

尿素反应法制备介孔 Ni-Mo 复合氧化物

邵长丽^{1,2} 殷长龙^{*,1} 张俊萍¹ 陈世安³ 刘晨光¹

(¹ 中国石油大学(华东)化学化工学院, 重质油加工国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 青岛 266555)

(² 开滦精煤股份有限公司, 唐山 063018)

(³ 抚顺石油化工公司催化剂厂, 抚顺 113008)

摘要: 采用尿素反应法合成出具有介孔结构的 Ni-Mo 复合氧化物。用 XRD、低温氮气吸附-脱附表征、HRTEM、TG-DTA、FTIR 等分析手段对所合成的 Ni-Mo 复合氧化物及其前驱体进行了表征, 并确定了制备 Ni-Mo 复合氧化物适宜的焙烧温度。以 2% 二苯并噻吩(DBT)溶液为模型化合物, 在固定床连续高压微反装置上考察了介孔 Ni-Mo 复合氧化物作为催化剂的加氢脱硫(HDS)性能。尿素反应法合成的 Ni-Mo 复合氧化物具有较高的比表面积, 达到 $124 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 适宜的孔容 $0.22 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 和理想的孔径分布, 平均孔径为 5.8 nm。HDS 活性评价表明, 这种催化剂具有较高的脱硫率和加氢活性, 在反应温度为 280 °C 时脱硫率可达 100%, 远高于对比催化剂 Ni-Mo/Al₂O₃。

关键词: 尿素; Ni-Mo 复合氧化物; 加氢脱硫; 二苯并噻吩

中图分类号: O614.61*3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)11-1782-07

Synthesis of Mesoporous Ni-Mo Mixed Oxides with Urea Method

SHAO Chang-Li^{1,2} YIN Chang-Long^{*,1} ZHANG Jun-Ping¹ CHEN Shi-An³ LIU Chen-Guang¹

(*Key Laboratory of Catalysis, CNPC, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing,*

College of Chemistry & Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266555)

(*Kailuan Clean Coal Corporation, Tangshan, Hebei 063018)*

(*Catalyst Plant of Fushun Petrochemical Company, Fushun, Liaoning 113008)*

Abstract: Mesoporous Ni-Mo mixed oxide was synthesized using urea method. The Ni-Mo mixed oxide and precursor were characterized by X-ray powder diffraction analysis (XRD), low temperature nitrogen adsorption-desorption, HRTEM, TG-DTA, FTIR techniques, and the optimum calcination temperature of Ni-Mo mixed oxide precursors was determined. The mesoporous Ni-Mo catalyst was prepared with the Ni-Mo mixed oxides and its activity of hydrodesulfurization(HDS) was also evaluated in a continuous flow micro-reactor using dibenzothiophene(DBT) as a model compound. The Ni-Mo mixed oxide has higher specific area of $124 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, proper pore volume of $0.22 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, and ideal average pore size of 5.8 nm. The evaluation results show that the catalyst has excellent performance for hydrodesulfurization, when the reaction temperature is 280 °C, the desulfurization rate is 100%, which is much higher than the conventional catalyst Ni-Mo/Al₂O₃.

Key words: urea; Ni-Mo mixed oxides; hydrodesulfurization; Dibenzothiophene

目前最为常见的加氢脱硫(HDS)催化剂活性组分一般是双金属的, 如 Co-Mo、Ni-Mo、Ni-W 等。这几

种两组分的催化剂的氢解活性按下列顺序递减: Co-Mo > Ni-Mo > Ni-W; 而加氢活性则相反: Co-Mo < Ni-

收稿日期: 2008-04-12。收修改稿日期: 2008-08-09。

国家“973”计划(No.2004CB217807)、中国石油天然气集团公司创新基金(No.06E1022)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: catgroup@hdpu.edu.cn

