

# 高硫合成气制甲硫醇钼硫基催化剂的制备

杨意泉\* 王琪 戴深峻 袁友珠 林仁存 张鸿斌

(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** 考察 2 种不同前驱体制得的钼硫基催化剂对含高硫化氢合成气转化为甲硫醇的催化性能, 探讨助剂( $K_2CO_3$ 、KCl 和 KF)、温度和压力对催化剂活性的影响, 以  $(NH_4)_2MoS_4$  作为前驱物料所制得的  $MoS_2/K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  催化剂具有与  $K_2MoS_4$  衍生所得到的催化剂行为相似. XRD 谱学表征结果显示, 弱碱性钾盐( $K_2CO_3$  和 KF) 促进的  $MoS_2/K^+/\gamma-Al_2O_3$  与  $K_2MoS_4/\gamma-Al_2O_3$  催化剂工作表面皆生成了  $M_{6-8}S_K$  新的活性相( $2\theta = 29.8^\circ$  和  $30.8^\circ$ ).

**关键词** 钼硫基催化剂, 含硫化氢合成气, 甲硫醇, 制备

70 年代以来的 2 次世界性石油危机促使人们力图将煤炭资源转化为汽油代用品, 从而推动了合成气制低碳混合醇的研究开发工作. 硫化钼基催化剂在直接利用含硫合成气制低碳混合醇, 副产品部分甲烷化尾气可供作城市煤气和发电, 文献上已有报道<sup>[1~3]</sup>. DOW 化学公司<sup>[4]</sup>认为原料合成气中, 添加  $H_2S$  有利于 CO 的转化, 但降低了醇的选择性,  $C_2 \sim C_5$  醇增加. 我们在考察硫化氢对  $M_{6-8}S_K^+ / SiO_2$  催化剂催化性能的影响时, 发现当合成气中硫化氢含量达到 1.6% 时, 混合醇消失, 甲硫醇成为主产物<sup>[5]</sup>. 但尚未见到有高硫合成气制甲硫醇的钼硫基催化剂的研究报道. 本文以  $\gamma-Al_2O_3$  为载体, 研究由  $(NH_4)_2MoS_4$  和  $K_2MoS_4$  2 种前驱物料所制得的 2 种钼硫基催化剂合成甲硫醇的催化性能, 并考察不同钾盐助剂对催化剂活性的影响, 为开发含硫合成气制甲硫醇的催化剂研制提供依据.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

$(NH_4)_2MoS_4$  和  $K_2MoS_4$  按文献[6]制备. 所有负载型催化剂试样均采用浸渍法制备.  $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的制备系将需要量的  $(NH_4)_2MoS_4$  溶解在二甲基甲酰胺(DMF)溶液中, 并浸于  $\gamma-Al_2O_3$  (60~80 目, 比表面  $280 m^2/g$ ) 载体上, 真空干燥, 用无水乙醚萃取 DMF, 再真空干燥, 试样经  $400^\circ C$  煅烧, 在 Ar 气氛下冷却备用.  $MoS_2/K^+/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的制备系先用需要量的  $K_2CO_3$  (或 KCl, KF) 溶液浸渍  $\gamma-Al_2O_3$  载体,  $110^\circ C$  干燥, 然后按制备  $MoS_2/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的方法制备.  $K_2MoS_4/\gamma-Al_2O_3$  催化剂的制备系将所需量  $K_2MoS_4$  DMF 溶液浸渍在  $\gamma-Al_2O_3$  载体上, 真空干燥, 用无水乙醚萃取 DMF, 再真空干燥, 在 Ar 气下保护备用.

### 1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价采用一路气体分流进入 2 个固定床反应器, 平行地进行升温还原和活性评价, 反应温度由精密温度控制仪自动控制, 反应压力由压力调节阀调节, 催化剂装填量为 0.5 mL. 高硫合成气  $V(CO) : V(H_2) : V(H_2S) = 5 : 14 : 1$ ,  $H_2S$  由硫化钠和磷酸发生, 预先

配入钢瓶中. 气体产物(烃和硫醇)分析是在 GD-102 气相色谱仪氢焰检测器进行, 色谱柱 GDX-103, 柱长 2 m, 柱温 120 °C. 以甲烷为外标. 合成甲硫醇的反应温度为 295 °C, 压力为 0.2 MPa, 空速 3000 h<sup>-1</sup>.

