

## 热处理对高硫化氢合成气一步法制甲硫醇 $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$ 催化剂结构及性能的影响

王琪<sup>1</sup>, 郝影娟<sup>2</sup>, 陈爱平<sup>2</sup>, 杨意泉<sup>2</sup>

<sup>1</sup>合肥工业大学化学工程学院, 可控化学与材料化工安徽省重点实验室, 安徽合肥 230009

<sup>2</sup>厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建厦门 361005

**摘要:** 在不同焙烧温度和焙烧气氛下对共浸渍法制备的  $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$  催化剂进行热处理, 并采用 X 射线衍射、热重-差示扫描量热、氢气程序升温还原、拉曼光谱和电子自旋共振波谱等手段对催化剂进行了表征, 同时考察了催化剂催化高硫化氢合成气一步法制甲硫醇的性能。结果表明, 由于催化剂中所含柠檬酸氧化放热, 空气中焙烧的催化剂发生严重烧结。随着焙烧温度的升高, 八面体配位的  $Mo(O_h)$  逐渐向四面体配位的  $Mo(T_d)$  转变, 导致催化剂的还原能力降低, 配位不饱和  $Mo$  (CO 吸附位) 减少, 因而 CO 转化率降低。甲硫醇的生成与  $Mo-S-K$  相密切相关, 而  $MoS_2$  晶相表面主要生成烃类。与氮气中焙烧的催化剂相比, 空气中焙烧的催化剂表面的  $MoS_2$  相比较多, 而  $Mo-S-K$  相比较少, 因此具有更高的烃类选择性和更低的甲硫醇选择性。

**关键词:** 钼镍基催化剂; 焙烧; 一步合成法; 硫化氢; 合成气; 甲硫醇

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Effect of Thermal Treatment on Structure and Catalytic Performance of $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$ Catalyst for One-Step Synthesis of Methanethiol from High $H_2S$ -Containing Syngas

WANG Qi<sup>1,\*</sup>, HAO Yingjuan<sup>2</sup>, CHEN Aiping<sup>2</sup>, YANG Yiquan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Anhui Key Laboratory of Controllable Chemical Reaction and Material Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

**Abstract:**  $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$  catalyst samples prepared by the co-impregnation method were calcined at different temperatures and atmosphere. X-ray diffraction, thermal gravimetric-differential scanning calorimetry, hydrogen temperature-programmed reduction, Raman spectroscopy, and electron spin resonance techniques were used to characterize the catalyst samples. The catalytic performance of the catalyst for one-step synthesis of methanethiol from high  $H_2S$ -containing syngas was evaluated. The results showed that the catalyst calcined in air sintered seriously because of the heat release from citric acid oxidation. With the increase of calcination temperature, octahedral coordination  $Mo(O_h)$  gradually changed into tetrahedral coordination  $Mo(T_d)$ , which made the reduction of  $Mo^{6+}$  more difficult, decreased the number of CO adsorption sites (coordinatively unsaturated sites) of  $Mo$ , and at last led to the decrease of CO conversion. Methanethiol synthesis was closely related to the  $Mo-S-K$  phase, and hydrocarbon synthesis was related to the  $MoS_2$  phase. Compared with the catalyst calcined in  $N_2$ , there were more  $MoS_2$  phase and less  $Mo-S-K$  phase on the surface of the catalyst calcined in air, resulting in the higher selectivity for hydrocarbon and lower selectivity for  $CH_3SH$ .

**Key words:** molybdenum-nickel-based catalyst; calcination; one-step synthesis; hydrogen sulfide; syngas; methanethiol

甲硫醇是生产蛋氨酸的一种重要化工原料, 目前工业上以甲醇和硫化氢为原料来合成。由含硫化

氢合成气一步法制备甲硫醇可以减少甲醇合成的步骤, 因而引起了人们的广泛关注。早在 1962 年, Olin

收稿日期: 2009-09-25.