第一作者: 邵长丽, 女, 27 岁, 硕士生; 研究方向: 催化剂工程。

Mo<Ni-W^[1],由此可知,要保持一定的氢解活性,又要有一定的加氢活性,这就使 Ni-Mo 组分的研究较多。这种 Ni-Mo 前驱体,目前的合成多采用水热合成或固相反应的方法,步骤繁琐,同时固相反应传质过程慢,时间长,而水热反应也存在金属收率低等缺点。大量文献表明,尿素醇解法广泛用于制备碳酸二甲酯^[2],氨基甲酸甲酯^[3]等,尿素水解法制备 Y₂O₃^[4],晶须碳酸钙^[5]等。此外,尿素还可以作为沉淀剂制备纳米氧化锌粉体^[6],纳米氧化锆^[7]等,以及在合成氮化铝粉末^[8]时加入尿素,可使其前驱物团聚现象减小,且比表面积较大,而生成的氮化铝粉末是由球形颗粒组成的软团聚体,可见尿素具有增大孔容的作用。另外有文献^[9]提到用尿素分解-均匀共沉淀法可制备出高结晶度的 Mg-Al、Zn-Al 及 Ni-Al 类水滑石,合成出的水滑石 Ni-Al 是层状化合物,不但产物结晶度比较高,而且其层状化合物的结构规整度也比较高。Sergio 等^[10]利用尿素燃烧法合成了 Co-Me-Mo (Me=Ni, Mg, Sr)负载在氧化铝上,得到了具有较好的规整度和较高的分散度的 β 型钼酸盐复合氧化物。

本工作基于尿素在催化剂制备中其较大溶解度、较低熔点以及可增大孔容,提高比表面积和可生成高结晶度层状化合物的特性,采用一种新型的尿素反应法来制备 Ni-Mo 复合氧化物,合成具有多孔结构的 Ni-Mo 复合氧化物。然后以 Ni-Mo 复合氧化物制备出催化剂,并以 2%二苯并噻吩(DBT)溶液为研究对象,在连续流动高压微反上考察该催化剂的加氢脱硫(HDS)性能。研究表明,这种方法所制备的催化剂具有较高的 HDS 活性。

1 实验部分

1.1 Ni-Mo 复合氧化物的合成

实验中所采用的药品为:四钼酸铵((NH₄)₆Mo₄O₂₄·4H₂O,工业级),碱式碳酸镍(NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O, A.R., 国药集团化学试剂有限公司),尿素(CH₄N₂O, A.R., 天津化学试剂有限公司)

实验方法:将物质的量比为 2:1 的含镍氧化物、含钼化合物分别研细,与等质量的尿素混合,研磨 2 h,放入烘箱中,反应 24 h 取出,在 150 °C 烘箱中烘干后,得浅绿色固体粉末,即为 Ni-Mo 复合氧化物前驱体,在 400 °C 焙烧后即得 Ni-Mo 复合氧化物。

1.2 样品表征

1.2.1 TG-DTA 分析

TG-DTA 的测试是在北京光学仪器厂 WCT-2

微机差热天平上,在气体流速 25 mL·min⁻¹ 的空气气氛下,以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率由室温升温到 800 °C,测定催化剂的失重率和差热。

1.2.2 X 射线衍射分析(XRD)

样品晶相分析测定在荷兰 Panalytical 公司产的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶,K α 辐射源 ($\lambda=0.15406$ nm),管压 45 kV,管流 40 mA。DS=1,SS=1,RS=0.3 mm,线性位敏检测器记录衍射强度。X 射线物相分析扫描速度为 5°·min⁻¹,而 X 射线定量分析扫描速度为 1.2°·min⁻¹。扫描范围 5°~64°。

1.2.3 高分辨透射电镜(HRTEM)分析

采用日本电子公司 JEM-2100 型 TEM 分析仪 (200 kV),配以能谱 EDS 分析(牛津仪器公司 INCAEDS 分析仪)。首先将少量新鲜的硫化态催化剂样品在室温下超声分散于乙醇溶液中,然后取少量的悬浮液置于炭涂层的铜网上。晶粒的尺寸分布通过统计 500 个以上层状晶粒的长度和层数计算得到。MoS₂ 晶粒的平均长度($\bar{L}$)和平均堆叠层数($\bar{N}$)根据以下公式进行计算:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i L_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad \text{和} \quad \bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i N_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

1.2.4 低温氮气吸附-脱附表征分析

孔结构等采用美国 Micromeritics TriStar 3000 型多功能吸附仪进行测定(低温 N₂ 吸附),吸附前先在 300 °C 真空脱附 5 h,然后于 -196 °C 吸附液氮饱和,采用 BET 方法计算出比表面积,采用 BJH 方法计算出孔分布曲线。

1.2.5 红外光谱分析(FTIR)

用 Newus(Nicolet, US)红外光谱仪 FTIR 分光计测定催化剂的红外光谱。样品处理好后进行红外漫反射红外光谱分析(MCT 检测器),采集在 4 000~400 cm⁻¹ 的范围内的数据。

