

Ni-Mo/USY 催化剂在煤焦油加氢裂化中的研究

贾 其,王志永,周 蓉,陆江银*

(新疆大学石油与天然气精细化工教育部重点实验室,新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:采用 USY 型分子筛为载体,通过浸渍法制备了 Ni-Mo/USY 催化剂,并用硫代硫酸铵对催化剂进行器外预硫化,在连续固定床上考察了不同 Mo 负载量对加氢裂化的影响。采用 XRD、NH₃-TPD、H₂-TPR 等手段对催化剂进行了系列表征,并对加氢裂化轻质油进行密度、黏度、元素分析、馏程等测试。结果表明:当 $T=370^{\circ}\text{C}$; $p=9\text{ MPa}$, $WHSV=0.6\text{ h}^{-1}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{oil})=1\ 000:1$ 时,最佳 Mo 负载量为 10%,加氢裂化轻质油收率为 93%。

关键词:加氢裂化;USY 分子筛;催化剂;煤焦油

中图分类号:TE65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0082-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.020

Ni-Mo/USY catalysts for coal tar hydrogenation cracking

JIA Qi, WANG Zhi-yon, ZHOU Rong, LU Jiang-yin*

(Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: Ni-Mo/USY catalysts are prepared *via* impregnation method by using USY type molecular sieve as the carrier. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ is used in the Ex-Situ presulfiding process. The obtained catalysts are characterized by XRD, NH₃-TPD and H₂-TPR. The effect of Mo loading concentrations on hydrocracking is investigated by orthogonal test in a continuous flow fixed-bed reactor. The density, kinematic viscosity, elemental composition and boiling range of hydrocracked light oil are measured. The results show that Mo loading content and the yield of hydrocracked light oil can reach 10% and 93%, respectively, under the following conditions: 370°C of temperature, 9 MPa of pressure, 0.6 h^{-1} of weight hourly space velocity (WHSV) and 1000 of H₂/oil ratio.

Key words: hydrocracking; USY type molecular; catalysts; coal tar

在石油炼制工业中,加氢裂化单元占有十分重要的比例^[1]。加氢裂化反应中最重要的就是加氢裂化催化剂^[2-4],而加氢裂化催化剂应既具有催化裂化的酸性位,又具有加氢功能的活性位。普通的金属氧化物如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 酸性不仅弱^[5],而且酸中心少,反应温度为 450°C 左右,能耗较大,并且加氢裂化效果不够好。而分子筛具备了酸性强,酸中心多,加氢裂化程度高的特点^[6-8],其中 USY 型分子筛不仅酸中心多,而且有超稳定化的骨架结构,其骨架硅铝比较高,有很高的热稳定性。目前,还没有将 USY 分子筛应用到煤焦油加氢裂化催化剂中,为此,笔者将 USY 分子筛引入到煤焦油加氢裂化反应中,降低反应温度,提高催化剂的催化效果和煤焦油加氢后的轻质油收率。以其为催化剂载体,选用金属组元 Ni 和 Mo,考察不同 Mo 负载量对煤焦油加氢裂化的影响,并通过 XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD、N₂

低温等温吸附与脱附、SEM 对催化剂进行分析。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

称取一定量的钼酸铵和硝酸钴,用去离子水配成浓度均一的溶液,向其中加入一定量的 USY 分子筛(工业级,硅铝比为 60)载体,搅拌均匀,在旋转蒸发仪上 40°C 旋转浸渍 12 h, 90°C 真空水浴蒸干, 120°C 鼓风干燥箱中干燥 4 h, 550°C 下于马弗炉中焙烧活化 6 h,得到 Ni-Mo/USY(其中调整 Ni 的质量分数为 5%)。将焙烧得到的 Ni-Mo/USY 催化剂用一定浓度的硫代硫酸铵溶液等体积浸渍硫化,使 S/Mo 摩尔比为 3^[9], S/Co 摩尔比为 2,浸渍时间为 12 h。浸渍后于 90°C 干燥 4 h,之后催化剂经挤条干燥后制成 $\Phi 3\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的柱状催化剂,从而便制得 Mo 质量分数分别为 8%、10%、12%、14% 的 Ni-

