

## 钾促进钴钼耐硫 CO 变换催化剂的 XPS 和 TPR 表征

林仁存 杨意泉\* 袁友珠 魏光 王琪 樊金红 戴深峻  
(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** 用 XPS 和 TPR 谱学表征方法, 研究钾助剂对负载型  $\text{Co-Mo-K-O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  水煤气耐硫变换催化剂的作用。XPS 表征显示, 硫化态催化剂随着钾添加量的增加, 低价态钼和  $\text{S}^{2-}$  增加,  $(\text{S-S})^{2-}$  受抑制,  $(\text{Mo}^{4+} + \text{Mo}^{5+})/\text{Mo}^{6+}$  质量比为 0.8~1 和较多的  $\text{S}^{2-}$  物种有利于提高催化剂的低温活性。TPR 表征结果示出, 硫化态及工作态催化剂皆出现  $\alpha$   $\beta$  2 个吸氢峰, 可分别归属  $\text{Mo}^{6+}$   $\text{Mo}^{5+}$  和  $\text{Mo}^{5+}$   $\text{Mo}^{4+}$  ( $n=4, 3, 2$ ) 的还原过程; 工作态催化剂  $\alpha$  峰峰温较硫化态低,  $\beta$  峰为宽峰带低价钼混合峰; 吸氢峰的大小与催化剂低温活性密切相关。

**关键词**  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 钾助剂, 水煤气变换  
中图分类号: O643.12 文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)01-0025-04

$\text{Co-Mo}$  基催化剂可作为甲烷化催化剂、费托催化剂和临氢脱硫催化剂<sup>[1,2]</sup>。70 年代以来被开发作为水煤气变换的新型耐硫催化剂<sup>[3]</sup>。在工业上传统使用的 CO 变换催化剂主要为 Fe-Cr 系和 Cu-Zn 系。Fe-Cr 系为中温变换催化剂, 活性温度高, 耐硫性能差, 并含对人体有害的铬; Cu-Zn 系虽为低温变换催化剂, 但其活性温区窄, 不耐硫, 寿命短;  $\text{Co-Mo}$  基催化剂活性温度低, 活性温区宽 (160~500 ℃), 抗毒性能强, 强度高, 寿命长, 能再生使用<sup>[4]</sup>。这类催化剂必须添加碱性金属, 如 K, Mg, Li, Cs 等, 才表现有较高的低温活性, 特别是添加  $\text{K}_2\text{CO}_3$  被认为是较理想的钾源<sup>[1,5]</sup>。本文研究  $\text{K}_2\text{CO}_3$  对  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂催化活性的影响, 用 XPS 和 TPR 等谱学方法, 探索钾助剂对催化剂促进作用的内在缘由, 为开发实用型耐硫变换催化剂提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备及处理

催化剂制备采用共浸渍法, 将  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  和浓氨水配成混合液, 以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体浸渍 12 h, 110 ℃ 烘干。催化剂组分中含  $\text{MoO}_3$  和  $\text{CoO}$  的质量分数分别为 12% 和 2%, 变化钾的质量分数。本文所制催化剂用  $\text{K}_n$  表示,  $\text{K}_n$  中的  $n$  代表  $\text{K}_2\text{O}$  的质量分数; 参比样为  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{R}_{\text{Mo}}$ )、 $\text{CoO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{R}_{\text{Co}}$ ) 和  $\text{K}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{R}_{\text{K}}$ ), 其中  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{CoO}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的质量分数分别为 12%、2% 和 16%。

催化剂以含体积分数 1%  $\text{H}_2\text{S}$  的原料气硫化 12 h, 硫化空速  $500 \text{ h}^{-1}$ , 硫化最高温度为 350 ℃。

催化剂的活性评价在四槽式固定床反应器上进行, 原料气为  $V(\text{CO}) : V(\text{H}_2) : V(\text{CO}_2) = 30 : 65 : 5$  的混合气, 水蒸汽/混合气体积比为 1。反应条件:  $1000 \text{ h}^{-1}$ , 0.1 MPa, 200~400 ℃, 催化剂粒度为 0.3~0.6 mm。CO 转化率用 102G 型气相色谱仪热导检测器分析, 色谱柱为  $\phi$  mm  $\times$  1 m G.D. X-502 和  $\phi$  mm  $\times$  2 m 分子筛串联使用。

供谱学表征的硫化态催化剂按硫化程序硫化后在  $\text{Ar}$  气保护下降到室温备用; 工作态催化剂即把硫化态催化剂反应 16 h 后在  $\text{Ar}$  气保护下降到室温备用。供 TPR 表征的氧化态催化剂预先经 350 ℃ 煅烧 2 h 后备用。