联系人: 王琪. Tel: (0551)2901458; Fax: (0551)2901450; E-mail: qiwanghfut@126.com

等<sup>[1]</sup>就提出采用镍基和铬基催化剂催化含硫化氢合成气制备甲硫醇. 随后许多研究者开展了这方面的研究, 涉及的催化剂有 Cs/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[2]</sup>, Mn/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[4]</sup>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[5]</sup>和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub><sup>[6]</sup>等. 但这些催化剂大多需要在高压、低空速条件下进行反应, 且活性普遍较低. 本课题组开发的 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂在较低的压力下即具有较高的催化含硫化氢合成气制备甲硫醇的活性<sup>[7,8]</sup>. 此后又发现 Co 和 Ni 促进的 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂活性最高<sup>[9,10]</sup>. 研究还发现, 焙烧温度和焙烧气氛对 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-NiO/SiO<sub>2</sub> 催化剂性能的影响较大. 因此, 本文采用 X 射线衍射 (XRD)、热重-差示扫描量热 (TG-DSC)、氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR)、拉曼光谱和电子自旋共振波谱 (ESR) 等手段对不同条件热处理后的 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-NiO/SiO<sub>2</sub> 催化剂进行表征, 并考察其催化高硫化氢合成气制甲硫醇的性能, 力图揭示催化剂活性相的形成与热处理条件之间的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (分析纯, 国药集团上海化学试剂公司) 和 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (自制) 按摩尔比 2:9 配制水溶液, 向其中加入一定量的柠檬酸 (分析纯, 国药集团上海化学试剂公司) 使沉淀溶解, 并用氨水 (分析纯, 国药集团上海化学试剂公司) 调节 pH 值为 5, 再将载体 SiO<sub>2</sub> (青岛海洋化工有限公司, BET 比表面积 260.0 m<sup>2</sup>/g) 等体积浸渍于其中, 24 h 后于 100 °C 烘干, 分别在空气中 400, 500 和 600 °C 以及在氮气中 500 °C 焙烧 2 h, 自然冷却至室温, 即制得 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-NiO/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品. 其中 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 负载量以 MoO<sub>3</sub> 计, 为载体质量的 25.0%; NiO 负载量为载体质量的 3%.

### 1.2 催化剂的表征

XRD 表征在 Panalytical X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪上进行. 激发源为 Cu K $\alpha$ , 工作电流 30 mA, 工作电压 40 kV, 扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$ .

TG-DSC 测试在 Netzsch 公司 STA 409 PC 型综合热分析仪上进行. 氧化铝坩埚为参考臂, 气体流速 40 ml/min, 升温速率 10 °C/min.

H<sub>2</sub>-TPR 表征在自组装 TPR 装置上进行. 样品用量 50 mg, 催化剂先在氩气气氛中升温至 300 °C, 吹扫净化其表面, 然后降至 50 °C 进行程序升温还原. 还

原气为 5% H<sub>2</sub>-95% Ar 混合气, 流速 20 ml/min, 升温速率 10 °C/min, 升温范围 50~800 °C.

Raman 测试在 Renishaw UV-Vis Raman System 1000R 型仪器上进行. 以 Ar<sup>+</sup> 激光器的 514.5 nm 线作为激光源, 扫描范围 100~1 200 cm<sup>-1</sup>, 扫描时间 50 s, 扫描次数 2 次.

ESR 表征在 Bruker ER200D-SRC 型波谱仪上进行. 输出功率 5 mW, 微波频率 9.16 GHz, 调制频率 100 kHz, 调制幅度 6.0 Gpp, 中心场 3312.26 G (1 G  $\approx 10^{-4}$  T), 扫描宽度 2 000 G.

### 1.3 催化剂的评价

在不锈钢固定床反应器中进行催化剂活性的评价. 催化剂装填量为 0.5 ml, 反应前催化剂先经氢气在 400 °C 还原 8 h. 原料气中 H<sub>2</sub>: CO : H<sub>2</sub>S : N<sub>2</sub> 体积比为 5 : 5 : 10 : 1, GHSV = 3 000 h<sup>-1</sup>, 反应在 0.2 MPa, 300 °C 条件下进行. 反应物和产物由气相色谱仪 (GC-950 型, 上海海欣色谱仪器公司) 在线分析. TCD 检测器 (TDX-01 碳分子筛柱, 柱长 2 m, H<sub>2</sub> 为载气) 用于分析 N<sub>2</sub>, CO 和 CO<sub>2</sub>; FID 检测器 (GDX-103 柱, 柱长 2 m, N<sub>2</sub> 为载气) 用于分析烃类和硫醇; FPD 检测器 (HP Plot Q 毛细管色谱柱, 柱长 30 m, 管径 0.53 mm, N<sub>2</sub> 为载气) 用于分析含硫化物. 反应 8 h 后自然降温, 再切换成氮气吹扫, 将催化剂密封保存, 即为硫化态催化剂.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果

