

文章编号: 1001-3555(2011)06-0527-07

程序升温技术考察镍在钼基催化剂中的作用

朱全力

(韩山师范学院 化学系, 广东 潮州 521041)

摘要: 利用程序升温技术考察了 Ni 促进的和未促进的钼基催化剂上进行噻吩加氢脱硫(HDS), 苯、环己烯的程序升温加氢反应(TPH), 通过对硫化态催化剂的程序升温还原(TPR)、程序升温脱附(TPD)以及程序升温氧化(TPO)等表征, 发现添加 Ni 之后调变了 Mo-S 键合行为, 使得催化剂在反应过程中易于形成或者维持更多的 S 配位空位数目, 从而促进了对反应底物的吸附与反应. 添加镍还调变了硫化态钼基催化剂中所储存氢的键合行为, 有利于在催化剂表面形成 H 的溢流, 促进氢转移反应. 镍的这些促进作用在噻吩与环己烯的加氢反应中得到了证实.

关键词: 程序升温加氢; 程序升温氧化; 加氢脱硫; 钼基催化剂

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

Ni 或 Co 促进的钼基催化剂是当前大量用于炼化行业中的加氢处理的催化剂. 自 Co 对 MoS₂/Al₂O₃ 催化剂的促进与协同作用报道^[1, 2]以来, 对于助剂的促进作用一直处于探究之中. 关于助剂 Co 或 Ni 的促进作用, 一是认为改善了硫化钼的分散状况, 增加了角、边的位置^[3], 从而有助于活性位的形成. 二是认为镍对硫化钼活性相进行了修饰, 如助剂原子插入硫化钼碎片的边缘位置^[4, 5], 以改变 S 配位空位的性质, 导致新活性相“CoMoS 相”的形成^[6, 7], 并由此改变活性位的本征活性. 对于“CoMoS 相”模型, Koningsberger 等人^[8]进一步提出了两种结构形态, 一是高温相结构; 另一是低温相结构. 三是从电子结构的角度出发, 助剂金属原子所提供的 3d 电子与 Mo 的 4d 电子发生作用^[9], 使得对含硫化合物的吸附强度变得适宜于在表面发生反应. 而对于 Ni 的促进作用解释, 则与 Co 的促进作用解释类似.

由于世界范围内对废气排放的控制越来越严苛, 对燃油的加氢处理日显重要. 在不断寻求高性能加氢处理催化剂的过程中, 所发现的碳化钼^[10]、氮化钼^[11]、以及磷化钼^[12]等催化新材料都可看作是一种对金属钼的修饰, 而镍在这些不同修饰的催化剂中都表现出了明显的促进作用^[13-15], 因此, 对于助剂促进作用的研究一直是开发高效加氢处理催化剂的一个重要方面. 本实验报道了利用程序升

温技术考察 Ni 对钼基催化剂的影响, 探讨了 Ni 的促进作用, 提供了一些对 Ni 促进作用解释的有益数据.

1 实验部分

1.1 试剂和材料

工业 γ -Al₂O₃ 挤条(兰州石化院, 比表面为 302 m²/g); 四水合钼酸铵(分析纯); 四水合乙酸镍(分析纯); 噻吩(99%); 二甲基二硫醚(分析纯); 环己烯(分析纯); 苯(分析纯); 氢气(99.99%); 氩气(99.99%); 氧气(99.99%); 体积分数为 5% 的 O₂/Ar 混合气自行配制.

1.2 催化剂前驱物的制备

以四水合乙酸镍、四水合钼酸铵和 γ -Al₂O₃ 挤条为起始原料, 采用共浸渍的方法, 按照计量比制备了质量分数分别为 18% MoO₃/Al₂O₃、3.7% NiO/Al₂O₃、3.7% NiO-18% MoO₃/Al₂O₃ 的氧化态前驱物. 具体制备步骤为氧化铝载体分别在计量的钼酸铵溶液、乙酸镍溶液、乙酸镍和钼酸铵的氨性混合溶液中浸渍 4 h, 之后在不断搅拌的情况下于水浴中缓慢升温蒸干, 于 115 °C 烘 8 h, 再在 500 °C 焙烧 2 h, 即为所需的氧化态前驱物.