1.3 活性评价

催化剂活性评价是在连续流动高压微反中进行,装填量为 5 mL。以石油醚为溶剂,以 DBT 加氢脱硫为模型反应评价催化剂的催化活性。催化剂预硫化试剂选择的是含 3% CS₂ 的石油醚溶液。催化剂加氢脱硫(HDS)条件:H₂ 压力为 3 MPa,液时空速为 1.0 h⁻¹,反应温度为 260~300 °C,模型化合物为 2%DBT 石油醚溶液 300 mL。

产物定量分析采用 Agilent 6820 型气相色谱

仪;HP-5 毛细管色谱柱 (30 m×0.32 mm×0.5 μm), 进样口温度 300 ℃, 分流比 100/1;柱箱温度:80 ℃保留 1 min, 以 5 ℃·min⁻¹ 升温至 300 ℃保留 10 min; FID 检测器, 温度 300 ℃;N₂ 载气流量 2 mL·min⁻¹。

产物鉴定采用色-质谱联机(GC-MS)(Varian3400 型毛细管气相色谱仪和 Finnigan SSQ710 型四极杆质谱仪)进行。GC 条件:HP-5 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.5 μm)进样口温度 300 ℃;柱箱温度:80 ℃保留 1 min, 以 5 C·min⁻¹ 升温至 300 ℃保留 10 min;载气为高纯氮气, 载气流量 2 mL·min⁻¹, 进样量 2 μL。MS 条件:EI 离子源, 电离能 70 eV, 离子源温度 200 ℃, 接口温度 280 ℃, 质量扫描范围(*m/z*) 40~400。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

2.1.1 Ni-Mo 复合氧化物前驱体的结构

实验中采用 Ni Mo 比例(物质的量的比)为 2:1, 所合成的 Ni-Mo 复合氧化物前驱体的结构如图 1 所示。为了具体考察 Ni-Mo 复合氧化物前驱体的结构, 发现钼酸氨镍铵(00-040-0675)和钼酸镍铵(00-050-1414)两种结构的 XRD 图与 Ni-Mo 复合氧化物前驱体的结构图相匹配, 因此, 所合成的 Ni-Mo 复合氧化物前驱体的结构就是钼酸氨镍铵和钼酸镍铵两种结构的复合。

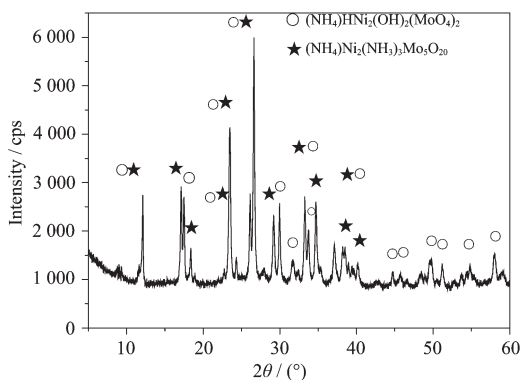


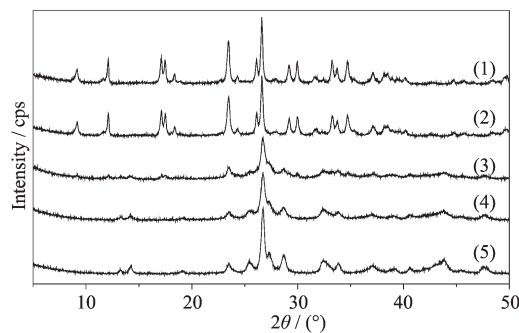
图 1 Ni-Mo 复合氧化物前驱体的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of Ni-Mo mixed oxide precursor

2.1.2 处理温度对 Ni-Mo 复合氧化物前驱体的结构影响

实验中所合成的 Ni-Mo 复合氧化物前驱体在空气气氛下, 不同的温度下处理, 处理后所得物质的 XRD 图如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 所合成的 Ni-Mo 复合氧化物



(1) 120 ℃;(2) 200 ℃;(3) 350 ℃;(4) 400 ℃;(5) 500 ℃

图 2 不同处理温度的 Ni-Mo 复合氧化物前驱体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Ni-Mo mixed oxide precursors with different treating temperatures

前驱体在 120 ℃和 200 ℃时, 晶型结构基本一致, 为钼酸氨镍铵和钼酸镍铵两种结构, 但在 350 ℃以后处理时, 结构发生了很大变化, Ni-Mo 复合氧化物前驱体分解为尖晶石 NiMoO₄。