收稿日期:2015-06-16

基金项目:国家自然科学基金项目(21163019)

作者简介:贾其(1992-),男,硕士生,主要从事煤焦油加氢催化剂改性研究,407480534@qq.com;陆江银(1964-),男,博士,教授,主要从事石油天然气及多相催化的研究,通讯联系人,jiangyinlu6410@163.com。

Mo/USY 催化剂。

1.2 催化剂表征

1.2.1 X 射线衍射谱(XRD)分析

利用 Mac Scienc 公司生产的 M18XHF22-SRA 型 X-射线衍射仪器对催化剂的晶型结构、物相结构及分散度进行分析,各种催化剂测试条件均为:Cu 靶,辐射源为 $K\alpha$,管电压为 35 kV,管电流为 25 mA,扫描速率为 $2(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围为 $5 \sim 70^{\circ}$ 。

1.2.2 NH_3 -TPD 分析

利用天津市先权仪器有限公司生产的 TP-5080 全自动动态分析吸附仪进行 NH_3 -TPD 程序升温脱附法分析。操作步骤:将 0.1 g 待测样装入石英玻璃样品管中,程序升温到 400°C ,用时 1 h,氦气体积流量为 $30 \text{ mL}/\text{min}$;然后降至室温,通入 NH_3 进行吸附饱和,吸附用时 30 min, NH_3 体积流量为 $10 \text{ mL}/\text{min}$ (大约 0.1 MPa);然后再升温至 120°C ,氦气体积流量为 $40 \text{ mL}/\text{min}$;最后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的程序升温速度升至 600°C ,导出脱附曲线即可得到 NH_3 -TPD 谱图,分析催化剂的酸性及酸量变化趋势。

1.2.3 H_2 -TPR 分析

利用天津市先权仪器有限公司研制的 TP-5080 全自动动态分析吸附仪进行 H_2 -TPR 程序升温还原分析,该设备主要用于分析催化剂中的物相还原性质。 H_2 -TPR 具体测试方法:将 0.05 g 待测样装入

石英玻璃样品管中,安装完毕,通入氮气于 200°C 下预处理吹扫 1 h,氩气吹扫 1 h 后,转换气体氛围为 H_2/N_2 ,混合器气体体积流量为 $40 \text{ mL}/\text{min}$;最后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的程序升温速度还原催化剂样品至 900°C ,TCD 检测器探测并记录还原信号。

1.2.4 比表面积与孔径

利用 Micromeritics 仪器公司生产的 ASAP2020 全自动高压物理吸附仪器对复合材料 BK 和催化剂比表面积、孔容及孔径分布进行表征。设备的操作条件:样品在压力为 1.995 Pa 的真空条件下, 300°C 下净化脱气处理 4 h,然后在 -196°C 下用 N_2 进行静态吸附分析。

1.2.5 扫描电镜(SEM)

利用日立公司生产的 S-4300 型场发射扫描电镜仪对复合材料 BK 外观以及催化剂活性组分的分布情况进行分析,测试在加速电压为 30 kV 下获得。

1.3 催化剂评价

利用山东中石大石仪科技有限公司研发的 JQLH-I 加氢裂化装置进行加氢裂化评价。采用固定床进行反应,反应管内径为 2.716 cm,长为 125 cm。称取 100 g $\Phi 3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 柱状成品 Ni-Mo/USY 催化剂,将其装填在固定床反应管中段,催化剂上层与下层全部填充惰性小瓷球。连接管路后,启动装置并检查是否漏气。若没有漏气,向固定床反应管中通入 H_2 升压到 5 MPa,然后分两段升温,

展望[J]. 油气勘探与开发,2014,19(12):32-36.

[4] Rahm D. Regulating the hydraulic fracturing in shale gas plays: The case of Texas[J]. Energy Policy,2011,39(5):2974-2981.

[5] Lutz B D, Lewis A N, Dole M W. Generation, transport, and disposal of wastewater associated with Marcellus shale gas development[J]. Water Resources Research,2013,49(2):647-656.

[6] 刘文士,廖仕孟,向启贵,等. 美国页岩气液压返排液处理技术现状及启示[J]. 天然气工业,2013,33(12):158-162.