1.3 催化剂的预处理

氧化态前驱物(装填量均为 0.2 g, 0.450~0.180 mm)的硫化在常压于石英反应管中进行, 用

收稿日期: 2011-10-10; 修回日期: 2011-12-20.

作者简介: 朱全力, 男, 副教授. E-mail: qlzhstc@sina.com.

氢气(40 mL/min)携带二甲基二硫醚(室温)的蒸气作为原料,在400 °C恒温硫化1 h.

氧化态前驱物的还原在常压下,用氢气(30 mL/min)在500 °C恒温还原1 h,参考文献[16, 17]的结果,将所得产物归于低氧化态的NiMoO₃/Al₂O₃. 样品预处理完毕,在原料气氛下冷却到室温,再切换原料气,原位进行其它程序升温反应.

1.4 程序升温反应

各种程序升温反应均在常压于石英反应管中进行,实验时,升温速率均设定为3 °C/min. 根据原料与可能产物的质谱所具有的特征碎片离子,利用在线质谱仪(Qic 20)实时跟踪碎片离子进行分析. 在进行噻吩、苯和环己烯的程序升温加氢(Temperature programmed hydrogenation, TPH)时用氢气(30 mL/min)携带原料的蒸气,分别控制噻吩、苯和环己烯的温度为24.0 °C、25.0 °C和21.7 °C,根据兰氏物理化学手册计算的蒸汽压分别为76.0、95.2和76.2 mmHg. 在对硫化态催化剂进行程序

升温氧化(Temperature programmed oxidation, TPO)时,用5% O₂/Ar混合气(40 mL/min)作为氧化气氛;硫化态催化剂的程序升温还原(Temperature programmed reduction, TPR)时,氢气流速控制为30 mL/min;硫化态催化剂的程序升温脱附(Temperature programmed desorption, TPD)时,待硫化完毕,用氩气(30 mL/min)吹扫,检测尾气中可能产物的质谱碎片离子.

2 实验结果与讨论

2.1 Ni对噻吩TPH的影响

根据噻吩的HDS反应网络^[18], C₄产物的质谱都具有很强的m/z = 43碎片离子峰. 其可能的裂解产物中只有C₃能产生该碎片离子,但C₃是否形成可借助甲烷和乙烷是否形成来判断. 噻吩仅产生微弱的m/z = 43碎片离子信号. 故m/z = 43碎片离子的形成可代表C₄产物的形成. 图1为在C₄产物几乎无裂解时m/z = 43碎片离子随温度的变化曲线.

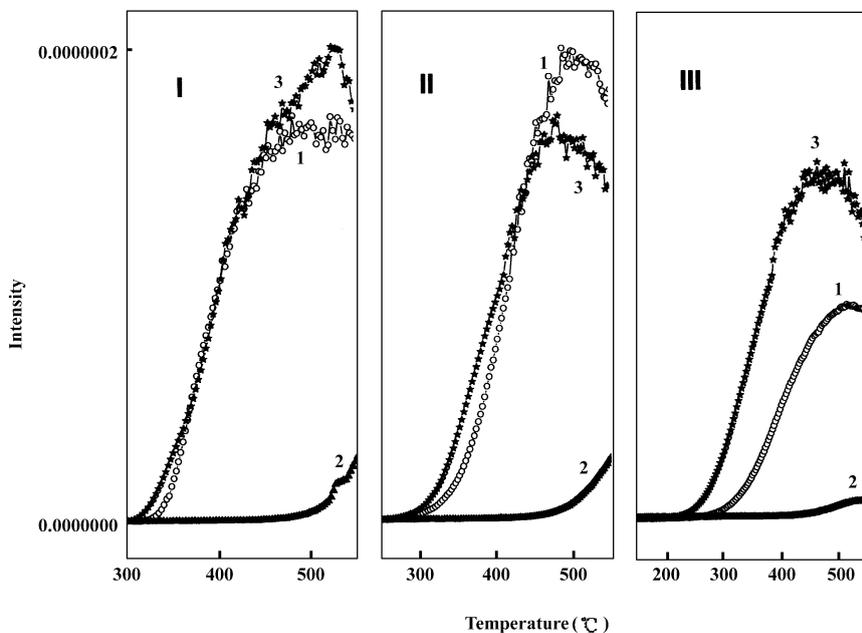


图1 Thiophene-TPH-MS过程中m/z = 43碎片离子的形成

Fig. 1 The formation profiles of m/z = 43 fragment ion during Thiophene-TPH-MS

(I, Oxide precursors; II, Low-valence oxides; III, Sulfides. 1, 18% MoO₃/Al₂O₃; 2, 3.7% NiO/Al₂O₃; 3, 3.7% NiO-18% MoO₃/Al₂O₃)