2.2 TG-DTA 表征

图 3 为所合成的 Ni-Mo 复合氧化物前驱体在空气气氛中的 TG-DTA 曲线, 从 TG 曲线可知, Ni-Mo 复合氧化物前驱体在空气气氛中有 3 个明显的失重反应, 第 I 段失重出现在 100~250 ℃, 失重量为 14.73%, 主要是钼酸氨镍铵和钼酸镍铵两种物质中吸附水、分子间水及部分 NH₃ 的脱除过程; 第 II 段失重量较大, 反应发生在 250~431 ℃之间, 失重量为 21.12%, 由于反应中有尿素, 推测: 这个过程主要是分子内羰基及 NH₃ 的脱除过程; 第 III 段失重出现在 431~490 ℃, 失重量为 11.12%, 是进一步脱除羰基及 NH₃ 的过程。

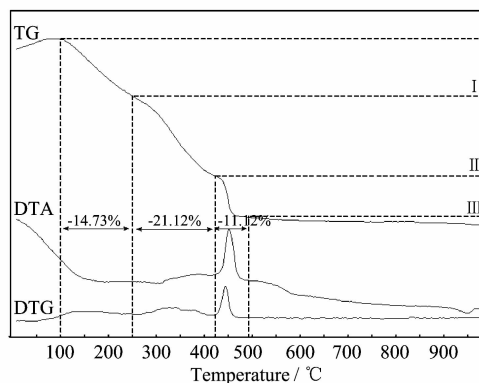


图 3 Ni-Mo 复合氧化物前驱体在空气气氛中的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA curve of Ni-Mo mixed oxide precursor in air atmosphere

2.3 低温氮气吸附-脱附表征

表 1 给出了不同温度处理后,用尿素反应法制备的 Ni-Mo 复合氧化物的低温氮吸附-脱附表征结果。从表中数据可以看出,随着处理温度的升高,Ni-Mo 复合氧化物的表面积先增加后减小,而孔容是增

大的,其中,400 °C 处理的 Ni-Mo 复合氧化物孔容比 350 °C 处理的增加了 1 倍,而比表面也有所增加,但在 500 °C 焙烧后,比表面减小很多,说明 500 °C 处理时, Ni-Mo 复合氧化物的部分孔结构已破坏。由此可看出,对 Ni-Mo 复合氧化物最佳的处理温度为 400 °C。

表 1 不同处理温度下 Ni-Mo 复合氧化物的孔结构

Table 1 Pore structure of Ni-Mo mixed oxides with different treating temperatures

Temperature / °C	BET surface area / (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume / (mL·g ⁻¹)	Average pore size / nm
350	113	0.11	3.8
400	124	0.22	5.8
500	56	0.21	10.8

图 4 和图 5 分别是尿素反应法制备的 Ni-Mo 复合氧化物的吸附-脱附等温线和脱附孔分布曲线。由图 4 的吸附-脱附等温线知,合成的 Ni-Mo 复合氧化物呈现 IUPAC 分类中的 IV 型吸附等温线特征,吸附回线形状基本符合 IUPAC 分类中的 H4 型,应是

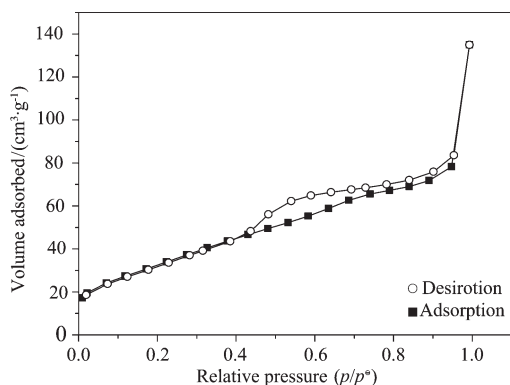


图 4 尿素反应法所制备的 Ni-Mo 复合氧化物的吸附-脱附曲线

Fig.4 Adsorption-desorption isotherms for as-synthesized Ni-Mo mixed oxide with the urea method

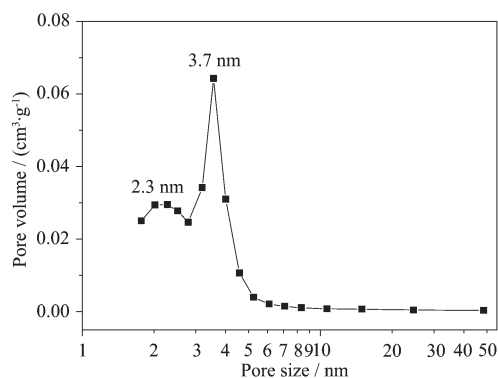


图 5 所制备的 Ni-Mo 复合氧化物的脱附孔分布曲线

Fig.5 Desorption pore size distribution curve for as-synthesized Ni-Mo mixed oxide

