

# 合成气制混合醇硫化钼基催化剂的谱学表征<sup>①</sup>

林国栋 杨意泉 黄浩平 袁友珠 张鸿斌<sup>②</sup>

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

(厦门大学物理化学研究所, 厦门 361005)

## 摘 要

利用 XRD、XPS 和 TPD 等谱学方法对合成气制混合醇硫化钼基催化剂活性相作了表征研究. 实验结果表明, 碱助的  $\text{MoS}_2\text{-K}^+/\text{SiO}_2$  催化剂工作表面生成了  $\text{Mo-S-K}$  新相, 很可能是催化活性相; 表面钼物种主要是  $\text{Mo}^{4+}$ , 硫除了以  $\text{S}^{2-}$  作为主要硫物种之外, 还观测到低价硫阴离子物种  $\text{S}^-$  或  $[\text{S-S}]^{2-}$ . 随着碱性钾盐助剂添加量的增加,  $[\text{S-S}]^{2-}$  物种的浓度下降,  $\text{H}_2$  吸附量相应减少, 这同催化剂的选择性由烃向醇的转变有着密切的联系.

**关键词** 合成气转化, 混合醇, 钼硫基催化剂.

## 1. 引 言

碱促进  $\text{MoS}_2$  基催化剂因其具有作为合成气制低碳混合醇耐硫催化剂的重要应用前景, 近年来成为合成气化学中有吸引力的研究课题之一<sup>[1-8]</sup>. 已有一些研究工作着重于弄清楚这类催化剂的基本结构和催化性质<sup>[4,6]</sup>, 但迄今有关活性位的本质和催化作用机理的问题未获定论. 本文利用 XRD、XPS 和 TPD 等谱学方法表征催化剂的活性相以及  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  在催化剂上的吸附态. 其结果有助于加深对这些催化体系活性位本质及其作用机理的认识, 并为具有实用意义催化剂的研制提供依据.

## 2. 实 验

### 2.1 催化剂制备

所有负载型催化剂试样均采用浸渍法制备. 载体  $\text{SiO}_2$  粒度为 80-100 目, BET 比表面  $280 \text{ m}^2/\text{g}$ . 本文采用  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  和  $\text{K}_2\text{MoS}_4$  分别作为两个系列催化剂钼组分的前驱物料. 这两种硫代钼酸盐按文献已知方法预先制备. 将需要量的  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -DMF 溶液倾浸于载体  $\text{SiO}_2$  或经  $\text{K}_2\text{CO}_3$  修饰的  $\text{SiO}_2$  上, 试样经真空干燥, 473 K 加热 6 h, 723 K 煅烧 2 h, 在 Ar 气氛下冷却备用; 试样标记为  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  或  $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ . 相反浸渍顺序(即先负载  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  后再负载  $\text{K}_2\text{CO}_3$ )制备之试样标记为  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ .  $\text{K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$  的制备系将需要量的  $\text{K}_2\text{MoS}_4$

1992年2月1日收到初稿, 1992年5月15日收到修改稿.

①国家自然科学基金资助课题.

②通讯联系人.

-DMF 溶液浸渍在  $\text{SiO}_2$  载体上, 干燥后直接用合成气在 578 K 还原 24 h 备用. 催化剂活性测试条件为 1.0 MPa, 568 K,  $\text{CO}/\text{H}_2=1(\text{v}/\text{v})$ ,  $\text{GHSV } 2700 \text{ h}^{-1}$ . 供作谱学测试的工作态催化剂均取自于反应至少 16 h 稳态活性出现之后的催化剂.

