

制备条件对 Ni-Mo-W 非负载型催化剂 微观结构及 HDS 性能的影响

季 晔¹, 赵 悦², 贺 新², 黎胜可¹, 施 岩^{1*}, 王晓蕾¹, 赵 琦³
(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001;
2. 中石油抚顺石化分公司, 辽宁 抚顺 113003;
3. 青海盐湖工业股份有限公司, 青海 格尔木 816000)

摘要:非负载型催化剂逐渐成为石油馏分加氢精制催化剂的研究热点,而微观结构是影响其 HDS 加氢脱硫活性的关键。以共沉淀法制备 Ni-Mo-W 非负载型催化剂,并结合 XRD、BET、H₂-TPR、HRTEM 等手段对其进行表征,深入分析了金属摩尔比和反应温度对催化剂微观结构和 HDS 活性的影响。结果表明,在 $n(\text{Ni}):n(\text{Mo}):n(\text{W})=2:1:1$ 和 90℃ 的条件下,催化剂物相组成良好,易于硫化还原,孔隙结构发达,具有更优的活性相形貌和更多的强酸性中心。

关键词: Ni-Mo-W; 金属摩尔比; 反应温度; 微观形貌; HDS 活性

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)08-0157-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.034

Effects of preparation conditions on microstructure and HDS performance of Ni-Mo-W unsupported catalyst

Ji Ye¹, Zhao Yue², He Xin², Li Sheng-ke¹, Shi Yan^{1*}, Wang Xiao-qiang¹, Zhao Qi³

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113003, China;
3. Qinghai Salt Lake Industry Company Limited, Geermu 816000, China)

Abstract: Unsupported catalysts have become the research focus of catalysts for hydrogenation refining of petroleum fractions in recent years. However, the microstructure of unsupported catalyst is the key to influence its HDS activity. Unsupported Ni-Mo-W catalyst is prepared through co-precipitation method and is characterized by means of XRD, BET, H₂-TPR, NH₃-TPD and HRTEM. The effects of the molar ratio among metals and reaction temperature on catalyst's micro-structure and HDS activity are analyzed deeply. The results shows that under the conditions of $n(\text{Ni}):n(\text{Mo}):n(\text{W})=2:1:1$ and 90℃, the prepared catalyst has a good phase composition, a developed pore structure, better active phase morphology and more strong-acid acidic sites, and is easy to vulcanization and reduction.

Key words: Ni-Mo-W; molar ratio among metals; reaction temperature; micro morphology; HDS activity

加氢脱硫是深度脱硫工艺中有效的技术手段,相应的催化剂在催化柴油的改质中也已有几十年的使用历史。若以催化剂是否使用载体来区分可将其分为负载型催化剂和非负载型催化剂 2 类。目前工业上仍以对负载型催化剂的应用居多,但非负载型催化剂不使用载体,活性组分更为密集且不受与载体相互作用的限制,逐渐成为加氢催化剂研究领域的热点。采用共沉淀法制备非负载型催化剂时,微观结构是影响其加氢性能的关键,较大的比表面积、孔容、孔径,均匀分散的金属活性组分,良好的活性相形貌均有利于提高催化剂的加氢性能。而在众多

制备条件中,金属摩尔比、合成温度对催化剂的微观结构影响较为显著。故笔者在不同金属摩尔比及反应温度下制备 Ni-Mo-W 非负载型催化剂,并通过一系列手段对其进行表征、分析,针对 2 个关键条件对催化剂微观结构和 HDS 性能的影响进行深入探究。

1 非负载型催化剂的制备

以硝酸镍、钼酸铵、偏钨酸铵为活性金属原料,采用共沉淀法制备 Ni-Mo-W 三金属非负载型催化剂。取一定质量钼酸铵、偏钨酸铵溶于水,逐滴加入

收稿日期: 2017-12-11; 修回日期: 2018-06-22

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金(20170520251); 辽宁省教育厅资助项目(L2016020, L2017LFW008); 辽宁石油化工大学科研启动基金(2017XJJ-006)

作者简介: 季晔(1997-),女,本科生,研究方向为工业催化,2537312671@qq.com; 施岩(1977-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向为工业催化,通讯联系人,shiyani1816@163.com。

氨水调节 pH, 得到溶液 A。另取一定量硝酸镍溶于水, 搅拌至溶解得溶液 B。将溶液 B 于同温缓慢滴入溶液 A, 可见有沉淀逐渐生成。连续搅拌若干小时, 搅拌结束后在适宜温度下老化一定时间。抽滤、洗涤, 所得滤饼在 110℃ 下干燥 12 h, 选定焙烧温度为 400℃^[14], 经焙烧得 Ni-Mo-W 氧化态催化剂, 对其进行压片、过筛, 选 20~40 目颗粒经器内还原得硫化态催化剂。

