

Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂对 汽油加氢脱硫性能的影响

田鑫, 李欣, 王薇, 吕鹏, 马保军*

(宁夏大学省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏银川 750021)

摘要:为了研究活性组分的负载对催化剂加氢脱硫性能的影响,设计并制备了 Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 多元复合催化剂。通过固定床催化剂评价装置对其进行二苯并噻吩加氢脱硫反应活性评价,并利用 X 射线衍射仪(XRD)、N₂ 吸附测试仪、X 射线光电子能谱仪(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)和 Mapping 等分析测试手段对催化剂进行表征。结果表明,复合催化剂具有优良的加氢脱硫性能,当活性组分负载量为(0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 时,其加氢脱硫性能最高可达到 96.1%。

关键词:多元复合催化剂;加氢脱硫;固定床;二苯并噻吩;活性组分

中图分类号:0643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)07-0130-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.026

Effect of Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ catalyst on performance of gasoline hydrodesulfurization

TIAN Xin, LI Xin, WANG Wei, LV Peng, MA Bao-jun*

(State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In order to study the effect of active component loading on the hydrodesulfurization performance of the catalyst, Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ composite catalyst is designed and prepared. The activity of the catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene is evaluated through a fixed bed catalyst evaluation device, and the catalyst is characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and Mapping. The results show that the composite catalyst has excellent hydrodesulfurization performance. The highest hydrodesulfurization performance can reach 96.1% when the loading amount of active component is (0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% N)/Al₂O₃.

Key words: multicomponent composite catalyst; hydrodesulfurization; fixed bed; dibenzothiophene; active component

随着清洁车用汽油标准的日益严格,我国汽油质量升级面临着严峻的挑战^[1]。目前,我们迫切需要超清洁的油品(硫质量分数<10 μg/g),以满足车辆减少含硫化合物排放的要求^[2-6]。对石油原料进行加氢处理是去除工业中含硫杂质的有效方法,其中高效低成本的催化剂在促进汽油加氢脱硫(HDS)反应过程中起着重要的作用。目前被广泛研究的 HDS 催化剂主要由两大类组成:负载型加氢脱硫催化剂和非负载型加氢脱硫催化剂。汽油中难以脱除的含硫组分是噻吩、苯并噻吩及其衍生含硫化合物,这些含硫成分的特点在于其空间位阻较大、分子结构稳定,因而难以脱除。而负载型催化剂不仅可以使活性物质在载体的表面均匀分散,同时载体骨架结构也有吸附硫化物的作用。因此,负

载型催化剂具有活性组分利用程度高、可重复利用等优势。

多元活性组分负载型催化剂的研究虽然逐渐被扩展^[7-8],但其复杂的合成方法和部分贵金属带来的高成本阻碍了催化剂的进一步发展。因此,考虑到负载活性物质可以增强加氢效率,笔者利用简单的浸渍法将多元活性物质 Co、Si、Mo、Ni 共同浸渍负载到 Al₂O₃ 载体上,制备了复合型 HDS 催化剂,研究各组分的负载对催化剂结构及催化性能带来的影响。

1 材料和方法

1.1 材料

氯化锆(AR)、硝酸镍(AR)、硝酸钴(AR)、铜

收稿日期:2021-07-14;修回日期:2022-05-02

基金项目:国家自然科学基金(21862014);宁夏重点研发计划项目(2019BDE03003);宁夏科技创新团队项目(2020CXDXLX08)

作者简介:田鑫(1998-),女,硕士研究生,研究方向为二氧化碳高附加值转化,Txin19980130@163.com;马保军(1973-),男,博士后,研究员,研究方向为氢能清洁生产与高附加值转化,bjma@nxu.edu.cn。

酸铵(AR)、正硅酸乙酯(AR)、乙醇(AR), 国药集团化学试剂有限公司生产, 所有化学试剂均未经进一步纯化处理; 实验用水均为去离子水。

1.2 分析测试仪器

利用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对催化剂表面物相进行定性分析, 铜靶 K α 射线为辐射源, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 3~85°, 扫描步长为 0.02°, 扫描速度为 8°/min。XRD 图谱经与 Jade 6.5 PDF-2004 标准卡片进行比对, 进而确定相关的物质。

