

## 高硫化氢合成气制甲硫醇新型钼基催化剂研究

王 琪 陈爱平 谢春芳 郑泉兴  
方维平 袁友珠 张鸿斌 杨意泉\* \*

(厦门大学化学系 物理化学研究所 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 研究了一系列负载型钼基催化剂催化含高硫化氢合成气制甲硫醇的性能,用 XPS 和 ESR 对其进行表征. 活性测试显示,钾促进的钼基催化剂催化的反应产物中甲硫醇成为主导产物. 几种钼基催化剂合成甲硫醇的活性大小顺序:  $K_2MoO_4/CoO/SiO_2 > K_2MoO_4/SiO_2 > MoO_3/K_2CO_3/SiO_2 > K_2MoS_4/SiO_2 > MoS_2/K_2CO_3/SiO_2$ . ESR 表征显示,反应后的催化剂可以检测到“ $oxo-Mo(V)$ ”和“ $thio-Mo(V)$ ”物种. XPS 表征显示反应后催化剂中的 Mo 包含着  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{5+}$  和  $Mo^{6+}$ , S 包含着  $S^{2-}$ ,  $(S-S)^{2-}$  和  $S^{6+}$  三种价态. 添加 CoO 后,“ $oxo-Mo(V)$ ”含量减少,而“ $thio-Mo(V)$ ”含量增加,  $(S-S)^{2-}$  物种的生成得到抑制,  $S^{2-}$  物种的量增多.  $(Mo^{4+} + Mo^{5+})/Mo^{6+}$  峰强度比为 0.75 以及  $S^{2-}/(S-S)^{2-}$  接近 1 有利于甲硫醇的生成. 本文提出甲硫醇的合成与“ $Mo-S-K$ ”相关联的反应机理.

**关键词** 甲硫醇,高硫化氢合成气,钼基催化剂

Novel Mo-based Catalysts for Methanethiol Synthesis from High  $H_2S$ -containing SyngasWANG, Qi CHEN, Ai-Ping XIE, Chun-Fang ZHENG, Quan-Xing  
FANG, Wei-Ping YUAN, You-Zhu ZHANG, Hong-Bin YANG, Yi-Quan\*

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** A series of supported Mo-based catalysts for methanethiol synthesis from high  $H_2S$ -containing syngas were investigated by kinetics and XPS, ESR characterization. The activity evaluating results show that upon the potassium promoted Mo-based catalysts, the methanethiol will become dominant product of the reaction, and the activity sequence of several Mo-based catalysts for the reaction is as follows:  $K_2MoO_4/CoO/SiO_2 > K_2MoO_4/SiO_2 > MoO_3/K_2CO_3/SiO_2 > K_2MoS_4/SiO_2 > MoS_2/K_2CO_3/SiO_2$ . In the ESR characterization of the catalysts used the resonant signals of “ $oxo-Mo(V)$ ” and “ $thio-Mo(V)$ ” can be detected. The XPS characterization indicates that mixed valence Mo species  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{5+}$  and  $Mo^{6+}$  and three kinds of S species  $S^{2-}$ ,  $(S-S)^{2-}$  and  $S^{6+}$  exist in the catalysts. As a promoter CoO was introduced into Mo-based catalysts. It was observed that the addition of CoO leads to decrease of the amount of “ $oxo-Mo(V)$ ” in the catalysts, but increase of the amount of “ $thio-Mo(V)$ ”, which may be connected with “ $Mo-S-K$ ” phase or “ $Co-Mo-S-K$ ” phase, meanwhile CoO in the catalyst was found to enhance the formation of  $S^{2-}$ , but inhibit the formation of  $(S-S)^{2-}$ . It was found also that the methanethiol synthesis is favored if the peak intensity ratios of  $(Mo^{4+} + Mo^{5+})/Mo^{6+}$  and  $S^{2-}/(S-S)^{2-}$  are kept at about 0.75 and 1 level respectively. A possible mechanism about the relationship of  $CH_3SH$  formation with “ $Mo-S-K$ ” phase was proposed.

**Key words** methanethiol,  $H_2S$ -containing syngas, Mo-based catalyst

\* E-mail: yyiquan@xmu.edu.cn; Fax: 0592-2183047.

Received April 5, 2004; revised June 3, 2004; accepted August 6, 2004.

国家自然科学基金(No. 20173043)资助项目.

