

柠檬酸添加方式对 Mo-Ni-P/Al₂O₃ 催化剂加氢活性的影响

薛冬, 吕振辉

(中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001)

摘要: 以 Mo、Ni 为活性组分, Al₂O₃ 为载体, 采用不同柠檬酸添加方法制备了 Mo-Ni-P/Al₂O₃ 催化剂. 通过氢气程序升温还原(H₂-TPR)、X 射线衍射(XRD)、透射扫描电镜(TEM)、XPS 等表征方法研究催化剂的物化性质. 结果表明: 催化剂经柠檬酸的后处理, 改善了载体氧化铝表面羟基基团的分布, 促使 Mo 物种以八面体配位多核聚钼酸的形态存在, 有效地减弱了载体与活性金属之间的强相互作用, 提高了 Mo 物种的分散度与硫化度, 使得催化剂形成更多“Mo-Ni-S”加氢活性相, 提高了催化剂的加氢活性. 与其他处理方法相比, 柠檬酸后处理的催化剂对 VGO 具有更高的加氢脱硫、脱氮与芳烃饱和性能.

关键词: 柠檬酸; 制备方法; 催化剂; 加氢; 活性

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

加氢处理是利用氢气、催化剂和油品发生催化加氢反应脱除油品中有害的杂质成分, 如氮、硫、氧和金属杂质等的过程. 加氢处理的核心是催化剂.

有机助剂法是近年来在催化剂制备领域得到广泛关注的一种新方法. 研究显示^[1-20], 通过引入氮三乙酸(NTA), 乙二胺四乙酸(EDTA)等有机配合剂可以显著改善 CoMo-以及 NiMo-类催化剂的加氢活性. 有机配合物的引入能够形成具有高活性的 Co(Ni)MoS(Ⅱ类活性相), 能够极为有效地减弱 Mo-载体间的相互作用. Cattaneo 等^[11]的研究表明, 有机配合剂与 Ni 配位作用改变了 Ni 的硫化机理, 导致助剂在 MoS₂ 片晶边缘具有很高的分散度.

我们以不同柠檬酸添加方法制备的催化剂为研究对象, 采用程序升温还原(TPR)、XRD、表面酸性、X 光电子能谱(XPS)和透射电镜(HRTEM)进行表征, 对催化剂金属组分还原性、分散度、硫化度、MoS₂ 晶片堆积层数和堆积长度进行了研究; 以 VGO 为原料对催化剂进行了芳烃饱和、加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)的活性评价, 考察了柠檬酸添加方法对催化剂加氢活性的影响.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

γ -Al₂O₃ 载体: 工业用三叶草载体; 磷酸: 天津市光复科技发展有限公司; 柠檬酸: 天津市永大化学试剂开发中心; 氧化钼、碱式碳酸镍: 天津市化学试剂四厂. 以上试剂均为分析纯.

1.2 催化剂制备方法

方法一: 先用钼镍磷溶液采用等体积浸渍法浸渍 γ -Al₂O₃ 载体, 干燥后再用一定量的柠檬酸采用等体积的方法浸渍, 最后经 120 ℃ 干燥 3 h 得催化剂 Cat-A(测定催化剂中 C 含量为 6.0%).

方法二: 配置钼镍磷溶液和一定量柠檬酸的混合溶液, 静置一段时间待溶液稳定后, 采用等体积浸渍法浸渍 γ -Al₂O₃ 载体, 经 120 ℃ 干燥 3 h 得催化剂 Cat-B(测定催化剂中 C 含量为 5.8%).

方法三: 先用一定量的柠檬酸采用等体积浸渍法浸渍 γ -Al₂O₃ 载体, 干燥后再用钼镍磷溶液采用等体积浸渍法浸渍, 最后再经 120 ℃ 干燥 3 h 得催化剂 Cat-C(测定催化剂中 C 含量为 6.1%).

方法四: 用钼镍磷溶液采用等体积浸渍法浸渍 γ -Al₂O₃ 载体, 最后再经过干燥得催化剂 Cat-D(测

收稿日期: 2017-03-27; 修回日期: 2017-04-10.

作者简介: 薛冬(1982-), 女, 硕士(Profile of the Author: Xue Dong, femal, Master degree candidate).

* 通讯联系人, E-mail: lvzhenhui.fshy@sinopec.com.