## 2.2 谱学测试

XRD 测试在一台 Rigaku Ru-200A 衍射仪上进行, 以  $\text{Cu-K}\alpha$  为辐射源. XPS 测量在 VG Escalab Mark-II 能谱仪上进行, 以  $\text{Mg-K}\alpha$  (1253.6 eV, 10 kV, 20 mA) 为激发源,  $\text{UHV } 1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ ; 取  $\text{SiO}_2$  在 103.6 eV (BE) 的  $\text{Si}(2\text{p})$  峰, 或在 225.7 eV 的  $\text{S}(2\text{s})$  峰作为参比.  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$ , 以及  $\text{H}_2\text{-CO}$  混合气在催化剂上的程序升温脱附 (TPD) 实验在一套 TPD-GC 组合系统上进行. TPD 谱记录温度区间从室温到 673 K, 升温速率为 10 K/min. 谱学测试实验中的试样转移操作全部在纯化过的 Ar 气氛保护下进行.

## 3. 结果与讨论

### 3.1 XRD 表征

图 1a-g 示出一系列工作态催化剂及相关参比试样的 XRD 测试结果. 由这些谱图可见,  $\text{SiO}_2$  负载的和非负载的  $\text{MoS}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$  体系在  $2\theta=29.8^\circ$  和  $30.8^\circ$  处, 均出现新的衍射峰. 与相关的参比体系  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  的 XRD 图相比较, 这两个新峰既不

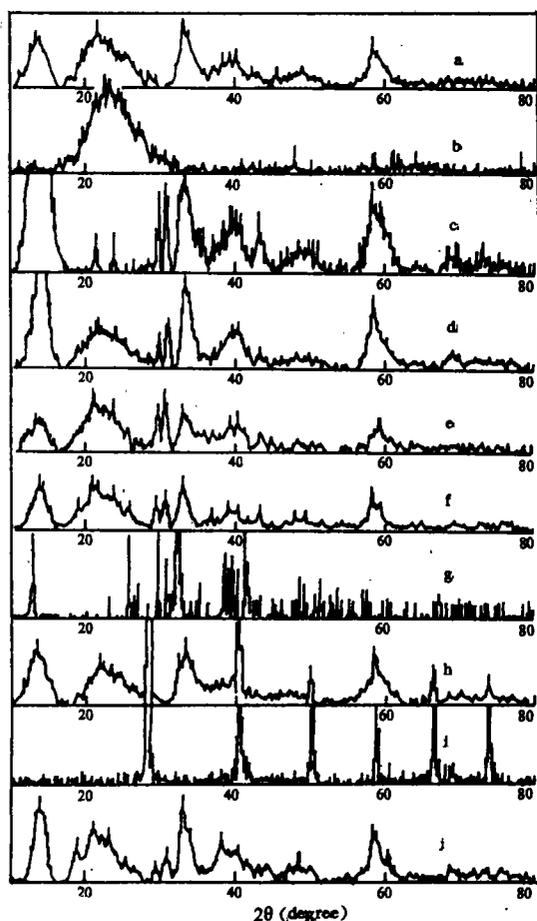


图 1 工作态催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the functioning catalysts:

- a)  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  (0.32/1 wt/wt);
- b)  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  (0.15/1);
- c)  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2$  (0.24/1);
- d)  $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$  (0.32/0.15/1);
- e)  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$  (0.15/0.32/1);
- f)  $\text{K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$  (0.28/1); g)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;
- h)  $\text{MoS}_2/\text{KCl}/\text{SiO}_2$  (0.32/0.16/1);
- i)  $\text{KCl}$ ; j)  $\text{MoS}_2/\text{KF}/\text{SiO}_2$  (0.32/0.12/1).

归属于任一单独组分,也不归属于  $K_2CO_3$ - $SiO_2$  二元体系. 这两个新峰显然系产生于  $K_2CO_3$  与  $MoS_2$  两组分之间的相互作用,生成既不同于  $K_2CO_3$  或  $MoS_2$ , 也有别于  $K_2SiO_3$  (来自  $K_2CO_3$  与  $SiO_2$  的相互作用) 的新“Mo-S-K”准微晶相. 在以  $K_2MoS_4$  为前驱物料还原衍生而得的体系上也观测到这两个峰(见图 1-f), 进一步支持这一推断.

