

1003 - 7713/2000/05 - 0623 - 06

Pd - Mo - K/Al₂O₃ 催化剂 的结构及合成醇性能*

李忠瑞, 伏义路** , 姜 明

(中国科技大学化学物理系, 合肥 230026)

谢亚宁, 胡天斗, 刘 涛

(中国科学院北京同步辐射国家实验室, 北京 100039)

摘 要: 采用 XRD、EXAFS 技术研究了不同 Pd 含量的 Pd - Mo - K/Al₂O₃ 催化剂结构, 并关联其合成低碳混合醇性能。结果表明, 在氧化态 Mo - K/Al₂O₃ 催化剂体系中添加 Pd 后, “K - Mo” 物相晶粒变小, 分散度提高, 说明钼可能和钾钼物种发生了较强的相互作用。经硫化还原处理后, 发生了氧硫交换, 钼主要以 MoS₂ 物种形式存在, 其粒度随着 Pd 含量的增加而明显减小。尺寸的显著变化可能导致 MoS₂ 与载体作用形式的改变, 从而影响 CO 加氢催化反应的性能。在硫化态催化剂中, Pd 的添加不仅能提高 CO 加氢合成醇的收率和选择性, 而且有利于改善产物的分布。基于以上结果, 认为“K - Mo” 作用物种和 Pd 物种均为合成醇的催化活性组份, 它们间的相互协同作用使催化剂性能得到显著改善。

关键词: 钼基催化剂; 合成醇; Pd; 结构

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

1 前 言

由合成气直接经催化剂制低碳混合醇, 可用作汽油添加剂, 能提高辛烷值, 减少环境污染, 对中国这样一个煤炭丰富的大国, 开发清洁能源, 更具有重大的现实意义。在碱金属助剂的存在下, 硫化态钼基催化剂具有优良的 CO 加氢合成低碳混合醇的反应性能, 由于其抗硫中毒能力强、反应条件温和、寿命长等显著特点, 相对于其它催化剂体系具有一定的优越性和应用前景, 但产物分布中甲醇含量较高^[1-4]。负载型钼催化剂经不同的助剂修饰后, CO 加氢反应的活性和选择性有很大不同: 钼催化剂添加 Ti 助剂后, 甲烷化程度很高^[5]; 经稀土氧化物和 MgO 修饰的钼催化剂, 甲醇的生成活性很高^[6]。Zn/Cr 尖晶石载体材料经碱金属和 Pd 改性后, 具有较高的合成异丁醇活性和选择性^[7]。关于添加微量的贵金属 Pd, 对钼基催化剂的合成醇性能及表面结构影响的研究, 尚未见报导。本文应用 X 射线衍射 (XRD) 扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 等技术考察不同钼含量的 Pd - Mo - K/Al₂O₃ 催化剂的结构, 并关联 CO 加氢合成低碳醇的反应性能, 得到了一些有意义的重要信息。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, E-mail: fulin@ustc.edu.cn

收稿日期: 1999 - 01 - 18; 修回日期: 1999 - 09 - 07。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (天津化工研究院产, 粒径 0.450.25 mm, BET 比表面为 $270\text{ m}^2/\text{g}$) 先浸渍 K_2CO_3 溶液, 烘干后于 573 K 焙烧 1 h; 再浸渍钼酸铵溶液, 干燥后在 773 K 流动氧气气氛和 1073 K 空气气氛中分别焙烧 24 和 12 h, 自然冷却后继续计量浸渍 PdCl_2 溶液, 干燥后在 773 K 空气气氛中焙烧 2 h, 得到氧化态样品。以通过 273K CS_2 液体的 H_2 (30 mL/min) 作为硫化气体, 于 673 K 硫化还原氧化态样品 6 h, 得到硫化态样品, 并立即进行结构表征和活性测试。各样品的钼含量按 MoO_3 重量计均为载体的 24%, K/Mo 原子比为 0.8。

2.2 催化剂的结构表征

XRD 测定: XRD 测定采用 D/MAX- γ A 型转靶 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15148\text{ nm}$) 线作射线源, 光管电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA。