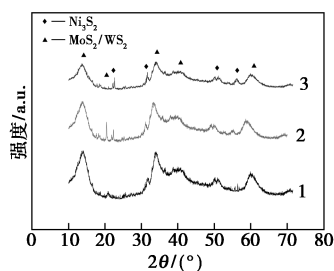
采用单一变量法对 2 种制备条件进行探究, 不同金属摩尔比下的样品分别标记为 Ni-Mo-W-1:1:1、Ni-Mo-W-2:1:1、Ni-Mo-W-3:1:1; 不同合成温度下的样品分别标记为 Ni-Mo-W-70、Ni-Mo-W-80、Ni-Mo-W-90(70、80、90℃)。

2 结果与讨论

2.1 金属摩尔比对催化剂微观形貌及 HDS 性能的影响

2.1.1 催化剂的 XRD 表征

不同金属摩尔比制备的 Ni-Mo-W 非负载型催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 在不同金属摩尔比下, Ni-Mo-W 三金属非负载型催化剂均在 $2\theta = 14.1、33.9、40.9、60.2^\circ$ 等处出现不同强度的衍射峰, 经标准卡片比对 (JCPDS00-033-0948, 00-018-0879) 归属于 MoS_2/WS_2 物相, 由于 MoS_2/WS_2 的衍射峰位置基本一致, 在此不加以区分。另外, 催化剂均在 $2\theta = 22.6、31.5、50.7、56.2^\circ$ 处出现衍射强度稍弱的特征峰, 经比对归属于 Ni_3S_2 物相。



1—Ni-Mo-W-1:1:1; 2—Ni-Mo-W-2:1:1; 3—Ni-Mo-W-3:1:1

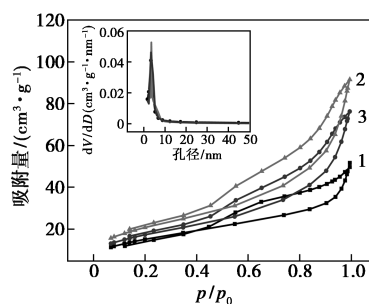
图 1 不同金属摩尔比制备 Ni-Mo-W 非负载型催化剂的 XRD 谱图

在较小的金属摩尔比下 [$n(\text{Ni}) : n(\text{Mo}) : n(\text{W}) = 1:1:1$], Ni_3S_2 对应的衍射峰强度较低, $22.6、56.2^\circ$ 处的衍射峰几乎无法被检测到。随着金属摩尔比的增大, Ni_3S_2 的衍射峰强度逐渐增强, 当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mo}) : n(\text{W}) = 3:1:1$ 时, Ni_3S_2 与 MoS_2/WS_2 衍射峰强度的差距最小, 含量更为接近。有研究认

为^[15], Ni 作为助催化组分, 其硫化物 Ni_3S_2 对 Mo、W 活性相可起到重要的支撑、分散作用。但另有研究表明^[16], Ni_3S_2 自身仅具有很低的 HDS 活性, Ni-S 化物的增多对提高催化剂的 HDS 活性十分不利。另外, 不同金属摩尔比下, Ni-Mo-W 非负载型催化剂的衍射峰均呈低宽、致密的漫射峰形态。Amaya 等^[15,17]认为, 类似衍射峰形态应归属于非晶态物质, 并可用 Sherrer 公式 ($D = K\gamma / B \cos \theta$) 对其颗粒尺寸进行计算, 半高峰宽 B 越大, 对应结构的颗粒尺寸 D 就越小。随着金属摩尔比的增大, 催化剂颗粒尺寸更为精细。当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mo}) : n(\text{W}) = 2:1:1$ 时, 催化剂中 Ni_3S_2 物相含量适中, 同时催化剂颗粒尺寸较小, 对于发达孔隙结构和良好活性相形态的形成十分有利。