与  $K_2CO_3$  助催的体系不同, KCl 助催的体系在 KCl 添加量达到 9 wt% 时, 就观测到 KCl 相的 XRD 特征峰. 如图 1-h 所示, 这些谱峰与单组分 KCl、 $MoS_2$  以及  $SiO_2$  相应谱峰相比较, 其位置和相对强度无明显变化, 说明 KCl 只是简单地分散在  $SiO_2$  载体上, 与  $SiO_2$  和负载钼组分之间均未发生强的相互作用.

然而同是卤化钾, KF (一种弱碱) 助催的体系情形又有所不同. 如图 1-j 所示, 即使 KF 加入量达到 12 wt% 时, 也不出现单独的 KF 相的特征峰, 说明 KF 可能与负载钼组分发生较强的相互作用. 所记录的 XRD 图(图 1-j) 中出现  $2\theta = 29.8$  和  $30.8^\circ$  两个可指认为“Mo-S-K”相的特征峰则可作为  $MoS_2$ -KF 间发生较强的相互作用的实验证据.

上述 XRD 表征结果可导出如下结论: 中性钾盐(如 KCl) 与  $MoS_x$  之间不发生强的相互作用; 而碱性钾盐(如  $K_2CO_3$  和 KF) 与负载  $MoS_x$  组分之间可能发生较强的相互作用, 生成新的“Mo-S-K”相. 联系到这些体系对合成气转化活性的评价结果: KCl 助催的体系 ( $MoS_2/KCl/SiO_2$ , 0.32/0.06/1, wt/wt), 其合成气转化产物 96% (C 选择性) 以上是烃类, 而  $K_2CO_3$  和 KF 助催的体系,  $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2$  (0.32/0.15/1, wt/wt) 和  $MoS_2/KF/SiO_2$  (0.32/0.12/1, wt/wt), 其合成气转化产物总烃/总醇比例分别为 16.6/83.2 和 26.3/73.7, 由此可以推断醇的选择生成与 Mo-S-K 相有密切的联系.

### 3.2 XPS 表征

若干种工作态催化剂上观测到的主要 XPS 谱峰及其归属示于表 1 中. 从这些结果可以看出: 非负载的  $MoS_2$  在 161.4 eV (BE) 处出现典型的  $S^{2-}(2p)$  XPS 峰, 同时在 162.5 eV (BE) 处有一明显的肩峰, 后者可归属于  $[S-S]^{2-}$  的  $(2p)$ -XPS<sup>[6]</sup>; 随着碱加入量的增加,  $[S-S]^{2-}(2p)$ -XPS 肩峰逐步减弱, 暗示碱加入量对催化剂表面层  $[S-S]^{2-}$  浓度的影响.  $[S-S]^{2-}$  物种的存在也从我们的 Raman 光谱观测得到进一步支持: 在由  $K_2MoS_4$ ,  $MoS_2$ - $K_2CO_3$ , 和  $MoS_2$  等前驱物衍生而得的工作态催化剂上, 所观测到的  $520\text{ cm}^{-1}(s)$  和  $586\text{ cm}^{-1}(m)$  Raman 谱峰可分别指认为  $\mu_2(n^2)-S_2^{2-}$  和  $\mu_1(n^2)-S_2^{2-}$  的 S-S 伸缩振动模; 而  $370-402\text{ cm}^{-1}(m)$  和  $444-450\text{ cm}^{-1}(w)$  峰则可分别归属于端式(Mo-S)和桥式(Mo-S-Mo)的  $S^{2-}$  物种. 这方面的结果将另文详细报导.