图1结果表明,催化剂不论以何种状态存在,单组分Mo催化剂都具有较高的噻吩HDS活性,而单组分Ni催化剂的噻吩HDS活性都很低.当Mo/Al₂O₃中添加Ni之后,均可使得噻吩的HDS在较低温度下进行,显示出了促进作用,尤其是在硫化态催化

剂中的促进作用最为明显.从m/z = 43碎片离子信号的强度来看,在高氧化态催化剂上显示出了最高的活性,低氧化态催化剂次之,而硫化物催化剂的活性最低.在m/z = 43碎片离子的形成曲线上都出现了一个最高峰,在此峰温之上,信号强度下降.

这一方面是因为温度高引起了明显的催化裂化, 另一方面可能是催化剂表面的积碳增加而使 C_4 产物下降。

图2为Ni促进的催化剂在噻吩TPH时 $m/z =$

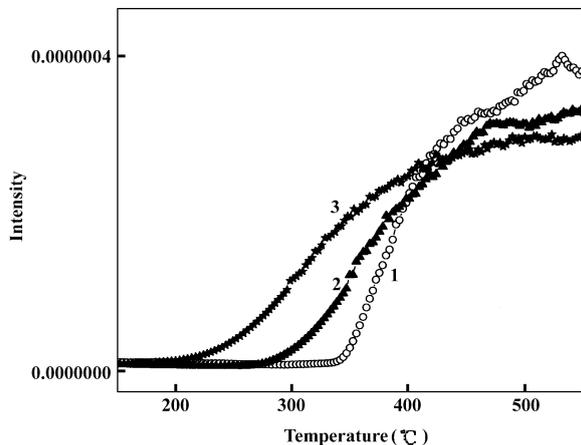


图2 Thiophene-TPH-MS 过程中 $m/z = 34$ 碎片离子的形成

Fig.2 The formation profiles of $m/z = 34$ fragment ion during

Thiophene-TPH-MS

(1, 3.7% NiO-18% MoO_3/Al_2O_3 ;

2, sample 1 reduced by hydrogen at 500 °C for 1 h;

3, sample 1 sulfided at 400 °C for 1 h)

34 碎片离子的形成曲线。硫化氢的质谱产生很强的 $m/z = 34$ 碎片离子, 虽然噻吩也产生该碎片离子, 但强度很弱, 故 $m/z = 34$ 碎片离子随温度的增加可反映产物中硫化氢的形成。从图2来看, 在较低温度下, 硫化态催化剂上出现了 $m/z = 34$ 碎片离子明显的增加, 而高氧化态前驱物在更高温度出现 $m/z = 34$ 碎片离子的增加。结合图1中 C_4 产物的形成来看, 说明氧化物催化剂进行 HDS 时开始会自动吸收硫化氢转变为硫化态。从图1和图2中碎片离子的强度来看, 在 430 °C 之后, $m/z = 43$ 、34 碎片离子的强度均为: 高氧化态催化剂 > 低氧化态催化剂 > 硫化态催化剂。这表明高氧化态催化剂具有最高的 HDS 初活性, 而硫化物催化剂的初活性最低。

图3为硫化态催化剂上噻吩 TPH 时碎片离子 $m/z = 43$ 与 41 强度比值随温度的变化曲线。结果表明, 在 450 °C 之前, $m/z = 16$ 几乎没有增加, 这说明没有发生明显的裂解反应, 故该强度比值主要与 C_4 产物有关。根据可能的 C_4 产物, 若形成 C_4 烷烃, $m/z = 43$ 的强度相对较大; 若形成不饱和 C_4 烃, 则 $m/z = 41$ 强度相对较大, 故这一比值可以表