EXAFS 测定: EXAFS 实验在北京正负电子对撞机同步辐射装置 (BSRF) XAFS 站进行, 储能环能量 2.2 GeV, 以透射法在室温下测试粉末样品上 Mo K 边吸收 EXAFS 谱, 能量扫描范围 19.721 keV, 充 Ar 电离室为探测器, 平均电流约为 50 mA, 双平晶 S(111) 单色器。用中科院物理所陆坤权研究员提供的 EXAFS 计算程序处理数据, 以商品 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 MoS_2 为标样, 根据文献给出的结构参数, 求出 Mo-O、Mo-S 和 Mo-Mo 的振幅和相移校正, 以此求出未知样品的结构参数。

2.3 催化性能测试

催化剂合成醇性能的评价在高压流动微型反应器上进行, 反应管为内径 6 mm 的不锈钢直管, 催化剂用量取 0.5 mL, 合成气组成体积比为 $\text{H}_2/\text{CO} = 21$, 待反应进行 16 h 后, 开始采集数据。详细的测定及计算方法参见文献^[8]。

3 结果与讨论

3.1 XRD 表征

图 1 示出了样品的 XRD 谱。氧化物样品除载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 d 值 0.239、0.198 和 0.139 nm 处呈现出很强的衍射峰外, 不含钼的 $\text{Mo-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品有多种钼物相衍射峰存在。 d 值为 0.328、0.396、0.277 和 0.195 nm 出现的强衍射峰可归结为 $\text{K}_{0.85}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, 该物种在 d 值 0.239、0.175、0.159、0.144 和 0.138 nm 出现的衍射峰较弱。其余很弱的衍射峰可归属为 $\text{K}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ ($y = 3, 4, 7$) 等多种 K-Mo-O 物种。此外, 还有钼物种与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温下作用形成的 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($d = 0.379$ 、0.401、0.382 nm) 的衍射峰。由此可见, 氧化态样品中钼主要以 $\text{K}_{0.85}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 物种形式存在。在 $\text{Mo-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系中添加 Pd, 这些钼物种的衍射峰随着 Pd 含量的增加而逐渐减弱。这可能因为 Pd 与“K-Mo”作用生成一种较强的相互作用物相, 而使“K-Mo”物相微晶粒变小, 从而使分散度提高, 又因钼含量很低, 故检测不到新物相的 XRD 信号。硫化态样品 XRD 特征明显与氧化态样品不同, 氧化态“K-Mo”物种的衍射峰均消失, 除载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰较强外, 其他衍射峰均较为弥散。这些峰主要可归属为 MoS_2 ($d = 0.615$ 、0.273、0.220、0.157、0.153 nm) 物种, 及可能有的少量 K_2MoS_4 ($d = 0.345$ 、0.296 nm), K_2MoOS_3 ($d = 0.619$ 、0.230 nm)。

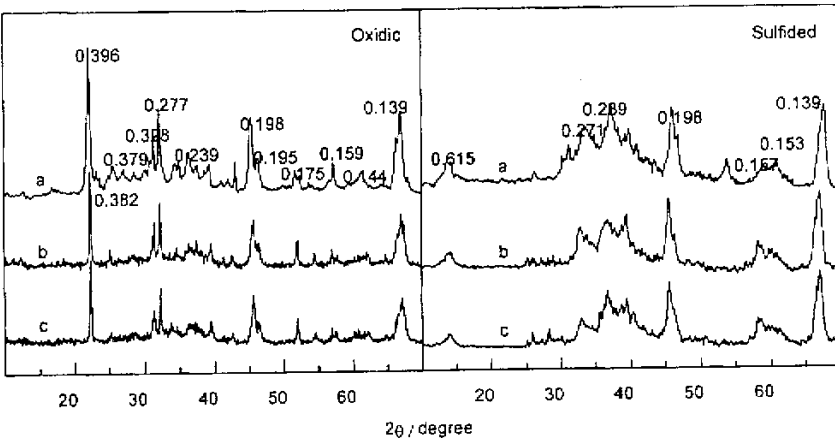


图 1 氧化态和硫化态 Pd-Mo-K/γ-Al₂O₃ 样品的 XRD 谱

a. 0, b. 0.5%, c. 1.0%

Fig. 1 The XRD patterns of oxidic and sulfided Pd-Mo-K/γ-Al₂O₃ samples with different Pd loadings