狭缝状孔道,而且,由图 5 可看出,孔径分布比较宽,平均孔径为 5.8 nm 左右,最可几孔径为 2 个,2.3 nm 和 3.7 nm,均在介孔范围内,因此所制备的 Ni-Mo 复合氧化物符合介孔结构。其中,2~3 nm 的孔主要是钼酸镍铵和钼酸镍铵两种物质的分解。

2.4 红外光谱分析(FTIR)

将所制备的 Ni-Mo 复合氧化物前驱体样品处理好后,进行红外漫反射红外光谱分析(MCT 检测器),如图 6 所示。

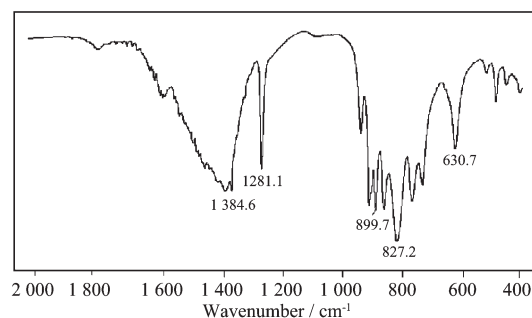


图 6 Ni-Mo 复合氧化物前驱体的 IR 谱图

Fig.6 IR spectrum of Ni-Mo mixed oxide precursor

由图 6 可以看出,在 1000~400 cm⁻¹ 波数范围内的峰为金属盐带的吸收峰,1384 cm⁻¹ 处是 CO₃²⁻ 的晶格振动引起的红外吸收,而 1281 cm⁻¹ 处是 CO₃²⁻ 中 C-O 的伸缩振动引起的红外吸收。这说明所合成的 Ni-Mo 复合氧化物前驱体中含有 CO₃²⁻,这正是由于尿素在合成温度下分解的产物。

2.5 Ni-Mo 复合硫化物的表征

将 Ni-Mo 复合氧化物以 3% CS₂ 的石油醚溶液为预硫化试剂直接预硫化得 Ni-Mo 硫化物, Ni-Mo 复合氧化物硫化后结构的 XRD 图如图 7 所示,由图可看出, Ni-Mo 复合氧化物硫化后,被硫化为 Ni₃S₂, MoS₂。Ni-Mo 复合硫化物在 2θ 为 14.1°、32.8°、41.3°、

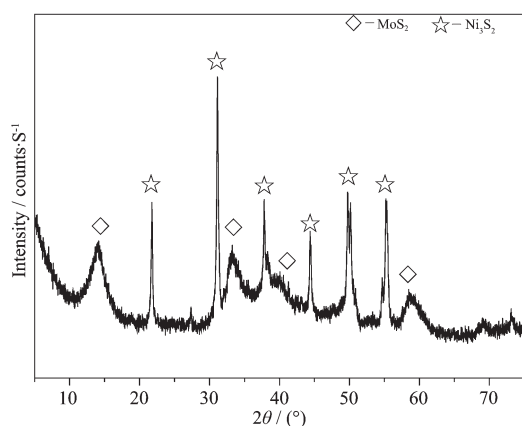


图 7 Ni-Mo 硫化物粉末的 XRD 图

Fig.7 XRD pattern of Ni-Mo sulfides powder

58.4°时依次出现了 $\text{MoS}_2(002)$ 、 (101) 、 (103) 和 (110) 晶面的衍射峰,在 2θ 为 21.8° 、 31.1° 、 37.8° 、 44.4° 、 50.2° 、 55.2° 时依次出现了 Ni_3S_2 (101) 、 (110) 、 (003) 、 (202) 、 (211) 、 (122) 晶面的衍射峰,对比来看, Ni_3S_2 峰相比于 MoS_2 的衍射峰,前者更尖锐一些,这表明 Ni-Mo 复合硫化物中 Ni_3S_2 的片晶较大,又由于引入的 Ni 原子优先占据 MoS_2 晶片的边角位置,形成所谓