甲硫醇是合成医药、农药、蛋氨酸及含硫香料的重要化工原料. 传统制备甲硫醇的方法有卤代烷与硫化氢反应, 甲醇与硫化氢反应<sup>[1]</sup>. 本课题组开展了由合成气( $H_2 + CO$ )制低碳混合醇的钼硫基催化剂研究, 在考察硫化氢对  $MoS_x-K^+/SiO_2$  催化剂催化性能的影响时, 首先发现当硫化氢含量达到 1% 时, 混合醇消失, 甲硫醇选择性达 90% 以上<sup>[2]</sup>. 本文通过对由  $(NH_4)_2MoS_4$ ,  $K_2MoS_4$ ,  $K_2MoO_4$  和  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  四种前驱物料所制得催化剂进行合成甲硫醇的研究, 着重考察了  $K_2CO_3$  和  $CoO$  助剂对负载型钼基催化剂性能的影响, 用 XPS 和 ESR 谱学方法表征催化剂的活性相, 为高硫化氢合成气一步法制甲硫醇提供技术依据.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

$K_2MoS_4$  和  $(NH_4)_2MoS_4$  按文献[3]制备.  $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2$  催化剂用  $(NH_4)_2MoS_4$  的 DMF 溶液浸渍在经  $K_2CO_3$  修饰的  $SiO_2$  (BET area = 179  $m^2/g$ ) 载体上;  $K_2MoS_4/SiO_2$  用  $K_2MoS_4$  的 DMF 溶液浸渍在  $SiO_2$  (BET area = 280  $m^2/g$ ) 载体上.  $K_2MoO_4/SiO_2$  用  $K_2MoO_4$  水溶液浸渍在  $SiO_2$  上;  $K_2MoO_4/CoO/SiO_2$  用  $K_2MoO_4$  和  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  水溶液浸渍在  $SiO_2$  上;  $MoO_3/K_2CO_3/SiO_2$  用  $K_2CO_3$  和  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  水溶液浸渍在  $SiO_2$  上. 所有催化剂经 110  $^\circ C$  烘干 2 h 及 500  $^\circ C$  煅烧 4 h.

### 1.2 催化剂的活性评价

催化活性评价使用固定床反应器, 催化剂(80~100目)装填量为 0.5 mL, 催化剂经氢气还原 12 h 后通入反应气硫化 8 h 进行测定. 高硫化氢合成气中的  $H_2S$  由硫化钠和磷酸发生预先配入钢瓶中. 气体产物(烃和硫醇)分析在 CD-102 气相色谱仪氢焰检测器上进行, 色谱柱 CDX-103, 柱长 2 m, 柱温 120  $^\circ C$ , 以甲醇为外标. CO 转化率的测定使用热导检测器, 色谱柱为碳分子筛, 柱长 2 m, 柱温 70  $^\circ C$ , 以氮气为内标.

### 1.3 催化剂的谱学表征

ESR 谱学测试在德国 Bruker ER200D-SRC 型波谱仪上进行, 输出功率 20.4 mW, 微波频率 9.71 GHz, 调制幅度 6.3 Gpp, 调制频率 12.5 kHz. XPS 表征在 VG. Escalab Mark- 能谱仪上进行, 以 Mg K 为辐射源, C 的结合能(284.7 eV)为内标.

## 2 结果与讨论

表 1 示出原料合成气中  $H_2S$  含量在 0~2.1% 内变化时,  $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2$  催化剂活性评价的结果. 当硫化氢含量由 0 增加到 0.1% 时, 醇类选择性由 84.2% 降到 20.9%, 甲硫醇的选择性由原微量增至 17.7%, 烃类选择性由 15.6% 增加到 60.2%. 当  $H_2S$  含量增至 2.1% 时, 混合醇的选择性降至 0.1%, 甲硫醇选择性增至 22.2%, 烃选择性增加至 74.1%.

表 2 示出原料合成气中  $H_2S$  含量在 0~2.1% 内变化时,  $K_2MoS_4/SiO_2$  催化剂活性评价的结果. 总的变化趋势为: CO 转化率随  $H_2S$  含量增加而上升, 烃的选择性随  $H_2S$  含量的增加先升高, 在  $H_2S$  含量为 0.025% 达到峰值(42.5%)而后下降; 混合醇的选择性随  $H_2S$  含量增加快速下降; 而甲硫醇选择性则相应快速上升. 十分有趣的是, 当  $H_2S$  含量达 1.0%, 总烃选择性降到 4.5%, 总醇选择性降到 0.02%, 甲硫醇选择性升到 89.8%; 当  $H_2S$  含量达 2.1% 时, 甲硫醇选择性高达 97.1%, 成为占绝对优势的主导产物, 其时空产率达 89  $mg \cdot h^{-1} \cdot g \text{ (cat)}^{-1}$ .