2.1.2 催化剂的组织性质

不同金属摩尔比制备的非负载型催化剂的 N_2 吸脱附等温线如图 2 所示。由图 2 可以看出, 不同金属摩尔比制备的三金属非负载型催化剂的 N_2 吸脱附等温线类型均为第 IV 型^[18], 表明其均存在一定数量的介孔结构。另外, 三者均在中比压附近 ($p/p_0 = 0.4$) 出现形状相似的滞后环, 其面积大小的差异表明, 以不同金属摩尔比制备的非负载型催化剂在 N_2 脱附过程中出现了不同程度的毛细凝聚。当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mo}) : n(\text{W}) = 2:1:1$ 时, 滞后环面积相对最大, 此时毛细凝聚现象最为显著, 即 Ni-Mo-W-2:1:1 具有更为发达的孔隙结构。在较小的金属摩尔比下, 催化剂在各相对压力下对 N_2 的吸附量较小, 这可归因于活性组分间未能充分反应, 无法形成有效的介孔结构。当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mo}) : n(\text{W}) = 3:1:1$ 时, 催化剂孔隙结构的发达程度亦不理想。Yi^[19]在相关研究中认为, 过量的 Ni 使催化剂 Ni-S 化物质量分数增加, 对提高催化剂的比表面积十分不利。另外, 在对催化剂的孔径分布统计中发现, 以



1—Ni-Mo-W-1:1:1; 2—Ni-Mo-W-2:1:1; 3—Ni-Mo-W-3:1:1

图 2 不同金属摩尔比制备 Ni-Mo-W 非负载型催化剂的 N_2 吸脱附等温线

不同金属摩尔比制备的催化剂最可几孔径均为 3.7 nm。故可认为该直径的介孔属于催化剂颗粒本身,其数量同样代表催化剂孔隙结构的发达程度。显然,Ni-Mo-W-2:1:1在该直径处的介孔数量具有明显优势。

2.1.3 催化剂的 TEM 表征

不同金属摩尔比制备的非负载型催化剂的 TEM 图如图 3 所示。由图 3 可以看出,3 张图中均可见一定数量的黑色条纹堆叠,其条纹晶面间距均匀,为典型的 MoS_2/WS_2 活性相。在较小的金属摩尔比下,催化剂中 MoS_2/WS_2 活性相分布稀疏且堆叠层数较低,活性相晶片多呈较长的直线型排列堆积。当 $n(\text{Ni}):n(\text{Mo}):n(\text{W})=2:1:1$ 时,活性相在 TEM 图中的分布十分密集且较为均匀,堆叠层数明显增高并呈现一定曲率。随着金属摩尔比的进一步增大,催化剂活性相密集程度有所降低,堆叠层数亦有所减少,图中黑色块状区域显示其活性组分出现集聚、分布不均。目前对 Mo、W 硫化态活性相的研究中,活性相条纹的堆叠层数与曲率被认为是决定催化剂 HDS 活性的关键。较高的活性相堆叠数对加氢脱硫 (HYD) 路径脱硫十分有利,而较大的曲率则利于 MoS_2/WS_2 活性相拐点位的暴露,进而影响催化剂氢解脱硫 (DDS) 路径脱硫的效率。显然,Ni:Mo:W-2:1:1 的活性相形态更利于其深度脱硫活性的发挥。在较小的金属摩尔比下,活性组分无法充分复合,不利于具有良好形态 MoS_2/WS_2 活性相的形成。而在较大的金属摩尔比下,Ni-S 化物的增多使活性相分布不均,导致催化剂活性相堆叠层数下