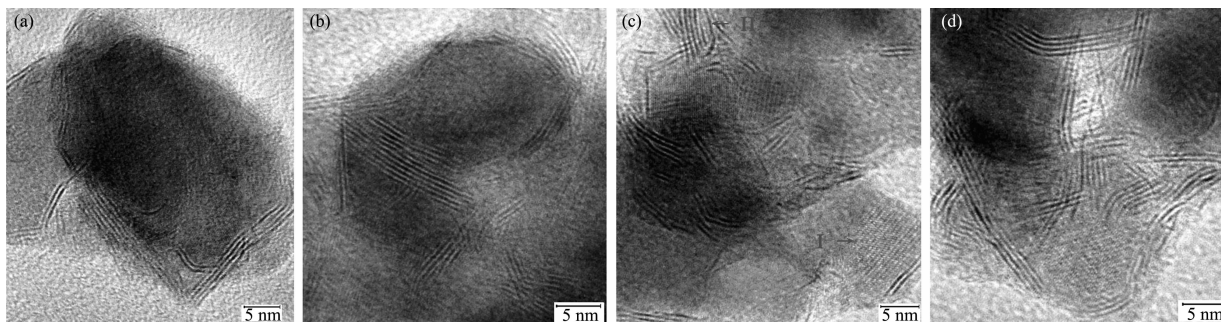
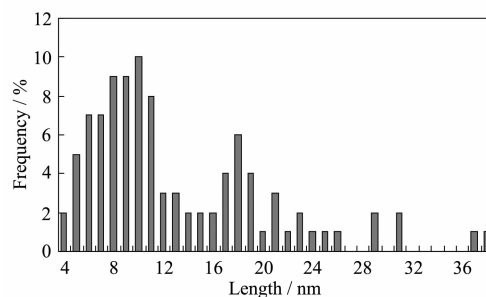


图 8 Ni-Mo 硫化物粉末的 HRTEM 照片

Fig.8 HRTEM photographs of Ni-Mo sulfides powder

Ni-Mo 复合氧化物硫化后粉末进行 HRTEM 表征后,对各张 HRTEM 照片进行统计, MoS_2 晶片长度与其出现的频率见图 9 所示, MoS_2 层数与其出现的频率见图 10 所示。由图 9 可看出, MoS_2 晶片长度分布在 4~38 nm 不等,但主要集中在 4~24 nm 之间,在 28~38 nm 之间的晶片长度不多,出现频率最高的是 10 nm 长的。而由图 10 的统计结果可看出, MoS_2 层数甚至可达到 12 层,出现频率最高的层数是 5 层。由这些统计数据可计算出, MoS_2 晶片长度的平均晶片长度是 13.0 nm, MoS_2 层的平均堆叠层数是 5.4 层。而文献^[13-15]中报道的催化剂 MoS_2 平均晶片长度在 3~5 nm,平均堆叠层数在 2~3 层之间。

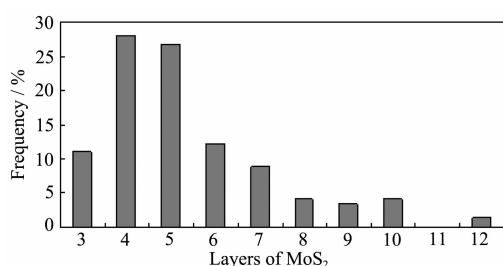
图 9 MoS_2 晶片长度与出现频率关系Fig.9 Relationship between MoS_2 slab length and frequency

2.6 加氢性能评价

为考察用尿素反应法制备的 Ni-Mo 复合氧化物催化剂的性能,选用模型化合物 2%DBT 的石油醚

的“NiMoS”活性相^[11]。但是, Ni_3S_2 的片晶又较大,这说明 Ni-Mo 复合硫化物中有一部分的 Ni 是单独以 Ni_3S_2 形式存在的。

Ni-Mo 硫化物粉末的 HRTEM 照片如图 8 所示,从(a)、(b)两图中可明显看出,Ni-Mo 硫化物粉末中所形成的包裹结构,为判定这种结构中的物质,对图中 (c) 进行分析,发现 I 的晶面间距约为 0.487 nm,II 的晶面间距约为 0.587 nm, Ni_3S_2 的 (101) 晶面间距为 0.408 nm,对比 2 个晶面间距,这与 I 的比较接近,而由 Ni-Mo 硫化物粉末的 XRD 图中可知,粉末中只有 Ni_3S_2 和 MoS_2 ,故可判定: MoS_2 层包裹的 Ni_3S_2 结构,从(c)、(d)两图中可很清楚的看出 MoS_2 晶粒的典型层状结构,而且其层弯曲的比较多,这也说明了 Ni-Mo 硫化物粉末所形成的是包裹结构。另外,从图中也可看出, MoS_2 的堆叠层数可达 9 层,晶片长度在 20 nm 左右。Vradman 等^[12]发现,催化剂的加氢活性与 MoS_2 的堆叠层数有关,即堆叠层数越高,催化剂的加氢活性就越高。因此可以推断,本工作所制备的催化剂加氢活性比较高,在后面的加氢性能评价部分将会作具体介绍。