上述关于原料合成气中  $H_2S$  含量对催化剂活性影响的调查结果表明, 在较高的硫化氢含量条件下,  $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2$  和  $K_2MoS_4/SiO_2$  两种催化剂上醇的选择性均趋近于零, 在  $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2$  催化剂上烃和硫醇作为两种产物共存, 而  $K_2MoS_4/SiO_2$  催化剂上甲硫醇却成为单一占优势产品.

最近, 我们选择  $K_2MoO_4$  和钼酸铵作为负载型催化剂前驱物对合成甲硫醇进行研究的结果如表 3.

表 1 原料合成气  $H_2S$  含量对  $MoS_2-K_2CO_3/SiO_2$  催化剂性能的影响<sup>a</sup>

Table 1 Effect of  $H_2S$  in feed syngas on the performance of  $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2$  catalyst<sup>a</sup>

$H_2S$ Content/ %	CO Conversion/ %	Selectivity/ % (CO <sub>2</sub> omitted)							Yield/ [ $mg \cdot h^{-1} \cdot g \text{ (cat)}^{-1}$ ]	
		Hydrocarbon		Alcohol			Thiol		Alcohol	CH <sub>3</sub> SH
		C <sub>1</sub>	C <sub>2,3</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2,3</sub>		
0	0.5	10.9	4.7	55.4	25.1	3.7	Trace	Trace	11.7	Trace
0.025	0.7	32.9	13.1	27.7	12.4	3.3	9.7	0.8	8.6	1.1
0.05	0.7	33.6	16.4	23.7	11.5	2.6	10.7	1.5	6.6	1.4
0.1	0.9	36.5	23.7	12.3	7.4	1.2	17.7	1.2	3.3	3.5
2.1	0.8	42.5	31.6	0.1	—	—	22.2	3.6	Trace	4.5

<sup>a</sup> Reaction conditions: 295  $^\circ C$ , 1.0 MPa, 3000  $h^{-1}$ ,  $n(CO) : n(H_2) : n(N_2) = 1 : 1 : 0.5$ ,  $m(MoS_2) : m(K_2CO_3) : m(SiO_2) = 0.32 : 0.15 : 1$ .

表 2 原料合成气 H<sub>2</sub>S 含量对 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂性能的影响<sup>a</sup>Table 2 Effect of H<sub>2</sub>S in feed syngas on the performance of K<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst<sup>a</sup>

H <sub>2</sub> S Content/ %	CO Conversion/ %	Selectivity/ % (CO <sub>2</sub> omitted)							Yield/ [mg h <sup>-1</sup> g (cat) <sup>-1</sup> ]	
		Hydrocarbon		Alcohol			Thiol		Alcohol	CH <sub>3</sub> SH
		C <sub>1</sub>	C <sub>2,3</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2,3</sub>		
0	0.5	25.3	9.3	31.7	22.6	11.4	Trace	Trace	8.2	Trace
0.025	0.8	24.0	18.5	16.9	13.0	4.4	13.4	10.4	7.6	4.5
0.05	0.9	21.2	19.6	9.8	8.3	0.9	29.0	11.4	5.8	6.9
0.1	1.1	18.2	18.6	5.7	5.3	0.9	37.6	14.0	3.3	10.3
1.0	1.2	4.2	0.3	0.02	0	0	89.8	5.6	Trace	39.2
2.1	3.2	1.6	0.01	0.03	0	0	97.1	1.1	Trace	89.0

<sup>a</sup> Reaction conditions: 295 °C, 1.0 MPa, 3000 h<sup>-1</sup>, n(CO) : n(H<sub>2</sub>) : n(N<sub>2</sub>) = 1 : 1 : 0.5, m(K<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>) : m(SiO<sub>2</sub>) = 0.28 : 1.