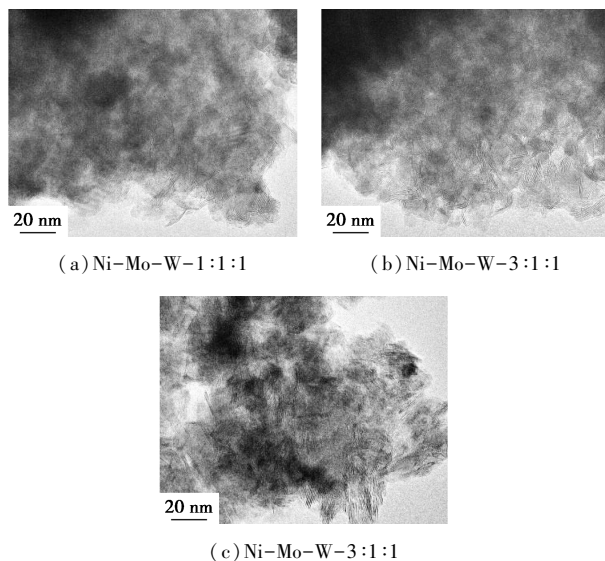


图 3 不同金属摩尔比制备 Ni-Mo-W 非负载型催化剂的 HRTEM 照片

降,影响催化剂的 HDS 活性。

2.1.4 催化剂的 HDS 活性评价

FCC 柴油在不同金属摩尔比下的 Ni-Mo-W 非负载型催化剂上加氢产物的性质如表 1 所示。由表 1 可以看出,以 $n(\text{Ni}):n(\text{Mo}):n(\text{W})=2:1:1$ 制备的催化剂表现出相对最佳的 HDS 活性,其对 FCC 柴油的最高脱硫率可达 96.9%,加氢柴油密度降低 2 个百分点,同时十六烷值显著提升。在较小的金属摩尔比下制备的催化剂对劣质柴油中有机硫化物的脱除能力有限,相应的脱硫率仅能达到 94.2%,十六烷值提升幅度较小,仅为 4.7 个单位。

表 1 FCC 柴油在不同催化剂上加氢产物的性质

项目	原料油	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 C
密度/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 20 $^{\circ}\text{C}$)	0.91	0.90	0.89	0.90
硫质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	5190	301.0	160.9	233.6
加氢脱硫率/%	—	94.2	96.9	95.5
十六烷值	33.4	38.6	42.1	40.3
十六烷增加值	—	4.7	8.7	6.9

注:反应压力为 4 MPa,反应温度为 340 $^{\circ}\text{C}$,反应空速为 1 h^{-1} , G/L=500:1。

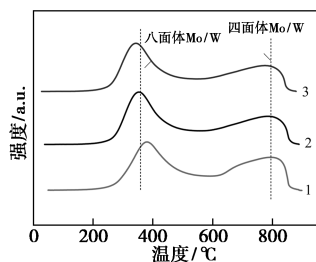
而以较大金属摩尔比制备的催化剂 HDS 效果同样不够理想,加氢柴油在相同条件下的残硫量可达 233.6 $\mu\text{g}/\text{g}$,柴油中的多环芳烃通过加氢饱和部分转化为饱和烃类,使十六烷值有 6.9 个单位的提升,但其幅度仍小于 Ni:Mo:W-2:1:1 的 8.7 个单位。相比于 Ni-Mo-W-1:1:1 不够充分的活性组分间复合程度,Ni-Mo-W-3:1:1 中过量的 Ni 使 Ni-S 化物增多,虽然其活性组分充分复合且具有相对发达的孔隙结构,但仍无法充分发挥非负载型催化剂的深度脱硫潜力。从脱硫活性评价结果来看,Ni:Mo:W-2:1:1 具有相对最佳的 HDS 活性。

2.2 反应温度对催化剂微观形貌及 HDS 性能的影响

2.2.1 催化剂的 H_2 -TPR 表征

不同温度制备 Ni-Mo-W 非负载型催化剂的 H_2 -TPR 曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,催化剂在氧化态下的 TPR 曲线呈双峰分布。其中,380 $^{\circ}\text{C}$ 左右的低温还原峰是八面体配位的 Mo/W 还原所形成的,该配位方式的 Mo/W 具有更好的供电子能力,易于硫化形成良好的微观结构^[12]。而 790 $^{\circ}\text{C}$ 左右的高温还原峰表征了 Mo/W 四面体配位的还原,这种配位方式的 Mo/W 不利于形成良好的活性相形貌。随着反应温度的增加,催化剂的高温还原峰逐渐降低,耗氢量显著减少,而低温还原峰却

有所增高,耗氢量增大。说明催化剂中八面体配位的 Mo/W 增多而四面体配位的 Mo/W 减少,对活性组分的还原十分有利。同时,随着反应温度的增高,催化剂的 2 个还原峰逐渐向低温方向略微偏移,说明此时催化剂活性组分分布均匀,相互作用程度降低,同样利于催化剂的硫化还原和形成良好的微观形貌。故催化剂的制备宜在较高的反应温度下进行,在水浴加热的有限条件下,90℃ 的反应温度更利于活性组分间的充分复合,形成具有多层多缺陷位的钼钨酸镍对于硫化还原十分有利。

