文章编号:1001-3555(2008)03-0224-06

# 原位分解法制备免预硫化 CoMoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的 表征及加氢性能研究

#### 夏远亮

(黑龙江八一农垦大学,黑龙江大庆163319)

**摘** 要:以钼酸铵、硫代乙酰胺为原料合成四硫代钼酸铵溶液, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,首先浸渍 Co 盐,再负载四硫代钼 酸铵,制备负载钴钼盐的前体.通过考察不同状态助剂钴对催化剂活性的影响,确定金属态存在的助剂钴可以显 著提高催化剂的活性.对此前体采用原位分解法制备硫化态 CoMoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加氢精制催化剂,并进行 XRD、XPS 和 HRTEM 等表征.以 FCC 柴油为原料,考察了催化剂的活性及稳定性.结果表明,该催化剂的活性组分与载体 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相互作用较弱, MoS<sub>2</sub>的分散度较好,堆积层数较高,大部分的 MoS<sub>2</sub>以 II 型的 CoMoS 相存在,与传统方 法制备的催化剂相比,硫化态的 CoMoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加氢精制催化剂具有更高的脱硫性能,1100 h 稳定性试验结果表 明该催化剂的稳定性较好.

**关 键 词**:四硫代钼酸铵;CoMoS;原位分解;加氢脱硫 中图分类号:0643.32 **文献标识码**:A

石油馏分加氢催化剂的活性组分一般为过渡金 属(Mo 或 W)的氧化物, 在使用时需要通过器内或 器外硫化的方法,使氧化态金属转变为具有催化活 性的硫化态<sup>[1~2]</sup>. 但即使是器外预硫化技术也无法 克服传统氧化态加氢催化剂固有的缺点. 由于高温 焙烧分解生成的氧化物与载体之间有强烈的相互作 用,导致反应前预硫化不完全,催化活性和选择性 较低. 采用专用的器外预硫化设备和工艺过程, 上 述缺点也不可避免,并导致催化剂的制备成本大幅 提高. 而采用硫化态前驱物硫代钼(或钨)酸盐, 在 催化剂表面原位分解的方法可克服上述技术的不 足. 由于硫化前驱物中S原子与金属原子间已经存 在四面体配位的关系,分解生成的 MoS<sub>2</sub>(或 WS<sub>2</sub>) 与载体之间只存在较弱的作用,能够提高活性金属 的利用率,并形成较多的 II 型 CoMoS 相,有利于大 分子(DBT 和 DMDBT)脱硫,提高 HDS 催化活性.

在本研究中,以钼酸铵、硫代乙酰胺为原料合 成四硫代钼酸铵溶液,采用γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,通过 等体积浸渍法分别负载钴盐和钼盐,对此前体采用 原位分解法制备的硫化态 CoMoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂进 行 XRD、XPS 和 HRTEM 等表征.并考察了不同状 态的助剂钴对催化剂活性的影响,以FCC 柴油为原料,与传统方法制备的催化剂进行对比评价,考察了催化剂的活性及稳定性.

### 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

常规制备法:将一定量的 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体加入硝酸钴与钼酸铵的混合溶液中,浸渍 2 h,晾干,120 ℃干燥 4 h,450 ℃焙烧 4 h,所得催化剂为 CoMo/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

四硫代钼酸铵制备法:将一定量的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载 体加入到硝酸钴的溶液中,浸渍2h,晾干,分别按 照以下方法(表1)进行预处理,考察不同状态助剂 钴对催化剂活性的影响. 在一定浓度的 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O水溶液中加入1.7倍质量的 CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>,搅拌,90 ℃水浴加热30 min,制得 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>溶液.将负载钴的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加入到制备 的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>溶液中,浸渍2h,所得催化剂前体, 120 ℃真空烘干,待用.

两种制备方法的催化剂活性组分数量相同. 钼的质量分数为18%(以 MoO<sub>3</sub>计), 钴的质量分数为

收稿日期: 2008-03-25; 修回日期: 2008-04-30.

作者简介: 夏远亮, 男, 生于 1964年, 硕士, 副教授. Tel: 0459-6743152, E-mail: bobeye@126.com.

4%(以CoO计).