[7] 刘通义,向静,赵众从,等. 滑溜水压裂液中减阻剂的制备及特性研究[J]. 应用化工,2013,42(3):484-487.

[8] 油气储运专业标准化技术委员会. SY/T 6578—2009 输油管道减阻剂减阻效果室内测试方法[S]. 北京:国家能源局,2009.

[9] 张雅倩. 耐高温、耐高矿化度聚合物的合成、性能及应用[D]. 济南:山东师范大学,2011.

[10] 吴秋华,张国林,邱醒宇. 4,4'-偶氮二[4-氰基戊酰(对-二甲基氨基)苯胺]引发丙烯酸酰胺聚合及其动力学研究[J]. 合成化学,2004,12(2):152-156.

[11] 熊颖,廖刚,蔡新明. 高浓度低相对分子质量 AM/AA 共聚物的合成[J]. 精细石油化工进展,2005,6(4):48-50.

[12] 周华. 阴离子聚丙烯酰胺的制备及应用研究[D]. 武汉:华中师范大学,2006. ■

(上接第 81 页)

(2) 聚合物有较好的快速增黏效果,向清水中加入 0.1% 的聚合物,2 min 内快速溶解增黏,黏度达到 $6.1946 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

(3) 聚合物有较好的耐矿化性能,当矿化度达到 $30000 \text{ mg}/\text{L}$ 时,溶液的表观黏度为 $2.99 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,黏度保留率为 48%。由实验结果可知,聚合物具有较好的耐矿化度性能。

(4) 聚合物具有良好的降阻性能,向清水中加入 0.1% 聚合物,最大降阻率可达 60% 以上,当溶液中矿物度为 $10000 \text{ mg}/\text{L}$,降阻率为 57%;当溶液中矿物度为 $30000 \text{ mg}/\text{L}$,降阻率仍保留 50% 以上。

参考文献

[1] 蒋官澄,许伟星,李颖颖,等. 国外减阻水压裂液技术及其研究进展[J]. 特种油气藏,2013,20(1):1-6.

[2] 张华平. 减阻剂的研究现状及应用[J]. 化学工业与工程技术,2011,32(5):28-32.

[3] 马玄,岳前升,吴洪特,等. 国内外水力压裂减阻剂研究进展及

并在 300℃、800 mL/min 的 H₂ 流速条件下,将加氢裂化催化剂预硫化 2 h。硫化完毕后,将反应管压力升至反应压力,同时升温至反应温度,最后启动柱塞泵向反应管中注入原料煤焦油进行反应。

催化剂对于原料煤焦油的加氢裂化程度的计算式:

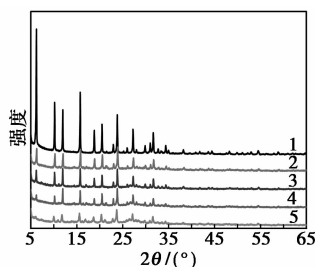
$$\text{加氢裂化程度} = \left[\frac{\text{煤焦油馏分}(> 300^\circ\text{C}) - \text{产物油馏分}(> 300^\circ\text{C})}{\text{煤焦油馏分}(> 300^\circ\text{C})} \right] \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 XRD 表征结果

XRD 衍射峰可以对物相的种类、结晶度变化及活性组分分散等情况进行表征。不同质量分数 Mo 的 Ni-Mo/USY(Ni 负载量为 5%) 催化剂 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可见,USY 载体在 $2\theta = 6.24^\circ$ 、 10.2° 、 11.96° 、 15.76° 、 20.5° 、 23.83° 和 27.27° 处出现了明显的特征衍射峰,以及 $30 \sim 35^\circ$ 之间不明显的衍射峰也归属为 USY 的特征峰。当负载了 Ni、Mo 活性金属以后,USY 分子筛的衍射特征峰明显下降,但衍射特征峰并没有完全消失,这说明负载了 Ni、Mo 活性金属以后并没有破坏 USY 的晶型结构。随着 Mo 质量分数的不断加大,USY 的特征衍射峰逐渐减弱,并且当 Mo 质量分数达到 12% 时,在 $2\theta = 6.24^\circ$ 处归属于载体 USY 的衍射特征峰基本消失,可见,较为理想 Mo 的质量分数为 10%。