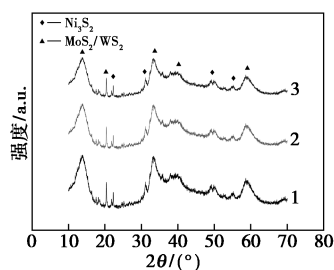


1—Ni-Mo-W-70;2—Ni-Mo-W-80;3—Ni-Mo-W-90

图 4 不同温度制备 Ni-Mo-W 非负载型催化剂的 H₂-TPR 曲线

2.2.2 催化剂的 XRD 表征

不同温度制备的 Ni-Mo-W 非负载型催化剂的 XRD 谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出, Ni-Mo-W 三金属非负载型催化剂均在 $2\theta = 14.1, 33.9, 40.9, 60.2^\circ$ 等处出现不同强度的衍射峰,另外,在 $2\theta = 22.6, 31.5, 50.7, 56.2^\circ$ 处出现衍射强度稍弱的特征峰,经比对 (JCPDS00-033-0948, 00-018-0879) 分别归属于 MoS₂/WS₂ 和 Ni₃S₂ 物相。相比于金属摩尔比,不同反应温度并未使催化剂的物相组成出现明显差异,但对其颗粒的精细程度影响显著。随着反应温度的升高,催化剂衍射峰逐渐宽化,颗粒尺寸减小,这可归因于相应氧化态催化剂的良好还原性。精细的颗粒尺寸使催化剂活性组分分布均匀,利于



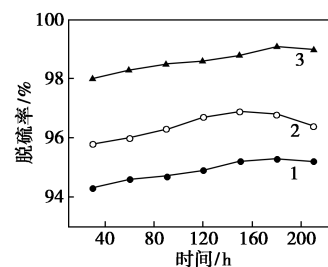
1—Ni-Mo-W-70;2—Ni-Mo-W-80;3—Ni-Mo-W-90

图 5 不同温度制备 Ni-Mo-W 非负载型催化剂的 XRD 谱图

发达孔隙结构的形成和酸性位的暴露,对非负载型催化剂的深度脱硫十分有利。

2.2.3 催化剂的 HDS 活性评价

不同温度制备的 Ni-Mo-W 非负载型催化剂的脱硫率曲线如图 6 所示。不同催化剂的 HDS 性能评测均在相同工艺条件下进行,反应持续至预硫化过程结束后 210 h。由图 6 可以看出,以较低反应温度制备的非负载型催化剂对劣质柴油的 HDS 活性并不理想, Ni-Mo-W-70 和 Ni-Mo-W-80 的最高脱硫率分别为 95.3% 和 96.9%,且随着运转时间的增加活性降低明显,相应的加氢柴油中残硫质量分数分别可达 244 μg/g 和 161 μg/g。相比之下, Ni-Mo-W-90 对催化裂化柴油的 HDS 活性明显更优,其最高脱硫率可达 99.1%,且在考察时间内始终保持较高的反应活性,加氢柴油残硫质量分数仅为 46.7 μg/g。虽然目前对深度脱硫尚无明确定义,但将柴油硫质量分数降至 500 μg/g 和 50 μg/g 始终是衡量催化剂 HDS 活性的 2 个界点,显然,反应温度的提升利于提高 Ni-Mo-W 非负载型催化剂的 HDS 活性。



1—Ni-Mo-W-70;2—Ni-Mo-W-80;3—Ni-Mo-W-90

图 6 不同温度制备 Ni-Mo-W 非负载型催化剂的脱硫率

反应条件:反应压力为 4 MPa,反应温度为 340℃,反应空速为 1 h⁻¹,G/L=500:1。

3 结论

以 $n(\text{Ni}) : n(\text{Mo}) : n(\text{W}) = 2 : 1 : 1$ 制备的 Ni-Mo-W 非负载型催化剂中 Ni-S 化物含量适宜,具有良好的物相结构,孔隙结构发达。TEM 表征显示其 MoS₂/WS₂ 活性相分布均匀,堆叠层数较高且具有一定曲率。活性评价结果表明, Ni:Mo:W-2:1:1 具有相对最佳的 HDS 活性,加氢柴油十六烷值提升显著。反应温度的提高利于活性组分复合和 Mo/W 八面体配位的形成,使催化剂易于硫化还原。催化剂颗粒精细程度得到优化,孔隙结构更为发达,活性评价结果显示, Ni:Mo:W-90 的 HDS 活性最优。

(下转第 162 页)

的影响及乙醇选择性提高的原因。

1 实验部分

1.1 LDHs 制备

采用水热法制备 LDHs, 分别取一定量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素, 溶解于适量的去离子水, 其中 $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{尿素}) = 2 : 1 : 5$, 充分搅拌后转移至高压水热反应釜中。将高压反应釜置于烘箱中于 150°C 反应 18 h 后取出, 用去离子水将得到的白色沉淀洗涤至中性后, 放入真空干燥箱中于 60°C 烘 24 h 后研磨备用。

