

钾修饰的 MnO_3/SiO_2 催化剂的 XRD 和 TPR 表征

王琪 郝影娟 陈爱平 姚光华 杨意泉*

(厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

摘要 采用 XRD 和 TPR 测试技术表征了一系列不同 K 与 Mn 摩尔比的 $MnO_3/K_2O/SiO_2$ 催化剂。XRD 表征结果显示,随着元素 K 的加入,多钼物种逐渐被破坏,最终形成了单钼的 K_2MnO_4 物种。TPR 表征显示,催化剂表面的钼物种有 2 种结构,即八面体的 $Mn(O_h)$ 和四面体的 $Mn(T_d)$ 。八面体 $Mn(O_h)$ 的还原峰在 770 K 附近,而四面体 $Mn(T_d)$ 还原峰在 1 000 K 附近;无 K 的 MnO_3/SiO_2 催化剂的低温还原峰出现在 840 K,少量元素 K 的添加削弱了 Mn 与 SiO_2 之间的作用,使得低温还原峰温度降低到 770 K 附近;随着元素 K 添加量的进一步增加, $Mn(O_h)$ 物种逐渐减少而 $Mn(T_d)$ 物种逐渐增多,从而使得催化剂表面的 Mn 更难被还原。高硫合成气制甲硫醇的活性随着钼基催化剂八面体 (O_h) 钼物种的增加而增加。

关键词 $MnO_3/K_2O/SiO_2$ 催化剂, XRD, TPR, 高硫合成气, 甲硫醇

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2007)05-0561-04

钼基催化剂有着优良的加氢活性,在石油化工中有着广泛的应用。碱金属离子尤其是钾离子对钼基催化剂的活性影响很大,在有些反应中它可以作为促进剂,在另一些反应中它也可能是抑制剂。在费托合成中,催化剂中加入钾离子用以提高活性和选择性^[1]。在水煤气变换反应中,钾盐的加入也提高了催化剂的活性^[2]。Tatsumi 等^[3]研究了钾促进的合成气制混合醇钼基催化剂,他们发现不含钾的钼基催化剂只具有制烃能力,而加入钾盐后,醇的选择性大大地提高了。但是在甲烷氧化和噻吩的加氢脱硫反应中,碱金属的加入却抑制了催化剂的活性^[2]。通常认为钼基催化剂表面 Mn 的还原状况在很多情况下会影响催化剂的活性,在使用之前都要经过还原或者硫化进行活化预处理。Xie 等^[4]用 XPS 和 TPR 等测试技术研究了钾促进的 $CuMnO/A\lambda_2O_3$ 水煤气变换催化剂,他们认为 K 元素的加入破坏了 $CuMnO_4$ 的结构,提高了 $CuMnO/A\lambda_2O_3$ 催化剂中 Mn 的还原能力。而 Chen 等^[5]研究却发现碱金属离子的加入增强了 Mn—O 键强度,并增加了还原活化能,从而阻止了 MnO_x 物种在 H_2 中的还原。DeCanio 等^[6]也用能谱测试技术揭示了 $MnO_3/A\lambda_2O_3$ 催化剂中加入钾盐后阻止了 Mn 物种的还原。本文研究了不同钾负载量的 MnO_3/SiO_2 催化剂对高硫合成气制甲硫醇的影响,并利用 XRD 和 TPR 的手段对催化剂进行表征,研究了钾盐对钼基催化剂的结构及还原性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

$MnO_3/K_2O/SiO_2$ 催化剂是先将计量的 K_2CO_3 (分析纯)溶液浸渍到 SiO_2 ($S_{BET} = 260 \text{ m}^2/\text{g}$) 载体上,24 h 后在 393 K 下烘干,然后将计量的 $(NH_4)_6MnO_7 \cdot 4H_2O$ (分析纯)水溶液浸渍到经 K_2CO_3 修饰的 SiO_2 载体上,24 h 后在 393 K 烘干,773 K 焙烧得到所需的催化剂。固定 MnO_3/SiO_2 的质量分数为 2%,变换不同的 K 与 Mn 摩尔比得到一系列的 $MnO_3/K_2O/SiO_2$ 催化剂,以 K_xMnO_1 表示 (其中 x 代表 K 与 Mn 摩尔比)。