表 3 钼基催化剂合成甲硫醇活性评价结果<sup>a</sup>Table 3 Results of activity assays for methanethiol over Mo-based catalysts<sup>a</sup>

Catalyst	m/ m	Surf. area/ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	CO Conversion/ %	Selectivity/ % (CO <sub>2</sub> omitted)					Yield of CH <sub>3</sub> SH/ [mg h <sup>-1</sup> g (cat) <sup>-1</sup> ]
				Hydrocarbon			Thiol		
				C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	
MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	5/20	56.1	0.3	64.3	25.5	10.2	—	—	—
MoO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	5/2/20	—	17.5	3.5	0.15	0.15	96.2	0.1	210
MoO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	5/3/20	53.8	29.8	2.2	0.1	0.1	97.7	—	370
MoO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	5/4/20	—	22.6	1.7	0.1	0.1	98.1	—	280
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	4/20	—	37.6	1.1	0.1	0.1	98.8	—	470
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	5/20	67.2	46.0	0.7	0.1	0.1	99.1	—	580
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	6/20	—	39.8	0.8	0.1	0.1	99.1	—	500
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /CoO/SiO <sub>2</sub>	5/0.4/20	113.5	51.2	0.1	0.1	0.1	99.3	—	680
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /CoO/SiO <sub>2</sub>	5/1/20	109.2	56.5	1.4	trace	trace	98.1	—	760
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> /CoO/SiO <sub>2</sub>	5/1.4/20	109.2	49.5	0.8	0.1	trace	98.8	0.1	650
MoS <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.32/1	—	—	43.9	56.1	—	—	—	—
K <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	0.28/1	51.1	3.2	1.6	0.1	—	97.1	1.2	100

<sup>a</sup> Reaction conditions: 295 °C, 0.2 MPa, 3000 h<sup>-1</sup>, n(CO) : n(H<sub>2</sub>) : n(H<sub>2</sub>S) = 2 : 7 : 1. The amount of MoO<sub>3</sub> was taken to express that of K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. The amount of K<sub>2</sub>O was taken to express that of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. <sup>b</sup> Taken from Ref. [4].

由表 3 可见,无碱助的 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 的催化剂与 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (0.32/1) 相似,只有制烃能力,碱助的 MoO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂合成甲硫醇产物分布与 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 K<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂相似.我们前文已报道<sup>[4]</sup>,在高硫合成气制硫醇的反应条件下,无碱助的 MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂生成了 MoS<sub>2</sub> 相,碱助的 MoS<sub>x</sub>-K<sup>+</sup>/SiO<sub>2</sub> 催化剂生成了 Mo-S-K 新相,烃的生成主要与 MoS<sub>2</sub> 相相联系,而硫醇的生成主要与 Mo-S-K 相密切相关.这里用化学探针法可进一步支持 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂制甲硫醇的活性与 Mo-S-K 相相关联;添加钴助剂的 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂对甲硫醇的生成有促进作用,随着钴添加量的增加,甲硫醇的得率先增大后减小,当钴的添加量达 5% 时, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/CoO/SiO<sub>2</sub> (5/1/20) 催化剂生成甲硫醇得率为 760

mg h<sup>-1</sup> g (cat)<sup>-1</sup>,比 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂高约 1.5 倍,选择性也达到 98.1%.

图 1 表示 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (5/20) 和 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/CoO/SiO<sub>2</sub> (5/1/20) 两种催化剂在 255~295 °C 区 log v (v 表示反应速率) 和 1/T 的关系图.根据阿累尼乌斯公式,可以得到摩尔时空产率的对数 log v 与表观活化能的关系为: log v = A - E/2.303 RT,其中 A 为常数, R = 8.314.图中两直线的斜率为 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K = (y<sub>A</sub> - y<sub>B</sub>)/(x<sub>A</sub> - x<sub>B</sub>),则反应过程的表观活化能: E = -K × 2.303 × 8.314.通过以上公式计算,可得: K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (5/20) 催化剂的表观活化能 E<sub>1</sub> = 87.2 kJ · mol<sup>-1</sup>; K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/CoO/SiO<sub>2</sub> (5/1/20) 的表观活化能 E<sub>2</sub> = 57.4 kJ · mol<sup>-1</sup>.由此说明添加 CoO 助剂的钼基催化剂反应的表观活化能有明显的降低.

