用, 改变了活性组分 Co 和 Mo 在载体表面的分散度和表面物种的形态; 当负载液 pH=3, 7 时, Mo 与载体的相互作用较强, 而当负载液 pH=10 时, 在氧化态催化剂中有利于形成八面体结构 Mo 物种, 经过升温硫化后, 催化剂表面形成更多 O<sub>x</sub>MoS<sub>4-x</sub><sup>2-</sup> 和 MoS<sub>2</sub> 物种。

[关键词] 酸碱性; 镁铝复合氧化物; 钴钼基催化剂; 水煤气变换

[文章编号] 1000-8144(2019)01-0001-04

[中图分类号] TQ 426.83

[文献标志码] A

## Effect of acid-base scale of impregnant on performance of Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for water-gas shift reaction

Liu Wanzhuo<sup>1</sup>, Huo Xiuchun<sup>2</sup>, Lai Weikun<sup>2</sup>, Lian Yixin<sup>2</sup>

(1. Liaoning Datang International Fuxin Coal Natural Gas Co., Ltd., Fuxin Liaoning 123000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Xiamen Fujian 361005, China)

[Abstract] The effect of the acid and base properties of impregnant on the performance of Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for water-gas shift reaction was studied by means of H<sub>2</sub>-TPR and laser Raman spectroscopy(LRS) techniques. The results showed that molybdate anions were adsorbed preferentially on the surface of the support with positive charge when the pH of the impregnant was controlled at 3 or 7 (this condition favors the interaction between support and molybdenum species), while cobalt cations were adsorbed preferentially on the surface of the support with negative charge when the pH of the impregnant was adjusted to 10 (this condition benefits weakening the interaction between support and molybdenum species, which is propitious to form octahedron molybdenum species easy to be reduced). The formation of more O<sub>x</sub>MoS<sub>4-x</sub><sup>2-</sup> and MoS<sub>2</sub> species was found to be responsible for high catalytic activity of the catalyst thus prepared.

[Keywords] acid-base property; MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide; Co-Mo-based catalyst; water-gas shift

对于负载型催化剂, 负载液的浓度、酸碱性、浸渍时间和浸渍方法都会对活性组分在催化剂表

[收稿日期] 2018-09-08; [修改稿日期] 2018-10-20。

[作者简介] 刘万洲 (1972—), 男, 安徽省灵璧县人, 大学, 高级工程师, 电话 13895173956, 电邮 liuwanzhou-003@163.com。联系人: 连奕新, 电话 15160030286, 电邮 lianyx@xmu.edu.cn。

面的分散情况产生一定的影响<sup>[1-3]</sup>。且不同载体材料对活性组分的吸附容量也不相同,最大吸附量除了与载体本身性质有关,还与载体和金属组分相互作用大小有关<sup>[4-5]</sup>。其中,载体表面的pH(或等电点)与负载液的pH对活性组分在载体表面的分散度与浓度分布的影响最大。当确定了载体类型后,载体的表面化学性质就确定了,负载液的pH就成为关键因素。特别在水溶液体系中,负载液的酸碱性对活性组分吸附性能的影响更为明显<sup>[6-9]</sup>。

本工作主要是以MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合氧化物为载体,调节负载液的pH分别为3,7,10,负载Co-Mo活性组分制备了耐硫变换Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系列催化剂,并采用H<sub>2</sub>-TPR和激光拉曼光谱(LRS)方法对不同pH负载液制备的催化剂进行了表征,考察了负载液的酸碱性对Co-Mo活性组分在镁铝复合氧化物载体表面的分散和表面物种形成的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O: AR, 中国国药集团上海化学试剂公司; MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合氧化物载体: Mg/Al原子比为0.500,煅烧温度为700℃,自制。

### 1.2 催化剂的制备

称取一定量(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O和Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(MoO<sub>3</sub>与载体质量比为0.08,钴钼摩尔比为0.4)溶解在去离子水中,不停搅拌直到固体完全溶解。用柠檬酸和氨水调节负载液的pH分别为3,7,10,负载到MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合氧化物载体上,静置8h,然后于120℃烘干4h,可分批制得不同pH负载液的Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂<sup>[10]</sup>。

### 1.3 催化剂的评价

催化剂活性评价在一个不锈钢连续流动反应器中进行,催化剂粒径0.25~0.59mm,装填量0.5mL。进料气体组成为V(CO):V(N<sub>2</sub>):V(H<sub>2</sub>)=30:5:65,气体组分体积比为0.6,反应压力为2.0MPa,反应温度为250℃,气态空速为5000h<sup>-1</sup>。用一台双柱塞微量泵(2ZB-1L10型,北京卫星制造厂)将反应所需的水打入蒸汽发生器,产生的水蒸气连同原料气引入反应器。催化剂活性评价前,用含1%(φ)H<sub>2</sub>S的原料气以5℃/min的速率升温硫化,最高硫化温度为400℃,保持2h。产物分析采用上海敏锐仪器设备有限公司GC2060