1.2 催化剂的 XRD 表征

XRD 表征是在 PANalytical 公司的 X'Pert PRO X 射线衍射仪上进行,激发源为 $CuK\alpha$;工作电流 30 mA;工作电压 40 kV;石墨单色器,测试范围 2θ 为 $10^\circ \sim 70^\circ$,扫描步长 $0.016^\circ/\text{step}$ 每步时间

2006-07-09 收稿, 2006-10-05 修回

厦门市创新基金计划项目 (350220031082)

通讯联系人: 杨意泉,男,研究员; E-mail: yyiquan@xmu.edu.cn 研究方向: 多相催化

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

10 s/step。

1.3 催化剂的 TPR 表征

催化剂先在 Ar 气氛中升温至 573 K, 吹扫净化其表面, 然后降至 323 K 进行程序升温还原。TPR 表征是在自装 TPR 装置上进行, 还原气为含体积分数为 5% H₂ 的 H₂-N₂ 混合气, 流速为 20 mL/min, 用 GC-102 色谱仪的 TCD 检测器检测 H₂ 量的变化, 样品用量为 50 mg, 升温速率为 10 K/min, 由 323 K 升温至 1 073 K 后恒温 20 min。

1.4 催化剂活性评价

催化剂的活性评价是在固定床反应器上进行, 催化剂装填量为 0.25 mL。反应前催化剂先经 H₂ 气在 700 K 还原 8 h, 用原料气在 573 K 将催化剂硫化 4 h 后采样分析产物。反应在 0.2 MPa, 573 K, 原料气的组成为 V(H₂):V(CO):V(H₂S):V(N₂) = 5:5:10:1, GHSV = 3 000 h⁻¹ 的条件下进行。反应物和产物由在线 GC-950 型气相色谱仪 (上海海欣色谱仪器公司) 的热导检测器 (TCD), 氢焰检测器 (FID) 和氢火焰分光光度检测器 (FPD) 上作现场分析。热导色谱柱填料为 TDX-01 碳分子筛, 柱长 2 m, 用 H₂ 气作载气, 用于分析 N₂ 和 CO; 氢焰色谱柱填料为 GDX-103 柱长 2 m, 以 N₂ 气作载气用于分析烃类和硫醇; FPD 色谱柱为 HP PbtQ 毛细管色谱柱, 柱长 30 m, 管径 0.53 mm, 载气为 N₂ 气, 用于分析含硫化物。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征

图 1 为几种不同钾负载量的 MoO₃/K₂O/SiO₂ 催化剂及前驱体的 XRD 谱。图 1 谱线 1 是本文制备催化剂所用的前驱体 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 在 773 K 煅烧后的 XRD 谱, 其与标准 MoO₃ 的衍射峰 (Ref code

00-005-0508) 完全吻合, 说明在 773 K 下, 钼酸铵已经完全分解为 MoO₃; 图 1 谱线 2~谱线 7 为不同 K 与 Mo 摩尔比的催化剂的 XRD 谱, 其中 2θ 为 20°~30° 的圆包峰为载体硅胶的衍射峰 (硅胶的 XRD 谱未在图中列出)。可以看到未添加 K 的 MoO₃/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱 (图 1 谱线 2) 只显示出 MoO₃ 的衍射峰 (*d* 为 0.692, 0.381, 0.346, 0.326, 0.270, 0.266 nm) (Ref code 00-005-0508), 且这些峰宽化了, 说明 MoO₃ 在 SiO₂ 表面分散的比较均匀, 未形成较大颗粒的 MoO₃; *n*(K)/*n*(Mo) = 0.5 的 MoO₃/K₂O/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱 (图 1 谱线 3) 显示 Mo 和 K 在 SiO₂ 表面形成了 K₂Mo₄O₁₃ 物种 (*d* 为 0.717, 0.702, 0.683, 0.542, 0.470, 0.401, 0.351, 0.341, 0.309, 0.303, 0.296, 0.283 nm) (Ref code 00-027-0416)。当 *n*(K)/*n*(Mo) = 1 时 (图 1 谱线 4), 表面检测到了 K₂Mo₂O₇ 物种 (*d* 为 0.696, 0.626, 0.404, 0.376, 0.352, 0.340, 0.311 nm) (Ref Code 01-084-1424)。随着 K 添加量的增加 (见图 1 谱线 5~谱线 7), 多钼物种的结构逐渐被破坏, K 和 Mo 最终在催化剂表面形成了单钼的 K₂MoO₄ 物种 (*d* 为 0.570, 0.469, 0.384, 0.340, 0.316, 0.304, 0.291, 0.227, 0.198 nm) (Ref Code 00-024-0880)。