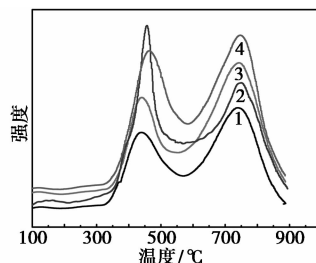
1—USY;2—8% Mo;3—10% Mo;4—12% Mo;5—14% Mo

图 1 不同 Mo 负载量催化剂的 XRD 谱图

2.1.2 H₂-TPR 表征结果

不同 Mo 负载量催化剂的 H₂-TPR 曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,每个催化剂都有 2 个特征峰:低温耗氢峰和高温耗氢峰。通常情况下,Mo 活性组分在分子筛上存在以下 2 种形式^[10]:单层分布在载体上的 MoO₃ 和四配位体 Al₂(MoO₄)₃,在 H₂-TPR 表征中,所有催化剂都存在与分子筛骨架中的铝位形成的四配位体新物种 Al₂(MoO₄)₃,但是在 XRD 表征中却没有发现他们的特征衍射峰,说明四

配位体 Al₂(MoO₄)₃ 在分子筛骨架内颗粒特别小,显示出高度分散的状态^[11]。研究表明^[12],最容易被还原的是单层分布的 MoO₃,所以在 450℃ 左右的低温耗氢峰应归属为八面体配位的 MoO₃ 还原为 Mo⁴⁺ 的过程,750℃ 左右的耗氢峰应归属为四面体配位 Mo 物种从 Mo⁴⁺ 还原到单质 Mo 的过程^[13]。低温区还原峰和高温区还原峰都随 Mo 负载量的增加向高温区偏移,说明活性组分和载体之间产生了很好的相互作用力。在 Mo 组分质量分数为 10% 时,低温氢耗峰与高温氢耗峰面积比达到最低,这说明该 Ni-Mo/USY 催化剂中活性组分和载体之间产生了更好的相互作用力,因此 Mo 组分质量分数为 10% 时,Ni-Mo/USY 催化剂有更高的催化活性。

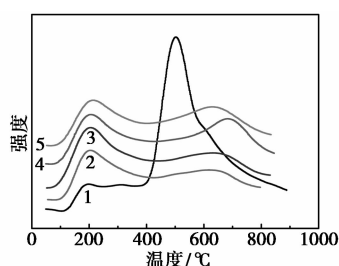


1—8% Mo;2—10% Mo;3—12% Mo;4—14% Mo

图 2 不同 Mo 负载量催化剂 H₂-TPR

2.1.3 NH₃-TPD 表征结果

Ni 质量分数为 5%,不同 Mo 负载量 2 种催化剂的 NH₃-TPD 曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出,曲线 5 为没有负载金属的 USY 型分子筛 NH₃-TPD 曲线,有 2 种强度不同的酸中心,弱酸脱附峰相对应的温度为 220℃,中强酸脱附峰相对应的温度为 510℃。当 USY 型分子筛负载活性金属组分后,催化剂都表现出中强酸量降低,弱酸量增大。当 Mo 质量分数不断增大时,对于 Ni-Mo/USY 型催化剂,中强酸脱附峰的最高温度向高温区偏移了约 150℃。当 Mo 质量分数为 10% 时,催化剂的弱酸量比载体分子筛的多,这是由于载体分子筛中的一部分中强酸转变成了弱酸。文献[14]中报道,当引入 Mo 时,其对分子筛骨架结构有脱铝作用,非骨架结构铝增多,形成了弱酸,从而中强酸的脱附面积减小,即降低了中强酸的酸量,增加了弱酸的酸量。当 Mo 的质量分数为 8% 时,酸量比较多,但是活性组分负载少,导致加氢活性位少。当质量分数为 12% 和 14% 时,活性组分负载太多,弱酸量与中强酸量比例不适中,会导致催化剂加氢活性降低。