#### 表1不同状态下钴的预处理方法

Table 1 Pretreatment methods of different cobalt compounds

Item	Catalysts	Pretreatment methods
1	CoO-MoS <sub>2</sub> /y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Prepared by impregnating aqueous solution of nitrate cobalt, dried at
		120 $^\circ\!\!\mathrm{C}$ for 4 h, calcined in the presence of air at 450 $^\circ\!\!\mathrm{C}$ for 4 h, then
2	$Co_9S_8$ - $MoS_2/\gamma$ - $Al_2O_3$	impregnating ammonium tetrathiomolybdate Prepared by impregnating aqueous solution of nitrate cobalt, dried at
		120~% for 4 h, calcined in the presence of air at 450 $%$ for 4 h, sulfided
		in the presence of $\mathrm{H_2S\!/H_2}$ at 400 $^{\circ}\!\mathrm{C}$ for 4 h, then impregnating
3	$Co-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$	ammonium tetrathiomolybdate Prepared by impregnating aqueous solution of nitrate cobalt, dried at
		120 ${}^\circ\!\!{\rm C}$ for 4 h, calcined in the presence of air at 450 ${}^\circ\!\!{\rm C}$ for 4 h, reduced
		in the presence of $\rm H_2$ at 400 $^{\circ}\!\! C$ for 4 h, then impregnating ammonium
		tetrathiomolvbdate

### 1.2 样品的表征

样品的物相分析在日本理学 Rigaku D/max-2500pc X 射线衍射仪上进行,用 CuKα 射线作光 源,工作电压 40 kV,电流 200 mA. 紫外-可见光谱 分析采用 Varian Cary50 紫外可见分光光度计测定 样品,扫描范围 300~600 nm. 样品的 HRTEM 分析 在 JEM - 2010FEF 型场发射能量过滤透射电镜上 进行,加速电压 200 kV. 测定前首先以乙醇溶液为 分散剂,用超声波处理机对样品进行超声处理. 样 品的 XPS 分析在 PERKIN ELMER PHI(4) 5300ESCA 多功能表面分析仪上进行. X 光光源为 Mg 靶(hν = 1 253.6 eV),功率为 13 kV × 10 mA, 结合能值以污染碳 C1s(E<sub>b</sub> = 284.6 eV)校正.

### 1.3 催化剂的评价

在连续固定床 200 mL 小型加氢装置上,采用 一次通过流程评价催化剂.催化剂装填量为 100 mL.常规催化剂 CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>采用含二硫化碳的 煤油进行预硫化.四硫代钼酸铵法制备的硫化态催 化剂 Co-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在 H<sub>2</sub>气氛下, 280 ℃、400 ℃ 处理4h,降至初始反应温度,进原料油稳定24h 后,取样分析.评价用FCC柴油取自大庆石化公司 炼油厂,原料油的密度(20℃)为0.875g・mL<sup>-1</sup>, 硫、氮含量分别为1237,711  $\mu$ g・g<sup>-1</sup>,十六烷值为 34.1.反应产物参照ASTM D5453、ASTM D4629 测 定柴油中的硫、氮含量.其中硫含量测定法为紫外 荧光法,氮含量测定法为化学发光法.以GB/T 11139-89 测定柴油的十六烷指数,通过经验公式换 算十六烷值.(十六烷值≈十六烷指数×0.77 +10).

### 2 结果与讨论

### 2.1 不同状态的助剂钴对催化剂活性的影响

实验中对比考察了 CoO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上负载 MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>所得 催化剂活性. 从表2的结果可以看出,助剂 Co 的引 入明显提高了MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的活性. CoO-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的活性要略低于 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-MoS<sub>2</sub>/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,主要是由于CoO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>更易于生成非活

表 2 不同	Co 物种对催化剂活性的影响
--------	----------------

Table 2	Effect of	different	Co species	on activities	of catalyst	
					-	

I	Catalanta	Conversion of DBT (%)	
Item	Catalysts	260 °C	280 °C
1	$MoS_2/\gamma-Al_2O_3$	34	59
2	$CoO-MoS_2/\gamma - Al_2O_3$	62	85
3	$\operatorname{Co}_{9}S_{8}$ -Mo $\widetilde{S}_{2}/\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69	90
4	$Co-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$	78	99

Feedstock: 0.5% DBT in Naphthane, Catalyst: 1 mL.

Reaction conditions: p = 3.0 MPa; LHSV = 15 h<sup>-1</sup>; V(H<sub>2</sub>)/V(Oil) = 600: 1

性的  $CoAl_2O_4$ ,从而影响 Co 的活性发挥.而 Co-  $MoS_2/Al_2O_3$ 催化剂的活性明显高于其它两者,实验

温度范围内 DBT 转化率高出 15% ~ 25%, 280℃ 时 DBT 接近完全转化. 相关报道<sup>[3]</sup>指出, 元素周期 表中 VIII 族金属具有很强的解离氢的能力, 这预示 着金属 Co 与 MoS<sub>2</sub>之间比 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>与 MoS<sub>2</sub>之间可能具 有更强的协同作用. 表 2 实验结果表明, CoMo 催化 剂中存在金属态 Co 时, 活性明显高于含 CoO 或

 $Co_9S_8$ 的催化剂,证明金属 Co 对  $MoS_2$ 的促进作用更 显著.