除了  $K_2CO_3/MoS_2$  体系外, 所有被考察的 Mo-S-K 催化剂体系(负载和非负载的, 以  $(NH_4)_2MoS_4$ - $K_2CO_3$  或  $K_2MoS_4$  为前驱物料的), Mo(3d) XPS 谱均在大约 228.5 和 231.6 eV (BE) 处出现两个特征峰, 它们可以分别指认为  $Mo^{4+}(3d5/2)$  和  $Mo^{4+}(3d3/2)$ , 这一结果表明, 在工作状态下 Mo 主要是一种价态,  $Mo^{4+}$ ; 其结合能比  $Mo^{4+}$  典型的结合能, 如  $Mo^{4+}(3d5/2) = 229\text{ eV}$ , 略低 0.5 eV, 这可能与上述推断的低价硫阴离子  $[S-S]^{2-}$  的存在有着密切的联系. 随着碱性助剂添加量的增加, Mo(3d) 结合能相应地略为增大; 非负载高碱量的  $K_2CO_3/MoS_2$  (0.24/1, wt/wt) 体系, Mo(3d) XPS 谱出现三个峰, 解谱结果表明共存着混合价态的钼物种,  $Mo^{4+}$  和  $Mo^{5+}$ .

在 C(1s)-K(2p) 区, 284.7 eV 处的 XPS 峰在含与不含  $K_2CO_3$  的体系上都观测到, 该峰可指认为工作气氛(CO/ $H_2$ ) 下, 存在于催化剂表面的  $CH_x$  物种; 在 293 和 295 eV 处的两个峰,

表 1 工作状态催化剂的 XPS 结合能  
Table 1 XPS binding energies of functioning catalysts (eV)

Catalyst (wt/wt)	Si(2p) <sup>c</sup>		S(2p)		Mo(3d)		C(1s)			K(2p)				
	I	II	I	II	I	II	CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	I	II			
MoS <sub>2</sub>	—	—	161.4	162.5	—	—	225.7	228.5	231.6	—	—	—	—	
MoS <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>②</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0.32/0.15/1	103.6	154.6	161.3	162.2	169.3	225.6	228.4	231.5	—	284.5	—	293.2	295.6	
0.32/0.25/1	103.6	154.2	161.7	162.7	168.6	225.9	228.7	231.9	—	284.7	—	293.1	295.9	
MoS <sub>2</sub> /KCl/SiO <sub>2</sub> <sup>②</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0.32/0.16/1	103.6	154.6	161.4	162.3	—	205.6	228.5	231.7	—	284.4	—	293.5	296.0	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /MoS <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0.24/1	—	—	161.4	162.2	168.6	225.7	228.5	231.6	234.7	284.7	—	292.9	295.6	
K <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	—	—	161.4	162.3	(w)	225.3	228.2	231.3	—	284.8	—	292.5	295.2	
K <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0.28/1	103.6	154.2	161.2	162.2	168.5	225.2	228.0	231.1	—	284.7	—	292.8	295.6	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	284.0	285.7	289.6	293.1	295.7

<sup>①</sup>Si(2p) (103.6 eV, BE) was used for the reference;

<sup>②</sup>Derived from the precursors of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(or KCl)/SiO<sub>2</sub>.

在不含  $K^+$  的体系上则观测不到,而在所有含  $K^+$  的体系,包括  $K_2CO_3$  和  $KCl$  促进的体系,都出现这两个峰,它们应归属于  $K^+(2p_{3/2})$  和  $K^+(2p_{1/2})$ . 对于经合成醇反应条件处理的纯  $K_2CO_3$  试样,在 290 eV 处还出现另一个  $C(1s)$  峰,这是表面  $CO_3^{2-}$  物种的特征. 有趣的是,在  $K_2CO_3$  促进的工作态催化剂体系上,却未观测到这个峰,这显然表明,  $K^+$  助剂在工作状态下不再是以  $K_2CO_3$  的形态存在.

