

Pt 对 Mo 基催化剂还原 - 硫化过程的影响

于春英 李文钊 王 军 陈燕馨 张盈珍

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要 采用脉冲硫化、连续硫化、程序升温还原、程序升温及程序降温电导及 X 射线衍射等方法研究了贵金属 Pt 对 MoO₃ 催化剂还原 - 硫化过程的影响及 Pt 对 MoS₂ 配位不饱和和活性中心形成的影响。结果表明, Pt 负载在 MoO₃ 上可以促进 MoO₃ 的还原 - 硫化, 使 MoO₃ 的还原 - 硫化温度大大降低。Pt 负载在 MoS₂ 上可促进 MoS₂ 的部分还原形成配位不饱和的钼中心。

关键词: MoO₃, Pt/MoO₃, TPR, XRD, 电导

担载型 Mo 或 W 体系催化剂已被广泛地应用于加氢脱硫过程。一般认为在还原硫化过程中, 催化剂表面形成的配位不饱和的钼中心是加氢脱硫反应的活性位, 最近 Chionelli 等^[1] 又指出, 由于高活性需要, 加氢催化剂上过渡金属含量越来越高, 使表面上不与 Al₂O₃ 载体接触的过渡金属硫化物份额增加, 由此, 人们应该对非担载的金属硫化物有更多的了解。我们在以往工作中发现贵金属的引入可以明显地改变某些 n 型半导体氧化物催化剂的性能^[2], 考虑到氧化钼、硫化钼均属 n 型半导体, 本文采用脉冲硫化、连续硫化、XRD、H₂-TPR、程序升温及程序降温电导等方法研究了贵金属 Pt 的引入对非担载 Mo 基催化剂在还原 - 硫化过程中活性位形成的影响。

1 实验

采用钼酸铵在 500 °C 空气中焙烧 6 小时制得 MoO₃; 采用钼酸铵加硫化铵再加硫酸的方法制取 MoS₃^[3], MoS₃ 在 15% H₂S 和 85% H₂ 的混合气中 400 °C 加热 4 小时制得 MoS₂。用 H₂PtCl₆ 浸渍后再 H₂ 还原制得担载 0.5 % (质量分数) Pt 的样品。

脉冲还原 - 硫化: 将 200mg MoO₃ 和 Pt/MoO₃ 催化剂分别装入反应管内, 升到预定温度后, 脉冲进入含 15% H₂S 和 85% H₂ 的混合气, 每个脉冲是 0.7mL, 除 Pt/MoO₃ 在 400 °C 的脉冲实验外, 其余在每一个温度段都做二次脉冲, 每次脉冲用气相色谱热导池分析流出气组成。脉冲实验前后的样品都用 XRD 分析其晶格结构。

连续还原 - 硫化: MoO₃ 和 Pt/MoO₃ 催化剂分别经 200 °C、300 °C、400 °C 和 500 °C 在上述混合气中还原 - 硫化 4 小时, 然后用 XRD 分析在不同温度下还原 - 硫化后的催化剂的晶格结构。

MoS₂ 和 Pt/MoS₂ 的程序升温还原: 5mg 催化剂在 95% Ar 和 5% H₂ 的混合气中程序升温, 混合气流速为 25mL·min⁻¹, 升温速度为 10 °C·min⁻¹, 在还原过程中生成的 H₂S 用 KOH 吸收

后, 尾气用热导池分析.

程序升降温电导: 将 MoS_2 和 Pt/MoS_2 催化剂分别压成直径为 10mm, 厚为 1mm 的圆片, 固定在两片铂电极中, 在 H_2 流速为 $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温 and 降温速度为 $7\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 用多功能万用表测量样片电阻随温度的变化.