不同温度和气氛中焙烧的 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-NiO/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱如图 1 所示. 由图可见, 未焙烧的催化剂在  $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$  处的宽包峰为载体 SiO<sub>2</sub> 的衍射峰, 未检测出其它明显的衍射峰. 这说明活性组分在载体表面较分散, 未形成明显的晶相. 当催化剂在空气中 400 °C 焙烧后, 出现了较弱的 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 衍射峰; 进一步提高焙烧温度, 其衍射峰明显增强, 表明 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 粒径明显长大. 当催化剂在氮气中 500 °C 焙烧后, 除 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 衍射峰外, 还检测出有 K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 衍射峰. 与空气中 500 °C 焙烧的催化剂相比, 其 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 衍射峰明显减弱. 虽然催化剂中 NiO 负载量高达 3%, 但 XRD 中未检测出明显的 NiO 或 NiMoO<sub>4</sub> 的衍射峰. 这可能是由于 NiO 与 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 在催化剂表面作用形成了无定形 Ni-O-Mo 物种.

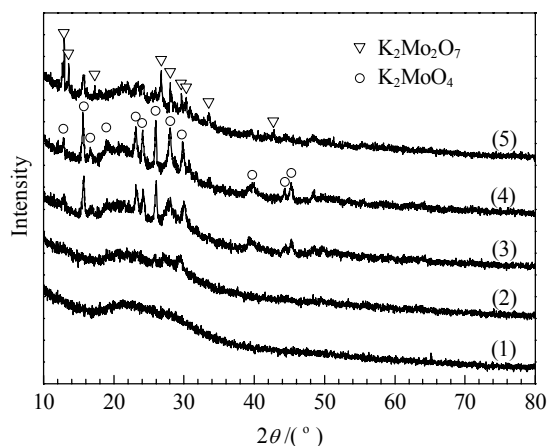


图 1 不同温度和气氛中焙烧的  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-NiO/SiO}_2$  催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-NiO/SiO}_2$  catalysts calcined at different temperatures and atmosphere. (1) Without calcination; (2) 400 °C in air; (3) 500 °C in air; (4) 600 °C in air; (5) 500 °C in  $\text{N}_2$ .

## 2.2 TG-DSC 结果

空气和氮气中  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-NiO/SiO}_2$  催化剂的 TG-DSC 曲线如图 2 所示. 可以看出, 催化剂在两种气氛中的 TG 曲线相似. 在 100 °C 附近出现的失重峰对应于催化剂表面吸附水的脱除; 200~400 °C 处的失重峰对应于柠檬酸盐和硝酸盐的分解<sup>[11]</sup>. 对比两

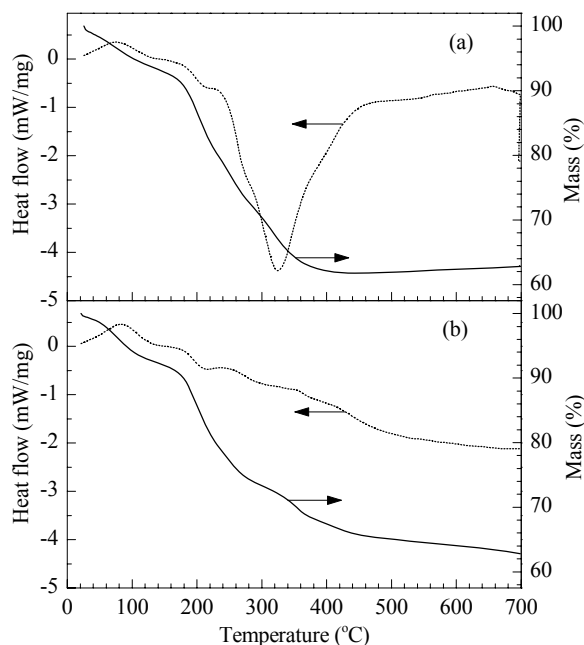


图 2 空气和氮气中  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-NiO/SiO}_2$  催化剂的 TG-DSC 曲线

Fig. 2. TG-DSC curves of  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-NiO/SiO}_2$  catalyst detected in air (a) and in  $\text{N}_2$  (b).

种气氛中催化剂的 DSC 曲线可以看出, 催化剂在氮气中升温, 放热曲线非常平稳; 而在空气中升温, 在 330 °C 附近出现了一个明显的放热峰, 这可能对应于未完全分解的柠檬酸中碳的燃烧. 正是由于这种放热, 造成催化剂在空气中焙烧时局部过热, 导致催化剂表面活性物种晶粒长大.