### 1.2 催化剂的谱学表征

XPS 在 VG Escalab Mark-II 能谱仪上进行, 以  $\text{MgK}\alpha$  为辐射源, C 的结合能 (284.7 eV) 为内标。TPR 方法按文献[6]进行。催化剂用量为 30 mg, 以  $\text{Ar}$  气为吹扫气, 还原气为  $V(\text{N}_2) : V(\text{H}_2) = 100 : 3$ , 升温速率为  $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

表 1 示出不同钾含量的  $\text{Co-Mo}$  系变换催化剂活性评价结果。表中显示, 未加钾助剂的  $\text{K}_0$  催化剂 CO 转化率最低, 添加钾助剂的钴钼系变换催化剂随着钾含量的增加低温 (200~300 ℃) 活性显著提高,  $\text{K}_{10}$ ~ $\text{K}_{16}$  号催化剂的低温活性较好, 最佳反应温度为 250 ℃; 当反应温度超过 350 ℃

表 1 不同 K 含量催化剂的活性

Tab 1 Activity of the catalysts with different K<sub>2</sub>O content

K <sub>n</sub>	ω(K <sub>2</sub> O)/%	CO conversion/%				
		200	250	300	350	400
K <sub>0</sub>	0	13.4	24.3	43.6	52.9	73.6
K <sub>4</sub>	4	60.5	63.0	82.7	84.6	80.0
K <sub>8</sub>	8	83.8	85.5	89.2	86.7	80.2
K <sub>10</sub>	10	83.8	93.8	90.7	85.0	80.0
K <sub>12</sub>	12	84.6	93.9	90.8	84.4	80.2
K <sub>13</sub>	13	85.1	95.8	92.0	87.7	82.0
K <sub>15</sub>	15	86.3	95.9	91.9	88.4	81.7
K <sub>16</sub>	16	88.7	95.5	91.1	84.4	80.4

后, 钾助剂的作用显著削弱

图 1 示出若干种催化剂及参比样 Mo(3d) 区的 XPS 谱。图中显示 Mo(3d) 存在着多种混合价态, 随着钾助剂添加量的增加 Mo<sup>4+</sup> 和 Mo<sup>5+</sup> 含量

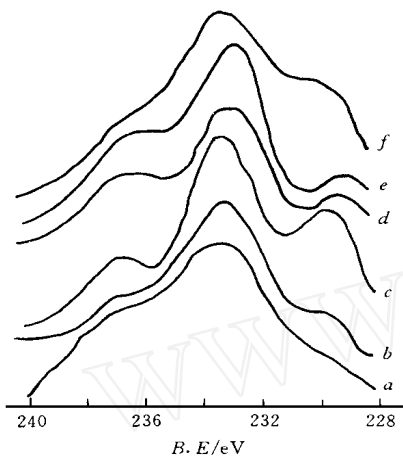


图 1 硫化态催化剂的 Mo(3d) 的 XPS 谱

Fig 1 Mo(3d) XPS spectra of sulfured catalysts  
a: K<sub>0</sub>; b: K<sub>4</sub>; c: K<sub>8</sub>; d: K<sub>12</sub>; e: K<sub>16</sub>; f: RM<sub>0</sub>

增加。参照文献[7]的解叠方法, 假设对 Mo<sup>4+</sup> ~ Mo<sup>6+</sup> 物种, 结合能差值  $\Delta E_b = E_b(3d_{3/2}) - E_b(3d_{5/2}) = 3.1 \text{ eV}$ , 谱峰相对强度比  $\Delta I = I(3d_{5/2}) / I(3d_{3/2}) = 1.5$ , 对图 1 解谱结果列于表 2。从表 2 结果计算 (Mo<sup>4+</sup> + Mo<sup>5+</sup>) / Mo<sup>6+</sup> 比值: R<sub>Mo</sub> 为 1.8, K<sub>0</sub>, K<sub>4</sub>, K<sub>8</sub>, K<sub>12</sub> 和 K<sub>16</sub> 分别为 0.72, 0.77, 0.86, 0.94 和 0.98。对照表 1 实验结果看出, (Mo<sup>4+</sup> +