### 3.3 TPD 表征

图 2 示出  $H_2$  在若干种工作态催化剂上的程序升温脱附 (TPD) 观测结果. 由这些谱图可见,  $H_2$  在这些催化剂上吸附有 2 至 4 个 TPD 峰,说明催化剂表面上有几种氢吸附位,诸如  $Mo^{4+}-S^{2-}$ ,  $[S-S]^{2-}$  等. 这些峰都在 473—623 K 之间,脱附温度较高,表明相应的物种很可能都是解离吸附物种. 随着碱性助剂的加入,峰总面积变小,尤以低温(反应温度以下)峰减小更甚(参见图 2-b, 2-c); 中性助剂  $KCl$  的加入并没有明显抑制氢的吸附. 这与碱助的体系加氢作用较弱,产物中含氧化合物多,而中性的  $KCl$  助催的体系含烃产物占优势的实验事实是一致的. 单纯的  $MoS_2$  体系上  $H_2$  的脱附峰界限不分明(见图 2-f),在 400 K 和 556 K 处各有一个峰包,且在 338 K 就起脱,这与单纯的  $MoS_2$  表面吸附位较复杂,不如负载型体系展布比较均匀有关. 两种非负载  $K^+$  助催体系 ( $K_2CO_3/MoS_2$  和  $KCl/MoS_2$ ) 上  $H_2$  吸附 TPD 谱的比较,可为碱性的  $K_2CO_3$  和中性的  $KCl$  两种助剂分别与  $MoS_2$  相互作用性质上存在明显差异提供实验证据: 碱助的体系由于  $K_2CO_3$  与  $MoS_2$  之间发生强的相互作用,形成  $Mo-S-K$  准微晶相,其

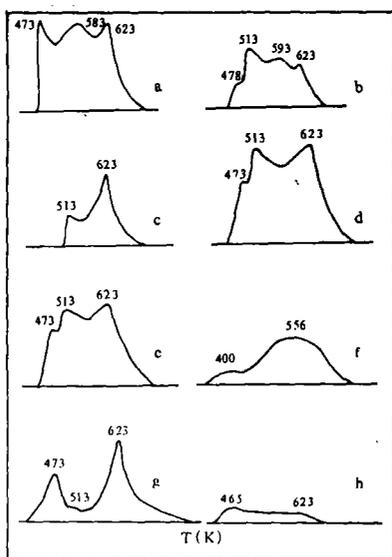


图 2 工作态催化剂上氢的程序升温脱附谱

Fig. 2 TPD spectra of hydrogen from the functioning catalysts

- a)  $MoS_2/SiO_2(0.32/1 \text{ wt/wt})$ ; b)  $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2(0.32/0.05/1)$ ;
- c)  $MoS_2/K_2CO_3/SiO_2(0.32/0.20/1)$ ; d)  $MoS_2/KCl/SiO_2(0.32/0.03/1)$ ;
- e)  $MoS_2/KCl/SiO_2(0.32/0.16/1)$ ; f)  $MoS_2$ ;
- g)  $K_2CO_3/MoS_2(0.24/1)$ ; h)  $KCl/MoS_2(0.32/1)$ .

$H_2$ -TPD 谱(图 2-g)与相应的负载型体系的(图 2-c)有着共同的特征;而添加  $KCl$  的体系,由

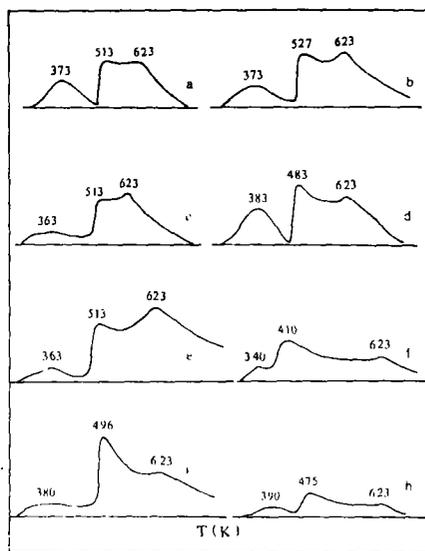


图 3 工作态催化剂上 CO 的程序升温脱附谱

Fig. 3 TPD spectra of CO from the functioning catalysts

于 KCl 与  $\text{MoS}_2$  之间并不发生强的相互作用, KCl 的负载在更大程度上属“机械展布”性质, 所以对于“内  $\text{MoS}_2$  外 KCl”的 KCl/ $\text{MoS}_2$  体系, Mo 组分易被遮盖, 随着 KCl 量的增加,  $\text{H}_2$  的吸附量锐减(见图 2-h). 不同组成及不同制备程序之催化剂体系  $\text{H}_2$  吸附的 TPD 谱, 其峰形和面积差别较大, 这暗示着不同组成、不同制备程序之催化剂表面  $\text{H}_2$  吸附位, 在其种属及数量上有较大差别.