利用美国麦克默瑞提克 ASAP 2460 型物理吸附分析仪对催化剂进行 N₂ 吸附测试, 以高纯 N₂ 为吸附质, 在液氮温度下进行等温吸脱附测试。获得催化剂的表面孔隙结构、比表面积、孔径及孔体积。

利用美国赛默飞世尔科技公司的 Thermo escalab XI+型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)对催化剂表面元素化学价态进行测试。通过 C1s 的结合能 284.8 eV 对谱图进行校准, 操作电压为 15 kV, 功率为 150 W, 射线束斑为 650 μ m。

利用日本日立 SU 8010 型扫描电子显微镜(SEM)观测催化剂的微观形貌。将粉末状催化剂均匀地分散在乙醇溶液中, 将样品溶液滴加在样品台上进行测试, 工作电流为 10 μ A, 电压为 30 kV。

1.3 催化剂制备

1.3.1 硅前驱体的制备

按照 $n(\text{TEOS}) : n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 6.4 : 3.8 : 0.085$ 的比例称取对应量的 TEOS 和 C₂H₅OH 混合, 搅拌均匀, 逐滴加入 H₂O 和 HNO₃ 的混合溶液。加热回流 1 h 后过滤、干燥, 得到 SiO₂ 溶胶^[9]。

1.3.2 多元复合催化剂的制备

(0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 的制备方法为: 称取 1.66 g Al₂O₃ 溶解于适量去离子水中, 搅拌均匀, 形成均一的悬浊液; 再依次称取 0.78 g Ni(NO₃)₂·6H₂O、0.52 g (NH₄)₂MoO₇·4H₂O、0.19 g SiO₂ 溶胶和 0.01 g Co(NO₃)₂·6H₂O 溶于适量去离子水中, 形成饱和溶液, 将其依次逐滴加入到制备好的 Al₂O₃ 悬浊液中, 搅拌 1 h, 超声 30 min; 然后在 90℃ 水浴加热, 浸渍蒸干; 最后置于马弗炉中在 550℃ 下煅烧 4 h, 得到 Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 复合催化剂。

1.4 催化剂性能评价

在固定床催化剂评价装置上进行催化剂样品加

氢脱硫(HDS)性能评价, 模拟汽油是以十氢萘为溶剂、二苯并噻吩为模拟含硫化合物, 二苯并噻吩质量分数为 0.1%, 含硫质量分数为 1 000 μ g/g^[10]。称取 1.0 g 粒径为 20~40 目的催化剂样品, 均匀放置于固定床反应管内, 催化剂上下覆盖适量石英棉。控制反应压力为 3.0 MPa、反应温度为 300℃、原料进料流速为 3.6 mL/(g·h)、原料氢油体积比为 330:1。反应产物经加热带保温进入减压阀减压, 自动取样后由上海海欣 GC-950 型气相色谱仪进行分离和检测, 检测器为热导检测器(TCD)和氢火焰检测器(FID), 载气为氦气。首先测试不同质量分数 Ni 负载的 Ni/Al₂O₃ 催化剂, 优选出最佳的 Ni 负载量(10.0%); 第 2 步在 10.0% Ni/Al₂O₃ 的基础上负载不同质量分数的 Mo, 优选出最佳的 Mo 负载量(5.0%); 第 3 步在(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 的基础上负载不同质量分数的 Si, 优选出最佳的 Si 负载量(1.5%); 第 4 步在(0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 上负载不同质量分数的 Co, 获得了最优的复合催化剂(0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 XRD 分析

(0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 当仅有 Ni 物种负载时, XRD 中仅表现出 NiO(PDF#73-1523)的衍射峰(除去 Al₂O₃(PDF#78-2426)的衍射峰), 表明 Ni 是以 NiO 的形式负载于 Al₂O₃ 上。Mo 物种引入后, NiO 的衍射峰不再明显, 出现了 MoO₃(PDF#76-1003)和 NiMoO₄(PDF#86-0361)的衍射峰, 表明 Mo 物种能够与 NiO 反应