型气相色谱仪在线分析,TCD检测,色谱柱为5A分子筛,柱长为2m,N<sub>2</sub>作内标。

### 1.4 催化剂的表征

采用自制的U型石英管微反应装置(配有程序升温加热炉)进行催化剂的H<sub>2</sub>-TPR表征,催化剂装填量为100mg,在He气氛下升温至100℃,吹扫1h后改用5%(φ)H<sub>2</sub>+95%(φ)Ar混合气(30mL/min)进行升温还原,TCD检测,升温范围为100~800℃,升温速率为10℃/min,测试前试样在空气气氛下于350℃热处理3h。

采用Renishaw公司invia 1000R型激光拉曼光谱仪进行催化剂的LRS表征,以Ar+激光器的514.5nm线作为激光源,扫描范围200~1200cm<sup>-1</sup>,放大倍数50,能量50%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂变换反应性能

图1为不同pH负载液制备的催化剂上的CO转化率。由图1可知,当催化剂在酸性(pH=3)条件下负载时,催化剂的活性最低,CO转化率为85.6%,随着负载液碱性的增加,CO转化率增加。当负载液为碱性时(pH=10),CO转化率为95.6%,相对于酸性条件下负载的催化剂,CO转化率提高了10个百分点,说明负载液的酸碱性不同会引起催化剂活性上的差异,在碱性条件下(pH=10)负载钴钼组分有利于提高催化剂的活性。

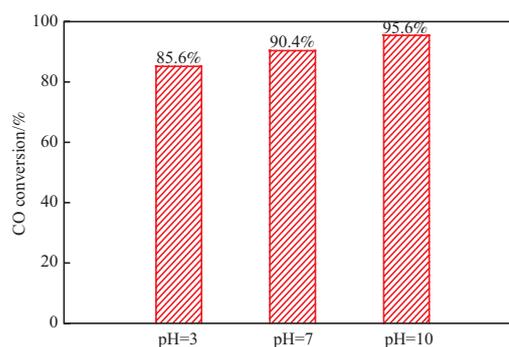


图1 不同pH负载液制备的Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上的CO转化率

Fig.1 CO conversion over Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts as a function of the pH of impregnant.

### 2.2 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果

图2为不同pH负载液制备的Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化态催化剂的H<sub>2</sub>-TPR谱图。由图2可知,当负载液pH=3时,对应的Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧

化态催化剂分别在 300, 410, 575 °C 处出现了 3 个耗氢峰, 可分别归属于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[11]</sup>、八面体结构 MoO<sub>3</sub> 和四面体结构 MoO<sub>2</sub><sup>[12-13]</sup>。当负载液 pH=7 时, 对应的 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化态催化剂分别在 305, 375, 570 °C 处出现了 3 个耗氢峰, 分离的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 耗氢峰与八面体结构 Mo 物种的耗氢峰成为 1 个肩峰; 然而当负载液 pH=10 时, 对应的 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化态催化剂只在 365 °C 和 565 °C 处出现了 2 个耗氢峰, 分离的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 耗氢峰消失, 同时八面体结构和四面体结构 Mo 物种的还原温度降低, 八面体结构 Mo 物种的耗氢峰的相对强度明显增加, 说明随着负载液 pH 的升高, 钴钼相互作用增强, 降低了与载体的相互作用, 有利于 Mo 物种的还原。Lian 等<sup>[10-11]</sup> 研究发现, 焙烧后氧化态催化剂中的 Co 物种均主要以 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 形式存在, 在 400 °C 以下 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 可完全还原为 CoO。随负载液 pH 的升高, Co 与载体之间的相互作用增强, 还原峰向高温方向移动。并随着 Co-Mo 相互作用的增强, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 耗氢峰慢慢减弱, 且 Co-Mo 还原峰向低温偏移<sup>[12-13]</sup>。万江等<sup>[14]</sup> 研究发现, Co-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐硫脱氧催化剂表面活性组分的组成直接影响着氧化物的还原机理, 最高还原峰温度和峰形出现明显的差异是由于 Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间的协同作用引起的, 其中与载体结合较弱的低温还原物种的组分结构发生了一定的重构, 这部分还原活性物种以复杂的物相形式存在; 而高温还原峰的峰温、峰形和面积都没有明显的变化, 可能是 MoO<sub>3</sub> 与载体形成一定形式的化合物, 且所形成化合物只是发生在载体的有限的活性位上。因此, 负载液 pH 的变化改变了 Co-Mo- 载体的相互作用。

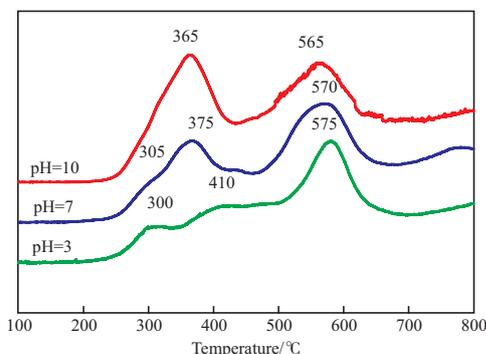


图 2 不同 pH 负载液制备的 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化态催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Fig.2 H<sub>2</sub>-TPR spectra of the oxidic Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared from the impregnants with different pH.