明产物中饱和烃与不饱和烃的相对含量, 同时也说

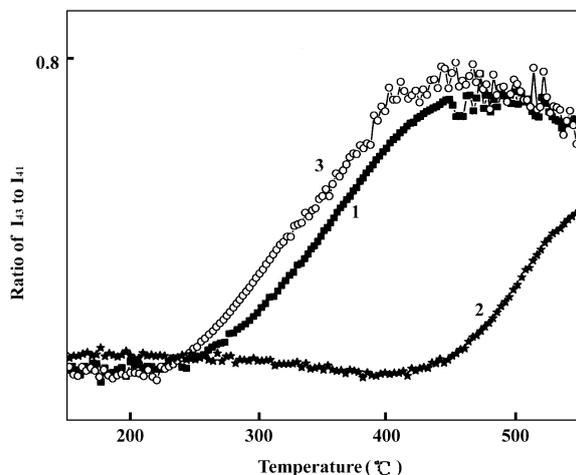


图3 Thiophene-TPH-MS 过程中 $m/z = 43$

与 $m/z = 41$ 强度比

Fig.3 The intensity ratio of $m/z = 43$ to $m/z = 41$

fragment ion vs reaction

temperature during Thiophene-TPH-MS

(1, MoS_2/Al_2O_3 ; 2, NiS/Al_2O_3 ;

3, $Ni-MoS_2/Al_2O_3$)

明了催化剂在 HDS 时的加氢能力。从图3的结果来看, 添加 Ni 提高了催化剂的加氢能力, 使产物分布有利于饱和烃的形成。

2.2 Ni 对加氢性能的影响

图4为苯与环己烯进行 TPH 的 $m/z = 56$ 碎片离子的形成曲线。在苯与环己烯的加氢反应中, 环己烷都是重要的产物。 $m/z = 56$ 碎片离子是环己烷质谱中最强的碎片离子, 环己烯的其它异构体与链状己烷也会产生该碎片离子, 但借助 $m/z = 56$ 、84 碎片离子是否形成可确定环己烷的形成与否, 故本实验中 $m/z = 56$ 碎片离子信号强度增加时表明环己烷的形成。如图4所示, 从强度来看, NiS/Al_2O_3 、 MoS_2/Al_2O_3 和 $Ni-MoS_2/Al_2O_3$ 对苯的加氢均只表现出微弱的催化活性, 在 400 °C 之后还出现了下降。对于环己烯的加氢来说, MoS_2/Al_2O_3 表现出了较好的加氢活性, 当添加 Ni 之后对 MoS_2/Al_2O_3 的加氢能力具有明显提升作用。至于本实验中 NiS/Al_2O_3 的加氢活性低, 可能与镍的担载量低有关。

2.3 催化剂的 TPR

图5为硫化态催化剂进行 TPR 时 $m/z = 34$ 碎片离子的形成曲线, 该碎片离子代表了硫化氢的形成。从图5来看, 硫化钼中S的脱除多数集中在较

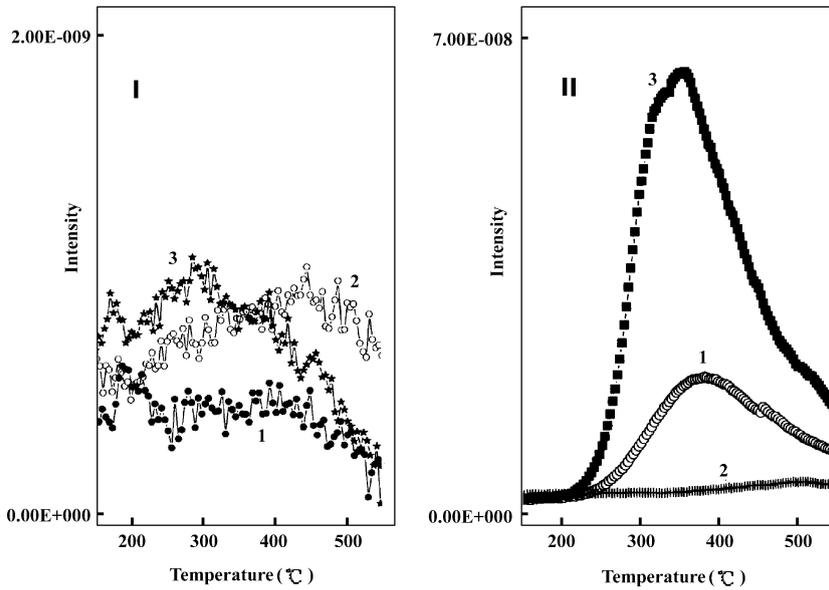


图4 程序升温加氢过程中 $m/z = 56$ 碎片离子的形成曲线

Fig. 4 The formation patterns of $m/z = 56$ fragment ion during Benzene- and Cyclohexene-TPH (I, Benzene-TPH; II, Cyclohexene-TPH. 1, $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2, $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3, $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