2 结果与讨论

2.1 MoO_3 和 Pt/MoO_3 的脉冲还原 - 硫化

图 1 和图 2 分别给出了 MoO_3 和 Pt/MoO_3 脉冲还原 - 硫化结果, 由图可见 MoO_3 催化剂在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以前 H_2 和 H_2S 基本没有消耗, 从 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ H_2 和 H_2S 的消耗逐渐增加, 担 Pt 催化剂, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 就开始观察到有少量 H_2 和 H_2S 的消耗, 从 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ H_2 和 H_2S 的消耗逐渐增加, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 第一个脉冲的 H_2 和 H_2S 可全部耗尽, 在继后的九个脉冲中 H_2 的消耗量不断减小, 而 H_2S 仍可全部耗尽. 图 3 给出了 XRD 谱图, 新鲜的 Pt/MoO_3 样品的 XRD 谱与新鲜的 MoO_3 的完全一样, 只观察到斜方的 MoO_3 衍射峰, 由图 3a 给出. Pt/MoO_3 样品经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 脉冲还原 - 硫化后, 有大量的 MoO_2 生成, 只剩下少量 MoO_3 (图 3c). 而 MoO_3 样品经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 脉冲还原 - 硫化后, 只有少量的单斜 MoO_2 生成 (图 3b), Pt/MoO_3 样品在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的九个脉冲中的 H_2S 已全部被耗尽, 但在它的 XRD 谱中没有找到硫化物的衍射峰, 这是因为硫化物衍射峰的低, 再加上脉冲还原过程中生成的量又少, 因此不易检测. 上述结果表明 Pt 的加入可以促进 MoO_3 的还原和硫化.

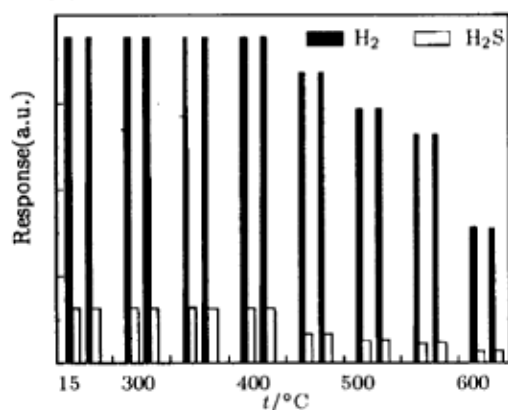


图 1 MoO_3 在不同温度段的脉冲还原硫化

Fig.1 Pulse reduction and sulfidation of MoO_3 at different temperatures

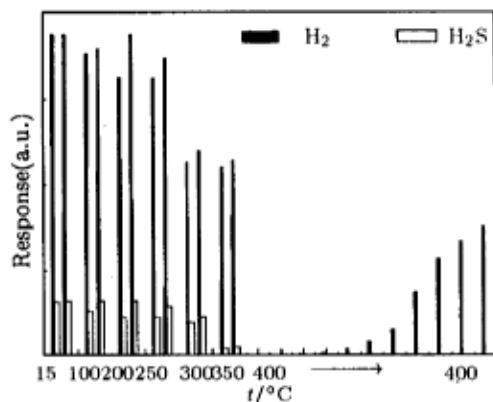


图 2 Pt/MoO_3 在不同温度段的脉冲还原硫化

Fig.2 Pulse reduction and sulfidation of Pt/MoO_3 at different temperatures

2.2 MoO_3 和 Pt/MoO_3 的连续还原 - 硫化

MoO_3 和 Pt/MoO_3 分别在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 用 $15\%\text{H}_2\text{S}$ 和 $85\%\text{H}_2$ 的混合气还原 - 硫化 4 小时后, 用 XRD 分析其物相的变化. 经 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 还原 - 硫化 4 小时后, MoO_3 和 Pt/MoO_3 的 XRD 谱表明都只有氢钼氧化物 $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$ 和 $\text{Mo}_{2.5}\text{O}(\text{OH})_{0.5}$ 生成, 它们的 2θ 值为 13.57 、 11.86 、 12.71 、 19.25 、 16.36 、 19.80 、 27.39 、 28.6 等 (按峰强度大小排列). MoO_3 经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 还原 - 硫化后, 有大量 MoO_2 生成, 而 MoS_2 生成量很少, 只有 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 高温还原 - 硫化后, MoS_2 才明显生成, 但仍有大量 MoO_2 还没有被硫化. 上述结果由图 4 给出. 而

Pt/MoO₃ 只需 300 °C 还原 - 硫化就只能观察到 MoS₂ 的衍射峰, 其峰位和峰型与图 4 MoO₃ 经 500 °C 高温还原 - 硫化后生成的 MoS₂ 的衍射峰完全一样. 这个结果表明 MoO₃ 担 Pt 后改变了其还原 - 硫化历程, 并可以大大降低其还原 - 硫化温度.