3.2 EXAFS 表征

测试了标样 MoS₂ 和硫化态样品的 Mo 的 K 吸收 EXAFS 谱,经数据处理得到径向分布曲线(即 Fourier 变换,未校正)示于图 2, Fourier 变换区间 Δk 取 17151 nm⁻¹,以 Na₂MoO₄·2H₂O 和 MoS₂ 为标样对样品的 Mo-O、Mo-S 和 Mo-Mo 配位层 Fourier 反变换进行曲线拟合获得钼原子的配位结构参数,结果列于表 1。可以看出,样品的 Mo 边径向分布函数均有两个峰,且峰位与标样 MoS₂ 的峰位基本相同。这说明了硫化态样品中 Mo 主要以 MoS₂ 形式存在,和以上 XRD 结果一致。随着钯的加入,两峰均有明显减弱,Mo-Mo 配位峰与 Mo-S (含少量 Mo-O) 配位峰的强度比变化尤为显著。拟合结果表明,添加 Pd 以后,硫化态样品中钼的配位结构发生了明显变化,Mo-S 和 Mo-Mo 配位数均显著减小,而 Mo-O 配位数则有所增加。Mo-Mo 层配位数常用来评估晶粒大小,故含钯样品中 MoS₂ 的尺寸较不含钯样品明显减小。

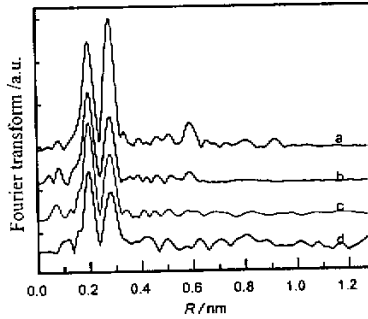


图 2 硫化态 Pd-Mo-K/γ-Al₂O₃ 样品的径向分布函数

a. MoS₂, b. Mo-K/Al₂O₃,
c. Pd(0.5%) - Mo-K/Al₂O₃,
d. Pd(1.0%) - Mo-K/Al₂O₃

Fig. 2 Radial distribution functions for the crystalline MoS₂ and the sulfided samples

表 1 EXAFS 拟合得到的硫化态样品结构参数

Table 1 Structure parameters from the fourier - filtered data for the sulfided samples

Samples	Bond	R/nm	N	$\Delta\sigma^2/10^{-6}\text{nm}^{-2\text{a}}$	$\Delta E_0/\text{eV}^{\text{b}}$
Mo - K/Al ₂ O ₃	Mo - O	0.177	0.2 0		2.43
	Mo - S	0.241	5.1 2		0.65
	Mo - Mo	0.316	3.7 1		1.14
Pd(0.5%) - Mo - K/Al ₂ O ₃	Mo - O	0.197	1.2 18		2.84
	Mo - S	0.243	5.2 11		-1.25
	Mo - Mo	0.315	3.1 11		1.01
Pd(1.0%) - Mo - K/Al ₂ O ₃	Mo - O	0.200	1.5 60		-13.4
	Mo - S	0.243	4.5 20		-0.54
	Mo - Mo	0.315	2.9 24		0.32
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	Mo - O	0.177	4.0		
MoS ₂	Mo - S	0.241	6.0		
	Mo - Mo	0.316	6.0		

a. Relative Debye - Waller factor of the sample to that of the standard compounds

b. Correction of the inner - potentials of the samples based upon those of the crystalline MoS₂

3.3 合成低碳醇性能测试

表 2 示出了钼载量为 0~1.0% 的硫化态 Pd - Mo - K/γ - Al₂O₃ 催化剂上合成醇反应稳定 16 h 后的测试结果。从表可见,和不含钼的情况相比,钼基催化剂中添加钼后,CO 转化率有了明显提高,其合成醇性能得到了很大的改善。随钼载量增加,生成碳氢化合物的活性变化较小,但生成醇的活性(Alc. STY)和选择性(Alc. Sel.)均显著增加,并且醇产物中 C₂₊ 醇的比例(以甲醇同 C₂₊ 醇的碳数比 MeOH/C₂₊ OH 表示)也明显提高。说明添加钼组分后,硫化态钼基催化剂表面上可能产生了一些新的活性位,在这些活性位上,C₂₊ 醇比甲醇有更高的生成速率,但对碳氢化合物的生成则影响不大,在硫化态 Pd - Mo - K/γ - Al₂O₃ 催化剂上也观察到类似的现象^[8]。加入 Pd 添加剂可显著提高催化活性,且同时提高了 C₂₊ 醇的选择性,说明 Pd 与“K - Mo”物种之间有强烈的协同作用,促使合成气高效转化。