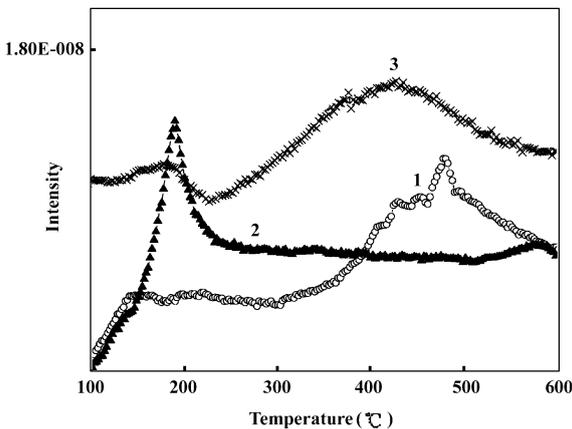


图5 TPR时 $m/z = 34$ 碎片离子的形成

Fig. 5 The formation of $m/z = 34$ fragment ion during TPR (1, $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2, $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3, $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

高的温度范围,其峰温为 480°C . 硫化镍上 S 的脱除大部分集中在较低温度范围,峰温为 190°C . 当 $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中添加 Ni 之后,一方面增加了低温范围内可脱除的 S 的量,另一方面也使得催化剂表面的 S 键合减弱,因为 S 脱出的峰温由 480°C 移到了 420°C .

2.4 催化剂的 TPO

图6 为新鲜的硫化态催化剂进行 TPO 时 $m/z =$

64 、 44 碎片离子的形成,该碎片离子分别代表了 SO_2 和 CO_2 的形成. 根据参考文献[19]中对 S 物种的划分,图6(左)中 $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 190°C 出现的 SO_2 形成峰表明有一些化学计量多余的 S 存在,而 $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上多余的 S 则明显少,这可能与镍含量低、又与载体强键合有关. 当 $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中添加镍之后,出现在 320°C 的 SO_2 形成峰表明化学计量的 $\text{S}^{[19]}$ 明显增多,这种增多不可能是催化剂表面组成中 S 的化学计量数增加的结果,只能理解为添加 Ni 后, Ni 优先与载体作用而释放出了一些硫化钼相的结果.

图6(右)为 CO_2 的形成,按积碳燃烧温度分为低聚 C、类石墨 C 和石墨 C^[20]. 从图中可以看出,在 490°C 出现的 CO_2 形成峰表明 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 硫化时,表面容易形成一些类石墨 C,而在 330°C 和 510°C 分别出现的 CO_2 形成峰表明 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 硫化时,除了形成类石墨 C 外,还有少量低聚 C. 当 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中添加 Ni 之后,在 240°C 出现的 CO_2 形成峰表明硫化时更容易形成低聚 C,而类石墨 C 的形成减少. 至于在 780°C 出现的峰,可能为一些碳酸盐分解产生的 CO_2 所致.