## 2.3 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 结果

图 3 为不同温度和气氛中焙烧的  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-NiO/SiO}_2$  催化剂的  $\text{H}_2\text{-TPR}$  谱. 可以看出, 空气中 400 °C 焙烧的催化剂在 507, 648 和 751 °C 出现三个耗氢峰. 其中 507 °C 的耗氢峰包含八面体配位的  $\text{Mo}(\text{O}_h)$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的还原<sup>[10, 12]</sup>, 而 670 和 750 °C 的耗氢峰则对应于四面体配位的  $\text{Mo}(\text{T}_d)$  的还原<sup>[10]</sup>. 随着焙烧温度的升高, 在 340 °C 附近出现一个还还原峰. 该峰对应于高度分散的小晶粒 NiO 的还原<sup>[10]</sup>, 表明高温处理导致 NiO 晶粒长大析出. 还可以看出, 随着焙烧温度的升高,  $\text{Mo}(\text{O}_h)$  的还原峰逐渐减小, 而  $\text{Mo}(\text{T}_d)$  的还原峰逐渐增大, 表明 Mo 物种由易还原的  $\text{Mo}(\text{O}_h)$  向难还原的  $\text{Mo}(\text{T}_d)$  转变. 图 1 XRD 结果表明, Mo 物种的粒径也随焙烧温度的升高而增大, 这进一步降低了 Mo 的还原能力, 也将导致  $\text{Mo}(\text{T}_d)$  的还原峰温逐渐升高. 当催化剂在氮气中焙烧时, 由于催化剂中含有一定量的柠檬酸, 升温过程中分解形成的还原气氛已将催化剂部分还原, 且柠檬酸的添加可促使 Ni 和

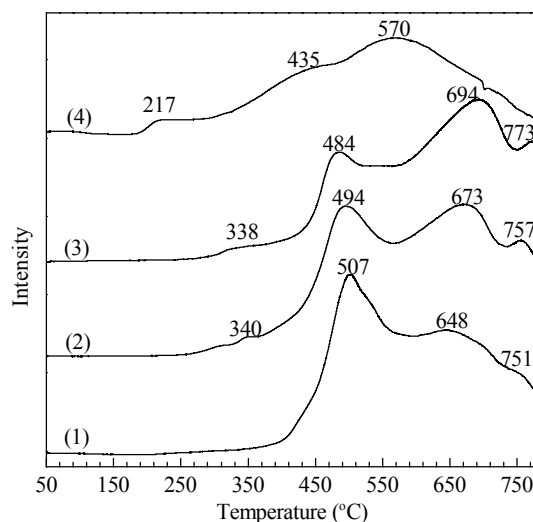


图 3 不同温度和气氛中焙烧的  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-NiO/SiO}_2$  催化剂的  $\text{H}_2\text{-TPR}$  谱

Fig. 3.  $\text{H}_2\text{-TPR}$  profiles of  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-NiO/SiO}_2$  catalysts calcined at different temperatures and atmosphere. (1) 400 °C in air; (2) 500 °C in air; (3) 600 °C in air; (4) 500 °C in  $\text{N}_2$ .

Mo 物种的分散<sup>[13]</sup>, 活性物种仍能保持较小的粒径, 因此催化剂更易被还原, 且对应还原峰面积较小。

## 2.4 Raman 结果

图 4 为氧化态和硫化态  $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$  催化剂的 Raman 光谱. 由图 4(a) 可见, 空气中焙烧的氧化态催化剂在  $315\text{ cm}^{-1}$  处出现一个散射峰, 在  $800\sim 920\text{ cm}^{-1}$  处出现一组峰. Cheng 等<sup>[14]</sup>指出, 在负载型钼基催化剂中四面体结构的  $MoO_4^{2-}$  在  $317, 843$  和  $896\text{ cm}^{-1}$  处有明显的特征峰, 而八面体结构的  $Mo_7O_{24}^{6-}$  物种在  $219, 360, 474, 896$  和  $941\text{ cm}^{-1}$  处出现特征峰. Jeziorowski 等<sup>[15]</sup>认为,  $Mo=O$  端基振动峰 ( $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ ) 位置与 Mo 物种的聚集度成正比, 即 Mo 物种的聚集度越小, 振动峰波数也越小. 因此, 图 4(a) 中  $315, 820$  和  $887\text{ cm}^{-1}$  对应于四面体结构  $Mo(T_d)$  的  $Mo=O$  弯曲、对称和反对称振动, 而  $850$  和  $909\text{ cm}^{-1}$  的散射峰对应于低聚集态八面体结构  $Mo(O_h)$  的  $Mo=O$  振动.