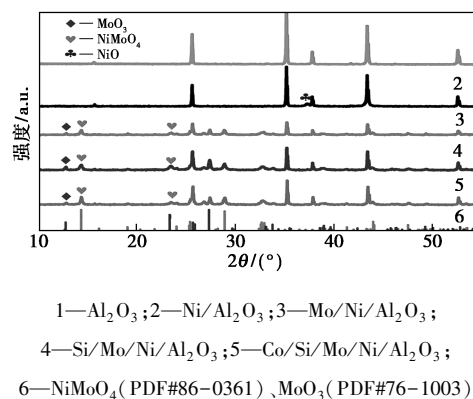


图 1 Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图

生成 NiMoO₄, 在 26.7° 处出现的衍射峰归属于

Mo(H₂O)₂(PDF#72-1051)。进一步引入 1.5% 的 Si 物种和 0.5% 的 Co 物种后,并未出现 Si 和 Co 的特征峰,表明 Si 物种和 Co 物种高度分散于 Al₂O₃ 载体上。

2.2 催化剂的 HDS 活性测试

(0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 催化剂的 HDS 活性评价结果如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,引入 Ni 物种后,催化剂的 HDS 活性显著提升,并且随着 Ni 负载量的增加呈现出先增加后降低的趋势,当 Ni 物种的负载量为 10.0% 时催化活性最佳,Ni/Al₂O₃ 的 HDS 活性达到了 85.8%,是 Al₂O₃ 的 1.4 倍。由图 2(b)可知,为了提升催化剂性能,在 10.0% Ni/Al₂O₃ 上引入 Mo 物种,Mo 的负载量为 3.0% 时,催化剂的 HDS 进一步提高,为 86.1%。虽然 Mo 物种的引入并未对 HDS 活性有明显提升,但增强了复合催化剂的稳定性,180 min 后 HDS 活性依然保持在 85.6%。由图 2(c)可知,当负载 1.5% 的 Si 物种后,催化剂的 HDS 活性提高到 92.2% 的同时,稳定性再一次得到增强。由图 2(d)中可以看出,活性组分 Co 物种引入后,催化剂的 HDS 活性进一步提高,在 (1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 上负载 0.5% Co 后,催化剂的 HDS 活性高达 96.1%。

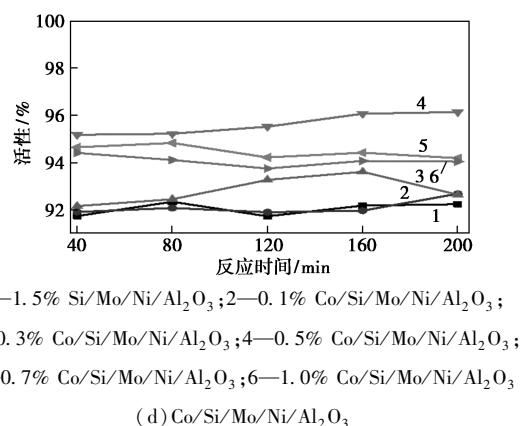
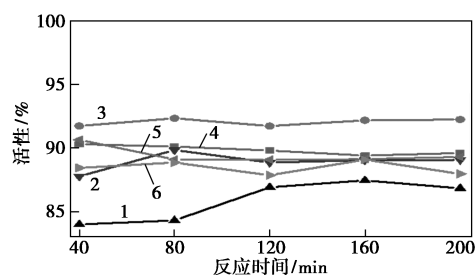
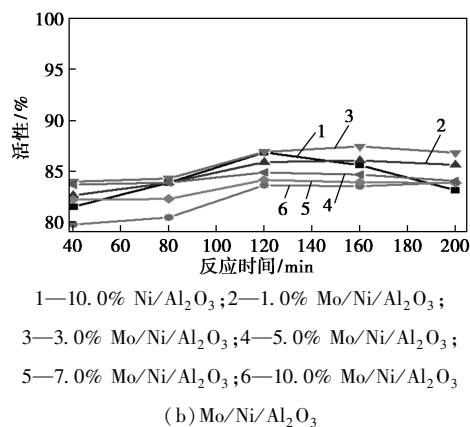
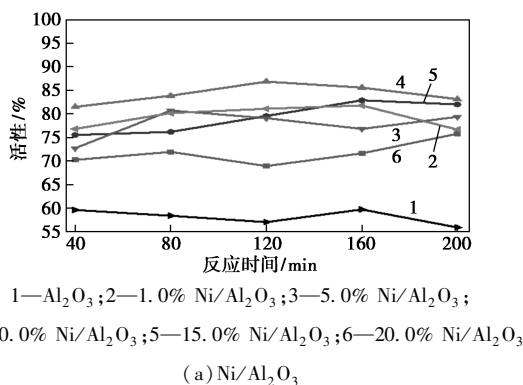
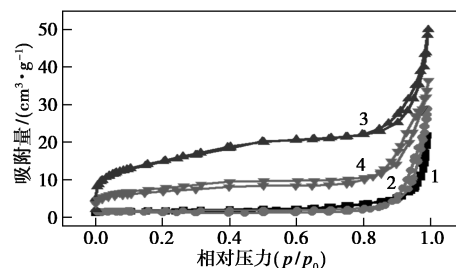
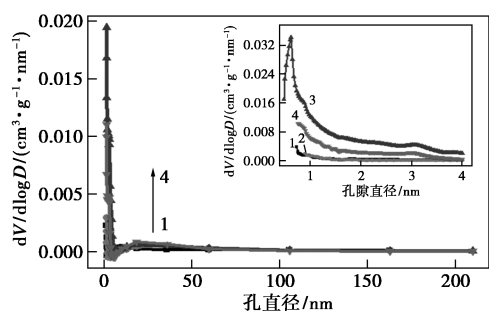