1—USY;2—8% Mo;3—10% Mo;4—12% Mo;5—14% Mo

图3 不同 Mo 负载量催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

2.1.4 SEM 表征结果

SEM 分析主要是观察催化剂表面的形貌以及是否有堆积现象,可与 XRD 衍射表征相结合互相补充证明。各种 Mo 组分负载量的催化剂 SEM 图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,USY 型分子筛的形貌主要表现为直径约为 $1\ \mu\text{m}$ 左右的颗粒状,表面较光滑。当 USY 型分子筛上负载活性金属组分 Mo 时,催化剂的形貌主要表现为直径约为 200 nm 的颗粒,表面略显粗糙。从图 4 中还可看出,在 USY 型分子筛中引入 Mo 后,一定程度上改变了载体分子筛的形貌,载体的形貌从小粒径的颗粒转化成絮状大粒径颗粒。在 Mo 组分质量分数为 12% 时,2 种催化剂表面有大颗粒产生,产生了聚集形态。这一结果在以下的催化剂 N_2 吸附表征中得到进一步的证实。

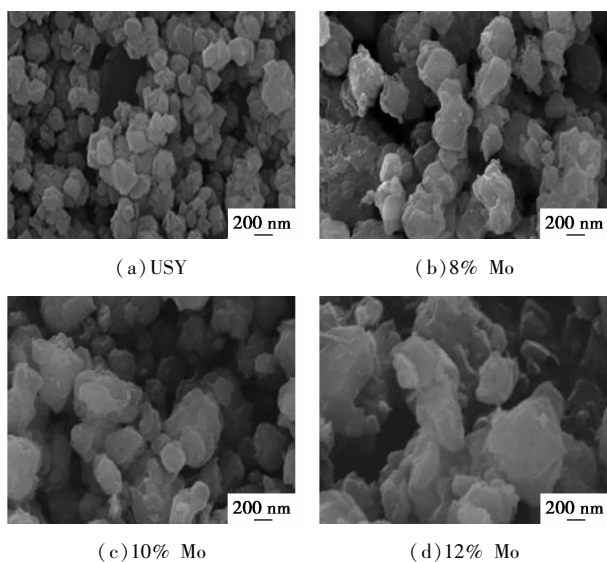


图4 不同 Mo 负载量催化剂的 SEM 表征

2.1.5 N_2 低温等温吸附与脱附

USY 型分子筛及 Mo 质量分数不同时的 Mo-Ni/USY 催化剂的比表面积、孔径、孔容如表 1 所示。由表 1 可知,负载活性组分 Mo、Ni 的催化剂与载体 USY 相比,比表面积和孔容都明显减小,而且随着

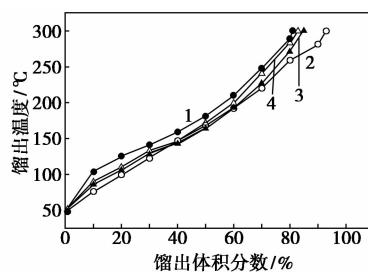
Mo 质量分数的增多,比表面积和孔容降低,说明活性组分 Mo、Ni 进入了分子筛的孔道负载到了分子筛的内表面。当 Mo 的质量分数为 10% 时, Ni-Mo/USY 催化剂比表面积为 $343.216\ \text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.214\ \text{cm}^3/\text{g}$, 平均孔径为 $2.361\ \text{nm}$, 继续增大 Mo 的质量分数,催化剂的比表面积和孔容明显减少,说明 Mo 质量分数为 10% 时催化剂具有更大的比表面积和孔容,从而确定催化剂最佳 Mo 质量分数为 10%。

表1 Mo-Ni/USY 催化剂的比表面积、吸附和脱附孔径、孔容

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm
USY	579.918	0.354	2.223
8% Mo	381.325	0.231	2.274
10% Mo	343.216	0.214	2.361
12% Mo	322.647	0.196	2.475
14% Mo	301.514	0.175	2.682

2.2 催化剂评价结果与讨论

不同质量分数的 Mo 对产物轻质油馏程的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出,5 种不同质量分数 Mo 的馏程曲线基本相近,但也有一定的区别。总体来说,随着 Mo 质量分数从 8% 开始增加,馏程变窄;当 Mo 的质量分数为 10% 时,初馏点最低为 47°C ,轻质油总收率最高为 93%;当 Mo 质量分数达到 10% 以后,馏程曲线的斜率逐渐变大;特别是当 Mo 质量分数为 14%,馏程最宽,同时显示在同一蒸馏终点温度下总收率在逐渐降低,Mo 质量分数为 12% 和 14% 时,轻质油总收率分别为 85%、83%。