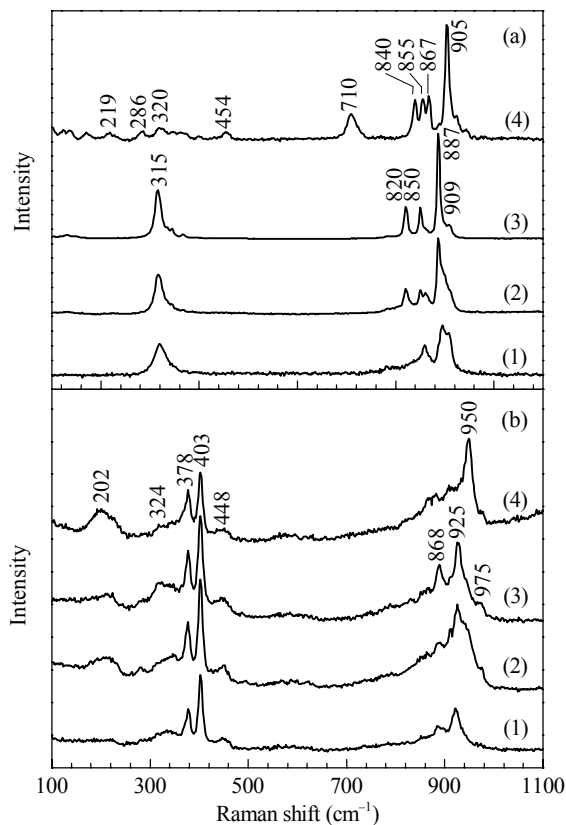


图 4 氧化态和硫化态  $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$  催化剂的 Raman 光谱

Fig. 4. Raman spectra of oxidized (a) and sulfided (b)  $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$  catalyst calcined at different temperatures and atmosphere. (1)  $400\text{ }^\circ\text{C}$  in air; (2)  $500\text{ }^\circ\text{C}$  in air; (3)  $600\text{ }^\circ\text{C}$  in air; (4)  $500\text{ }^\circ\text{C}$  in  $N_2$ .

随着焙烧温度的升高,  $Mo(O_h)$  的散射峰 ( $909\text{ cm}^{-1}$ ) 逐渐减弱, 而  $Mo(T_d)$  的散射峰 ( $887\text{ cm}^{-1}$ ) 逐渐增强, 即  $Mo(O_h)$  物种逐渐转变为  $Mo(T_d)$ . 这与  $H_2$ -TPR 结果一致. 由 XRD 结果可知, 在氮气中焙烧后, 催化剂表面主要检测出  $K_2Mo_2O_7$  物种的衍射峰. 从 Raman 结果同样可以看出, 氮气中焙烧的催化剂  $Mo=O$  端基振动峰在  $905\text{ cm}^{-1}$ , 钼氧物种仍处于低聚集态, 且主要为  $Mo(O_h)$  结构. 同时在  $710\text{ cm}^{-1}$  处出现一个可归属于聚钼物种中桥氧 ( $Mo-O-Mo$  或  $Mo-O-K$ ) 的反对称伸缩振动峰<sup>[16]</sup>. 所有催化剂的 Raman 谱中均没有检测出  $NiO$  ( $497\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[17]</sup> 或  $NiMoO_4$  ( $940, 880, 815$  和  $360\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[18]</sup> 的特征峰. 这说明  $Ni^{2+}$  部分配位到钼酸盐的结构中, 而没有形成明显的晶相<sup>[19]</sup>.