表 2 不同 Pd 含量的 Pd - Mo - K/Al₂O₃ 催化剂上的合成醇性能

Table 2 Performance of alcohol synthesis over sulfided Pd - Mo - K/Al₂O₃ samples

Sample (Pd %)	CO Conv. %	Alc. Sel. %	CnOH selectivity %				MeOH C ₂₊ OH	Alc. STY/mL·h
			MeOH	EtOH	PrOH	BuOH		
0.0	4.9	33.4	14.8	13.6	4.3	0.7	0.80	28.8
0.5	7.2	34.7	11.9	14.2	7.7	0.9	0.53	38.4
1.0	8.4	40.2	13.5	15.3	9.4	2.0	0.50	49.8

Reaction conditions : 623 K , 5.0 MPa , 4800 h⁻¹ , H₂/CO = 2

XRD 和 EXAFS 结构表征分析均表明,在氧化态 Mo - K/Al₂O₃ 催化剂体系中添加 Pd 后,

“K-Mo”物相晶粒变小,分散度提高,这说明钼可能和钾钼物种发生了较强的相互作用。经硫化还原处理后,发生了氧硫交换,钼主要以 MoS_2 物种形式存在,并随着 Pd 含量的增加而明显减小。 MoS_2 具有层状结构,为六方晶系,S-S 层相互作用较弱。基于 HRTEM 结果, Hayden 等人得出结论^[9]在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上, MoS_2 以高宽比 0.40.7 的片状形式存在,部分 MoS_2 基平面取向平行于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面,部分 MoS_2 基平面取向垂直于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面。Prins 等人也认为 MoS_2 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的取向取决于其尺寸大小^[10]。Topsøe 认为在工业 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上 MoS_2 可以较大的单层片状^[11]通过 van der Waals 力和载体作用而稳定存在。对于硫化态不含钼的样品,可能属于这种情况。

由表 1 可见,硫化态 Pd-Mo-K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品径向分布函数中 Mo-O 配位均有贡献。Prins 发现在 673 K 条件下硫化^[10],与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不直接作用的氧均可完全被硫取代。Mo-O 键只能来源于 Mo 与载体 Al 的作用,即 Mo-O-Al。由此可见,以上很弱的 van der Waals 作用不能解释含 Pd 样品中较强的 Mo-O 贡献。由于结构因素,微小的硫化钼物种可直接通过与载体表面上的氧作用来稳定。如果硫钼物种用台平面与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作用,Mo-S 配位数就不会随尺寸的减小有显著的变化,Mo-O 配位数也不会明显增加(表 1 所示)。因此,从几何适配的角度分析,六角形的 MoS_2 薄片可能以侧截面(2 $\bar{1}$ 10)与载体最稳定的(110)晶面相连,而高能的边平面(10 $\bar{1}$ 0)只能暴露气相^[9],成为 CO 加氢合成醇的活性面。由于硫钼物种尺寸未必单一,不含 Pd 样品中较小的 MoS_2 仍以 Mo-O-Al 键与载体相作用,对 Mo-O 配位有一定的贡献(如表 1)。

因此,我们认为,微晶尺寸的显著变化可能导致 MoS_2 与载体作用形式的改变,从而影响 CO 加氢反应的性能。需要补充的是,碱金属助剂修饰后,负载型钼催化剂具有良好的甲醇生成活性^[12],Lunsford 等人认为 Pd 的结构效应对 CO 加氢催化活性有很大影响,甲醇容易在小颗粒 Pd 上生成,而较大颗粒上主要生成甲烷^[13],以上 XRD 结果中没有发现 Pd 物种,除了载量低,另一种原因可能是 Pd 物种高度分散。Pd 与“K-Mo”物种相互作用形成复合高效活性位可能是导致添加剂钼显著提高钼催化剂催化性能的一个重要因素,使得硫化态 Pd-Mo-K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂体系合成醇反应表现出醇的收率随 Pd 含量增加显著提高,而副产物烃类的收率却增长缓慢的良好性能。