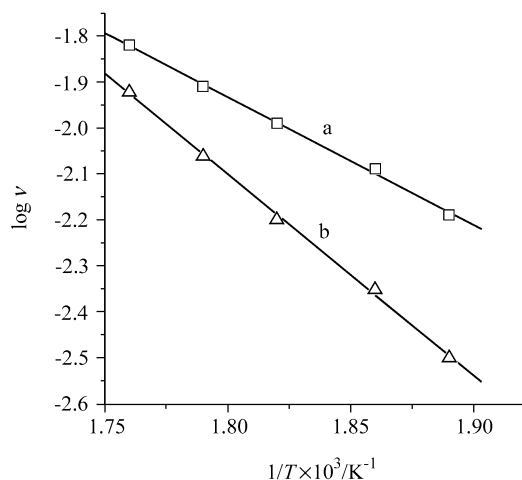


图1 两种催化剂合成甲硫醇的  $\log \nu$  与  $1/T$  关系图

Figure 1 Curve of  $\log \nu$  vs.  $1/T$  for the synthesis of  $\text{CH}_3\text{SH}$  over the two catalysts

a:  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{CoO}/\text{SiO}_2$  (5/1/20); b:  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  (5/20)

图2表示  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  (5/20) 和  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{CoO}/\text{SiO}_2$  (5/1/20) 催化剂的 ESR 谱。图中显示催化剂的  $g$  共振信号为 1.93, 1.98, 2.01, 2.04 和 2.10。Konings 等<sup>[5]</sup>指定  $g = 1.93$  为氧包围的“ $\text{oxo-Mo(V)}$ ”物种;  $g = 1.98$  为硫包围的“ $\text{thio-Mo(V)}$ ”( $g = 2.06$ ,  $g = 1.98$ ) 物种。Derouane 等<sup>[6]</sup>指定  $g = 2.01$  和  $g = 2.04$  为 S 信号,  $g = 2.10$  为 Co-Mo-S 信号。前文<sup>[7]</sup>报道在  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  中添加  $\text{K}_2\text{CO}_3$  后, 被指定为“ $\text{oxo-Mo(V)}$ ”( $g = 1.93$ ) 的共振信号随着添加  $\text{K}_2\text{CO}_3$  量的增加而增强, 活性较好的  $\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  (5/3/20) 催化剂含“ $\text{oxo-Mo(V)}$ ”的量与  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  相当, 而归属于“ $\text{thio-Mo(V)}$ ”( $g = 1.98$ ) 的共振信号则随  $\text{K}_2\text{CO}_3$  量的增大而减少, 其信号较“ $\text{oxo-Mo(V)}$ ”弱得多, “ $\text{oxo-Mo(V)}$ ”存在与  $\text{K}_2\text{O}$  的存在密切相关。但对于添加 CoO 的催化剂体系[见图 2(b), (c)],  $g = 1.93$  的“ $\text{oxo-Mo(V)}$ ”的含量比  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  催化剂大大减少, 而  $g = 1.98$  的“ $\text{thio-Mo(V)}$ ”含量相对增加。Kantschewa 等<sup>[8]</sup>认为钾促进的钼基催化剂含有八面体和四面体两种构型。四面体构型中的  $\text{Mo}^{6+}$  比八面体的  $\text{Mo}^{6+}$  更难还原和硫化, 所以形成了较多的“ $\text{oxo-Mo(V)}$ ”。前文<sup>[4]</sup>报道已指出烃的形成与  $\text{MoS}_2$  密切相关, 本文表 3 中的  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  催化剂也只得到烃类产物, 进一步证实这个观点。K<sup>+</sup> 的加入破坏了  $\text{MoS}_2$  相, 可能形成了 Mo-S-K 相, 因此加入 K<sup>+</sup> 的催化剂反应产物中烃的含量大大降低。Derouane 等<sup>[6]</sup>也认为硫化态的催化剂中存在的“ $\text{oxo-Mo(V)}$ ”部分来自于难以被硫化的四面体  $\text{Mo}^{6+}$  物种。Derouane 还发现添加 Co 导致“ $\text{oxo-Mo(V)}$ ”的信号强度减弱, 他们认为可能是 Co 与 Mo 作用, 减少了四面体 Mo 的物种。本实验中  $g = 2.10$  的 ESR 信号[见图 2(b), (c)], 可能是形成“Co-Mo-S”或“Co-Mo-S-K”新相, Co 可能存在于  $\text{MoS}_2$  表面且位于  $\text{MoS}_2$  边缘, 部分占据边缘 Mo 离子周围氧和硫空穴, 也可能产生了插入  $\text{MoS}_2$  晶格低对称边缘的“ $\text{thio-Mo(V)}$ ”<sup>[6]</sup>。钾钼及钴钼钾催化剂催化合成甲硫醇高的活性可能与“Mo-S-K”相或者“Co-Mo-S-K”相密切相关。