图 2 Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂的活性测试

2.3 催化剂的 N₂ 吸附分析

(0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 催化剂的 N₂ 等温吸脱附曲线和孔径分布如图 3 所示。由图 3(a)中可以看出,Ni/Al₂O₃ 和 Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂是 I 型与 II 型等温线的组合,并具有 H₄ 型的回滞环,说明催化剂的孔隙结构是微孔结构和孔结构的复合,当负载 Si 和 Co 物种后,催化剂在低相对压力处的 N₂ 吸附量出现了一定程度的增加。由图 3(b)中可以看出,催化剂在微孔 (0~2 nm) 处有明显的孔径分布,其中 Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂的微孔数量最多,当负载 Co 物种后,催化剂微孔数量有所降低,说明 Co 物种堵塞了部分微孔。





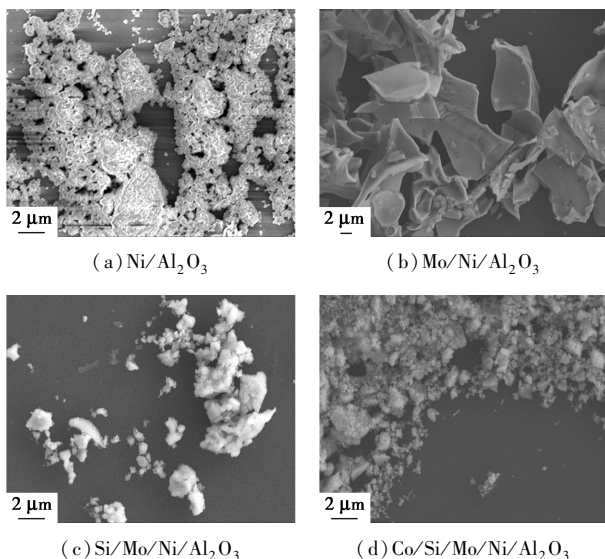
(b) 孔径分布图

1—Ni/Al₂O₃; 2—Mo/Ni/Al₂O₃; 3—Si/Mo/Ni/Al₂O₃;
4—Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃

图 3 Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂的 N₂-TPD 图

2.4 催化剂的 SEM 分析

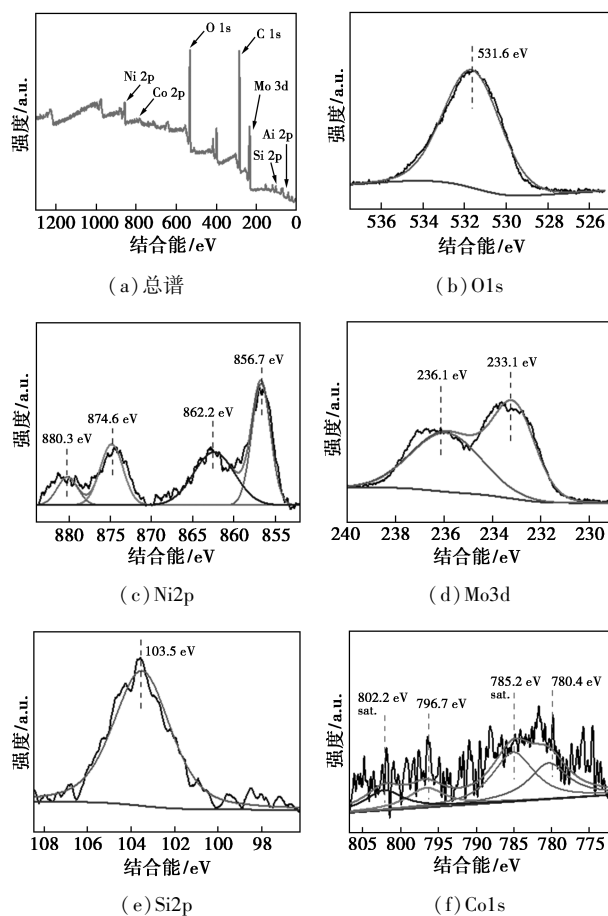
(0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 催化剂的 SEM 图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,负载 Ni 的 Al₂O₃ 的微观形貌为团聚态的细小颗粒,而且表面结构较为致密;当 Mo 物种负载后,由于形成了 NiMoO₄,催化剂呈不规则的片状结构;当进一步负载 Si 物种后,催化剂分散性增加,颗粒粒径减少,表明 Si 物种是有效的分散剂;在此基础上负载低质量分数 Co 物种并没有发现对形貌有明显的改变,催化剂仍然具有良好的分散性。

图 4 Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂的 SEM 图

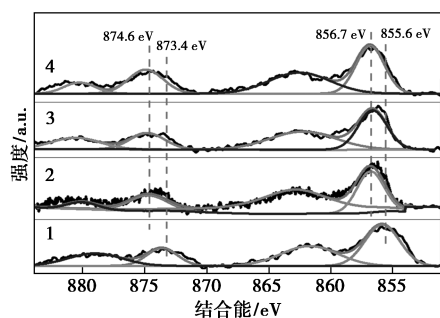
2.5 催化剂的 XPS 分析

(0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 催化剂的 XPS 谱图如图 5 所示。由图 5 (a) 中可以看出,存在明显的 Co、Si、Mo、Ni、Al、O 和 C 元素的特征峰,表明复合催化剂中成功引入了各活性组分。由图 5 (b) 中可以看出,在结合能为 531.6 eV 处出现了 O1s 特征峰^[11]。由图 5 (c) 中可

以看出,结合能为 856.7 eV 和 874.6 eV 处分别归属于 Ni2p_{3/2} 和 Ni2p_{1/2},是 NiMoO₄ 中 Ni²⁺ 的特征峰^[12-14]。由图 5 (d) 中可以看出,结合能为 236.1 eV 和 234.1 eV 处分别归属于 Mo3d_{3/2} 和 Mo3d_{5/2}^[15-16],对应于 Mo⁶⁺ 的特征峰。由图 5 (e) 中可以看出,结合能为 103.5 eV 处为 Si2p 的特征峰^[17]。由图 5 (f) 中可以看出,796.7 eV 和 780.4 eV 分别归属于 Co2p_{1/2} 和 Co2p_{3/2},而 802.8 eV 和 785.2 eV 是 Co2p 的卫星峰^[18-20]。