由图 4(b) 可以看出, 硫化态催化剂在  $378$  和  $403\text{ cm}^{-1}$  处的散射峰可归属于  $MoS_2$  的振动<sup>[20,21]</sup>,  $202, 324$  和  $448\text{ cm}^{-1}$  处的散射峰分别对应于  $Mo-O$  振动、 $Mo-S$  变形振动和桥硫  $\mu-S$  键的振动. 与氧化态催化剂相比, 硫化态催化剂的  $Mo=O$  端基振动峰向高频方向移动. 这可能是因为  $MoO_4^{2-}$  物种中的氧部分被硫取代, 导致 Mo 上电子云密度增加,  $Mo=O$  键能增大. 可以推论,  $Mo=O$  邻位的氧被硫取代得越多,  $Mo=O$  端基振动峰向高频方向移动得越大. 因此,  $868$  和  $925\text{ cm}^{-1}$  峰可归属于  $MoO_xS_{4-x}^{2-}$  物种端基  $Mo=O$  对称和反对称伸缩振动<sup>[22]</sup>. 随着空气中焙烧温度的升高,  $MoS_2$  振动峰明显增强, 同时  $868\text{ cm}^{-1}$  处振动峰也增强. 这说明在空气中高温焙烧处理有利于  $MoS_2$  的形成, 但不利于硫的取代. 因此,  $MoO_xS_{4-x}^{2-}$  物种中的含硫量较低, 表面的  $Mo-S-K$  相比较少. 氮气中焙烧的催化剂表面  $Mo=O$  端基振动峰向高频方向移动, 因而硫取代较多. 同时,  $MoO_xS_{4-x}^{2-}$  物种振动峰强度也相对较高, 说明在氮气中焙烧的催化剂较易被还原硫化, 催化剂表面钼硫氧化物较多, 形成了较多的  $Mo-S-K$  相.

## 2.5 ESR 结果

图 5 为硫化态  $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$  催化剂的 ESR 谱. 可以看出, 图中出现  $g$  值为  $1.90, 2.00$  和  $2.15$  三个共振信号. Park 等<sup>[23]</sup>将  $g = 1.93$  指认为与载体相互作用的氧包围  $oxo-Mo^{5+}$  的信号,  $g = 2.00$  为硫包围  $sulf-Mo^{5+}$  或硫氧化物包围  $oxosulf-Mo^{5+}$  的信号,  $g = 2.11$  为与 Ni 相互作用的  $Mo^{5+}$  的共振信号. Woo 等<sup>[24]</sup>研究  $CoMo/Al_2O_3$  催化剂时, 将  $g = 2.12$  和  $2.16$  分别

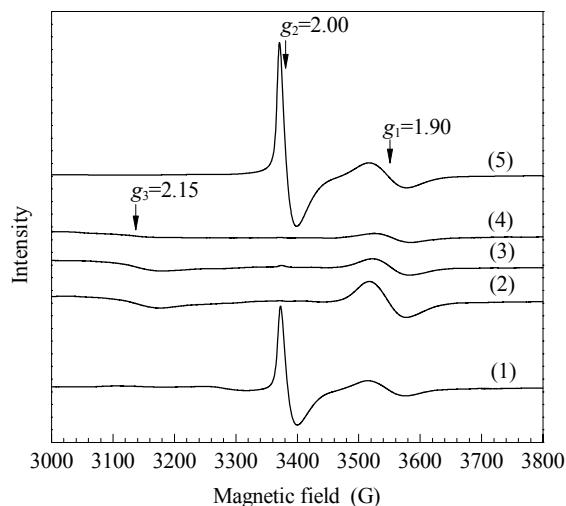


图 5 硫化态  $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$  催化剂的 ESR 谱

Fig.5. ESR spectra of sulfided  $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$  catalyst calcined at different temperatures and atmosphere. (1) Without calcination; (2) 400 °C in air; (3) 500 °C in air; (4) 600 °C in air; (5) 500 °C in  $N_2$ .

指认为  $Mo^{5+}-S-Co^{2+}$  和  $Co-S$  物种的共振信号。但当 K 存在时,  $oxo-Mo^{5+}$  的  $g$  值由 1.93 降至 1.91<sup>[25]</sup>。因此,  $g_1 = 1.90$  和  $g_2 = 2.00$  的共振峰可分别归属于  $oxo-Mo^{5+}$  和  $oxosulf-Mo^{5+}$  的共振信号,  $g_3 = 2.15$  的宽峰包含  $Mo^{5+}-S-Ni^{2+}$  和  $Ni-S$  物种的共振信号。可以看出, 空气中焙烧的催化剂中主要检测出  $oxo-Mo^{5+}$  的信号,  $oxosulf-Mo^{5+}$  信号较弱; 随着焙烧温度的升高,  $oxo-Mo^{5+}$  含量逐渐减少。这说明空气中焙烧的催化剂较难被还原和硫化, 且随着焙烧温度的升高, Mo 物种更难被还原。未焙烧和在氮气中焙烧的催化剂表面  $oxosulf-Mo^{5+}$  的共振信号较强, 说明催化剂表面存在大量硫包围的钼物种, 催化剂易被还原和硫化。这与 Raman 结果一致。