定催化剂中 C 含量为 0%)。

1.3 分析表征

催化剂的程序升温还原 (TPR) 在实验 Micro-metrics2920 装置上进行：将适量的催化剂样品 (粒径 0.180~0.154 mm, 约 100 mg) 装在一个 U 形石英反应管中, 用 N₂ 进行吹扫预处理, 在 N₂ 流动气氛下将样品以 10 °C/min 速率升温至 100 °C, 恒温 30 min, 然后冷却至 50 °C. 切换为体积分数 10% H₂ 和 Ar 混合气, 进行 TPR 实验, 升温速率 10 °C/min, 气体流量为 50 mL/min, 升温至 700 °C, 记录程序升温中 H₂ 消耗信号. XRD 表征采用日本理学 D/max2500 型 X 射线衍射仪: Cu Kα 射线, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 80 mA, 扫描范围 10°~70°, 步长 0.01°, 扫描速度 1 (°)/min. 催化剂酸性表征采用 Nicolet 6700 FT-IR 分析仪: 分辨率为 4.000 cm⁻¹, 检测器为 DTGS KBr, 光源为 IR, 波长范围为 4 000~400 cm⁻¹, 测定催化剂分别在 150、250、350 和 450 °C 下的 B 酸和 L 酸. 采用 MULTILAB 2000 型 XPS 谱仪对试样进行分析, 分析室真空度分析室真空度 ≤5×10⁻¹⁰ mbar; 制备室真空度 ≤1×10⁻⁷ mbar; 双阳极灵敏度 4.5×10⁶, 能量分辨 1.0 eV; 单色器灵敏度 1.4×10⁵, 能量分辨 0.5 eV. 采用日本 JEM-2100 型高分辨率投射电子显微镜 (HRTEM) 对试样形态进行观察: 电子枪类型: LaB6 枪, 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.23 nm.

1.4 硫化态催化剂的制备及催化剂的活性评价

催化剂活性评价：在小型固定床试验装置上进行催化剂的评价：反应器上下两端装填石英砂，中间恒温段装填经过研磨处理的催化剂 (粒径 1.18~0.72 mm)，装填量为 80 mL. 以溶有二甲基二硫醚的航煤为硫化油，硫化过程采用两端控温，分别为 230 °C、8 h 和 340 °C、8 h (催化剂能被充分硫化) 对催化剂进行硫化，然后采用原料油为伊朗 VGO，性质见表 4. 在反应氢分压力为 14.0 MPa，氢油体积比 700 : 1，反应温度为 380 °C，体积空速 1.5 h⁻¹ 进行催化剂的活性评价。

芳烃饱和活性=1-精制油中芳烃含量/原料中芳烃含量；HDS 活性=1-精制油中硫含量/原料中硫含量；HDN 活性=1-精制油中氮含量/原料中氮含量。

2 结果与讨论

2.1 TPR 分析结果

为研究柠檬酸不同添加方法对活性金属与载体

相互作用与还原性的影响，对 4 种方法制备的氧化态催化剂进行了 H₂-TPR 表征，结果如图 1. 由图 1

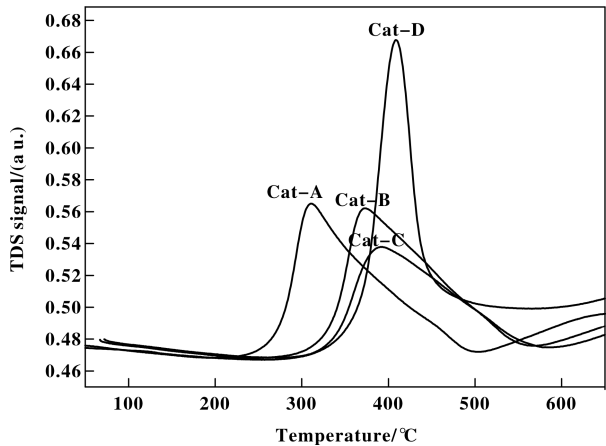


图 1 氧化态催化剂的 TPR 曲线
Fig. 1 TPR curves of the oxidized catalysts

可见，4 种方法制备催化剂的氢气还原峰均呈现 MoO₃ 还原峰，此类 Mo 物种是形成高活性相“Mo-Ni-S”的前驱体. 与其它方法相比，方法一的催化剂还原峰的温度在 300 °C 左右，还原温度明显向低温方向移动，表明柠檬酸后处理可有效减弱活性金属与载体氧化铝之间的相互作用，作用力的减弱可以提高金属的分散度与硫化度；而且氢气还原峰的面积更大，表明该 Mo-Ni-P/Al₂O₃ 催化剂含有更多的八面体配位多核聚钼酸的 MoO₃，说明催化剂可形成更多的“Mo-Ni-S”高活性相^[21-22]. 而方法二、三具有相近的氢气还原峰峰型，且峰温度较为接近，说明该两种方法催化剂中金属与载体氧化铝之间相互作用较为接近，且金属分散度与硫化度可能相差不大. 方法四没有经过柠檬酸处理，氢气还原峰峰型较窄，且还原峰温度较高达到 410 °C，说明其较难被还原. 可见添加有机物可有效降低催化剂的还原温度。