图 5 Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂的 XPS 图

Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂中 Ni2p 的 XPS 图如图 6 所示。由图 6 中可以看出,当在 Ni/Al₂O₃ 上负载 Mo 物种后,催化剂的 Ni2p 峰向高结合能方向偏移。Ni2p 在结合能为 855.6、873.4 eV 处的特征峰归属于 NiO 形式的 Ni²⁺,结合能为 856.9、874.8 eV 处的特征峰则归属于 NiMoO₄ 尖晶石形式的 Ni²⁺^[21-23]。当 Mo 物种负载后,由于 Mo 物种与 Ni 物种反应生成 NiMoO₄,从而导致 Ni2p 特征峰向高结合能处偏移。因此,Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂加氢脱硫性能的增强归因于 NiMoO₄ 的形成及其高分散特性。



1—Ni/Al₂O₃; 2—Mo/Ni/Al₂O₃; 3—Si/Mo/Ni/Al₂O₃;
4—Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃

图 6 Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂 Ni2p 的 XPS 图

2.6 催化剂的 Mapping 分析

(0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 催化剂中 Al、Co、Si、Mo、Ni 元素的 Mapping 图如图 7 所示。由图 7 中可以看出,4 种活性组分 Co、Si、Mo、Ni 均匀地分散在 Al₂O₃ 上,活性组分的高分散性使复合催化剂能够暴露更多的活性位点,进而使二苯并噻吩加氢脱硫的性能得以提升。

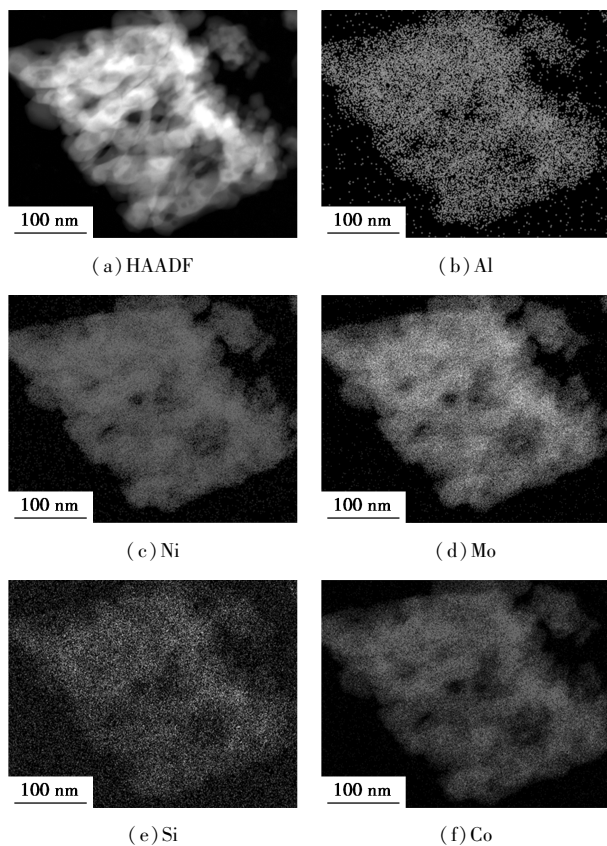


图 7 Co/Si/Mo/Ni/Al₂O₃ 催化剂的 Mapping 图

3 结论

多元活性组分的负载对催化剂的二苯并噻吩加

氢脱硫活性产生显著的影响,其中(0.5% Co)/(1.5% Si)/(3.0% Mo)/(10.0% Ni)/Al₂O₃ 为各活性组分的最优负载量,其 HDS 活性高达 96.1%。通过表征分析发现,Al₂O₃ 上仅引入 Ni 物种时,Ni 物种以 NiO 的形式存在,但当 Mo 物种存在时,NiO 会转化为 NiMoO₄ 的形式,且 NiMoO₄ 一直稳定存在,这是催化剂稳定性提高的原因。当引入 Si 物种后,催化剂的分散性增加,表明 Si 物种是优异的分散剂,能够促进活性组分的分散,使活性位点得到增加,从而提升了 HDS 活性。当引入 Co 物种后,高分散的 Co 活性物种进一步提升了复合催化剂的 HDS 活性。