## 2.6 催化剂活性评价结果

表 1 为焙烧条件对  $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$  催化剂催化合成甲硫醇的性能的影响。可以看出, 随着焙烧温度的升高, 空气中焙烧的催化剂的比表面积迅速

减小, 而氮气中 500 °C 焙烧的催化剂的比表面积仍保持较高水平。这说明在空气中焙烧时, 柠檬酸氧化燃烧剧烈放热导致催化剂严重烧结。在氮气中焙烧的催化剂的活性与未焙烧的催化剂相似, 明显高于空气中焙烧的催化剂。随着在空气中焙烧温度的升高, 催化剂上 CO 转化率和甲硫醇选择性逐渐降低, COS 选择性却逐渐升高。

由 ESR 和  $H_2$ -TPR 结果可知, 随着催化剂在空气中焙烧温度的升高, 其表面活性物种越来越难被还原, 因而硫化态催化剂表面低价态的配位未饱和的 Mo 位 ( $Mo(CUS)$ ) 减少, 而 CO 的吸附与  $Mo(CUS)$  位密切相关<sup>[26]</sup>, 所以高温焙烧的催化剂上 CO 转化率明显下降。

Mul 等<sup>[6]</sup>和 Chen 等<sup>[25]</sup>研究表明, 在含硫化氢合成气制甲硫醇过程中, CO 先与  $H_2S$  反应生成 COS, 然后 COS 再加氢生成甲硫醇。本文中随着催化剂焙烧温度的升高, 甲硫醇选择性逐渐下降, 而 COS 选择性逐渐升高, 符合上述反应过程, 且反应过程中 COS 的生成是一个快反应, 而 COS 加氢生成甲硫醇是速率控制步骤。经过高温焙烧后, 催化剂的加氢能力有所减弱。Li 等<sup>[27]</sup>指出, 在硫化催化剂上, 碱金属可阻止 CO 的解离吸附并毒化加氢位, 从而抑制 CO 的甲烷化。我们前期的研究表明, 烃类的生成与  $MoS_2$  有关, 而甲硫醇的生成与  $Mo-S-K$  相密切相关<sup>[28]</sup>。本文中 Raman 和 ESR 结果表明, 在空气中随着焙烧温度的升高,  $MoS_2$  含量逐渐增加, 且  $MoO_xS_{4-x}^{2-}$  物种中的含硫量逐渐降低, 催化剂表面的  $Mo-S-K$  相逐渐减少。相反, 在氮气中焙烧的催化剂表面有大量的  $oxosulf-Mo^{5+}$  物种, 催化剂中的  $MoO_xS_{4-x}^{2-}$  物种较丰富且含硫量较高, 催化剂表面形成了较多的  $Mo-S-K$  相<sup>[9]</sup>。因此, 随着空气中焙烧温度的升高, 催化剂上甲硫醇选择性迅速下降, 但甲烷选择性却有所升高。而氮气中焙烧的催化剂上甲硫

表 1 焙烧条件对  $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$  催化剂催化合成甲硫醇性能的影响

Table 1 Effect of calcination conditions on catalytic performance of  $K_2MoO_4-NiO/SiO_2$  for methanethiol synthesis

Calcination temperature (°C)	Atmosphere	$A_{BET}/(m^2/g)$	CO conversion (%)	Selectivity (%)			
				$CH_4$	$CH_3SH$	COS	$CO_2$
—	—	125.3	72.6	0.1	38.7	17.8	43.4
400	air	72.0	68.3	0.1	35.7	21.4	42.8
500	air	34.8	56.5	0.2	30.8	30.7	38.3
600	air	13.5	30.2	0.3	19.0	64.0	16.7
500	$N_2$	107.4	67.3	0.1	37.9	19.6	42.4

Reaction conditions:  $H_2:CO:H_2S:N_2 = 5:5:10:1(V/V)$ , GHSV = 3000  $h^{-1}$ , 0.2 MPa, 300 °C, 8 h.

醇选择性明显高于空气中焙烧的催化剂.