2.2 XRD 表征结果

柠檬酸不同添加方法制备硫化态催化剂的 XRD 谱图见图 2. 从图 2 可见，各催化剂均为典型 γ-Al₂O₃ 晶型，2θ = 37.5°、39.5°、46.0°、67.0°. 39.5° 处特征峰归属于 (111) 晶面；2θ = 46.0° 处的特征峰归属于 (100) 晶面；2θ = 67.0° 处的特征峰归属于 (110) 晶面；58.4° 处归属于 MoS₂ 特征峰. 结果显示，无论何种制备方法，γ-Al₂O₃ 载体的晶型几乎未发生改变且没有镍铝尖晶石相生成，其次硫化过程中均形成了 MoS₂ 相^[23].

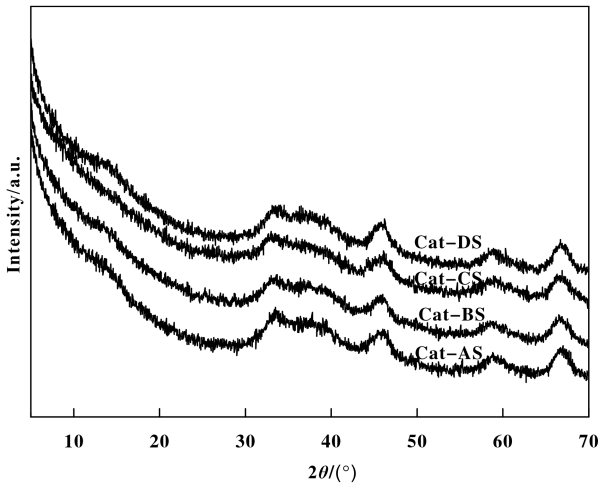


图 2 硫化态不同催化剂的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of different sulfide catalysts

2.3 硫化态催化剂的表面酸量

文献[24–27]报道：催化剂表面酸性的增强可显著提高催化剂的芳烃加氢活性及 HDS 活性. 为进一步研究柠檬酸不同处理方法对催化剂加氢活性的影响，对硫化后的催化剂进行了表面酸性的表征，结果见表 1. 由表 1 可见，4 种催化剂表面 B 酸、L 酸均随温度增加而减少，但其相对量的大小变化无规律. 低温 160 ℃ 下，4 种催化剂 B 酸量依次为 Cat-BS > Cat-AS > Cat-CS > Cat-DS. 而 L 酸量大小依次为 Cat-DS > Cat-AS > Cat-CS > Cat-BS.

2.4 硫化态催化剂的 XPS 表征结果

为了更好地研究不同柠檬酸处理方法对催化剂表面活性 Mo、Ni 物种的价态与硫化度的影响，对硫化后的催化剂进行 XPS 表征. 对 Mo 3*d* 以及 Ni

表 1 不同硫化态催化剂的表面酸性
Table 1 Surface acid amount of different sulfurized catalysts

Item	160 ℃		250 ℃		350 ℃		450 ℃	
	B acid	L acid	B acid	L acid	B acid	L acid	B acid	L acid
Cat-AS	0.102	0.279	0.077	0.190	0.049	0.110	0.021	0.090
Cat-BS	0.137	0.236	0.100	0.171	0.060	0.081	0.021	0.074
Cat-CS	0.081	0.242	0.021	0.186	0	0.123	0	0.058
Cat-DS	0.056	0.297	0.031	0.198	0.010	0.129	0	0.092

2*p* 能级谱图进行分峰处理，结果如表 2 所示. Mo 3*d* 谱图由位于 229.0 和 232.2 eV 处为强双重带的硫化态 Mo⁴⁺ 物种，232.6 和 235.8 eV 处为较弱的未硫化的 Mo⁶⁺ 物种，230.7 和 233.9 eV 处所对应的 O-Mo-S 的 Mo⁵⁺ 物种组成^[28–30]. Ni 2*p* 谱图由位于

853.3 ~ 854.2 eV 之间的硫化态和位于 856.5 ± 0.2 eV 处的氧化态 Ni 物种组成^[31]. 由表 2 可见，方法一所制备催化剂 Mo-Ni-S、I_{Mo}/I_{Ni} 峰面积比例明显高于其它方法制备催化剂，表明该催化剂含有更多硫化态的 Mo-Ni-S、MoS₂ 活性相.