参考文献

- [1] 杨轶博,张思懿,王轲,等.包覆型 H β 和 MCM-41 复合分子筛作载体制备 Pt 加氢脱硫催化剂的研究[J].现代化工,2021,41(6):101-105.
- [2] Laurenti D,Phung-Ngoc B,Roukoss C, et al. Intrinsic potential of alumina-supported CoMo catalysts in HDS: Comparison between γ , γ T, and δ -alumina [J]. Journal of Catalysis, 2013, 297: 165-175.
- [3] Song H, Wang J, Wang Z, et al. Effect of titanium content on dibenzothiophene HDS performance over Ni₂P/Ti-MCM-41 catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2014, 311: 257-265.
- [4] Gao Q, Ofosu T N, Ma S G, et al. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts [J]. Catalysis Communications, 2011, 164: 538-543.
- [5] Wang Y, Lancelot C, Lamonier C, et al. Hierarchization of mordenite as NiW sulfide catalysts support; Towards efficient hydrodesulfurization [J]. ChemCatChem, 2015, 7: 3936-3944.
- [6] Calderon-Magdaleon M A, Mendoza-Nieto J A, Klimova T E. Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds [J]. Catalysis Communications, 2014, 220: 78-88.
- [7] Fan J, Duan A, Xu C, et al. Hydrodesulfurization properties of dibenzothiophene over NiMo catalysts supported on cubic Fm3m mesoporous structure and high-framework aluminum-modified AIKIT-5 [J]. Energy & Fuels, 2018, 32: 9793-9803.
- [8] Xie K, Fang Y, Liu B, et al. Enhanced catalytic activity of monodispersed porous Al₂O₃ colloidal spheres with NiMo for simultaneous hydrodesulfurization and hydrogenation [J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2018, 8: 18059-18066.
- [9] 杨靖,陈杰,刘春晓.二氧化硅溶胶的制备及性能影响研究[J].辽宁化工,2007,4(36):217-220.
- [10] Yang K, Chen X, Qi J, et al. A highly efficient and sulfur-tolerant Pd₂Si/CNTs catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophenes [J]. Journal of Catalysis, 2019, 369: 363-371.

(下转第 140 页)