如图 3 所示, CO 在所考察的几种催化剂上的吸附都有三个 TPD 峰, 尤其是  $\text{SiO}_2$  负载的三种体系,  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoS}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ , 和  $\text{MoS}_2/\text{KCl}/\text{SiO}_2$ , 其峰形和面积变化不太大, 表明在这些体系上 CO 的吸附位(多半与 Mo 有关)的种属和相对数量比较接近. 在所观测的三个 TPD 谱峰中, 低温峰(363—383 K)峰形较弥散, 且在 313 K 左右就起脱, 可能系 CO 催化剂上非解离的弱化学吸附物种的脱附峰. 503—513K 附近的谱峰较陡峭, 可能属动力学控制的强化学吸附物种的脱附, 在纯  $\text{MoS}_2$  体系上 CO 吸附的 TPD 峰较弥散.  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2$  体系在 496 K 有一较尖削的脱附峰, 且整个峰的面积比纯  $\text{MoS}_2$  的大, 这为  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的加入较大程度上修饰了  $\text{MoS}_2$  提供又一旁证. KCl/ $\text{MoS}_2$  在 390 K 和 475 K 有两个扁平峰包, 但峰面积比  $\text{MoS}_2$

和  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MoS}_2$  的小得多, 再次说明 KCl 在  $\text{MoS}_2$  上负载的“机械展布”性质. 图 3 所示的结果还显示, 随着  $\text{K}^+$  ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  或 KCl) 量的增加, CO-TPD 的低温脱附峰明显减弱, 高温脱附峰所占权重相对增大, 表明  $\text{K}^+$  的存在似乎有利于 CO 吸附.

图 4 示出上述被考察体系上,  $\text{CO} + \text{H}_2$  共吸附的 TPD 图谱. 由于采用 He 作载气, 所得结果系 CO 和  $\text{H}_2$  的综合结果; 又由于  $\text{H}_2$  的热导率与 He 接近, 会出现较小的倒峰, 因此本实验得到的主要是有关 CO 及其加氢产物的信息. 比较图 4 和图 3, 可以看出, ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) TPD 图上脱附峰的位置与同一催化剂体系的 CO-TPD 谱相近, 峰的数目也相同, 但 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) 共吸附的 TPD 峰面积比相对应的 CO-TPD 峰面积大, 峰形也更尖削, 表明  $\text{H}_2$  的存在促进了 CO 的吸附; 503—513 K 的 TPD 峰大为增强似还进一步表明,  $\text{H}_2$  的存在可能尤其有利于 CO 在脱附温度为 503—513 K 附近的吸附位上吸附, 或是表明多数 TPR 加氢产物在这个温度脱附.

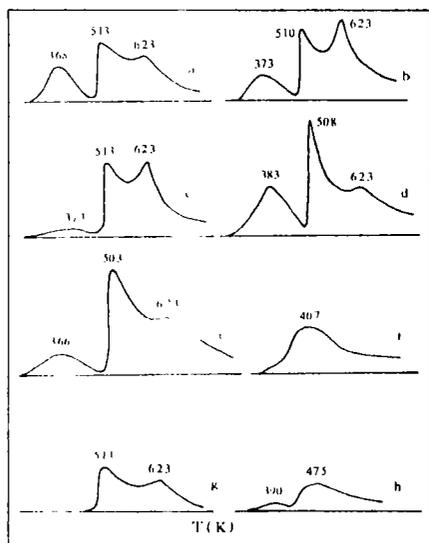


图 4 工作态催化剂上  $\text{H}_2$ -CO 混合气的程序升温脱附谱

Fig. 4 TPD spectra of  $\text{H}_2$ -CO gaseous mixture from the functioning catalysts