2.2 催化剂的 TPR 表征

图 2 为不同参比样的 TPR 谱。从图 2 谱线 1 和谱线 2 可以看出, 载体 SiO₂ 和 K₂CO₃/SiO₂ 的 TPR 没有发现耗氢峰。图 2 谱线 3 和谱线 4 分别是 773 K 煅烧后的钼酸铵和分析纯的 MoO₃ 的 TPR 谱, 均在 1 020 K 处出现 1 个宽的耗氢峰, 图 2 谱线 4 在 970 K 出现明显的肩峰。Kamandur 等^[7] 研究指出 MoO₃ 的还原有 2 步: 1 040 K 对应 MoO₃ 到 MoO₂ 的还原, 1 270 K 对应于 MoO₂ 到 Mo 的还原。图 2 谱线 3 和谱

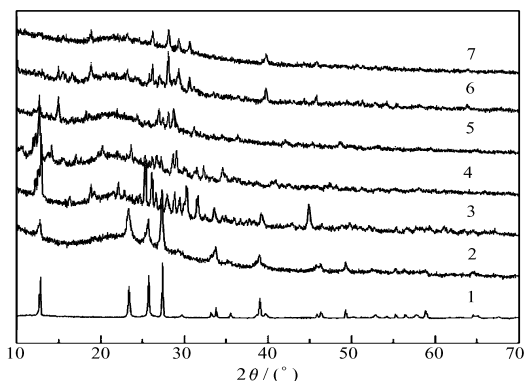


图 1 不同钾负载量催化剂的 XRD 谱

Fig 1 X-ray diffraction patterns of Mo-based catalysts with different amounts of potassium

1. pure (NH₄)₆Mo₇O₂₄ calcined at 773 K;
2. K₀Mo₃; 3. K_{0.5}Mo₃; 4. K₁Mo₃;
5. K_{1.5}Mo₃; 6. K₂Mo₃; 7. K₃Mo₃

线 4 在 970 和 1 020 K 处的 2 个耗氢峰可能分别对应 $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$ 和 $Mo^{5+} \rightarrow Mo^{4+}$ 的还原过程。图 2 谱线 3 和谱线 4 的峰形基本相似, 说明钼酸铵经 773 K 煅烧后的结构与 MoO_3 的基本一致, XRD 的结果也证明了这一点。

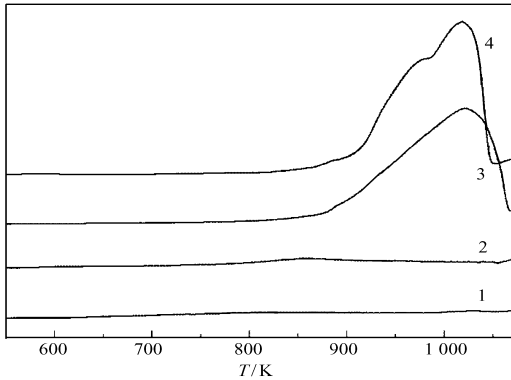


图 2 几种参比样的 TPR 谱

Fig 2 Temperature-programmed reduction profiles of several reference samples
1 SiO_2 ; 2 K_2O/SiO_2 ;
3. pure $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ calcined at 773 K; 4 MoO_3

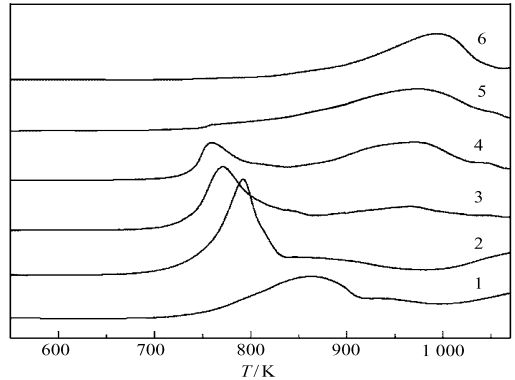


图 3 不同钾负载量催化剂的 TPR 谱

Fig 3 Temperature-programmed reduction profiles of Mo -based catalysts with different amounts of potassium
1. K_0Mo_0 ; 2 $K_{0.5}Mo_1$; 3 K_1Mo_1 ;
4. $K_{1.5}Mo_1$; 5. K_2Mo_1 ; 6 K_3Mo_1