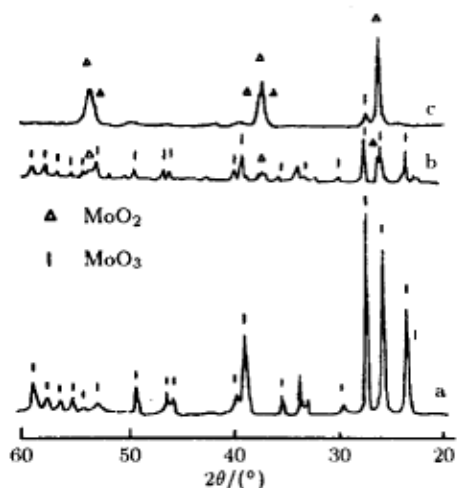


图 3 MoO₃ 和 Pt/MoO₃ 的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of MoO₃ and Pt/MoO₃
a-MoO₃ and Pt/MoO₃; b-MoO₃ after pulse exp. at 600 °C; c-Pt/MoO₃ after pulse exp. at 400 °C

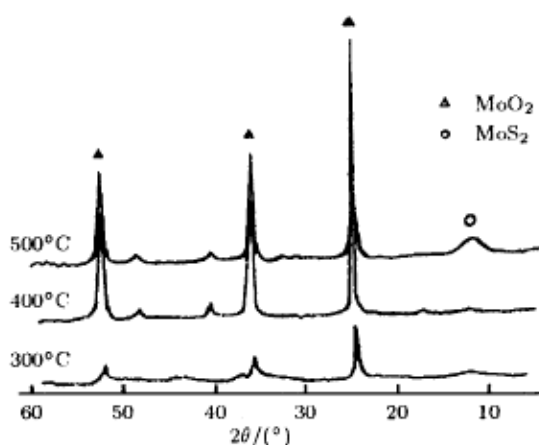


图 4 MoO₃ 经不同温度还原 - 硫化后的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of MoO₃ reduced-sulfided at 300 °C, 400 °C and 500 °C

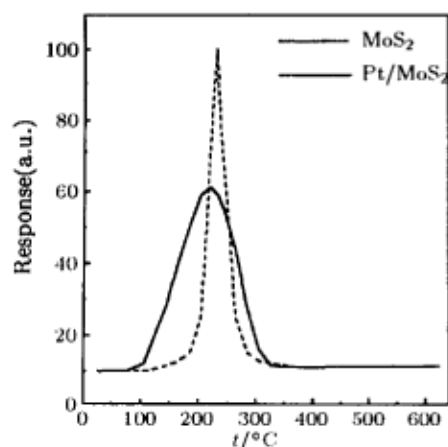


图 5 MoS₂ 和 Pt/MoS₂ 的 TPR 谱
Fig.5 TPR patterns of MoS₂ and Pt/MoS₂

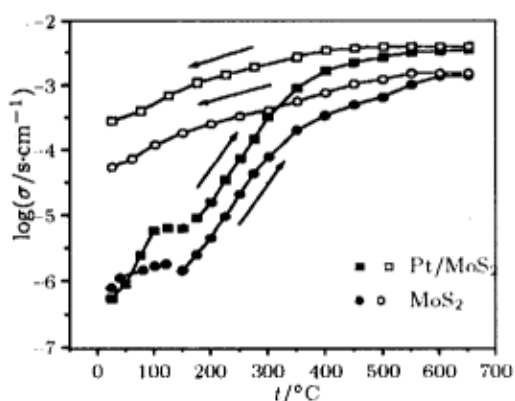


图 6 样品在氢中程序升降温过程中电导的变化
Fig.6 Dependence of electrical conductivity of samples on temperature in H₂