Mo<sup>5+</sup>) / Mo<sup>6+</sup> 质量比值在 0.8~ 1.0 时催化剂的低温活性较高, 但反应温度超过 350 后, K<sub>0</sub> 至 K<sub>16</sub> 催化剂的活性差别就很小。钴钼变换催化剂是通过预硫化后才有催化活性, 钾的存在增加了硫在催化剂表面的浓度, 从而促进了活性相的硫化, 使催化剂表面低价态钼含量增加, 含 K<sub>2</sub>O 质量分数为 12% ~ 16% 的 K<sub>12</sub> ~ K<sub>16</sub> 催化剂 Mo<sup>4+</sup> 显著增加, 这类催化剂表现更高的低温活性与 Mo<sup>4+</sup> 含量的增加相关; 文献[8]报道当反应温度超过 325 后, 催化剂的反硫化程度加剧, 钾助剂的作用减弱, 表现为含不同钾量的催化剂高温活性很相近。表 2 中 Mo<sup>6+</sup> (3d<sub>5/2</sub>) 电子结合能为 233.3 eV, 比 MoO<sub>3</sub> (232.8 eV)、KM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (232.1 eV)、CoM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (233.1 eV) 和 Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (232.7 eV) 等的结合能均大, 这可归属于 Co-Mo-K-O 复合物<sup>[8,9]</sup>; 表 2 中 Mo<sup>4+</sup> 3d<sub>5/2</sub> 的电子结合能为 229.0~ 229.2 eV, 与 MoS<sub>2</sub> (229.0 eV) 相近。钾助剂的作用表现为: 削弱 Mo-Co-Al 相互作用, 使 Mo<sup>6+</sup> 易被硫化或还原为 Mo<sup>4+</sup><sup>[10]</sup>; 促进 Co 在载体表面的分散, 使其与 MoS<sub>2</sub> 相保持良好的接触<sup>[11]</sup>, 从而提高催化剂的变换反应活性。

图 2 为硫化态催化剂及参比样的 S(2p) 的 XPS 谱图。图中在 161.5 和 162.5 eV 处出现了 2 个可指认为 S<sup>2-</sup><sup>[12]</sup> 和 (S-S)<sup>2-</sup><sup>[13]</sup> 的谱峰; 在 168.5 eV 处出现了宽的谱峰带, 可指认为 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> / SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (169.1 eV)<sup>[15]</sup>。负载钼 (见图 2h)

表 2 硫化态催化剂 XPS 的结合能

Tab 2 XPS binding energies of sulfured catalysts

Catalyst	E <sub>b</sub> (3d <sub>5/2</sub> )/eV				ω(Mo)/%		
	Mo <sup>3+</sup>	Mo <sup>4+</sup>	Mo <sup>5+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	Mo <sup>4+</sup>	Mo <sup>5+</sup>	Mo <sup>6+</sup>
RM <sub>0</sub>	-	229.1	231.2	233.2	22.5	41.5	35.9
K <sub>0</sub>	-	229.2	231.4	233.3	12.9	29.1	58.1
K <sub>4</sub>	-	229.2	231.3	233.3	17.8	25.8	56.3
K <sub>8</sub>	227.9	229.1	231.1	233.3	24.9	21.5	53.5
K <sub>12</sub>	227.9	229.0	230.9	233.0	27.1	21.5	51.6
K <sub>16</sub>	227.8	229.0	230.8	232.9	29.1	20.5	50.5

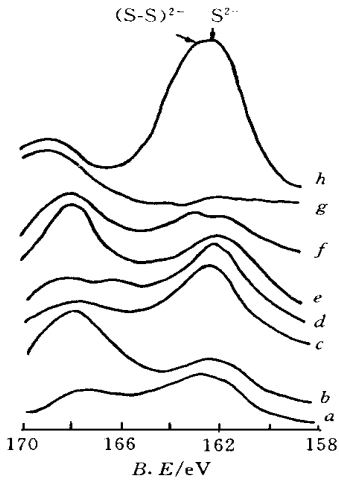


图 2 硫化态催化剂及参比样 S(2p) 的 XPS 谱  
 Fig 2 S(2p) XPS spectra of sulfured catalysts  
 a. K<sub>0</sub>; b. K<sub>4</sub>; c. K<sub>8</sub>; d. K<sub>12</sub>; e. K<sub>16</sub>; f. R<sub>K</sub>; g. R<sub>Co</sub>; h. R<sub>Mo</sub>