图 3 为不同钾负载量的 $MoO_3/K_2O/SiO_2$ 催化剂的 TPR 谱。图 3 谱线 1 是不含钾的 K_0Mo_0 催化剂的 TPR 谱, 在 860 和 945 K 处可以观测到 2 个耗氢峰, 与未负载的 MoO_3 (图 2 谱线 3) 相比, 耗氢峰的峰温降低了 110 K, 这说明体相中的 Mo 比分散的 Mo 更难还原。随着 K 的加入, 860 K 的耗氢峰逐渐向低温方向位移, 而 945 K 的耗氢峰逐渐向高温方向位移 (图 3 谱线 2~谱线 6)。当 $n(K):n(Mo) = 0.5:1$ 时, 低温耗氢峰位移到 792 K 且峰形较尖锐, 峰面积增大, 但随着 K 与 Mo 摩尔比的继续增大, 低温耗氢峰面积逐渐减小, 高温耗氢峰逐渐变大, 当 $n(K):n(Mo) = 3:1$ 时, 低温耗氢峰基本消失, 只看到高温耗氢峰 (图 3 谱线 6)。Feng 等^[8]研究了 $K-Mo/C$ 催化剂的 TPR 谱, 将 620 和 700 K 附近的峰归属于八面体配位的 $Mo(O_h)$ 的还原峰, 1 000 K 附近的峰归属于四面体配位的 $Mo(T_d)$ 的还原峰。图 2 谱线 3 和谱线 4 中 MoO_3 的 TPR 在 970 和 1 020 K 的 2 个耗氢峰可归属于四面体配位 $Mo(T_d)$ 的 +6 到 +4 价的还原过程; 图 3 谱线 2~谱线 6 负载型催化剂的 TPR 在 1 000 K 的高温耗氢峰可指认为四面体配位 $Mo(T_d)$ 的 +6 到 +4 价的还原过程, 在 700 K 附近的低温耗氢峰可指认为八面体配位 $Mo(O_h)$ 的 +6 价到 +4 价的还原过程。当 $n(K):n(Mo) > 0.5:1$ 后出现的低温耗氢峰面积减小, 而高温耗氢峰面积增大的结果说明, 过量的钾可能导致八面体钼含量的减少, 促进了四面体钼的形成, 这与 Kantschewa 等^[2]提出的 K^+ 的加入导致 Mo^{6+} 物种由八面体结构向四面体结构转化的结论相吻合。同样 XRD 测试结果也证实了这一结论, 随着钾的添加, 催化剂表面钼物种逐渐由多钼物种 ($K_2Mo_4O_{13}$ 和 $K_2Mo_2O_7$) 向单钼物种 (K_2MoO_4) 转变, 而多钼物种中的钼多为八面体相, 单钼物种中的钼多为四面体相。值得注意的是当添加了少量的钾后, 低温还原峰的温度比未添加钾的降低了近 70 K (见图 3 谱线 1 和谱线 2), 这可能是钾与载体硅胶作用, 减弱了 Mo 与载体之间的相互作用, 从而降低了还原温度。

2.3 活性评价

表 1 示出的是高硫合成气在不同钾负载量的钼基催化剂上合成甲硫醇的活性。表中可以看出, 不含钾盐的 K_0Mo_0 催化剂产物主要为 COS, 甲硫醇的选择性仅为 2.0%; 在 $K_{0.5}Mo_1$ 催化剂上, 甲硫醇的选择性迅速提高至 12.7%, 当 K 与 Mo 摩尔比在 0~2 之间时, 随着钾盐含量的增加, 甲烷和甲硫醇的选择性逐渐增大, 而 COS 的选择性和 CO 转化率却逐渐减小。当 K 与 Mo 摩尔比为 0.5 和 1 时, CH_3SH 的时空产率最高。结合本文对表 1 的几种催化剂进行的表征分析可以清楚地看出, 较多八面体相的多钼物种, 即在 TPR 谱中 770 K 附近出现的对应于 $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$ 还原的较强的耗氢峰, 有利于甲硫醇和 COS 的