由于硫代钼酸盐分解过程中会释放出少量的 H<sub>2</sub>S,因此在所制催化剂中 Co 能否保持在前驱体中 的状态非常值得关注.图1展示了表1方法制备3 种催化剂的XPS 谱图,在 Co2p 的 XPS 谱中,电子



Fig. 1 XPS spectra of different catalysts

(a) Co-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) CoO-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

结合能(BE)781.1 eV 表征 CoO 的存在, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>与金 属 Co 的 BE 值比较接近,分别为 778.7 和 778.3 eV. 在 CoO-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品中,Co 主要以 CoO 形式存在,但 778.7 eV 附近的强度较弱的肩峰表 明也有少量的 Co 被硫化.在 Co-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中, 除了金属 Co 在 778.3 eV 处的特征峰外,在 781.1 处也有 CoO 的峰出现.在 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品 中也含有 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>和 CoO 两种物种.这是由于样品在 XPS 表征过程中和空气接触能够导致部分金属 Co 和 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>氧化.对于其他元素的 BE 值,不同样品中 并没有明显的区别.以上结果表明,所制样品中 Co 能够保持或大部分保持预期形式,其活性评价结果 可以说明不同 Co 物种对催化剂活性的影响规律.

### 2.2 催化剂的表征

图2所示为γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体、MoS<sub>2</sub>和催化剂 Co-





液蒸干所得固体经相同的热处理制得. 从图中可见,所制 MoS<sub>2</sub>样品为典型的 2H-MoS<sub>2</sub><sup>[4~5]</sup>,  $2\theta \approx 13^{\circ}$  处的衍射峰表明 MoS<sub>2</sub>(002) 晶面的存在. 对比  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体的 XRD 图,可以清楚地辨别 Co-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中 MoS<sub>2</sub>的衍射峰,弱的衍射强度说明 MoS<sub>2</sub>在 载体上形成较好的分散,但  $2\theta \approx 13^{\circ}$ 处衍射信号的出现也说明了 MoS<sub>2</sub>在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上并非单层分散,而是可能形成了多层结构. 由于 Co 物种含量相对较低,所以在 XRD 图中观察不到其衍射峰. 但 XPS 谱图能够证实 Co-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中金属 Co 的存在. 长期研究结果表明<sup>[6~10]</sup>,只有在 MoS<sub>2</sub>层边缘处的

Mo 才具有活性中心, MoS<sub>2</sub>的形状及负载的状态影 响着 MoS<sub>2</sub>层的活性边缘数. MoS<sub>2</sub>属于 P6<sub>3</sub>mm 空间 群, 晶面间距是 0.613nm, 在透射电镜下很容易观 察到. 如果一个 MoS<sub>2</sub>层"平躺"在载体的表面上, 可在载体的边缘处看到一条黑线, 一条黑线代表一 个单层的 MoS<sub>2</sub>层. 但是并不是所有的 MoS<sub>2</sub>在透射 电镜下都能被观察到的, 只有与透射电镜的电子束 平行或接近平行的 MoS<sub>2</sub>层时才显示为黑线<sup>[6]</sup>. 图 3 为加氢评价后从装置拆卸出的硫化态 CoMo/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Co-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的 HRTEM 图. 从图中可以看出, MoS<sub>2</sub>晶粒呈典型的层状结构, 均



图 3 不同制备方法的硫化态催化剂的 HRTEM 图 Fig. 3 HRTEM images of sulfide catalyst by different way (a): CoMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b): Co-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

匀地分散在载体的表面,没有发现较大的 MoS<sub>2</sub>晶 粒聚集.如图 3a 所示,催化剂中出现的"黑线"呈 单一分布,彼此之间不存在几个 MoS<sub>2</sub>晶体的关联. 这表明在常规方法制备的样品中,MoS<sub>2</sub>以单层平面 形式分散在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上.而图 3b 展示了原位分解法 制备催化剂中 MoS<sub>2</sub>的不同分散形态:"黑线"相互 叠加,层数多为 3~6 层,层间距在 0.6 nm 左右 (MoS<sub>2</sub>(022)晶面间距),长度约为 5 nm.这是典型 的多层 MoS<sub>2</sub>分散形态.从以上分析可以看出,催化 剂表面上 MoS<sub>2</sub>存在状态的差别主要是由于这两种 催化剂制备方法的不同而造成的.