2.5 催化剂的 TPD

图7 为硫化态催化剂进行 TPD 时 $m/z = 2$ 、 34

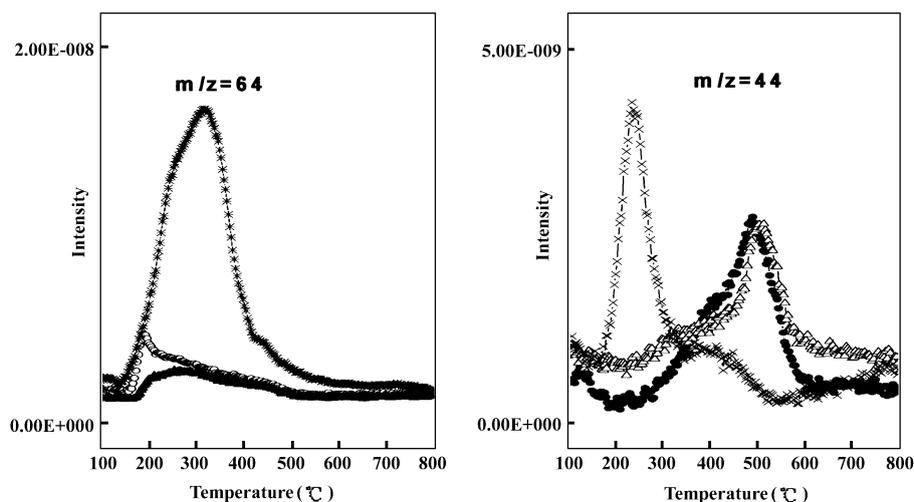


图 6 硫化态催化剂的 TPO-MS

Fig. 6 The profiles of TPO-MS

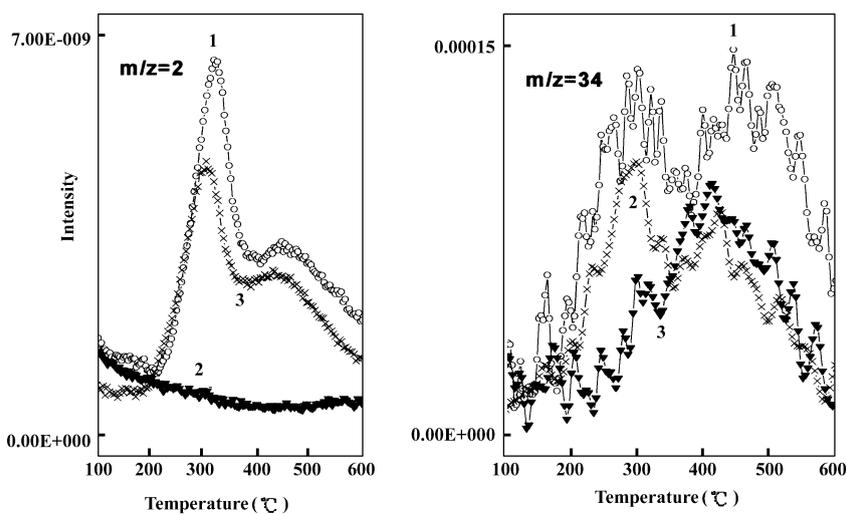
(1, $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2, $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3, $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

图 7 硫化态催化剂的 TPD

Fig. 7 The profiles of TPD-MS

(1, $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2, $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 3, $\text{Ni-MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

碎片离子随温度的变化. 这两种碎片离子也分别代表了吹扫时氢气和硫化氢的形成. 若氢气的形成是因为表面-SH 的脱除后再以 H_2S 的形式分解, 则氢气的形成与 H_2S 的形成应有相似的形成曲线, 比较图 7 可发现氢不是以此种形式形成. 若氢气的形成是由于吸附烃的热分解, 则应可以观察到其它碎片离子的形成, 但未观察到, 于是在此认为是形成了一些硫化钼纳米管的缘故, 因为硫化钼纳米管具有一定的储氢作用^[21]. 从图 7(左)的结果来看, $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 有一定的储氢作用, 而 $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的储氢作用极其微弱. 当 $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中添加 Ni 之后, H_2 的形成峰由 321 °C、445 °C 分别移到 300 °C、

430 °C, 说明 Ni 的添加对 H 的键合起到了削弱作用. 图 7(右)为吹扫掉的硫化氢, 因检测的强度很弱, 故采用了 $m/z = 34$ 与 $m/z = 40$ (代表氩气) 强度比值作为纵坐标. 结果表明在新制备的 $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面有两种键合的 S, 分别 300 °C 与 450 °C 可吹扫掉. 新制备的 $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的 S 也有两种, 可分别在 300 °C 与 430 °C 被吹扫掉. 根据前述对 S 的划分, 在此将低温可吹扫掉的 S 认为是化学计量多余的 S, 即一种弱吸附在表面的 S. 在较高温度下可吹扫掉的 S 认为是化学计量的 S. 后者因为处于表面或角、边等位置而键合较弱, 故可被吹扫掉. 当 $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中添加 Ni 后, 可被吹扫掉的 S 只在

410 °C 出现一个弱的峰, 这表明 Ni 的添加改变了硫化钼中 S 的键合强度.

