

Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 水煤气变换催化剂的 XPS 表征

郑泉兴 陈颖 王琪 李一农 林仁存 方维平 杨意泉*

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

摘 要 以混合煅烧法制备了水煤气变换催化剂 CoO-MoO₃/MgO-Al₂O₃, 对硫化态催化剂及参比样(MoO₃/Al₂O₃, CoO/Al₂O₃ 和 MoO₃/MgO-Al₂O₃)进行 XPS 表征。结果显示, 钼物种含 Mo⁶⁺、Mo⁵⁺ 和 Mo⁴⁺混合价态; 添加 MgO 或 CoO 助剂后, Mo⁶⁺物种含量减少, Mo⁵⁺和[S-S]²⁻物种浓度增加, 催化剂低温活性得到提高(在 200°C 时 CO 转化率达 99%)。其催化反应过程可能按 Mo⁴⁺~Mo⁵⁺氧化还原机理进行。

关键词 Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 催化剂 镁铝尖晶石 水煤气变换 XPS

The XPS Characterization of Co-Mo/MgO-Al₂O₃ Water Gas Shift Catalyst

Zheng Quanxing, Chen Ying, Wang Qi, Li Yinong,
Lin Rencun, Fang Weiping, Yang Yiquan*

(Chemistry and Chemical Engineering College, Institute of Physical Chemistry,

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

Abstract The catalyst CoO-MoO₃/MgO-Al₂O₃ for water gas shift reaction was prepared by means of mixed calcinations. The sulfurized catalyst prepared and contrast ones (MoO₃/Al₂O₃, CoO/Al₂O₃ and MoO₃/MgO-Al₂O₃) were characterized by using XPS technique. The results show that the state of Mo species on the catalyst samples coexist as Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ and Mo⁴⁺. The content of the Mo⁶⁺ species decrease after the addition of the promoter MgO or CoO to the catalyst and the contrast ones, but the concentration of Mo⁵⁺ and [S-S]²⁻ increase, and the catalytic activity at low temperature was found to be improved (99% of CO conversion at 200°C being found). The pathway of the catalytic reaction may follow the mechanism Mo⁴⁺~Mo⁵⁺.

Key words Co-Mo/MgO-Al₂O₃ catalyst, MgAl₂O₄ spinel, Water gas shift, XPS

一氧化碳变换是指一氧化碳与水蒸气反应生成氢气, 它是用煤或含烃矿物制氢必不可少的一步, 目前大型化肥厂均选用 Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 系耐硫催化剂, 如 K8-11、QCS-04、EB-6 等^[1]。本文中, 笔者研究了此类无钾变换催化剂的制备, 并用 XPS 谱学方法表征催化剂的作用机理。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

郑泉兴 男, 24 岁, 硕士生, 现从事多相催化研究。*联系人 E-mail: yyiquan@163.com
福建省百千万人才工程(K39002), 厦门市 2003 科技创新基金资助项目(350z20031082)

Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 催化剂采用混合煅烧法制备。把凝胶氢氧化铝用 HNO₃ 胶化, 加入所需 MgO、(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 或 Co(NO₃)₂·3H₂O 进行混碾, 经烘干、压片成型, 600℃ 煅烧制得不同组成的催化剂及参比样, 其中含 CoO 3.5%、MoO₃ 8%、MgO 25%。

1.2 催化剂表征

XPS 表征在 VG. Escalab Mark-II 能谱仪上进行, 以 Mg-Kα 为辐射源, C 的结合能(284.7eV) 为内标。

2 结果与讨论

催化剂(30~60 目, 0.5mL)用含 1%CS₂ 的合成气还原 4h 后, 在 2.0Mpa、5000h⁻¹(干气)、汽/气比为 1 的条件下进行活性评价, 其结果列于表 1。表 1 中显示其活性大小顺序为: Co-Mo/MgO-Al₂O₃>MoO₃/MgO-Al₂O₃>MoO₃/Al₂O₃(300℃ 以上>MoO₃/MgO-Al₂O₃)>CoO/Al₂O₃。与 MoO₃/Al₂O₃ 相比, 添加 MgO 的 MoO₃/MgO-Al₂O₃ 低温(200~250℃)活性提高约 43%~16%, 但高温(300~450℃)活性低约 7%~17%; 添加 CoO 的 Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 催化剂在 200~450℃ 温度范围内, CO 转化率达 90%以上, 200℃ 达到 99%, 随着反应温度的升高, CO 转化率逐渐降低。

表 1 催化剂及其参比样的活性评价结果

Tab.1 Activity of the catalysts

Catalysts	CO 转化率/%				
	200℃	250℃	300℃	350℃	450℃
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	19.4	27.2	39.5	59.9	87.6
CoO/Al ₂ O ₃	14.0	14.63	19.88	22.6	35.6
MoO ₃ /MgO-Al ₂ O ₃	27.9	31.6	36.7	49.8	81.7
CoO-MoO ₃ /MgO-Al ₂ O ₃	99.0	98.8	97.6	96.2	91.7
K8-11	99.0	98.5	94.3	93.0	90.5

*评价条件: 2.0MPa, 5000h⁻¹(干气), 汽/气比 1, 装填量 0.5mL

硫化态催化剂的 XPS 表征各元素的结合能见表 2。

表 2 硫化态催化剂 XPS 结合能(eV)及含量(%)