(166.6 eV)<sup>[14]</sup>和或钴钼(见图 2a)的参比样主峰为(S-S)<sup>2-</sup>物种;负载钾(见图 2f)或钴(见图 2g)的参比样主峰为SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,经硫化的Co是以CoO处于高自旋状态的形式存在,而不是无伴峰的尖晶石结构的Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>或Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,也非Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>或嵌入YAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶格的Co(II)<sup>[16]</sup>,可能只有少部分进入硫化态,未处于S<sup>2-</sup>的完全包围中,而大部分硫是以SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的形式存在,同样,钾是以K<sub>2</sub>O[含K体系XPS谱中在293和295 eV出现2个峰可归属于K<sup>+</sup>(2p<sub>3/2</sub>)和K<sup>+</sup>(2p<sub>1/2</sub>)]的形式存在,其硫化态主要以KHSO<sub>3</sub>形式存在<sup>[8]</sup>;图2中b~e的催化剂样品随着添加钾质量分数的增加,S<sup>2-</sup>峰强度增加,(S-S)<sup>2-</sup>峰强度减弱,由此

说明钾助剂的添加大大抑制了(S-S)<sup>2-</sup>物种,而增强了S<sup>2-</sup>物种的生成与表1的活性结果比较,没有添加钾助剂的K<sub>0</sub>试样活性很低,而添加钾助剂的K<sub>8</sub>~K<sub>18</sub>催化剂低温活性较高,由此可见,在200~300温度范围内,(S-S)<sup>2-</sup>不利于CO的转化,而添加质量分数为8%~16%的钼变换催化剂K<sub>8</sub>~K<sub>16</sub>有利于生成S<sup>2-</sup>物种,S<sup>2-</sup>物种与提高催化剂的低温活性密切相关

图3为催化剂的TPR谱图从图3a看到,添加质量分数为4%钾助剂的氧化态K<sub>4</sub>在423处比未加钾的K<sub>0</sub>新增α谱峰,随着钾添加量的增加,K<sub>0</sub>在578处的吸氢峰β消失,新增的α峰增大,峰温有所上升,峰的大小与催化剂的低温活性密切相关,这新增α峰可能是Co-Mo-K-O复合物Mo<sup>6+</sup>Mo<sup>5+</sup>的还原峰,图3b结果显示,添加钾的硫化态催化剂K<sub>4</sub>~K<sub>16</sub>在约460和630处出现αβ2个TPR峰,催化剂的这2个吸氢峰若较大,其低温活性也较好文献[8]认为α峰可能是硫化物的还原峰,而β峰则是主体的氧化物还原峰对照硫化态催化剂的XPS表征结果,αβ峰可能是分别对应于Co-Mo-K-S复合物的Mo<sup>6+</sup>Mo<sup>5+</sup>和Mo<sup>5+</sup>Mo<sup>4+</sup>的还原峰,这种解释与含钾的硫化态Mo容易形成Mo<sup>4+</sup>的观点相一致<sup>[11]</sup>。工作态催化剂(见图3c)与硫化态催化剂一样,TPR谱图也出现2个谱峰,所不同的是:α峰温较低,峰面积较大;β峰温较高,峰带宽;未添加钾的K<sub>0</sub>也在645处出现较小的β峰经预硫化后进入工作态的催化剂,在含有水蒸汽和CO<sub>2</sub>的高氧化还原的水煤气气氛中,经氧