2.6 讨论

从图 4~7 所示的结果来看, 在 Ni-MoS₂/Al₂O₃ 催化剂中没有发现明显的硫化镍相单独的行为, 又与 MoS₂/Al₂O₃ 有显著区别, 这说明添加的 Ni 既分散均匀, 又对 MoS₂ 相结构产生了影响. 从图 5 所示结果来看, 添加 Ni 之后消弱了部分 Mo-S 键的键合强度, 这会使得催化剂表面易于形成 S 配位空位. 但从图 6(右)与图 7(左)的结果来看, 表面弱吸附的 S 减少, 这就意味着金属和硫之间的键(M-S)有所增强. 由此看来, Ni 对硫化物催化剂中 M-S 键的调变作用是使 S 空位即有利于形成与再生, 又适当增加了对反应底物的吸附强度, 这种调变作用可能导致多方面的影响^[22, 23]. 从图 7(左)的结果来看, 添加 Ni 之后对硫化钼储存的 H 的键合有所减弱, 这有利于 H 的溢流的形成, 这种 H 的溢流对于涉及 H 转移的反应是极为有利的^[24], 正如图 1、3、4 的结果所示. 添加 Ni 的另外一个作用如图 6(左)所示, 可燃烧的 S 明显增多, 这意味着添加的 Ni 释放出了一部分与载体强相互作用的 Mo 物种, 增加了载体表面的活性相数目. 积碳是催化剂失活的一个重要因素, 从硫化过程中催化剂上的积碳来看, 添加 Ni 之后催化剂表面的积碳量稍有增加, 但在 Ni 促进的催化剂表面的积碳主要是一些聚合程度较低的碳物种, 是一种活性较高的积碳, 也许对于催化剂稳定有重要作用的金属碳化物的 C^[25]. 镍的这种促进作用在噻吩的 HDS、环己烯的 TPH 中得到了证实.

3 结 论

实验结果表明, Ni 对钼基催化剂的噻吩 HDS 表现出了促进作用, 这种促进作用一是源于添加 Ni 起到了对 Mo-S 键的调变. 二是促进了催化剂表面 H 的溢流, 有利于 H 转移的反应. 三是增加了催化剂表面活性相的数目. 此外, 在 Ni 促进的催化剂表面形成的积碳主要是低聚合度的、活性较高的积碳.

参考文献:

[1] Beuther H, Flinn R A, Mckinley J B. For Better Hydrodesulfurization Activity of Promoted Molybdenum Oxide-Alumina Catalysts [J]. *Ind. Eng. Chem.*, 1959, **51**:

1 349 - 1 350

- [2] Hagenbach G, Delmon C B. Physicochemical investigations and catalytic activity measurements on crystallized molybdenum sulfide-cobalt sulfide mixed catalysts [J]. *J. Catal.*, 1973, **31**: 264 - 173
- [3] Pratt K C, Sanders J V, Tamp N. The role of nickel in the activity of unsupported Ni-Mo hydrodesulfurization catalysts [J]. *J. Catal.*, 1980, **66**: 82 - 92
- [4] Voorhoeve R J H, Stuijver J C M. Kinetics of hydrogenation on supported and bulk nickel-tungsten sulfide catalysts [J]. *J. Catal.*, 1971, **23**: 228 - 235
- [5] Phillips R W, Fote A A. A new class of models to explain the role of promoters in hydrodesulfurization catalysts [J]. *J. Catal.*, 1976, **41**: 168 - 172
- [6] Topsøe H, Clausen B S, Candia R. In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co-Mo-S phase [J]. *J. Catal.*, 1981, **68**: 433 - 452
- [7] Wivel C, Candia R, Clausen B S, *et al.* On the catalytic significance of a Co-Mo-S phase in Co-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ Mössbauer emission spectroscopy and activity studies [J]. *J. Catal.*, 1981, **68**: 453 - 463
- [8] Bouwens S M A M, Van Zon F B M, Van Dijk M P, *et al.* On the Structural Differences Between Alumina-Supported Comos Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported CoMoS Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS [J]. *J. Catal.*, 1994, **146**: 375 - 393
- [9] Harris S, Chianelli R R. Catalysis by transition metal sulfides: A theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides [J]. *J. Catal.*, 1986, **98**: 17 - 31
- [10] Da Costa P, Potvin C, Manoli J M, *et al.* New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel: Kinetics of 4, 6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide [J]. *J. Mol. Catal. A*, 2002, **184**: 323 - 333
- [11] Li S, Lee J S. Molybdenum Nitride and Carbide Prepared from Heteropolyacid: III. Hydrodesulfurization of Benzothiophene [J]. *J. Catal.*, 1998, **178**: 119 - 136
- [12] Wang R, Smith K J. Hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene over high surface area metal phosphides [J]. *Appl. Catal. A*, 2009, **361**: 18 - 25
- [13] Manoli J M, Da Costa P, Brun M, *et al.* Hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene over promoted (Ni, P) alumina-supported molybdenum carbide cata-