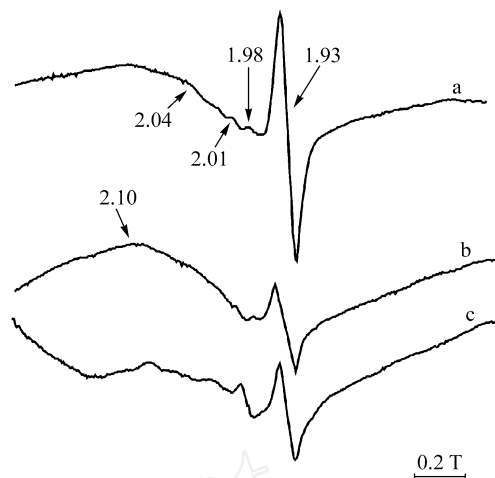


图2 反应后钼基催化剂的 ESR 谱图

Figure 2 ESR spectra of the reacted Mo-based catalysts

(a)  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  (5/20); (b)  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{CoO}/\text{SiO}_2$  (5/1/20); (c)  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{CoO}/\text{SiO}_2$  (5/1.4/20)

图3表示的是  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  和  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{CoO}/\text{SiO}_2$  两类催化剂的 Mo(3d) 的 XPS 谱。图中在 229, 232 和 233 eV 处出现了可归属于  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  的混合价态<sup>[9,10]</sup>。前文<sup>[7]</sup>曾报道在  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  催化剂中添加钾助剂, 随着  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的添加量的增加,  $\text{Mo}^{6+}$  的含量逐渐减小, 而  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  的含量逐渐增大。活性较好的  $\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  (5/3/20) 催化剂的  $\text{Mo}^{6+} + \text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$  摩尔比为 0.8, 与  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  (5/20) 催化剂相近。对于  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{CoO}/\text{SiO}_2$  催化剂体系[见图 3(b), (c)], 随着 CoO 添加量的增加, 加速了  $\text{Mo}^{6+}$  向  $\text{Mo}^{4+}$  的硫化还原, 当添加 CoO 量达 9% 时,  $\text{Mo}^{4+}$  含量占 90%; 活性较好的  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{CoO}/\text{SiO}_2$  (5/1/20) 催化剂, ( $\text{Mo}^{4+} + \text{Mo}^{5+}$ )/ $\text{Mo}^{6+}$  为 0.75, 添加 CoO 促使“ $\text{oxo-Mo(V)}$ ”向“ $\text{thio-Mo(V)}$ ”或“ $\text{thio-Mo(IV)}$ ”

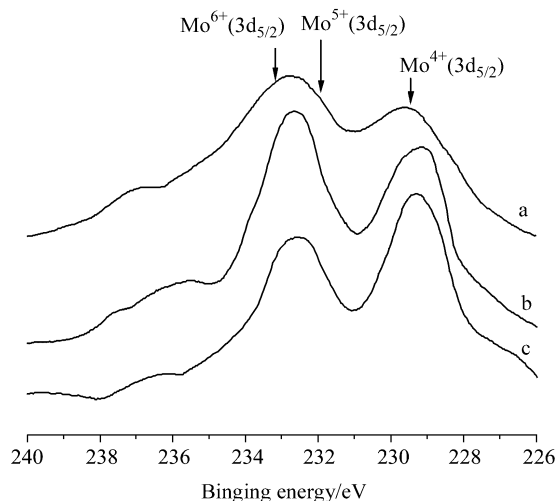


图3 反应后钼基催化剂的 Mo(3d) XPS 谱图

Figure 3 Mo(3d) XPS spectra of the reacted Mo-based catalysts

(a)  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$  (5/20); (b)  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{CoO}/\text{SiO}_2$  (5/1/20); (c)  $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{CoO}/\text{SiO}_2$  (5/1.4/20)

转化,从而有利于甲硫醇的生成. XPS 的表征结果与 ESR 是一致的.