- metals in sewage sludge during pyrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247: 282–290.
- [6] He Chao, Giannis A, Wang Jing-yuan. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization; Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior[J]. *Applied Energy*, 2013, 111: 257–266.
- [7] Peng Chuan, Zhai Yunbo, Zhu Yun, *et al.* Investigation of the structure and reaction pathway of char obtained from sewage sludge with biomass wastes, using hydrothermal treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 166: 114–123.
- [8] Zhang Xiaojuan, Zhang Lei, Li A. Hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and pinewood sawdust for nutrient-rich hydrochar production; Synergistic effects and products characterization [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 201: 52–62.
- [9] Guo Feihong, Zhong Zhaoping. Optimization of the co-combustion of coal and composite biomass pellets [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 185: 399–407.
- [10] Lin Yousheng, Ma Xiaoqian, Peng Xiaowei, *et al.* Combustion, pyrolysis and char CO₂-gasification characteristics of hydrothermal carbonization solid fuel from municipal solid wastes [J]. *Fuel*, 2016, 181: 905–915.
- [11] Wang Teng, Hou Hao-bo, Ye Yang, *et al.* Combustion behavior of refuse-derived fuel produced from sewage sludge and rice husk/wood sawdust using thermogravimetric and mass spectrometric analyses [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 222: 1–11.
- [12] Wang Teng, Chen Yuchi, Li Jingping, *et al.* Co-pyrolysis behavior of sewage sludge and rice husk by TG-MS and residue analysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 15(7): 124–134.
- [13] Yao Zhongliang, Ma Xiaoqian, Wu Zhengdong, *et al.* TGA-FTIR analysis of co-pyrolysis characteristics of hydrochar and paper sludge [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 123: 40–48.
- [14] Liu Zhen-gang, Quek A, Hoekman S K, *et al.* Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 123: 646–652.
- [15] 范方宇, 邢献军, 施苏薇, 等. 水热生物炭燃烧特性与动力学分析 [J]. *农业工程学报*, 2016, 32(15): 219–224.
- [16] Chen Jiacong, Liu Jingyong, He Yao, *et al.* Investigation of co-combustion characteristics of sewage sludge and coffee grounds mixtures using thermogravimetric analysis coupled to artificial neural networks modeling [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 225: 234–245.
- [17] Hu Shanchao, Ma Xiaoqian, Lin Yousheng, *et al.* Thermogravimetric analysis of the co-combustion of paper mill sludge and municipal solid waste [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 99: 112–118.
- [18] Wang Teng, Fu Tianming, Chen Kai, *et al.* Co-combustion behavior of dyeing sludge and rice husk by using TG-MS: Thermal conversion, gas evolution, and kinetic analyses [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123527.
- [19] 高鑫, 李玲, 杨东伟, 等. 石灰调质污泥的燃烧特性及动力学分析 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(6): 3019–3023.
- [20] Peng Chuan, Zhai Yunbo, Zhu Yun, *et al.* Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization; Char properties, combustion behavior and thermal characteristics [J]. *Fuel*, 2016, 176: 110–118. ■
-
- (上接第 134 页)
- [11] Mo S, Zhang Q, Ren Q. Leaf-like Co-ZIF-L derivatives embedded on Co₂AlO₄/Ni foam from hydrotalcites as monolithic catalysts for toluene abatement [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 571–580.
- [12] Siahvashi, Arman, Chesterfield, *et al.* Propane CO₂(dry) reforming over bimetallic Mo-Ni/Al₂O₃ catalyst [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 93: 313–325.
- [13] Gonzalezcortes S, Xiao T C, Rodulfobaechler S. Impact of the urea-matrix combustion method on the HDS performance of Ni-MoS/γ-AlO catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2005, 240(1): 214–225.
- [14] Liu L, Liu B, Chai Y. Synergetic effect between sulfurized Mo/γ-AlO and Ni/γ-AlO catalysts in hydrodenitrogenation of quinoline [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2011, 20(2): 214–217.
- [15] Li J, Gao L, Zheng S. SEM, XPS, and FT-IR studies of MoO₃ dispersion on mesoporous silicate MCM-41 by calcination [J]. *Materials Letters*, 2003, 57: 4605–4610.
- [16] Senthilkumar B, Meyrick D, Lee Y S, *et al.* Synthesis and improved electrochemical performances of nano β-NiMoO₄-CoMoO₄ · xH₂O composites for asymmetric supercapacitors [J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2013, 3(37): 16542–16548.
- [17] 华益苗, 袁骏, 岳林海, 等. SiO₂ 包覆超细 CaCO₃ 的微晶分析和 XPS 研究 [J]. *无机化学学报*, 2001, 01: 134–138.
- [18] Frederick N, Daniel A A, Jeong I H. Facilely synthesized NiMoO₄/CoMoO₄ nanorods as electrode material for high performance supercapacitor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 342–350.
- [19] Mo S, Zhang Q, Ren O. Leaf-like Co-ZIF-L derivatives embedded on Co₂AlO₄/Ni foam from hydrotalcites as monolithic catalysts for toluene abatement [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 571–580.
- [20] Volochaev M N, Komogortsev S V, Myagkov V G. Structural and magnetic characteristics of nanogranular Co-Al₂O₃ single- and multilayer films formed by the solid-state synthesis [J]. *Physics of the Solid State*, 2018, 60(7): 1425–1431.
- [21] Wu F, Tian W, Cao F. Loading amorphous NiMoO_{4-x}S_x nanosheet cocatalyst to improve performance of p-silicon wafer photocathode [J]. *Journal of the American Chemical Society Applied Energy Materials*, 2018, 1(3): 1286–1293.
- [22] Ray S K, Dhakal D, Regmi C. Inactivation of staphylococcus aureus in visible light by morphology tuned α-NiMoO₄ [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2018, 350: 59–68.
- [23] Li P, Ruan C, Xu J. Enhanced capacitive performance of CoO-modified NiMoO₄ nanohybrid as advanced electrodes for asymmetric supercapacitor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 791: 152–165. ■