- lysts; activity and characterization of active sites[J]. *J. Catal.*, 2004, **221**: 365–377
- [14] Chouzier S, Vrinat M, Cseri T, *et al.* HDS and HDN activity of (Ni, Co)-Mo binary and ternary nitrides prepared by decomposition of hexamethylenetetramine complexes[J]. *Appl. Catal. A*, 2011, **400**: 82–90
- [15] Nagai M, Fukiige T, Kurata S, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over alumina-supported nickel molybdenum phosphide catalysts [J]. *Catal. Today*, 2005, **106**: 201–205
- [16] Ferdous D, Dalai A K, Adjaye J. A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus Part I [J]. Synthesis and characterization. *Appl. Catal. A*, 2004, **260**: 137–151
- [17] Li C. P, Chen Y W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method [J]. *Thermochimica Acta*, 1995, **256**: 457–165
- [18] Sullivan D L, Ekerdt G. Mechanisms of Thiophene Hydrodesulfurization on Model Molybdenum Catalysts [J]. *J. Catal.*, 1998, **178**: 226–233
- [19] Johnson V S, White R J, Dann S E, *et al.* Structural Investigation of the High-Temperature Oxidation of Bismuth Sulfide Using TPO-MS and in Situ X-ray Diffraction Techniques [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**: 3 127–3 132
- [20] Ge H, Li X K, Qin Z F, *et al.* Effects of carbon on the sulfidation and hydrodesulfurization of CoMo hydrating catalysts[J]. *Korean J. Chem. Eng.*, 2009, **26**: 576–581
- [21] Seayad A M, Antonelli D M. Recent Advances in Hydrogen Storage in Metal-Containing Inorganic Nanostructures and Related Materials[J]. *Adv. Mater.*, 2004, **16**: 765–777
- [22] Byskov L S, Bollinger M, Nørskov J K, *et al.* Molecular aspects of the H₂ activation on MoS₂ based catalysts—the role of dynamic surface arrangements [J]. *J. Mol. Catal. A*, 2000, **163**: 117–122
- [23] Sun M Y, Nelson A E, Adjaye J. Adsorption and dissociation of H₂ and H₂S on MoS₂ and NiMoS catalysts[J]. *Catal. Today*, 2005, **105**: 36–43
- [24] Villarroel M, Baeza P, Escalona N, *et al.* M_D//Mo and M_D//W [M_D = Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn] promotion via spillover hydrogen in hydrodesulfurization [J]. *Appl. Catal. A*, 2008, **345**: 152–157
- [25] Kelty S P, Berhault G, Chianelli R R. The role of carbon in catalytically stabilized transition metal sulfides [J]. *Appl. Catal. A*, 2007, **322**: 9–15

Investigation to the Effect of Nickel on Molybdenum-based Catalyst using TP Technique

ZHU Quan-li

(Department of Chemistry, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China)

Abstract: The unpromoted- and the nickel promoted-molybdenum-based catalysts were investigated using temperature-programmed technique. Temperature programmed hydrogenation (TPH) of thiophene, benzene, and cyclohexene were carried out. In order to probe the surface properties of sulfided molybdenum-based catalyst, temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed desorption (TPD) and temperature programmed oxidation (TPO) of sulfide catalyst, were conducted. The results showed that the added nickel adjusted Mo-S bond of sulfide phase in catalyst, which led to the easy formation of the coordinatively unsaturated sites—active sites for hydrodesulfurization (HDS), thus facilitated adsorption of substrates, followed by the successful reaction. Also the added nickel weakened the binding force of H atoms stored in sulfide catalyst, which led to the easy formation of spillover hydrogen. These promotions were confirmed by the hydrogenation of thiophene and cyclohexene.

Key words: TPH; TPO; HDS; molybdenum-based catalyst