图 10 MoS₂ 层数与其出现频率的关系Fig.10 Relationship between MoS₂ layers and frequency

溶液在高压微反上考察了催化剂的加氢性能,并与催化剂 Ni-Mo/Al₂O₃ 进行了对比。表 2 是两种催化剂反应温度为 280 °C 时, DBT 加氢脱硫后各产物的分布情况,由表中数据可知,在 280 °C 时,联苯(BP)就

表 2 不同催化剂上 DBT 加氢脱硫产物分布(wt%)及转化率(反应温度:280 °C)

Table 2 HDS products and conversion(wt%) for DBT on different catalysts

Catalyst	CPCPE	CPMCH	BCP	BCH	CHB	BP	HDS	Hydrogenation depth
Ni-Mo	1.82	25.97	3.47	32.75	35.99	0	100.0	1.78
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	0.13	11.3	1.37	17.86	51.03	18.18	90.9	0.60

CPECP: cyclopentylethylcyclopentane; CPMCH: cyclopentylmethylcyclohexane; BCP: benzylcyclopentane; BCH: bicyclohexyl;
CHB: cyclohexylbenzene; BP: biphenyl.

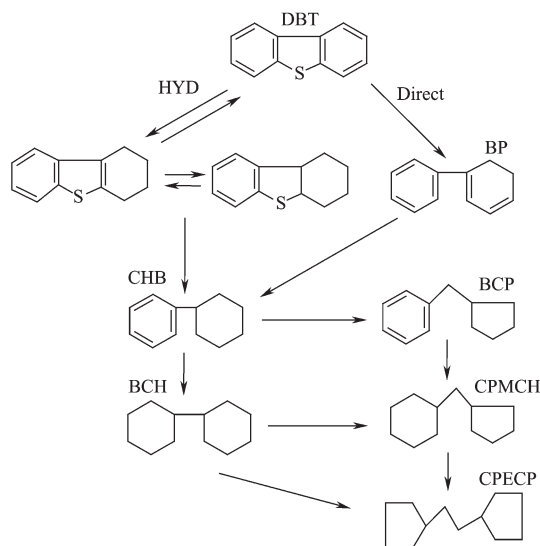


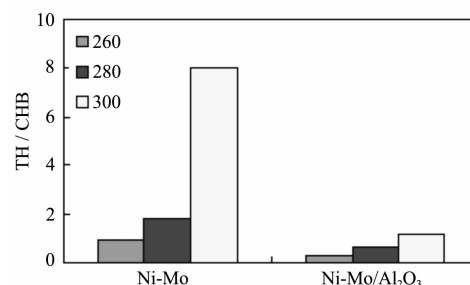
图 11 DBT 在催化剂上的 HDS 反应网络

Fig.11 Deep HDS reaction network of DBT on the catalyst

图 12 是 Ni-Mo 催化剂与 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的加氢深度对比图,由图可以看出,与 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂相比,随着反应温度的升高,加氢深度也升高,其中 Ni-Mo 催化剂的加氢深度要高的多,在 300 °C 时, Ni-Mo 催化剂的加氢深度是 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的 6.8 倍。另外, Ni-Mo 催化剂的加氢脱硫率也很高,

可完全加氢,即 DBT 在催化剂上有很高的加氢活性,可以深度加氢,通常利用产物环己基苯(CHB)与联苯的比值(CHB/BP)来反映 DBT 在催化剂上两种路径反应的比例,在此定义加氢深度,即环己基苯与联苯进一步加氢产物的总和(TH)与环己基苯的比值来表示催化剂的深度加氢反应活性(TH/CHB)。而对比催化剂 Ni-Mo/Al₂O₃ 的加氢能力相对较弱。由产物分布可得出 DBT 在催化剂上的 HDS 反应网络,如图 11 所示。由图 11 可看出,本工作所制备的催化剂的催化剂可深度加氢,产物中出现环戊乙基环戊烷(CPCPE),而传统的催化剂一般只能使 DBT 加氢到环己基苯 (CHB),由此也能看出催化剂的加氢深度。