表 2 不同硫化态催化剂活性金属 Mo、Ni 的硫化度及表面金属原子比
Table 2 Sulphidity of Mo and Ni and metallic atomic ratio in the sulfurized catalysts

Catalyst	Cat-AS	Cat-BS	Cat-CS	Cat-DS
Mo 3 <i>d</i> _{3/2} /eV	229, 232.2	229, 232.2, 230.7	229, 232.6, 230.7	229, 233.9, 235.8
Ni 2 <i>p</i> _{3/2} /eV	854	854.4	853.2 856.5	854.1 856.8
Mo sulfide degree/%	82.4	79.8	72.5	70.1
Ni sulfide degree/%	95.2	92.1	88.6	83.5
I _{Mo} /I _{Al}	0.189	0.172	0.160	0.1333
I _{Ni} /I _{Al}	0.032	0.044	0.058	0.069

活性金属 Mo 的硫化度定义为 MoS₂ 活性中心占总 Mo 物种的质量分数；活性金属 Ni 的硫化度定义为硫化态的 Ni 占总 Ni 物种的质量分数. 对四种方法催化剂的 Ni、Mo 硫化度进行计算，其结果如表 2 所示.

由表 2 可见，方法一制备催化剂金属 Mo 的硫化度为 82.4%，金属 Ni 的硫化度为 95.2%，较方法二、三、四 Mo 的硫化度分别提高了 2.6%，9.9%，12.3%，Ni 的硫化度分别提高了 3.1%，6.6%，11.7%. 而金属表面原子与载体金属 Al 比表明活性金属在表面的富集状态，方法一催化剂表面 Mo/

Al 原子比为 0.189，与其它方法相比表面 Mo 物种具有较多的分布；而其具有较低的表面 Ni/Al 原子比为 0.032，这主要是因为柠檬酸通过氢键作用与载体氧化铝表面的羟基产生相互作用，改善了氧化羟基基团的分布，进而削弱了载体与活性金属之间的强相互作用，提高了 Mo 物种的分散度与硫化度，同时柠檬酸的存在会延迟 Ni 物种的硫化，进而会促进形成更多的 MoS₂，Mo-Ni-S 活性相^[32-33].

2.5 硫化态催化剂的 HRTEM 表征结果

硫化态催化剂的 HRTEM 表征结果见图 3. 由图 3 可见，催化剂经过硫化后，表面的 MoO₃ 转化

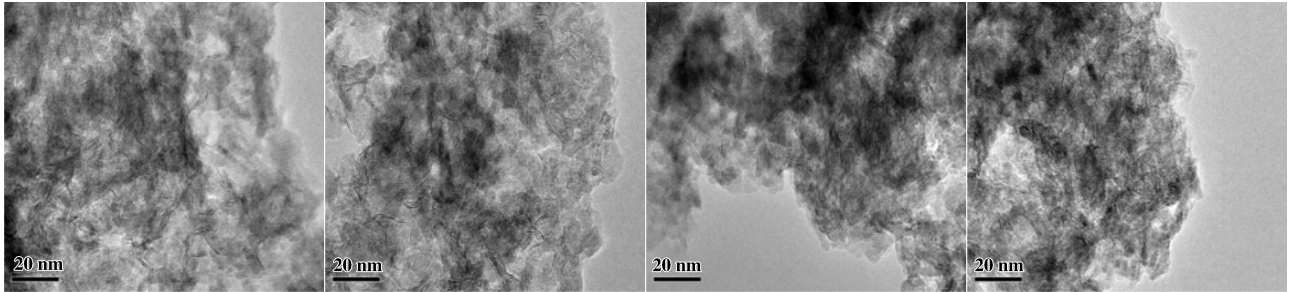


图 3 不同硫化态催化剂 TEM 图片
Fig. 3 TEM of different sulfurized catalysts

呈典型的层状片晶结构. 对照片中 300 个以上的 MoS₂ 片晶长度与堆积层数进行统计，利用公式 (1) ~ (2) 计算 MoS₂ 片晶的平均长度(L)和平均片层数目(N)^[22].

$$L = \frac{\sum_{i=1-t} SiLi}{\sum_{i=1-t} Si} \tag{1}$$

$$N = \frac{\sum_{i=1-t} XiNi}{\sum_{i=1-t} Xi} \tag{2}$$

式中，Si 为片晶长度(nm)；Li 的片层数目；Xi 为具有 Ni 层的片晶个数.