a, b, c, d, e, f, g, h. are the same as in Fig. 2

## 4. 结 论

在合成气制混合醇反应条件下, 碱助的  $\text{MoS}_x\text{-K}^+/\text{SiO}_2$  催化剂工作表面生成了 Mo-S-K 新相, 很可能是催化活性相; 其 Mo 主要以 +4 价存在, 硫除以  $\text{S}^{2-}$  作为主要硫物种之外, 还检测到对碱性助剂的加入相当敏感的低价硫阴离子表面物种,  $\text{S}^{2-}$  或  $[\text{S-S}]^{2-}$ . 随着碱性钾盐助

剂添加量增加,  $[\text{S-S}]^{2-}$ 表面物种的浓度下降,  $\text{H}_2$  吸附的 TPD 峰(尤其是低温峰)相应地变弱, 这同催化剂的选择性由  $\text{MoS}_2$  上主要是烃到  $\text{MoS}_x\text{-K}^+$  上主要是醇的转变有密切的联系。

致谢: 厦门大学分析测试中心王水菊协助进行 XPS 实验测试工作, 特此致谢。

### 参考文献

- 1 Quarder Q J, Cochran G A. Eur Pat Appl, 102932(March 16, 1984)
- 2 Kinkade N E. Eur Pat Appl, 116467(Dec. 28, 1984)
- 3 Stevens R R. Eur Pat Appl, 109214(July 23, 1985)
- 4 Santiesteban J G, Bogdan C E, Herman R G et al. ; (eds. M. J. Phillips et al. .) Proc. 9th ICC (Calgary, 1988) Vol. 2. p. 561
- 5 段连运, 张欧文, 马世红等. 分子催化, 1990, 4(3):208
- 6 Duchet J C, van Oers E M, de Beer V H J et al. . *J Catal*, 1983, 80: 386

## Spectroscopic Characterization of $\text{MoS}_x$ -based Catalysts for Mixed Alcohols Synthesis from Syngas

Lin Guodong, Yang Yiquan, Huang Haoping, Yuan Youzhu, Zhang Hongbin

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

### Abstract

Spectroscopic characterization, by means of XRD, XPS, and TPD methods, of the  $\text{MoS}_x\text{-K}^+/\text{SiO}_2$  catalysts for the synthesis of mixed alcohols from syngas has been carried out. The results of XRD investigation show that a strong interaction takes place between the  $\text{MoS}_x$ -component and the promoter  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , leading to the formation of a new, probably catalytically active, Mo-S-K phase. The XPS investigation of the functioning catalysts indicated that the Mo-species are mainly in single valence state,  $\text{Mo}^{4+}$ , and sulfur in several oxidation states:  $\text{S}^{2-}$  (as sulfide),  $\text{S}^-$  or  $(\text{S-S})^{2-}$  (as disulfide), and  $\text{S}^{6+}$  (as sulfate). TPD spectra of  $\text{H}_2$ , CO, and  $\text{CO-H}_2$  mixture on these catalysts were taken. Two to four peaks (473, 513, 593, and 623 K) for hydrogen, three peaks (373, 523, and 623 K) for CO, and three peaks (373, 513, and 623 K) for  $\text{CO-H}_2$ , were observed. With addition of alkaline potassium salt(s), the concentration of the  $(\text{S-S})^{2-}$  species at the surface of the functioning catalysts decreased and so did the hydrogen adsorption on the catalysts, which is closely correlated with shifting the selectivity from hydrocarbon (over  $\text{MoS}_2$ ) towards alcohols (over  $\text{MoS}_x\text{-K}^+$  catalysts).

**Key words** Syngas conversion, Mixed alcohol,  $\text{MoS}_x$ -based catalyst, Spectroscopic characterization.