### 3 结论

焙烧温度和焙烧气氛对高 H<sub>2</sub>S 合成气制甲硫醇 K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-NiO/SiO<sub>2</sub> 催化剂的影响较大. 随着空气中焙烧温度的升高, 催化剂表面 Mo 由 Mo(O<sub>h</sub>) 向 Mo(T<sub>d</sub>) 转化, 导致 Mo<sup>6+</sup> 难以还原, 表面 Mo(CUS) 位较少; 同时, Mo-S-K 活性相也逐渐减少, 因此 CO 转化率和 CH<sub>3</sub>SH 选择性逐渐降低. 氮气中焙烧的催化剂受焙烧温度的影响较小. 本文研究的催化剂不需焙烧处理即具有较高的催化活性, 但 CO<sub>2</sub> 选择性很高, 因此需对甲硫醇及 CO<sub>2</sub> 的生成机理进行深入探讨, 以降低 CO<sub>2</sub> 选择性, 提高甲硫醇选择性.

致谢 感谢德国 Degussa GmbH 公司给予的经费资助.

### 参 考 文 献

- Olin J F, Buchholz B, Goshorn R H. US 3 070 632. 1962
- Buchholz B. US 4 410 731. 1983
- Haines P G, Hill L. US 4 449 006. 1984
- Barrault J, Boulinguez M, Forquy C, Maurel R. *Appl Catal*, 1987, **33**: 309
- Zhang B J, Taylor S H, Hutchings G J. *New J Chem*, 2004, **28**: 471
- Mul G, Wachs I E, Hirschon A S. *Catal Today*, 2003, **78**: 327
- Yang Y Q, Yuan Y Z, Dai S J, Wang B, Zhang H B. *Catal Lett*, 1998, **54**: 65
- Dai S J, Yang Y Q, Yuan Y Z, Tang D L, Lin R C, Zhang H B. *Catal Lett*, 1999, **61**: 157
- 王琪, 陈爱平, 谢春芳, 郑泉兴, 方维平, 袁友珠, 张鸿斌, 杨意泉. 化学学报(Wang Q, Chen A P, Xie Ch F, Zheng Q X, Fang W P, Yuan Y Zh, Zhang H B, Yang Y Q. *Acta Chim Sin*), 2004, **62**: 2297
- 王琪, 郝影娟, 陈爱平, 杨意泉. 化学反应工程与工艺(Wang Q, Hao Y J, Chen A P, Yang Y Q. *Chem React Eng Technol*), 2009, **25**: 84
- 鲍骏, 卞国柱, 伏羲路. 催化学报 (Bao J, Bian G Zh, Fu Y L. *Chin J Catal*), 1999, **20**: 645
- Feng L J, Li X G, Dadyborjur D B, Kugler E L. *J Catal*, 2000, **190**: 1
- Rinaldi N, Usman, Al-Dalama K, Kubota T, Okamoto Y. *Appl Catal A*, 2009, **360**: 130
- Cheng C P, Schrader G L. *J Catal*, 1979, **60**: 276
- Jezirowski H, Knözinger H. *J Phys Chem*, 1979, **83**: 1166
- Wang H F, Lian Y X, Li Y N, Fang W P, Yang Y Q. *Catal Commun*, 2009, **10**: 1864
- Dufresne P, Payen E, Grimblot J, Bonnelle J P. *J Phys Chem*, 1981, **85**: 2344
- 卞国柱, 韩波, 伏羲路. 物理化学学报 (Bian G Zh, Han B, Fu Y L. *Acta Phys-Chim Sin*), 1999, **15**: 1001
- Nikolova D, Edreva-Kardjieva R, Giurginca M, Meghea A, Vakros J, Voyiatzis G A, Kordulis C. *Vib Spectrosc*, 2007, **44**: 343
- Chang C H, Chan S S. *J Catal*, 1981, **72**: 139
- Schrader G L, Cheng C P. *J Catal*, 1983, **80**: 369
- Payen E, Kasztelan S, Houssensbay S, Szymanski R, Grimblot J. *J Phys Chem*, 1989, **93**: 6501
- Park Y C, Rhee H K. *Korean J Chem Eng*, 1998, **15**: 411
- Woo S I, Kim S I, Kim C H. *Korean J Chem Eng*, 1995, **12**: 497
- Chen A P, Wang Q, Li Q L, Hao Y J, Fang W P, Yang Y Q. *J Mol Catal A*, 2008, **283**: 69
- Fu Y L, Zhao F G. *Catal Lett*, 1992, **12**: 117
- Li D B, Zhao N, Qi H J, Li W H, Sun Y H, Zhong B. *Catal Commun*, 2005, **6**: 674
- 杨意泉, 袁友珠, 张鸿斌. 厦门大学学报(自然科学版)(Yang Y Q, Yuan Y Zh, Zhang H B. *J Xiamen Univ (Natur Sci)*), 1993, **32**: 447