硫化态催化剂中 MoS₂ 片晶的平均长度和平均层数见表 3.

表 3 硫化态不同催化剂中 MoS₂ 片晶的平均长度和平均片层数目
Table 3 Average length(L) and average layer number(N) of MoS₂ lamellar crystal in the sulfurized catalysts

Sulfurized catalyst	L/nm	N
Cat-A	4.22	2.6
Cat-B	4.75	3.9
Cat-C	4.92	4.8
Cat-D	5.21	6.7

由图 3 和表 3 可见，方法一催化剂的 MoS₂ 片晶平均长度为 4.22 nm，平均堆积层数为 2.6，较方法二、三、四催化剂 MoS₂ 片晶平均长度分别降低了 12.6%，16.6%，23.5%，平均堆积层数分别降低了 33.3%，45.8%，61.2%. 这是因为方法一催化剂经过柠檬酸后处理后，一方面柠檬酸改善了载体氧化铝表面的羟基基团的分布，削弱了载体与活

性金属之间的强相互作用，在催化剂活化过程中起到防止 Mo 物种团聚的作用，从而降低了催化剂表面 Mo 物种的堆积层数；另一方面溶液中的柠檬酸与催化剂上的钼酸根离子通过氢键作用结合在一起，将钼酸根离子包裹在其周围，因此柠檬酸与金属组分之间的相互作用能够对活性金属 Mo 物种产生一个孤立效应，进而提高了活性金属 Mo 的分

散度^[32-34].

2.6 催化剂的活性评价结果

在小型固定床试验装置上进行催化剂的活性评价. 催化剂使用前进行预硫化, 硫化油为含有 10%

二甲基二硫醚的直馏航煤. 预硫化后引入原料进行试验. 采用原料油为伊朗 VGO, 性质见表 4. 在反应氢分压力为 14.0 MPa, 氢油体积比 700 : 1, 反应温度为 380 ℃, 体积空速 1.5 h⁻¹ 进行催化剂的初

表 4 原料 VGO 性质
Table 4 Property of VGO feed

Feed	VGO	Feed	VGO
density(20 ℃)/(g · cm ⁻³)	0.93	distillation/℃	
S, %	2.02	IBP/ FBP	246/575
N/μg · g ⁻¹	1 157	MS, %	
C, %	86.20	alkanes	25.6
H, %	12.98	Total cycloparaffins	32.7
refraction(70 ℃)	1.46	Total aromatics	41.7
CCR, %	0.16	resins	0

活性评价.

柠檬酸不同添加方法制备催化剂在相同工艺条件下的芳烃饱和活性见图 4.

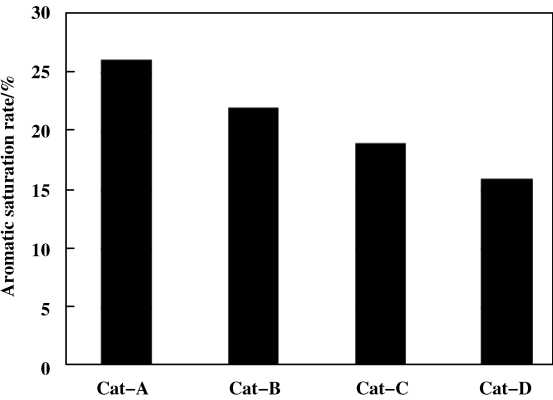


图 4 不同催化剂的芳烃饱和活性
Fig. 4 Activities of catalysts in aromatics saturation

图 5 和图 6 所示的为柠檬酸不同添加方法制备催化剂在相同工艺条件下的 HDS 和 HDN 活性比较.