生成。前文^[9]已报道甲硫醇的形成与催化剂表面 Mo-S-K 物种密切相关, 对于较易还原的 $K_{0.5}Mo_1$ 催化剂上, 其表面 Mo-S-K 物种也较易形成, 因而对应的 CO 的转化率和甲硫醇的得率也较高; 而对于 K_3Mo_1 催化剂, 其 Mo 物种较难被还原硫化, 所以甲硫醇的得率降低了。

表 1 不同钾负载量的钼基催化剂上高硫合成气制甲硫醇的活性评价结果
Table 1 Performance of Mo-based catalysts with different potassium loadings
for methyl mercaptan synthesis from high H_2S -containing syngas

| Catalyst | CO conv. % | Selectivity % (CO ₂ excluded) | | | $10^3 Y_{i,th} / (g \cdot mL_{cat}^{-1} \cdot h^{-1})$ | |
|---------------|------------|--|--------------------|------|--|-------|
| | | CH ₄ | CH ₃ SH | COS | CH ₃ SH | COS |
| $K_{0.5}Mo_1$ | 7.0 | 1.3 | 2.0 | 96.7 | 3.1 | 187.2 |
| $K_0.5Mo_1$ | 7.3 | 1.3 | 12.7 | 86.0 | 20.6 | 173.7 |
| K_1Mo_1 | 5.5 | 1.7 | 18.0 | 80.3 | 21.7 | 121.5 |
| $K_{1.5}Mo_1$ | 3.5 | 2.7 | 20.0 | 77.3 | 15.6 | 75.2 |
| K_2Mo_1 | 2.8 | 3.3 | 21.7 | 75.0 | 13.6 | 58.5 |
| K_3Mo_1 | 1.8 | 5.2 | 12.7 | 82.1 | 5.1 | 41.0 |

参 考 文 献

- 1 Klabetz R, Peters C. *Angew Chem* [J], 1965 **77**(7): 333
- 2 Kantschew a M, Delannay F, Jeziorowski H, Delgado E, Eder S, Ertl G, Knözinger H. *J Catal* [J], 1984 **87**: 482
- 3 Tatsumi T, Muramatsu A, Tomiyama H. *J Catal* [J], 1986 **101**: 553
- 4 Xie X F, Yin H B, Dou B S, Huo J C. *Appl Catal* [J], 1991 **77**: 187
- 5 Chen K D, Xie S B, Bell A J, Iglesia E. *J Catal* [J], 2000 **195**: 244
- 6 DeCanio S J, Cataño M C, DeCanio E C, Storm D A. *J Catal* [J], 1989 **119**: 256
- 7 Komandur V R C, Thallada B, Gurrin K, Kondakindi R R. *J Phys Chem B* [J], 2001 **105**: 4392
- 8 Feng L J, Li X G, Dadyburjor D B, Kugler E L. *J Catal* [J], 2000 **190**: 1
- 9 Yang Y Q, Yuan Y Z, Dai S J, Wang B, Zhang H B. *Catal Lett* [J], 1998 **54**: 65

XRD and TPR Studies on MoO_3 / SiO_2 Catalysts Doped with Potassium

WANG Qi, HAO Ying-Juan, CHEN Ai-Ping, YAO Guang-Hua, YANG Yi-Quan*
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A Series of $MoO_3 / K_2O / SiO_2$ catalysts with different K/Mo molar ratios were prepared and characterized using XRD and TPR. XRD characterization shows that with the increase of potassium content, polymolybdate species depolymerizes progressively, leading to the formation of K_2MoO_4 species. TPR characterization shows that there are two kinds of Mo coordination species, namely octahedral molybdenum ($Mo(O_h)$) and tetrahedral molybdenum ($Mo(T_d)$). The reduction peak of $Mo(O_h)$ was found to appear at about 770 K, and that of $Mo(T_d)$ at about 1000 K. The addition of a small amount of potassium can decrease the interaction between Mo and SiO_2 and lower the reduction temperature of $Mo(O_h)$ by about 70 K. With the increase of potassium content, the amount of $Mo(T_d)$ increased, while that of $Mo(O_h)$ decreased, leading to the more difficult reduction of Mo. The performance of the catalysts for methyl mercaptan synthesis from high H_2S -containing syngas showed that with the increase of $Mo(O_h)$, the activity of the catalyst increased.

Keywords $MoO_3 / K_2O / SiO_2$ catalysts; XRD; TPR; High H_2S -containing Syngas; methyl mercaptan