参 考 文 献

- [1] Fu Yilu(伏羲路), Jiang Ming(姜明), Bian Guozhu(卞国柱), et al.. *J. Fuel Chem. Techn.* (燃料化学学报), 1993, **21**: 27
- [2] Gao Wei(高伟), Zhang Chengfang(张成芳), Pi Jinlin(皮金林), et al.. *J. Fuel Chem. Techn.* (燃料化学学报), 1993, **21**: 34
- [3] Fu Y L, Fujimoto K, Lin P Y, et al.. *Appl. Catal. A*, 1995, **126**: 273
- [4] Fu Yilu(伏羲路), Bian Guozhu(卞国柱), Cai Yaning(蔡亚宁), et al.. *Natural Gas Chemical Industry* (天然气化工), 1995, **5**: 1
- [5] Rieck J S, Bell A T. *J. Catal.*, 1985, **96**: 88
- [6] Driessen J M, Peols E K, Hindermann J P, Ponec V. *J. Catal.*, 1983, **82**: 26
- [7] Minahan D M, Epling W S, Hoflund G B. *J. Catal.*, 1998, **179**: 241
- [8] Li Zhongrui(李忠瑞), Jiang Ming(姜明), Fu Yilu(伏羲路). *J. Fuel Chem. Techn.* (燃料化学学报), 1997, **15**: 266

- [9] Hayden T F , Dumesic J A. *J. Catal.* , 1987 , **105** : 299
[10] Prins R , De Beer V H J , Somorjai G A. *Catal. Rev. Sci.* , 1989 , **31** : 1
[11] Topsoe H , Clausen B S. *Catal. Rev. Sci. Eng.* , 1984 , **26** : 395
[12] Deligianni H , Mieville R L , Peri J B. *J. Catal.* , 1985 , **95** : 465
[13] Fajula F , Anthony R G , Lunsford J H. *J. Catal.* , 1982 , **73** : 237

Structure of Pd – Mo – K/Al₂O₃ Catalysts and Their Activity for Alcohol Synthesis*

Li Zhongrui , Fu Yilu** , Jiang Ming

(*Department of Chemical Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026*)

Xie Yaning , Hu Tiandou , Liu Tao

(*Beijing Synchrotron Radiation Facility , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039*)

Abstract A series of palladium – modified Mo – K/Al₂O₃ catalyst samples was prepared by varying the palladium loading between 0 and 1.0% and maintaining molybdenum and potassium contents as constants. The structures of the samples were characterized by techniques of XRD , EX-AFS and correlated to the catalytic properties of the samples for alcohol synthesis from synthesis gas. It is found that in the oxidic palladium – modified samples a strong interaction of the palladium modifier with the supported K – Mo – O species occurs. This interaction leads to a decrease in the size of the molybdenum species and stabilization of the cationic palladium species on the samples during sulfidation. Upon sulfidation , the sulfided molybdenum species in the palladium – free sample mainly present as large patches of MoS₂ – like slabs with their basal sulfur planes interacting with the support surface. With the modification of palladium to the samples , the supported MoS₂ – like species become highly dispersed as revealed by the decrease in the average size of the sulfided molybdenum species. The interaction of the palladium species with the molybdenum component may cause the basal planes of the MoS₂ – like species to become oriented perpendicular to the support surface due to favorable bonding of the MoS₂ edge planes to the support through Mo – O – Al bonds. In comparison with the sulfided sample free of palladium , the properties of the palladium – modified samples for alcohol synthesis from synthesis gas are much improved. It most probably results from the synergic interaction of the palladium with the molybdenum species which gives rise to the appearance of the catalytically active sites.

Key words Mo based catalyst , Alcohol synthesis , Pd , Structure

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29773042).

** To whom correspondence should be addressed.