采用氧化态前驱物制备催化剂时, 焙烧过程中 Mo 物种与载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面羟基相互作用会形成 Mo-O-Al 键, 这种以 Mo-O-Al 形式存在的 Mo 物种 在较低的温度下(300~400 °C)难以被硫化<sup>[11~14]</sup>, 只有在较高温度下(600 °C), I 型 CoMoS 结构中的 Mo-O-Al 之间的键合作用被破坏, 而转变成 II 型 CoMoS 活性相<sup>[15~16]</sup>. 但是这种高温硫化将会导致 MoS<sub>2</sub>边角位的分散度降低, 而且在一般工业装置上 也难以实现高温预硫化. 在本研究中, 以四硫代钼 酸铵为硫化前驱物,采用原位分解法制备的 Co-MoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,由于 MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>前体化合物中 S 原子与金属原子间已经存在四面体配位关系,因而 原位分解法制备的硫化物催化剂与传统催化剂有着 完全不同的生成机制<sup>[17]</sup>.催化剂经 H<sub>2</sub>预处理后, 分解生成的 MoS<sub>2</sub>可能与γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体之间只存在范 德华力或较弱的化学键合作用,有利于形成较多的 II 型 CoMoS 相.而且,原位分解法制备催化剂的 MoS<sub>2</sub>的堆积层数更高,有利于降低活性金属的空间 位阻,提高金属的利用率,从而提高催化剂的 活性.

#### 2.3 催化剂的活性及稳定性试验

以大庆石化炼油厂 FCC 柴油为原料, 在反应压 力4.0MPa、反应温度 350 ℃、氢油比 500: 1, 体积 空速 3.0 h<sup>-1</sup>的条件下, 进行了催化剂的加氢性能 评价. 试验结果见表 3.

从表3的评价结果表明,在上述反应条件下, Co-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的生成油总硫≯10 μg・g<sup>-1</sup>,总氮 ≯50μg・g<sup>-1</sup>. 脱硫率达到 99.3%,比 CoMo/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>高出2.4%. 脱氮率达到 92.9%,比 CoMo/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>高出 5.5%. 由于 CoMo 型加氢催化剂在脱

表 3 催化剂的评价结果

Table	3	The	text	results
rabic	2	THU	IUAL	results

Properties	Feedstock	CoMo/y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Co-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$
Density/g · $mL^{-1}(20 \ ^{\circ}C)$	0.875	0.859	0.855
Sulfur/ $\mu$ g • g <sup>-1</sup>	1237	37.8	8.3
Nitrogen/ $\mu g \cdot g^{-1}$	711	89.7	50.0
Cetane number	34.1	37.4	39.1
Aromatics/v%	54.5	52.3	51.7
Alkenes/v%	14.8	4.0	3.6
Saturates /v%	30.7	43.7	44.7

性不高,所以生成油的十六烷值提高不明显,仅提高了3.3~5个单位.通过以上的评价结果可以看出:在中低压、大空速的条件下,采用原位分解法制备的催化剂在超深度脱硫(≯10μg·g<sup>-1</sup>)、深度脱氮的加氢活性上,明显优于与常规方法制备的催化剂.

试验中进一步考察了原位分解法制备催化剂的 稳定性,结果见表4.

表4稳定性试验结果

Table 4	stability	$\operatorname{test}$	results
---------	-----------	-----------------------	---------

Reaction time (h)	Sulfur ( $\mu \mathrm{g} \cdot \mathrm{g}^{-1}$ )	Nitrogen ( $\mu g \cdot g^{-1}$ )
200	8.3	50.0
400	7.7	53.4
600	10.2	51.1
800	12.1	65.8
1000	11.4	60.3
1100	9.8	56.6

由表4结果可以看出,在1100h的稳定性试验 过程中未提温的情况下,活性几乎没有变化,表明 该催化剂具有良好的活性稳定性.

### 3 结 论

**3.1** 原位分解法制备的催化剂中, Co 的不同形 式直接影响催化剂活性,当 Co 物种为金属 Co 时, 催化剂活性明显高于含 CoO 或 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>的催化剂. 催 化剂活性按照以下顺序递减: Co-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Co<sub>9</sub>-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >

**3.2** 以 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体, 先浸渍 Co 盐, 再负载 四硫代钼酸铵, 制备了负载钴钼盐的硫化态前体. 以此前体, 采用原位分解法制备的 CoMoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 其活性组分 MoS<sub>2</sub>与载体的相互作用较弱, 有利于形成更多的 II 型 CoMoS 相.并且, 催化剂表 面上的  $MoS_2$ 分散度较好, 堆积层数更高, 具有更高的加氢活性.