由图 4 可见, 在相同工艺条件下, 各种催化剂所表现的芳烃饱和活性是不同的, Cat-A、Cat-B、Cat-C、Cat-D 的芳烃饱和活性分别为 26. 0%、21.7%、19.2% , 15.6%; 由图 5 可见, 在相同工艺条件下, 各种催化剂所表现的 HDS 活性是不同的, Cat-A、Cat-B、Cat-C、Cat-D 的 HDS 活性分别为

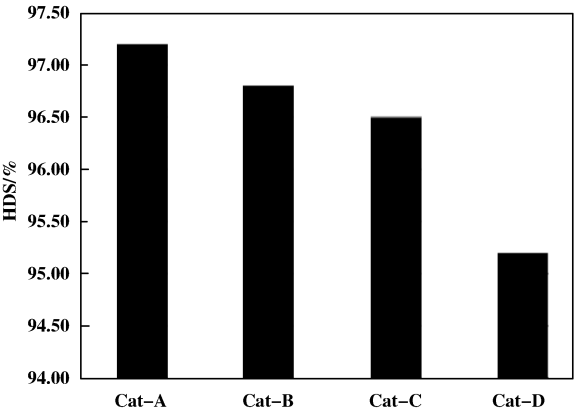


图 5 不同催化剂的 HDS 活性
Fig. 5 Activities of catalysts in hydridesulfurization(HDS)

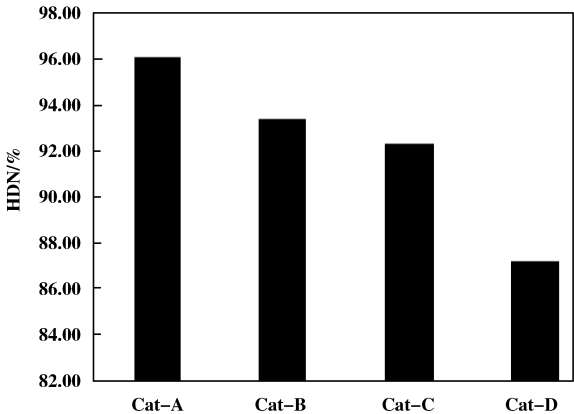


图 6 不同催化剂的 HDN 活性
Fig. 6 Activities of catalysts in hydridenitrogenation(HDN)

97.1%、96.8%、96.5%、95.2%；由图6可见，在相同工艺条件下，各种催化剂所表现的 HDN 活性是不同的，Cat-A、Cat-B、Cat-C、Cat-D 的 HDN 活性分别为 96.2%、93.5%、92.6%、87.4%。

通过综合分析催化剂的 TPR、XRD、表面酸性、XPS、HRTEM 和活性评价结果(分别见图1~图6,表3~表4),可见方法一经柠檬酸后处理改善了载体的表面酸性,载体的表面酸性会影响催化剂活性中心的电子状态分布,可能使弱吸附 S 和 N 化合物的活性中心数目增加,从而有利于削弱 S、N 化合物的抑制作用^[5];其次能有效提高活性金属分散度,削弱与载体之间的相互作用,使其更容易硫化,硫化度更高,从而显著提高催化剂的芳烃饱和活性、加氢脱硫(HDS)和加氢脱氮(HDN)活性。

3 结论

经柠檬酸处理能够改变催化剂活性金属组分与载体的相互作用,经柠檬酸后处理的催化剂,可以有效减弱金属与载体的相互作用,一方面提高活性金属的硫化度,有利于活性相的形成;另一方面会使活性相的平均堆叠层数和平均长度减少,从而提高金属组分的分散度,使暴露的活性中心数目增多。经柠檬酸后处理还能有效改善催化剂表面酸性,提高金属在催化剂表面分散度高,使得其更容易被硫化,能够显著提高催化剂的芳烃饱和活性、加氢脱硫(HDS)和加氢脱氮(HDN)活性。

参考文献:

- [1] Sun M, Nicosia D, Prins R. The effect of fluorine, phosphate and chelating agent on hydrotreating catalysts and catalysis[J]. *Catal Today*, 2003, **86**(1/4): 173-189.
- [2] Iwamoto R, Grimblot J. Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts[J]. *Adv Catal*, 2000, **44**(2): 417-503.
- [3] Ding L, Zhang Z, Zheng Y, *et al.* Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN, and HAD activity of hydrotreating catalysts[J]. *Appl Catal A*, 2006, **301**(2): 241-250.
- [4] Song C J, Kwak C, Moon S H. Effect of fluorine addition on the formation of active species and hydrotreating activity of NiWS/Al₂O₃ catalysts[J]. *Catal Today*, 2002, **74**(3/4): 193-.
- [4] Usman A, Kubota T, Araki Y, *et al.* The effect of boron addition on the hydrodesulfurization activity of MoS₂/