### 1.3 催化剂的表征

XRD 表征在 Rigaku-200 衍射仪上进行, 以 Cu-K $\alpha$  作辐射源, 2 $\theta$  为 10~ 80°, 扫描速率 6°/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的活性

表 1 示出由 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 制得的钼硫基催化剂上合成甲硫醇活性评价结果. 由表中可见, MoS<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂只有制烃能力; 对经 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 修饰后的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂体系而言, 显示出具有合成硫醇的催化活性, 烃类选择性减少, 甲硫醇为主产物; 对负载型 MoS<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 当 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 添加质量分数为 15% 时, 所得催化剂合成甲硫醇效果最好; 对钼含量不同的 MoS<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂体系而言, 当 MoS<sub>2</sub> 质量分数少于 10% 时, 烃类选择性随 MoS<sub>2</sub> 含量的增加而减少, 甲硫醇选择性和时空产率随 MoS<sub>2</sub> 含量的增加而增加; 当 MoS<sub>2</sub> 质量分数大于 10% 时, 烃类选择性随 MoS<sub>2</sub> 含量增加而增加, 甲硫醇选择性和时空产率随 MoS<sub>2</sub> 含量增加而减少; 含质量分数为 8% MoS<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂合成甲硫醇催化活性最好, 选择性达 91.8%, 时空产率达 149.9 mg·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>.

表 1 由 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> 制得的钼硫基催化剂的活性\*

催化剂(质量比)	选择性/%					甲硫醇产率 (mg·h <sup>-1</sup> ·g <sup>-1</sup> )
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	硫醇 C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	
MoS <sub>2</sub>	80.1	16.3	3.6	-	-	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /MoS <sub>2</sub> (0.15/1.00)	39.5	8.4	4.2	45.2	2.7	30.7
MoS <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.12/1.0)	89.0	9.4	1.6	-	-	-
MoS <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
0.12/0.10/1.00	18.2	1.7	0.1	76.1	3.9	69.0
0.12/0.15/1.00	9.3	0.8	0.2	87.2	2.5	105.9
0.12/0.20/1.00	17.6	0.9	0.5	78.5	2.5	92.3
0.04/0.15/1.00	8.6	1.2	0.5	88.0	1.7	94.4
0.06/0.15/1.00	8.2	0.8	0.2	89.3	1.5	123.8
0.08/0.15/1.00	6.4	0.4	0.2	91.8	1.2	149.9
0.10/0.15/1.00	9.9	0.7	0.4	87.6	1.4	106.8
0.16/0.15/1.00	18.1	1.1	0.1	76.7	4.0	82.6
0.20/0.15/1.00	20.3	0.9	0.9	60.8	17.1	51.5
MoS <sub>2</sub> /KCl/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
0.08/0.15/1.00	63.0	3.5	5.7	19.0	8.9	3.3
MoS <sub>2</sub> /KF/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
0.08/0.15/1.00	25.6	2.4	2.0	60.9	9.2	17.7

\* 反应条件: 295 °C, 0.2 MPa, 3000 h<sup>-1</sup>.

表 1 中添加 KCl 和 KF 助剂 2 种催化剂的实验结果显示, 由于 KCl 属中性钾盐, MoS<sub>2</sub>/KCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂主产物为烃类; KF 助催效应介于 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与 KCl 两者之间, MoS<sub>2</sub>/KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的产物中甲硫醇选择性虽不如 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 助催体系的高, 但产物中烃类选择性大为下降, 甲硫醇选择性占 60.9%. 从而看出以弱碱性钾盐为助剂制备的钼硫钾催化剂对高硫合成气制甲硫醇催化效果较好.