在 260 °C 时已达到了 100%。由此说明 Ni-Mo 催化剂的加氢深度和加氢脱硫率都要高于 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的。

图 12 Ni-Mo 催化剂与 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的加氢深度对比图Fig.12 Deep hydrotreating comparison between Ni-Mo catalyst and Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst

3 结 论

(1) 采用尿素反应法制备出了具有钼酸镍镍铵和钼酸镍铵两种结构的 Ni-Mo 复合氧化物前驱体,焙烧后所得的 Ni-Mo 复合氧化物具有较高的比表面、较大的孔容和适宜的孔结构,吸脱附曲线和孔分布曲线都表明所制备的 Ni-Mo 复合氧化物的结构属于典型的介孔结构。

(2) 通过对 Ni-Mo 硫化物粉末的结构进行分析可知,经过硫化后, Ni-Mo 的状态分别为 Ni₃S₂, MoS₂;

而由 HRTEM 可明显看出 MoS_2 晶粒的典型层状结构, 与传统催化剂相比, 本工作制备的 Ni-Mo 硫化物中 MoS_2 堆叠层数比较多, MoS_2 晶片长度也比较长。

(3) 对 Ni-Mo 复合氧化物所制备的催化剂进行活性评价表明, 这种催化剂具有较高的脱硫率和加氢活性, 与传统催化剂相比, 本工作所制备的催化剂的加氢深度要高 6.8 倍。

参考文献:

- [1] Grange P, Vanhaeren X. *Catal. Today*, **1997**, **36**(4):375~391
- [2] SUN Jian-Jun(孙建军), YANG Bo-Lun(杨伯伦), LIN Hong-Ye(林宏业). *Modern Chemical Industry(Xiandai Huagong)*, **2003**, **23**(Supplement):33~36
- [3] MAO Fu-Lin(茆福林), DAI Chun-Hua(戴春华), PENG Bing-Cheng(彭秉成), et al. *Applied Chemical Industry(Yingyong Huagong)*, **2007**, **36**(5):446~447
- [4] WANG Shao-Cheng(王少成), HU Jian-Guo(胡建国), MA Lin(马 林), et al. *J. Fudan University(Natural Science)(Fudan Xuebao(Ziran Kexueban))*, **2003**, **42**(6):1015~1019
- [5] XU Jing(许 兢), CHEN Qing-Hua(陈庆华), QIAN Qing-Rong(钱庆荣). *Chinese J. Structural Chemistry(Jiegou Huaxue)*, **2003**, **22**(2):233~237
- [6] LIU Chao-Feng(刘超峰), HU Xing-Wei(胡行为), ZU Yong(祖 庸). *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **1999**, **14**(3):391~396
- [7] WANG Huan-Ying(王焕英), SONG Xiu-Qin(宋秀芹), CHEN Ru-Fen(陈汝芬). *J. Hebei Normal University(Natural Science Edition)(Hebei Shifan Daxue Xuebao(Ziran Kexueban))*, **2004**, **28**(2):162~165
- [8] QIN Ming-Li(秦明礼), QU Xuan-Hui(曲选辉), XIAO Ping-An(肖平安), et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(Fenmo Yejin Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2002**, **7**(4):277~282
- [9] YANG Piao-Ping(杨飘萍), SU Mei-Ping(宿美平), YANG Xu-Wei(杨胥微), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**(5):485~490
- [10] Sergio L, González-Cortés, Tian-Cun Xiao, et al. *Appl. Catal. A*, **2006**, **302**(2): 264~273
- [11] Topsøe H, Clausen B S, Candia R, et al. *J. Catal.*, **1981**, **68**(2):433~452
- [12] Vradman L, Landau M V. *Catal. Lett.*, **2001**, **77**(1~3):47~54
- [13] SUN Shu-Ling(孙淑玲), SHI Ya-Hua(石亚华), XU Guang-Tong(徐广通), et al. *Petroleum Processing and Petrochemicals(Shiyou Lianzhi Yu Huagong)*, **2006**, **31**(11):1~6
- [14] ZUO Dong-Hua(左东华), NIE Hong(聂 红), Michel Vrinat, et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2004**, **25**(4):309~314
- [15] CHAI Yong-Ming(柴永明), NAN Jun(南 军), XIANG Chun-E(相春娥), et al. *Acta Petrolei Sinica(Petrol Eum Processing Section)(Shiyou Xuebao(Shiyou Jiagong))*, **2007**, **23**(3):21~26