Tab.2 XPS binding energies of sulfured catalysts

Catalysts	E _b (3d _{5/2})/eV				Mo/%		E _b (2p _{3/2})/eV			[S-S] ²⁻ /S ²⁻
	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	S ²⁻	[S-S] ²⁻	S ⁶⁺	
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	228.4	231.1	232.3	54.2	10.2	35.6	161.2	162.4	168.9	0.77
MoO ₃ /MgO-Al ₂ O ₃	228.2	231.3	232.2	52.2	18.4	29.4	161.2	162.5	168.6	0.79
Co-Mo/MgO-Al ₂ O ₃	228.2	231.7	232.5	50.2	28.2	21.7	161.3	162.2	168.5	0.82

图 1 示出催化剂及参比样 Mo(3d)区的 XPS 谱, Mo(3d)物种存在 Mo⁴⁺、Mo⁵⁺、Mo⁶⁺的混合价态。参照文献[2]的解叠方法, 假设对 Mo⁴⁺~Mo⁶⁺物种结合能差值 $\Delta E = E_b(3d_{3/2}) - E_b(3d_{5/2}) = 3.1\text{eV}$, 谱峰相对强度比 $\Delta I = I(3d_{3/2})/I(3d_{5/2}) = 1.5$, 解谱结果(见表 2): Mo⁴⁺物种占 50.2%~54.2%, 随着 MgO、CoO 的添加, Mo⁶⁺物种含量减少, Mo⁵⁺含量增加, 即 Mo⁵⁺/Mo⁶⁺的比值分别是: MoO₃/Al₂O₃ 为 0.29, MoO₃/MgO-Al₂O₃ 为 0.63, CoO-MoO₃/MgO-Al₂O₃ 为 1.30。对比表 1 的催化活性, Mo⁵⁺含量增加有利于催化剂活性的提高。

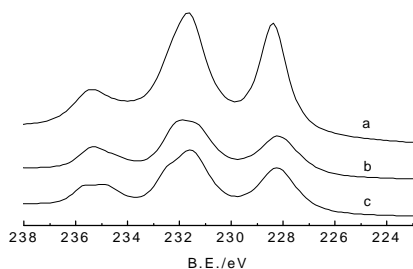


图 1 硫化态催化剂 Mo(3d)的 XPS 谱图

Fig.1 Mo(3d) XPS spectra of sulfured catalysts

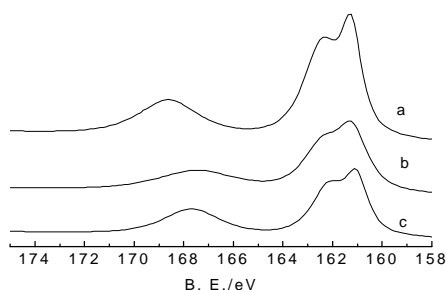
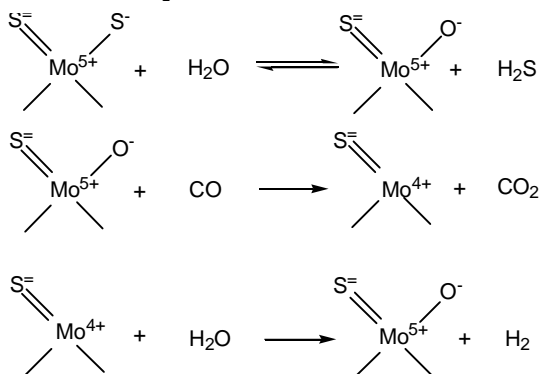
a MoO₃/Al₂O₃; b MoO₃/MgO-Al₂O₃; c CoO-MoO₃/MgO-Al₂O₃

图 2 硫化态催化剂 S(2p)的 XPS 谱图

Fig.2 S(2p) XPS spectra of sulfured catalysts

a MoO₃/Al₂O₃; b MoO₃/MgO-Al₂O₃; c CoO-MoO₃/MgO-Al₂O₃

图 2 表示硫化态催化剂及参比样的 S(2p)的 XPS 谱图。图中 161.5eV、163.5eV 和 168.5eV 分别被指认为 S²⁻、[S-S]²⁻ [3]和 SO₄²⁻。对 MoO₃/Al₂O₃、MoO₃/MgO-Al₂O₃ 和 Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 等硫谱峰解叠得[S-S]²⁻/ S²⁻强度比分别为 0.77、0.79 和 0.82。助剂 MgO 和 CoO 的加入,使[S-S]²⁻物种浓度增加,催化剂变换活性也随着 S₂²⁻浓度的提高而提高。

图 3 Mo⁵⁺-Mo⁴⁺反应机理Fig.3 Mo⁵⁺-Mo⁴⁺ mechanism

Hou 等^[4]根据动力学的研究和催化剂表征,认为在含硫水煤气中催化剂的硫化和反硫化处于动态平衡,变换反应是通过 Mo⁵⁺~Mo⁴⁺之间氧化-还原机理进行的(见图 3)。根据添加 MgO 和 CoO 助剂能使催化剂的低温变换活性提高且能促使 Mo⁵⁺物种和 S₂²⁻物种增加的实验事实,其结果支持了水煤气变换反应 Mo⁵⁺-Mo⁴⁺之间氧化还原机理。这个机理中 S₂²⁻物种是参与和 H₂O 中 O²⁻起交换吸附及反应的过程,形成 H₂S 而逐渐失去,导致催化剂活性下降。因此,反应原料气必须含有适量的 H₂S,以补偿 Mo-S 基中硫的丢失而保持原来的催化活性。

参考文献

- [1] 李小定, 李耀会, 吕小琬 等. 天然气化工, 1993, 18(1): 12~19.
- [2] J Abart, E Delgado, G Ertl et al. Appl. Catal., 1982, 2: 155.
- [3] J C Duchet. J. Catal., 1983, 80: 386.
- [4] P Hou, D Meeker, H Wise. J. Catal., 1983, 80: 280.