### 2.3 LRS 表征结果

图 3 为以不同 pH 负载液制备的 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化态催化剂的 LRS 谱图。由图 3 可知, 各催化剂分别在 320, 791, 845, 890 cm<sup>-1</sup> 处出现了可归属于四面体 Mo 物种的散射峰, 而在 320, 540, 930 cm<sup>-1</sup> 处出现了归属于八面体 Mo 物种的散射峰<sup>[15-17]</sup>。随着负载液 pH 增加, 在 930 cm<sup>-1</sup> 处归属于八面体 Mo 物种的散射峰相对强度明显增加, 890 cm<sup>-1</sup> 处出现的归属于四面体 Mo 物种的散射峰强度反而降低。说明负载液的酸碱性 (pH 不同) 对活性组分的前体在镁铝复合氧化物载体上的分散状态有较大的影响, 从而导致形成的表面物种不同, 在负载液 pH=10 时, 更有利于降低 Mo 与载体的作用, 促进形成八面体 Mo 物种, 这一结论从 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果同样得到证实。

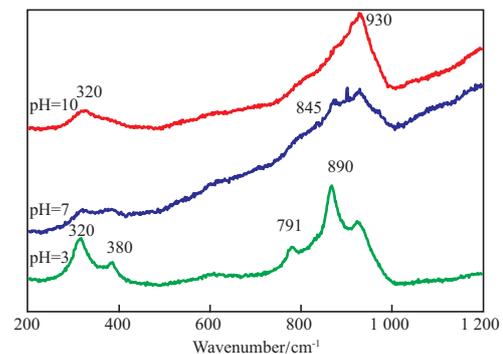


图 3 不同 pH 负载液制备的 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化态催化剂的 LRS 谱图

Fig.3 Laser Raman spectroscopy(LRS) spectra of the oxidic Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared from the impregnants with different pH.

图 4 为不同 pH 负载液制备的 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 硫化态催化剂的 LRS 谱图。负载液的 pH=3 时, 在 320 cm<sup>-1</sup> 处出现了归属于 Co 硫化物的振动峰, 在 380 cm<sup>-1</sup> 和 405 cm<sup>-1</sup> 处出现了可归属于 MoS<sub>2</sub> 的特征峰; 940 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰归属于部分硫化对应的 O<sub>x</sub>MoS<sub>4-x</sub><sup>2-</sup> (CoO<sub>x</sub>MoS<sub>4-x</sub>) 中的桥氧物种; 450 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰对应于 Mo-S-Mo, 而在 877 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰则为难被硫化还原的四面体配位的 Mo 物种<sup>[18]</sup>。当负载液的 pH=7 时, 在 320 cm<sup>-1</sup> 处对应于 Co 硫化物的振动峰强度减弱, 877 cm<sup>-1</sup> 处难被硫化还原的四面体配位的 Mo 物的特征峰消失。而负载液的 pH=10 时, 归属于 MoS<sub>2</sub> 的 380 cm<sup>-1</sup> 和 405 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰变得相当明显。说明 pH=3 时, 负载液显酸性, 在此条件下浸渍不利于 Co-Mo 相互作用与分散。相反, pH=10 时, 负载

液显碱性,在此条件下浸渍有利于 Co-Mo 相互作用与分散。经过升温硫化后,催化剂表面形成更多  $O_xMoS_{4-x}$  和  $MoS_2$  物种。

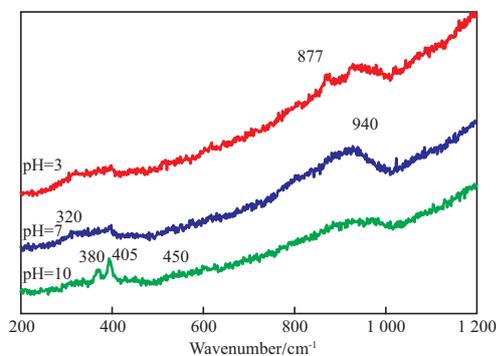


图 4 不同 pH 负载液制备的 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 硫化态催化剂的 LRS 谱图

Fig.4 LRS spectra of the sulfide Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared from the impregnants with different pH.