图 1、图 2 示出  $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂体系, 在 215~ 315 °C 温度范围内, 随着温度的上升, 合成甲硫醇的活性上升, 选择性先提高后降低, 在 295 °C 时, 甲硫醇产率最高 ( $149.9 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ); 当温度超过 300 °C 时, 虽然甲硫醇的产率仍较高, 但选择性迅速下降, 该催化剂合成甲硫醇的最佳温度范围可选择在 280~ 300 °C; 甲硫醇的产率随着压力的增加线性地增加; 相反, 选择性随着压力的增加线性下降。当压力为 2.0 MPa 时, 甲硫醇选择性达 82.5%, 产率达  $340.9 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

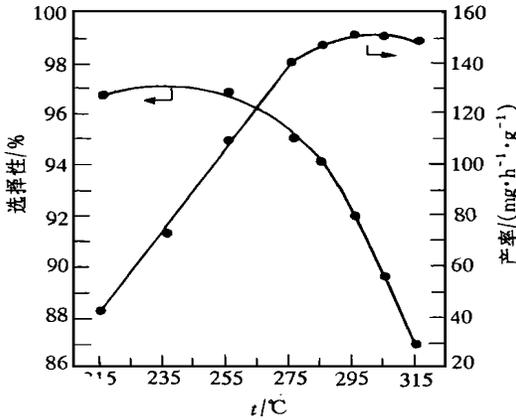


图 1 温度对合成甲硫醇的影响

催化剂  $m(\text{MoS}_2)/m(\text{K}_2\text{CO}_3)/m(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) =$   
0.08/0.15/1.00

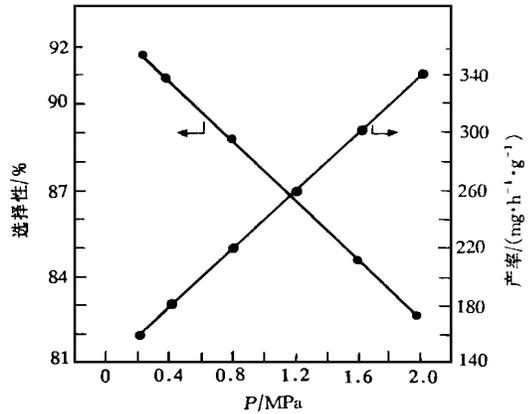


图 2 压力对合成甲硫醇的影响

催化剂  $m(\text{MoS}_2)/m(\text{K}_2\text{CO}_3)/m(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) =$   
0.08/0.15/1.00

Klier 等<sup>[7]</sup>认为, 钼硫基催化剂中存在  $\text{K}_2\text{CO}_3$  助剂对于醇合成的必要性在于催化剂的双功能性:  $\text{MoS}_2$  解离活化双氢, 而碱性金属盐非解离地活化 CO 并削弱活泼氢物种的供应。关于合成低碳混合醇工作态  $\text{M}\Theta\text{-Sx-K}^+/\text{SiO}_2$  催化剂的谱学表征表明: 碱性  $\text{K}^+$  盐与钼硫组分之间发生作用, 生成  $\text{M}\Theta\text{-S-K}$  表面相, 正是这种新形成的表面活性相与醇的生成有密切关联<sup>[5]</sup>。从表 1 的结果可预示, 甲硫醇的生成也与生成  $\text{M}\Theta\text{-S-K}$  表面相有密切联系。为了进一步获取  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  经  $\text{K}_2\text{CO}_3$  修饰后的  $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂可能存在  $\text{M}\Theta\text{-S-K}$  表面相的实验证据, 本文采用  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载  $\text{K}_2\text{MoS}_4$  作为另一类前驱物, 制备  $\text{K}_2\text{MoS}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 这一系列催化剂的评价结果列于表 2。

表 2 由  $\text{K}_2\text{MoS}_4$  制得的  $\text{K}_2\text{MoS}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的活性

$\text{K}_2\text{MoS}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (质量比)	选择性/ %						甲硫醇产率 $/(\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$
	烃类			硫醇			
	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$		
0.04/1.00	9.4	1.7	0.1	87.0	1.9		78.4
0.06/1.00	7.1	0.7	0.1	91.1	1.0		105.6
0.08/1.00	6.1	0.1	0.2	92.1	1.5		139.0
0.10/1.00	8.1	1.0	0.1	89.1	1.8		124.3
0.12/1.00	10.3	1.7	0.2	83.3	4.9		105.5
0.16/1.00	13.7	7.4	0.4	70.7	7.8		95.6
0.20/1.00	18.7	8.1	0.3	60.2	12.8		88.9

反应条件: 295 °C, 0.2 MPa, 3000  $\text{h}^{-1}$ .  $\text{K}_2\text{MoS}_4$  质量以  $\text{MoS}_2$  计。

由表 2 可以看出, 以  $\text{K}_2\text{MoS}_4$  为前驱物制得的催化剂与由  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$  衍生得到

催化剂的活性和选择性相近, 并且可以得到同样的产物. 以  $\text{K}_2\text{MoS}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  质量比为 0.08/1.00 的催化剂为例, 甲硫醇选择性达 92.1%, 产率达  $139.0 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ . 可合理地推断, 来自不同前驱物的两类工作态催化剂表现近乎相似的催化行为, 具有相同的催化活性相.