图 4 表示反应后  $K_2MoO_4/SiO_2$  (5/20) 和  $K_2MoO_4/CoO/SiO_2$  (5/1/20) 两种催化剂 S(2p) 的 XPS 谱. 图中在 161.5, 162.5 eV 处出现了分别可归属于  $S^{2-}$  [11],  $[S-S]^{2-}$  [12]; 在 168.5 eV 出现了宽峰带, 可被指认包含  $S^{6+}$  [13] 物种. 添加 CoO 的  $K_2MoO_4/CoO/SiO_2$  (5/1/20) 催化剂 [见图 (b), (c)], 其硫阴离子  $S^{2-}$  和  $[S-S]^{2-}$  峰对称性比  $K_2MoO_4/SiO_2$  (5/20) 好, 可以推断,  $S^{2-}$  和  $[S-S]^{2-}$  物种摩尔比接近 1 对提高催化剂合成甲硫醇的活性有利.

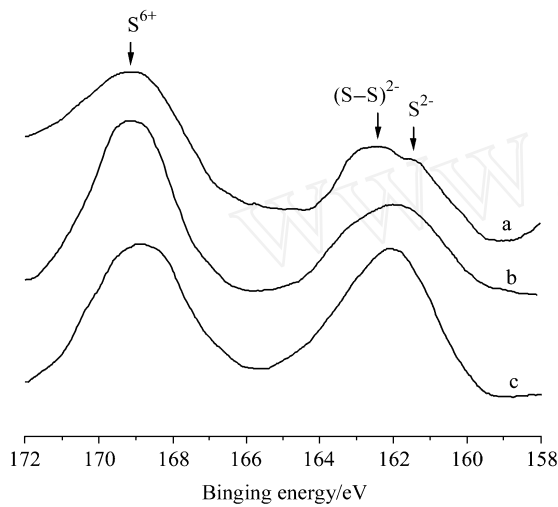
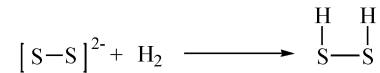


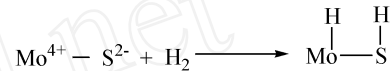
图 4 反应后钼基催化剂 S(2p) XPS 谱图

Figure 4 S(2p) XPS spectra of the reacted Mo-based catalysts (a)  $K_2MoO_4/SiO_2$  (5/20); (b)  $K_2MoO_4/CoO/SiO_2$  (5/1/20); (c)  $K_2MoO_4/CoO/SiO_2$  (5/1.4/20)

综上所述, 硫醇的生成与“Mo-S-K”相或“Co-Mo-S-K”相密切相关. 在  $K_2MoO_4/SiO_2$  催化剂中添加 CoO 后, 促进“ $oxo-Mo(V)$ ”向“ $thio-Mo(V)$ ”或“ $thio-Mo(IV)$ ”硫化转化, 形成“Co-Mo-S-K”相, 使  $S^{2-}$  和  $[S-S]^{2-}$  物种摩尔比更接近 1. 在合成醇反应中对  $H_2$  的活化至关重要, Mo-S 基催化剂上低价硫阴离子  $S^{2-}$  和  $[S-S]^{2-}$  物种的存在, 可能通过这两条活化氢途径实现, 即在  $[S-S]^{2-}$  表面物种上的配位活化(均裂):



和在 Mo-S 物种上的异裂:



从而提供合成硫醇加氢的活泼氢源. 在适当高的硫化氢条件下, 由于活泼氢的供应充足, CO 的加氢大多导致 C-O 键的解离, 高  $H_2S$  含量时醇的选择性趋于零则可作旁证. 在  $MoS_2$  表面上, 当 CO 加氢到达最后一步的表面  $CH_3$  物种时, 如图 5 所示, 断裂邻位上的 Mo-SH 键以实现 -SH 基向  $CH_3$  转移生成硫醇要比断裂相应的 S-H 键(保留 Mo-S 键)使巯基氢向  $CH_3$  转移生成  $CH_4$  困难, 因而优势产物多为烃. 而在 Mo-S-K 相表面活性位上, 断裂邻位上的 K-SH 键实现其 -SH 基向  $CH_3$  转移生成硫醇要比断裂这个 S-H 键(保留 K-S 键)使巯基氢向  $CH_3$  转移生成  $CH_4$  容易得多, 因而主产物为硫醇. 这多半就是在高硫化氢含量原料气反应条件下, 本文所研究催化剂合成气转化产物活性差别的缘故.