### 3 结论

1) 随着负载液 pH 的变化,载体表面的电化学性质发生变化,从而影响载体与 Co-Mo、Co 和 Mo 组分之间的相互作用,改变了活性组分 Co 和 Mo 在载体表面的分散度和表面物种的形态。

2) 当负载液 pH=3, 7 时, Mo 与载体的相互作用较强,而当负载液 pH=10 时,降低了 Mo 与载体的相互作用,因而在氧化态催化剂中有利于形成八面体结构 Mo 物种,经过升温硫化后,催化剂表面形成更多  $O_xMoS_{4-x}$  和  $MoS_2$  物种。

3) 调节负载液的 pH 可有效改变活性组分与载体间的相互作用,选择合适的负载液 pH 可以提高催化剂的活性和稳定性。

### 参 考 文 献

- [1] Andreeva D, Ivanov I, Ilieva L, et al. Nanosized gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for WGS reaction: Influence of the preparation method[J]. Appl Catal, A, 2007, 333(2): 153 - 160.
- [2] Pawelec B, Halachev T, Olivias A, et al. Impact of preparation method and support modification on the activity of mesoporous hydrotreating CoMo catalysts[J]. Appl Catal, A, 2008, 348(1): 30 - 41.
- [3] 甄开吉, 王国甲, 毕颖丽, 等. 催化作用基础[M]. 3 版. 北京: 北京科学出版社, 2005: 47 - 50.
- [4] 罗锡辉, 何金海. 载体-金属-载体相互作用与多相催化剂的制备[J]. 石油学报: 石油加工, 2003, 16(3): 1 - 13.
- [5] 赵永祥, 安立敦. 负载型贵金属催化剂的制备化学——载体等电点对 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂结构与催化性能的影响[J]. 分子催化, 1994, 8(1): 29 - 35.
- [6] 孟明, 林培琰, 伏羲路, 等. 氧化态 Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的结构与反应性能研究: 钴物种微观结构的 XAFS 表征[J]. 分子催化, 2000, 14(3): 161 - 165.
- [7] 邱滔, 李桂勇, 吕新宇. 类水滑石催化氰乙酸甲酯与乙醇的酯交换反应[J]. 石油化工, 2008, 37(3): 272 - 276.
- [8] Reymond J P, Kolenda F. Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration[J]. Powder Technol, 1999, 103(1): 30 - 36.
- [9] Hui Ming, Baker B G. Characterization of cobalt Fischer-Tropsch catalysts I. Unpromoted cobalt-silica gel catalysts[J]. Appl Catal, A, 1995, 123(1): 23 - 36.
- [10] Lian Yixin, Wang Huifang, Zheng Quanxing, et al. The effect of Mg/Al atom ratio of the compound oxide support on catalytic performance of Co-Mo based catalyst for water-gas shift reaction[J]. J Nat Gas Chem, 2009, 18(2): 161 - 166.
- [11] 赵红霞, 朱柘权, 陈建刚, 等. 浸渍溶液 pH 值对 Co/SiO<sub>2</sub> 催化剂催化 F-T 合成反应的影响[J]. 催化学报, 2004, 25(4): 289 - 292.
- [12] 耿云峰, 王希涛, 钟顺和. MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的异丁烷选择氧化反应性能[J]. 分子催化, 2002, 16(4): 273 - 278.
- [13] Kaluža L, Gulková D, Vit Z, et al. Effect of support type on the magnitude of synergism and promotion in Co Mo sulphide hydrodesulphurisation catalyst[J]. Appl Catal, A, 2007, 324(1): 30 - 35.
- [14] 万江, 刘够生, 宋兴福, 等. Co-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐硫脱氧催化剂的 TPD-TPR 研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(5): 703 - 707.
- [15] 魏昭彬, 魏成栋, 辛勤. MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面结构的 LRS 研究[J]. 物理化学学报, 1992, 82(2): 261 - 268.
- [16] Li Zhengping, Gao Lian, Zheng Shan. Investigation of the dispersion of MoO<sub>3</sub> onto the support of mesoporous silica MCM-41[J]. Appl Catal, A, 2002, 236(1/2): 163 - 171.
- [17] Li Zhongrui, Fu Yilu, Bao Jun, et al. Effect of cobalt promoter on Co-Mo-K/C catalysts used for mixed alcohol synthesis[J]. Appl Catal, A, 2001, 220(1): 21 - 30.
- [18] González-Cortés S L, Xiao Tiancun, Costa R M F J, et al. Urea-organic matrix method: An alternative approach to prepare Co-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalyst[J]. Appl Catal, A, 2004, 270(1/2): 209 - 222.

(编辑 杨天宇)



扫码了解更多相关  
专题研究信息