2.3 MoS₂ 和 Pt/MoS₂ 的 TPR

图 5 表明 MoS₂ 从 150 °C 开始消耗氢, 250 °C 左右达到峰值, 氢在催化剂表面形成以 SH 基团形式存在的可动氢 (Mobile Hydrogen), 随温度提高, 部分可动氢进一步生成 H₂S 被气体带走, 在表面留下硫空位, 同时形成配位不饱和的钼中心. MoS₂ 加入 Pt 后, 耗氢峰比 MoS₂ 的又矮

又宽,耗氢量增加,开始耗氢温度向低温方向移动近 100 °C 左右,说明 Pt 在较低温度时就能有效地吸附、解离氢。

2.4 MoS₂ 和 Pt/MoS₂ 在 H₂ 气氛中程序升降温电导测定

结果见图 6. MoS₂ 在低温区 (小于 150 °C) 随温度上升电导上升缓慢,从 150 °C 开始随温度上升电导迅速增加. Pt/MoS₂ 的电导从 50 °C 开始随温度上升电导迅速增加. 电导迅速增加的原因是部分 MoS₂ 被氢还原,同时释放出电子到导带,增加了 n 型载流子浓度. Pt/MoS₂ 的电导开始迅速增加的温度比 MoS₂ 的低,这个结果与它们的 TPR 结果非常吻合,即 Pt/MoS₂ 开始耗氢的温度比 MoS₂ 的低 100 °C 左右. Pt/MoS₂ 和 MoS₂ 的程序降温电导曲线的温度依赖性较小,随温度的下降,电导略有下降的趋势,这是由于热激发到导带的电子又回到价带,使导带中载流子浓度降低的缘故. 还应注意 Pt/MoS₂ 的电导始终比 MoS₂ 的大一个数量级左右,这可能因为 Pt/MoS₂ 在程序升温过程中被氢还原的程度比 MoS₂ 的深.

图 7 给出了 MoS₂ 在还原气氛中的物种交换及电荷传递过程的示意图. MoS₂ 室温时和氢分子间并无电荷交换,随温度上升氢分子部分解离为活性氢原子,可和 MoS₂ 作用,不可逆地放出 H₂S, MoS₂ 上形成硫空位,钼原子则变成了配位不饱和的钼中心,同时释放出电子使电导增加. Pt 的存在使 H₂ 分子解离温度降低并且解离速度加快,从而大大加速了上述物种交换和电荷传递过程. 样品经高温处理后, H₂S 已不可逆地从催化剂上移走,因此程序降温电导曲线滞后,并且回不到原点也就可以理解了.

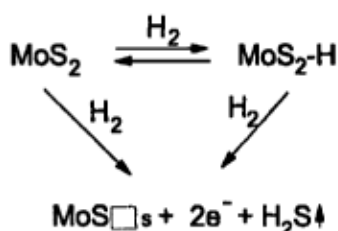


图 7 MoS₂ 在还原气氛中物种交换及电荷传递示意图

Fig.7 Scheme of species exchange and charge transfer in the reduction process of MoS₂

参 考 文 献

- 1 Chianelli R R, Daage M, Ledoux M J. *Advanced in Catalysis*, 1994, 40:177
- 2 Li Wenzhao, Chen Yixuan, Yu Chunying, et al. Proc. 8th Int Cong Catal, Weiheim, 1984, Vol.5, p205
- 3 Gobolos S, Wu Q, Delmon B. *Applied Catalysis*, 1984, 13:89

Effect of Supported Pt on Reduction and Sulfidation of Mo Based Catalysts

Yu Chunying Li Wenzhao Wan Jung Chen Yanxing Zhang Yingzhen

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract Effect of supported Pt on reduction and sulfidation for Pt/MoO₃ and Pt/MoS₂ catalysts were studied by pulse reduction-sulfidation, flow reduction-sulfidation, temperature programmed electrical conductivity, temperature programmed reduction technique and X ray diffraction analysis. It was found that, for Pt/MoO₃ the addition of Pt greatly promoted the reduction and sulfidation of MoO₃, it was also shown that, for Pt/MoS₂ Pt obviously facilitated the reduction of MoS₂ to form S-vacancy, leading to an increment of the concentration of coordinative unsaturated molybdenum.

Keywords: MoO₃, Pt/MoO₃, TPR, XRD, Electrical conductivity