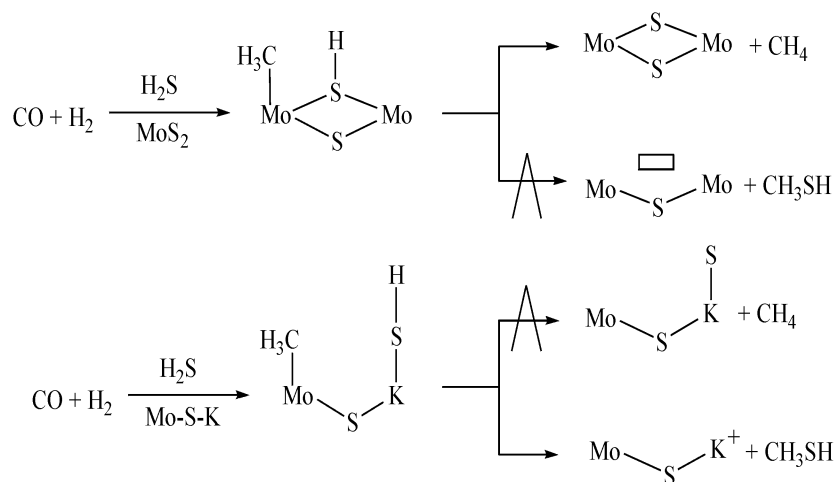


图 5  $MoS_x-K^+$  催化剂上含  $H_2S$  合成气反应生成甲硫醇的机理

Figure 5 Mechanism proposed for the formation of methanethiol over the  $MoS_x-K^+$  catalysts from  $H_2S$ -containing syngas

## References

- 1 Qian, Z.-G.; Sun, M.-K.; Zhou, Z.-H.; Liu, S.-Y. *J. Qingdao Ocean Univ.* **1995**, *25*, 328 (in Chinese).  
(钱佐国, 孙明昆, 周曾昊, 刘升一, 青岛海洋大学学报, **1995**, *25*, 328.)
- 2 Yang, Y.-Q.; Yuan, Y.-Z.; Zhang, H.-B. *J. Xiamen Univ.* **1993**, *32*, 447 (in Chinese).  
(杨意泉, 袁友珠, 张鸿斌, 厦门大学学报, **1993**, *32*, 447.)
- 3 Chen, S.-C. *Important Inorganic Chemical Reaction*, Shanghai Science and Technology Press, Shanghai, **1982**, p. 525 (in Chinese).  
(陈寿椿编, 重要无机化学反应, 上海科学技术出版社, 上海, **1982**, p. 525.)
- 4 Yang, Y.-Q.; Yuan, Y.-Z.; Dai, S.-J.; Wang, B.; Zhang, H.-B. *Catal. Lett.* **1998**, *65*, 54.
- 5 Konings, A. J. A.; Van Dooren, A. M.; Koning-berger, D. C.; De Beer, V. H. J.; Farragher, A. L.; Schuit, G. C. A. *J. Catal.* **1978**, *54*, 1.
- 6 Derouane, E. G.; Pedersen, E.; Clausen, B. S.; Gabelica, Z.; Candia, R. H. *J. Catal.* **1986**, *99*, 253.
- 7 Yang, Y.-Q.; Yang, H.; Wang, Q.; Yu, L.-J.; Wang, C.; Dai, S.-J.; Yuan, Y.-Z. *Catal. Lett.* **2001**, *74*, 221.
- 8 Kantschewa, M.; Delannay, F.; Jeaierowski, H.; Delgado, E.; Eder, S.; Ertl, G.; Knozinger, H. *J. Catal.* **1984**, *87*, 482.
- 9 Hou, P.; Meeker, D.; Wise, H. *J. Catal.* **1983**, *80*, 280.
- 10 Lin, G.-D.; Yang, Y.-Q.; Huang, H.-P.; Yuan, Y.-Z.; Zhang, H.-B. *Chin J. Mol. Catal.* **1992**, *6*, 321 (in Chinese).  
(林国栋, 杨意泉, 黄浩平, 袁友珠, 张鸿斌, 分子催化, **1992**, *6*, 321.)
- 11 Zingg, D. S.; Makovsky, L. E.; Tischer, R. E.; Brown, F. R.; Hercules, D. M. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2898.
- 12 Ducher, J. C.; Van Oers, E. M.; de Beer, V. H. J. *J. Catal.* **1983**, *80*, 386.
- 13 Wagner, C. D.; Taylor, J. A. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1982**, *28*, 211.

(A0404052 SONG, J. P.; DONG, H. Z.)