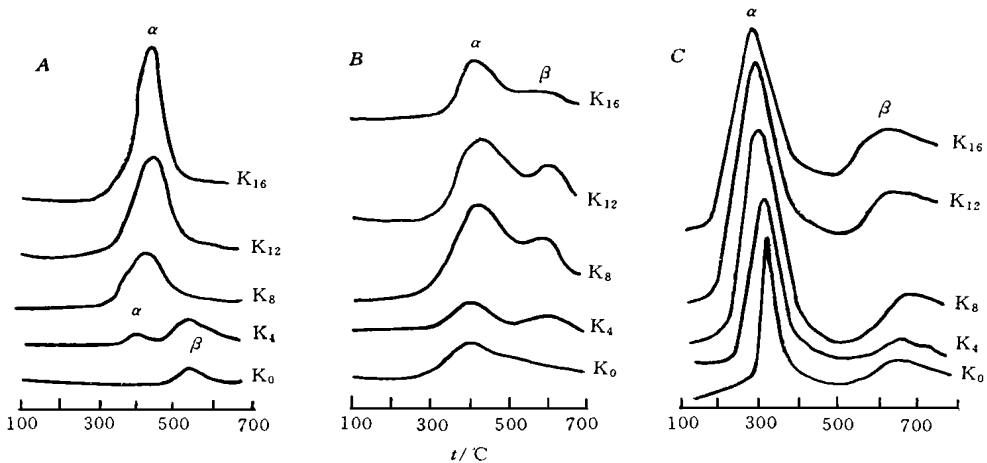


图 3 催化剂的 TPR 图

Fig 3 TPR spectra of the catalysts

A. oxidized state; B. sulfured state; C. functioning state

化还原循环进行,部分易还原的低价 $\text{Mo}^{n+}$ 产生反硫化又被氧化为高价态钼,催化剂表面又吸附了羟基,这可能是产生 $\alpha$ 峰较大并峰温较低的缘故; $\beta$ 峰温较高并峰带宽,可能包含多种低价态 $\text{Mo}^{n+}$ 的混合峰带。从 $\text{K}_8$ 和 $\text{K}_{16}$ 催化剂的XPS谱出现小于 $\text{Mo}^{4+}$ 价态的实验结果可得到引证。从图3清楚看到,硫化态和工作态的 $\text{K}_8$ 和 $\text{K}_{16}$ 的 $\alpha$ 、 $\beta$ 峰皆较大,其低温活性也较好, $\alpha$ 、 $\beta$ 峰可能是催化剂的低温活性位。

### 参 考 文 献

- 1 Kantschew a M, Delannay F, Jeziorowski H, *et al*. *J Catal*, 1984, **87**: 486
- 2 Chianeil R R, Pecoraro T A, Halbert T R, *et al*. *J Catal*, 1984, **86**: 226
- 3 LI Jin-Lin (李金林), KONG Yu-Hua (孔渝华), ZHANG Man-Zheng (张曼征). *Cuihua Xuebao* (催化学报), 1991, **12**(5): 340
- 4 XIANG De-Hui (向德辉), LIU Hui-Yun (刘惠云). *Practical Manual of Chemical Inorganic Catalysts* (化肥催化剂实用手册). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1992: 218
- 5 LI Xiao-Ding (李小定), LI Yao-Hui (李耀会), LIU Xiao-Wan (吕小琬), *et al*. *Yingyong Huaxue* (应用化学), 1994, **11**(1): 58
- 6 CHE Chang-Zhen (车长针), YANG Yi-Quan (杨意泉), XU Pian-Pian (许翩翩), *et al*. *Xiamen Daxue Xuebao* (厦门大学学报), 1995, **34**(4): 566
- 7 Abart J, Delgado E, Ertl G, *et al*. *Appl Catal*, 1982, **2**: 155
- 8 LU Guan-Zhong (卢冠忠), JIN Xiao-Ming (金小明), ZHENG Shu-Xian (郑淑娴), *et al*. *Huadong Huagong Xueyuan Xuebao* (华东化工学院学报), 1993, **19**(4): 505
- 9 KONG Yu-Hua (孔渝华), CHEN Jin-Song (陈劲松). *Huafei Yu Cuihua* (化肥与催化剂), 1989, **1**: 31
- 10 Xie X, Yie H, Dou B, *et al*. *Appl Catal*, 1991, **77**: 187
- 11 Kettmann V, Balgavy P, Sokko I L. *J Catal*, 1988, **112**: 93
- 12 Wagner C D, Taylor J A. *J Vac Sci Technol*, 1978, **15**: 318
- 13 Duchet J C. *J Catal*, 1983, **80**: 386
- 14 Wagner C D, Taylor J A. *J Electron Spectroscop Related Phenomena*, 1982, **28**: 211
- 15 Van D H. *J Solid State Chem*, 1980, **33**: 17
- 16 Gajardo P, Grange P, Delmon B. *J Phys Chem*, 1979, **83**: 1771

## The XPS and TPR Characterization of Sulfur-resisted Catalysts for Water Gas Shift Promoted by $\text{K}_2\text{CO}_3$

LI N Ren-Cun, YANG Yi-Quan\*, YUAN You-Zhu, WEI Guang,  
WANG Qi, FAN Jin-Hong, DA I Shen-Jun

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

**Abstract** The XPS, TPR techniques were used to study the promotion effect of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  to the supported catalyst  $\text{Co-Mo-K}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  for water gas shift. The XPS results show that the amount of low valence molybdenum and  $\text{S}^{2-}$  increases with increase of the content of K in sulfured catalyst, and  $(\text{S-S})^{2-}$  is suppressed. It is found that keeping the ratio  $(\text{Mo}^{4+} + \text{Mo}^{5+})/\text{Mo}^{6+}$  at 0.8~1 level and remaining more  $\text{S}^{2-}$  species on the catalyst are in favor of the improvement of the catalytic activity at low temperature. Two hydrogen-adsorbed peaks of TPR, namely  $\alpha$  and  $\beta$  peaks, which can be ascribed to  $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$  and  $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{n+}$  ( $n = 4, 3, 2$ ) reduction processes respectively, appear both at sulfured state and functioning state. The experiment results indicate that there is a close relation between the altitude of the peaks and the activity of the catalyst at low temperature.

**Keywords**  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  promoter, water gas shift