## 2.2 催化剂的 XRD 表征

图 3 示出一系列工作态催化剂及其相关参比试样的 XRD 测试结果.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 谱峰(图 3a)  $2\theta$  为  $18.4^\circ$ ,  $20.4^\circ$ ,  $37.6^\circ$ ,  $39.3^\circ$ ,  $46.0^\circ$  和  $66.8^\circ$ ; 负载质量分数为 15%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (图 3b) 并未观察到如图 3i 所示的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  特征峰, 表明  $\text{K}_2\text{CO}_3$  负载在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上分散度较好, 并没有聚集形成  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的晶相; 从图 3f 可见,  $\text{MoS}_2$  的 XRD 谱峰  $2\theta$  为  $14.0^\circ$ ,  $33.3^\circ$ ,  $39.5^\circ$  和  $59^\circ$ ; 图 3c、e 示出, 以  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  为前驱物料所制得的工作态  $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2$  催化剂, 在  $2\theta$  为  $29.8^\circ$  和  $30.8^\circ$  处出现新的衍射峰, 与相关的参比体系  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  等的 XRD 谱相比较, 这 2 个新增峰可能产生于  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{MoS}_2$  两组份之间相互作用的“ $\text{M}_\Theta\text{-S-K}$ ”准微晶相中. 同样, 在以  $\text{K}_2\text{MoS}_4$  为前驱物料所得的工作态  $\text{K}_2\text{MoS}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 XRD 谱中(图 3d), 也观测到了这 2 个新峰.

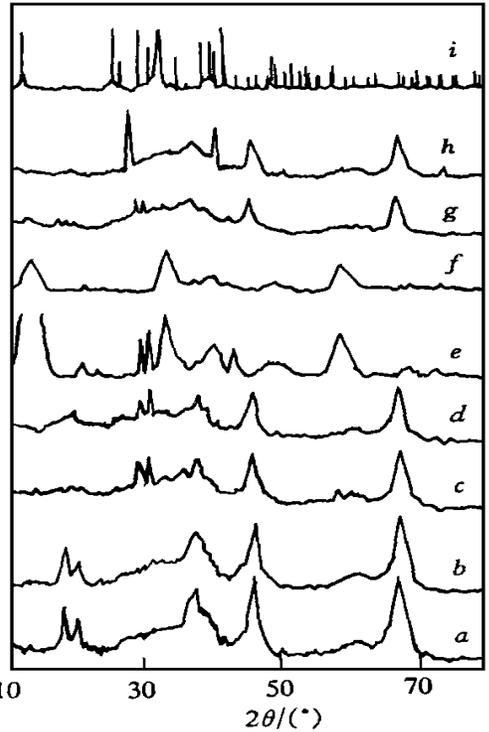


图 3 若干种催化剂的 XRD 谱(质量比)

a.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; b.  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0.15/1.00)

c.  $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0.08/0.15/1.00);

d.  $\text{K}_2\text{MoS}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0.08/1.00);

e.  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2$  (0.15/1.00); f.  $\text{MoS}_2$ ;

g.  $\text{MoS}_2/\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0.08/0.15/1.00);

h.  $\text{MoS}_2/\text{KCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0.08/0.15/1.00); i.  $\text{K}_2\text{CO}_3$

与  $\text{K}_2\text{CO}_3$  助催体系不同, 添加  $\text{KCl}$  助剂的图 3h, 没有观测到  $2\theta$  为  $29.8^\circ$  和  $30.8^\circ$  的特征峰, 只观测到  $\text{KCl}$  相的 XRD 特征峰; 然而同是卤化物, 添加  $\text{KF}$  (一种弱碱) 助剂的图 3g, 观测到  $2\theta$  为  $29.8^\circ$  和  $30.8^\circ$  的特征峰, 而没有观测到  $\text{KF}$  相的 XRD 特征峰. 由此说明, 中性钾盐只简单地分散在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上, 只有弱碱性钾盐才能与  $\text{MoS}_2$  发生较强的相互作用而形成“ $\text{M}_\Theta\text{-S-K}$ ”准微晶相.