硫方面具有相当的优势,但在脱氮、脱芳方面的活

3.3 以大庆石化炼油厂 FCC 柴油为原料,在 4.0 MPa、350 ℃、500: 1、3.0 h<sup>-1</sup>的条件下,采用 原位分解法制备的催化剂与常规方法制备的催化剂 相比,具有更高的脱硫、脱氮活性. 1100 h 的活性 稳定性结果表明,采用原位分解法制备的催化剂的 稳定性较好.

### 参考文献:

- [1] Dufresne P. US, 5985787[P], 1999
- [2] a Labruyere F, Dufresne P, Lacroix M, et al. Catal. Today[J], 1998, 43(1~2): 111~116
  b Zhu Quan-li(朱全力), Zhao Xu-tao(赵旭涛), Zhao Zhen-xing(赵振兴), et al. J. Mol. Catal. (China)(分 子催化)[J], 2006, 20(4): 372~383
  c Gu Zhong-hua(顾忠华), Luo Lai-tao(罗来涛), Cai Jian-xin(蔡建信). J. Mol. Catal. (China)(分子催化) [J], 2006, 20(2): 131~135
- [3] Conner Jr W C, Falconer J L. Chem. Rev. [J], 1995,
   95: 759 ~ 788
- [4] Liao H, Wang Y, Zhang S, et al. Chem. Mater. [J], 2001, 13: 6~8
- [5] Chai Yong-ming(柴永明), Zhao Hui-ji(赵会吉), Liu Yun-qi(柳云骐), et al, Inorg. Chem. Indus. (无机盐 工业)[J], 2007, 39(5): 12~15
- [6] Pratt K C, Sanders J V, Christov V. J. Catal. [J], 1990, 124: 416 ~ 432
- [7] Srinivasan S, Datye A K, Peden C H F. J. Catal. [J], 1992, 137: 513 ~ 522
- [8] Sun M, Kooyman P J, Prins R. J. Catal. [J], 2002,
   206: 368 ~ 375
- [9] Shimada H. Catal. Today. [J], 2003, 86: 17~29
- [10] Araki Y, Honna K, Shimada H. J. Catal. [J], 2002, 207: 361 ~ 370

- [11] Ratnasamy P, Knozinger H. J. Catal. [J], 1978, 64 (1): 235 ~ 237
- [12] Van veen J A R, Hendriks P A J M, Romerse J M, et al, J. Phys. Chem. [J], 1990, 94(13): 5 275 ~ 5 282
- [13] Topsøe N Y. J. Catal. [J], 1980, **64**(1): 235 ~ 237
- [14] Topsqe N Y, Topsqe H. J. Catal. [J], 1993, **139**(2): 631 ~ 640
- [15] Candia R, Sorensen O, Topsøe N Y, et al. Bull. Soc. Chim. Belg. [J], 1984, 93: 763 ~ 765
- [16] Yasuhiro A, Kosaku H, Hiromichi S. J. Catal. [J], 2002, 207(2): 361 ~ 370
- [17] Chai Yong-ming(柴永明), Nan Jun(南 军), Xiang Chun-e(相春娥), et al, Petro. Proce. Sec. (石油加 工)[J], 2007, 23(3): 20~26

## Study on Characterization and Hydrogenization Performance of CoMoS/γ-Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> Catalyst Prepared by In-situ Decomposition Method

XIA Yuan-liang

(Heilongjiang August-first Agriculture University, Daqing 163319, China)

**Abstract**: Ammonium tetrathiomolybdate solution was synthesized with ammonium molybdate and thioacetamide. Firstly, the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support was impregnated with cobalt salt, then impregnated with ammonium tetrathiomolybdate solution, the precursor loaded with cobalt and molybdenum salt was obtained. Studying the effect of different Cobalt species on the activities of catalyst. The results indicated that the catalyst with metallic Cobalt had the best activity. Then sulfide CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst was prepared with this precursor by in-situ decomposition method, and the catalyst was characterized by XRD, XPS and HRTEM techniques. Hydrotreating performance of the catalyst was evaluated with FCC diesel oil. The results indicated that the interaction between active components and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support was much weaker. The dispersion of MoS<sub>2</sub> on the catalyst surface was better, and the stacking degree of MoS<sub>2</sub> was higher. Most MoS<sub>2</sub> presented in II type CoMoS active phase, and HDS performance of the sulfide CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalyst was better than the catalyst that prepared by means of traditional method. The result of 1100h on-run experiment indicated the stability of catalyst is good.

Key words: Ammonium tetrathiomolybdate; CoMoS; in-situ decomposition; Hydrodesulfurization