1.2 催化剂制备

采用等体积浸渍法称取一定量的 RhCl_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 KNO_3 配制成水溶液, 其中 Rh 的质量分数为 0%、1%、2%、3%, Cu、Co 质量比为 2:1, 总质量分数为 12%, KNO_3 质量分数为 1%。再称取一定量 1.1 中制备的 LDHs, 将浸渍液滴加于 LDHs 上, 静置老化 24 h 后放入真空干燥箱中, 于 60°C 干燥 12 h 后, 再在 350°C 下焙烧 4 h, 制得的催化剂记为 $x\text{Rh}-8\text{Cu}-4\text{Co}-\text{K}/\text{LDHs}$, 简记为 $x\text{Rh}$, x 为 Rh 的质量分数。

1.3 催化剂活性评价

催化剂性能评价使用的是天津奥展科技有限公司生产的加压固定床反应器(内径 16 mm、长 550 mm), 催化剂装填量为 1 g。反应前先在纯 H_2 气流下以 450°C 还原 3 h, 冷却至室温后切换为合成气(体积流量 $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$), 升高压力至 2 MPa 进行连续反应, 并于反应 1 d 后开始进行产品检测。反应产物用上海欧华分析仪器厂生产的 GC-9160 气相色谱仪(色谱柱为 TDX-01 填充柱和 TG-BOND Q 毛细管柱)进行在线检测。

CO 的转化率的计算式为:

(上接第 160 页)

参考文献

- [1] Amaya S L, Alonso-Núñez G, Zepeda T, *et al.* Effect of the divalent metal and the activation temperature of NiMoW and CoMoW on the dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148(5): 221-230.
- [2] Amaya S L, Alonso-Núñez G, Cruz-Reyes J, *et al.* Influence of the sulfidation temperature in a NiMoW catalyst derived from layered structure $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})(\text{MoO}_4)_2$ [J]. *Fuel*, 2015, 139(3): 575-583.
- [3] Wang C, Wu Z, Tang C, *et al.* The effect of nickel content on the

$$X_{\text{CO}} = (y_{\text{in}} - y_{\text{out}}) / y_{\text{in}}$$

式中: y_{in} 为反应气体中 CO 的摩尔分数; y_{out} 为出口处 CO 的摩尔分数。

产物选择性计算式为:

$$S_i = n_i C_i / \sum (n_i C_i)$$

式中: n_i 表示含碳产物分子中的碳原子数; C_i 为摩尔浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价结果

不同 Rh 质量分数对 Rh-Cu-Co-K/LDHs 催化剂性能影响如表 1 所示。由表 1 可以看出, Rh 的质量分数从 0 增加到 3%, CO 转化率先增加后减小, 烃类选择性先减小后增加, 甲醇选择性逐渐减小, 乙醇选择性先增加后减小。说明适量的 Rh 能提高催化剂的活性, 同时抑制烃类生成, 提高乙醇的选择性。Rh 的质量分数为 2% 时, 效果最为显著, 此时 CO 的转化率为 54.49%, 乙醇选择性为 25.03%。

表 1 Rh 质量分数对 Rh-Cu-Co-K/LDHs 催化剂合成乙醇性能影响

催化剂	$X_{\text{CO}}/\%$	产物选择性/%				
		HC	MeOH	EtOH	C_3+OH	CO_2
$x\text{Rh}8\text{Cu}4\text{CoK}$	%					
8Cu4CoK	44.76	42.48	23.11	19.82	7.55	7.04
Rh8Cu4CoK	45.98	41.17	21.99	22.59	8.77	5.48
2Rh8Cu4CoK	54.49	35.69	21.18	25.03	12.63	5.47
3Rh8Cu4CoK	49.39	43.29	20.46	21.82	10.59	3.84

反应条件: 反应温度为 230°C , 反应压力为 2 MPa, $GHSV = 8000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 体积流量 $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$ 。

2.2 不同 Rh 质量分数催化剂的 XRD 分析

不同 Rh 质量分数的催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 各催化剂均没有出现 Rh

hydrodeoxygenation of 4-methylphenol over unsupported NiMoW sulfide catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 32(2): 76-80.

- [4] 王欣, 张舜光, 侯凯湖. 非负载 Ni(Co)-Mo- Al_2O_3 纳米催化剂的制备及其生物油模型化合物加氢脱氧性能研究[J]. *分子催化*, 2010, 2(4): 153-157.
- [5] Sing K S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [6] Yi Y, Zhang B, Jin X, *et al.* Unsupported Ni-Mo-W sulfide catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of thiosalts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 351(2): 120-127. ■