- Al₂O₃ and Co-MoS₂/Al₂O₃ catalyst[J]. *J Catal*, 2004, **227**(2): 523-529.
- [5] Luck F. A review of support effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts[J]. *Bull Soc Chim Belg*, 1991, **100**(11/12): 781-800.
- [6] Breyse M, Afanasiev P, Geantet C, *et al.* Overview of support effects in hydrotreating catalysts[J]. *Catal Today*, 2003, **86**(z1): 5-16.
- [7] Segawa K, Takahashi K, Satoh S. Development of new catalysts for deep hydrodesulfurization of gas oil[J]. *Catal Today*, 200, **63**(2): 123-131.
- [8] Muralidhar G, Srinivas V, Rana M S, *et al.* Mixed oxide supported hydrosulfurization catalysts-A review[J]. *Catal Today*, 2003, **86**(3): 45-60.
- [9] Pawelec B, Navarro R M, Campos-Martin J M, *et al.* Silica-alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulfurization[J]. *Catal Today*, 2003, **86**(1/4): 73-85.
- [10] Cattaneo R, Rota F, Prince R. An XAFS study of the different influence of chelating ligands on the HDN and HDS of γ -Al₂O₃ supported NiMo catalysts[J]. *J Catal*, 2001, **199**(2): 318-327.
- [11] Cattaneo R, Shido T, Prins R. The relation between the structure of NiMo/SiO₂ catalyst. Precursors prepared in the presence of chelating ligands and the hydrodesulfurization activity of the final sulfide catalysts[J]. *J Catal*, 1999, **185**(1): 199-212.
- [12] Sundaramurthy V, Dalai A K, Adjaye J. Effect of EDTA on hydrotreating activity of CoMo/Al₂O₃ catalysts[J]. *Catal Lett*, 2005, **102**(3/4): 299-306.
- [13] van Veen J A R, Gerkema E, van der Kraan A M. Arie Knoester. A real support effect on the activity of fully sulphided CoMoS for the hydrodesulphurization of thiophene[J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1987, **22**(22): 1684-1687.
- [14] Medici L, Prins R. The influence of chelating ligands on the sulfidation Ni and Mo in NiMo/SiO₂ hydrotreating catalysts[J]. *J Catal*, 1996, **163**(1): 38-49.
- [15] Coulier L, de Beer V H J, van Veen J A Ret al. Correlation between hydrodesulfurization activity and order of Ni-Mo sulfidation in planar silica-supported Ni-Mo catalysts: The influence of chelating ligands[J]. *J Catal*, 2001, **197**(1): 26-33.
- [16] Cattaneo R, Weber T, Shido T, *et al.* A quick EXAFS study of the sulfidation of NiMo/SiO₂ hydrotreating catalysts prepared with chelating ligands[J]. *J Catal*, 2000, **191**(1): 225-236.