$\text{MoS}_x$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  修饰的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面相互作用模型如图 4.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  易生成  $\text{K}_2\text{MoS}_4$ . XPS 显示, 工作态  $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂未发现  $\text{CO}_3^{2-}$  存在, 具有低电子工作态的  $\text{K}^+$  促进其电子通过硫桥离域到  $\text{Mo}$  上, 削弱了  $\text{M}_\Theta\text{-O-Al}$  相互作用, 使  $\text{Mo}^{6+}$  易被硫化还原为  $\text{Mo}^{4+}$  [9,10], 形成了“ $\text{M}_\Theta\text{-S-K}$ ”相. 当  $\text{CO}$  分子被吸附在  $\text{Mo}$  表面上, 电子从  $\text{Mo}$  反馈给  $\text{CO}$ , 增强了  $\text{Mo-C}$  键, 同时削弱了  $\text{C-O}$ , 有利于  $\text{C-O}$  三重键的活化, 从而提高了合成甲硫醇的产率.

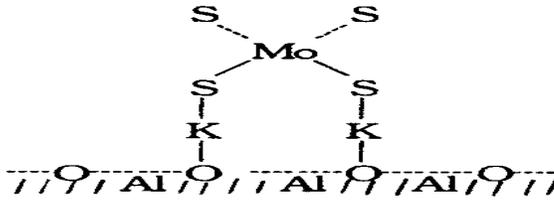


图4  $\text{MoS}_x$  和用  $\text{K}_2\text{CO}_3$  修饰的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面相互作用模型

### 参 考 文 献

- 1 Qudarderer Q J, Cochran G A. Eur Pat Appl, 84102932. 5, 1984
- 2 Kinkade N E. Eur Pat Appl, 84116467. 6, 1984
- 3 Stevens R R. Eur Pat Appl, 85109214. 8, 1985
- 4 Conkade M M, Murchison C B, Stevens R R. US Pat 4675344, 1987
- 5 杨意泉, 袁友珠, 张鸿斌. 厦门大学学报(自然科学版), 1993, 32: 447
- 6 陈寿椿编. 重要无机化学反应. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 525
- 7 Klier K, Herman R G, Simons G W *et al.* Proc 7th DOE Indirect Liquefaction Contractors, Meeting Vol 1, Pittsburgh, 1987: 258
- 8 Zhang H B, Yang Y Q, Huang H P *et al.* Proc 10th ICC, Budapest, Hungary, 1992: 1493
- 9 Xie X, Yin H, Dou B *et al.* Appl Catal, 1991, 77: 187
- 10 Kettmann V, Balgavy P, Sokol L. J Catal, 1988, 112: 93

## Preparation of $\text{Mo-S}$ -based Catalysts for Methanthiol Synthesis from High $\text{H}_2\text{S}$ -containing Syngas

Yang Yiquan\*, Wang Qi, Dai Shenjun, Yuan Youzhu, Lin Rencun, Zhang Hongbin  
(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, State Key Laboratory  
for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** The catalytic performance of  $\text{Mo-S-K}$ -based catalysts prepared with different precursors for synthesis of methanthiol from high  $\text{H}_2\text{S}$  containing syngas has been investigated. The effects of the promoters  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$  and  $\text{KF}$  on the activity of the catalyst under various temperature and pressure conditions have been examined. The results show that  $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst prepared with precursor  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  was found to have the same catalytic behavior as that prepared from  $\text{K}_2\text{MoS}_4$ . XRD measurements indicate the existence of a new  $\text{Mo-S-K}$  phase ( $2\theta=29.8^\circ$  and  $30.8^\circ$ ) in the catalyst both of  $\text{MoS}_2/\text{K}^+/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  promoted by weak basic potassium salts ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  and  $\text{KF}$ ) and of  $\text{K}_2\text{MoS}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  respectively.

**Keywords**  $\text{Mo-S}$ -based catalyst,  $\text{H}_2\text{S}$  containing syngas, methanthiol, preparation