- [17] Coulrier L. On the formation of cobalt-molybdenum sulfide in silica-supported hydrotreating model catalysts[J]. *Top Catal*, 2000, **13**(1/2): 99–108.
- [18] Mohan S R, Jorge R, Aida G A, *et al.* Support effects in CoMo hydrosulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent[J]. *J Catal*, 2007, **246**(1): 100–108.
- [19] van Dillen A J, Terorde R J A M, Lensveld D J, *et al.* Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes [J]. *J Catal*, 2003, **34**(36): 257–264.
- [20] Han Chong-ren(韩崇仁). Hydrocracking technology and engineering (加氢裂化工艺与工程) [M]. Beijing(北京): Sinopec press(中国石化出版社), 2010. 199–203.
- [21] Bhatia S, Beltramini J, Do D D, *et al.* Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems [J]. *Catal Today*, 1990, **7**(3): 309–438.
- [22] Li Hong-bao(李洪宝), Huang Wei-guo(黄卫国), Kang Xiao-hong(康小洪), *et al.* Effect of supports on active phase and aromatic hydrogenation of Ni-W hydrotreating catalysts(载体对 Ni-W 加氢催化剂活性相及芳烃饱和性能的影响) [J]. *Acta Petro Sin*(石油学报), 2006, **22**(6): 69–75.
- [23] Xu Ling-rui(许灵瑞), Wang Ji-feng(王继锋), Yang Zhan-lin(杨占林). Effect of calcination temperature of supports on the activity of MoNiP/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalyst(载体焙烧温度对 MoNiP/ γ -Al₂O₃ 加氢催化剂活性的影响) [J]. *Petrochem Technol*(石油炼制), 2014, **43**(8): 908–913.
- [24] Jiang Feng-hua(姜凤华), Wang An-jie(王安杰), Hu Yong-kang(胡永康). The effect of acidity and sodium content of support on the HDS performance of Ni-Mo catalysts(载体的酸性和钠含量对 Ni-Mo 催化剂加氢脱硫活性的影响) [J]. *Petroleum Pro Petrochem*(石油炼制与化工), 2011, **42**(1): 20–27.
- [25] Chou P, Vannice M A. Benzene hydrogenation over supported and unsupported palladium. II. Reaction model [J]. *J Catal*, 1987, **107**(1): 140–153.
- [26] Rahaman M V, Vannice M A. The hydrogenation of toluene and *o*-, *m*-, and *p*-xylene over palladium. II. Reaction model[J]. *J Catal*, 1991, **127**(1): 267–275.
- [27] Lin S D, Vannice M A. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalysts. III. Reaction model for metal surfaces and acidic sites on oxide supports[J]. *J Catal*, 1993, **143**(2): 563–572.
- [28] Li Da-dong(李大东). Hydrotreating technology and engineering(加氢处理工艺与工程) [M]. Beijing(北京): Sinopec press(中国石化出版社), 2004. 257.
- [29] Venezia A M, La Parola V, Deganello G, *et al.* Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported CoMo catalysts[J]. *Appl Catal A*, 2002, **229**(1/2): 261–271.
- [30] Qiherima(齐和日玛), Yuan Hui(袁惠), Zhang Tao-hong(张韞宏), *et al.* In situ FTIR and XPS study on selective hydrosulfurization catalyst of FCC gasoline(原为 FTIR 和 XPS 研究汽油选择性加氢脱硫催化剂的活性和选择性) [J]. *Spectro Spectral Analy*(光谱学与光谱分析), 2011, **31**(7): 1752–1757.
- [31] Xiao Han(肖寒), Yu Hai-bin(于海斌), Zhang Yuting(张玉婷), *et al.* Effect of glycol treatment on hydrogenation performance of Ni-W/Al₂O₃ catalyst(乙二醇对 Ni-W/Al₂O₃ 催化剂加氢性能的影响) [J]. *Petro Proce Petrochem*(石油炼制与化工), 2015, **46**(6): 57–62.
- [32] Chai Yong-ming(柴永明), An Gao-jun(安高军), Liu Yun-qi(柳云骐). Transition metal sulfides hydrogenation catalysts: Active phase structure and mechanism of the catalytic reaction(过渡金属硫化物催化剂催化加氢作用机理) [J]. *Prog Chem*(化学进展), 2007, **19**(2): 234–242.
- [33] Mazoyer P, Geantet C, Diehl F, *et al.* Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts [J]. *Catal Today*, 2008, **130**(1): 75–79.
- [34] Iwamoto R, Kagami N, Sakoda Y. Effect of polyethylene glycol addition on NiO-MoO₃/Al₂O₃ and Ni-MoO₃-P₂O₅/Al₂O₃ hydrosulfurization catalyst[J]. *J Jap Petro Inst*, 2005, **48**(6): 351–337.

Effect of Addition Method of Citric Acid on Hydrogenation Performance of Activity of Mo-Ni-P/Al₂O₃ Catalyst

XUE Dong, LU Zhen-hui

(Sinopec Fushun Research Institute of Petroleum and petrochemicals, Fushun 113001, China)

Abstract: Mo-Ni-P/Al₂O₃ catalyst was prepared by loading Mo-Ni metals on Al₂O₃ support, treated by different citric acid addition methods. The physicochemical properties of the catalysts were characterized by H₂-TPR, XRD, TEM and XPS. The results show that the treatment not only promotes Mo species to form octahedral coordinated multi-core polyoxomolybdate acid, improving the distribution of hydroxyl on the Al₂O₃ support surface, but also increases the dispersion and sulfidation degree of Mo species on the Mo-Ni-P/Al₂O₃ catalyst by weakening the interaction between Al₂O₃ support and active metals, resulting in more “Mo-Ni-S” active phase and higher hydrogenation performance. Compared with the catalyst prepared by other methods with citric acid, the catalyst of post-treated with glycol solution shows higher HDS, HDN and aromatics saturation performance than other methods catalysts for VGO.

Key words: citric acid; preparation method; catalyst; hydrogenation; activity