1—8% Mo;2—10% Mo;3—12% Mo;4—14% Mo

图5 不同质量分数 Mo 对轻质油馏程曲线

从图 6 中可以看到,随着 Mo 质量分数的增大,加氢裂化程度在提高,当质量分数达到 10% 时,加氢裂化程度达到最大值 89.55%,之后随着 Mo 质量分数的继续增加,加氢裂化程度在降低,Mo 质量分数为 12% 和 14% 时,加氢裂化程度比较接近,分别

为 77.61%、74.63%。加氢裂化的程度提高,一方面是由于酸量和加氢活性位的匹配效应,当酸量多,但加氢活性位少,加氢功能不强导致不能进一步裂化,而当负载量过大,活性位很充足时,酸量却没有达到,同样不能进一步裂化;另一方面是催化剂孔径的影响,孔径增大有利于大分子进入孔道进行加氢裂化,便于产物及时排除,同时也提高了加氢裂化,但孔径对加氢裂化的影响,同时也受比表面积的影响。从表 1 可以看出,孔径最大时,比表面积最小,比表面积影响了加氢裂化的程度提高。

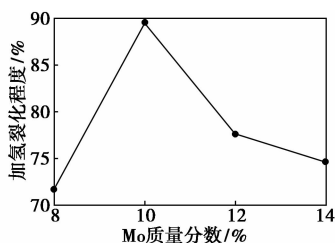


图 6 不同质量分数 Mo 的加氢裂化程度

不同质量分数的 Mo 对产物油性质的影响如表 2 所示。从表 2 中可以看出,当 Mo 质量分数为 10% 时,轻质油总收率为 93%,随后当质量分数为 12%、14% 时,又开始下降为 85%、83%,这是由于随着活性负载量的增加,催化剂活性位在逐渐增加,出现了活性组分堆积,此时超过了催化剂活性组分的“阈值”,比表面积逐渐减少,不利于加氢裂化反应,从 BET 测试结果可以证明这一点。其次,Mo 质量分数为 8% 时的酸量比较多,但是此时活性金属负载量不够,催化剂加氢能力差,导致一部分稠环芳烃不能开环。

表 2 不同质量分数 Mo 对产物性质的影响

产物油性质	Mo 质量分数 / %			
	8	10	12	14
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.78	0.76	0.78	0.77
黏度(20℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	1.4261	1.1821	1.3564	1.3627
H/C 摩尔比	1.93	1.97	1.95	1.94
汽油馏分体积分数 / %	49	57	52	50
柴油馏分体积分数 / %	32	36	33	33
总收率 / %	81	93	85	83

注:反应条件为 $T=370^{\circ}\text{C}$, $p=9\text{ MPa}$, $WHSV=0.6\text{ h}^{-1}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{oil})=1\ 000:1$, $w(\text{Co})=5\%$ 。

3 结论

(1) 通过 XRD 衍射、SEM 表征及 H₂-TPR 联合

表征,确定煤焦油加氢裂化最佳催化剂 Mo 的质量分数为 10%。

(2) 通过 BET 表征,随着 Mo 质量分数的逐渐增大,催化剂的比表面积在逐渐降低,在 Mo 的质量分数为 10% 时有足够的反应比表面积,而孔径也在逐渐增大,轻质油总收率最大。

(3) 催化剂评价结果显示,轻质油收率随着 Mo 质量分数的增加先增加后降低,说明加氢活性位和酸性有一定的匹配效应。当 Mo 质量分数较小时,加氢性能降低,不能进一步在酸位上裂化,负载量较多时又总酸量减少,且造成活性组分团聚。最优质量分数为 10% 时,加氢轻质油收率为 93%,其中汽油占 57%,柴油占 36%,加氢裂化程度高。

参考文献

- [1] 李冬梅. 石油炼制行业加氢裂化装置清洁生产指标体系的构建[J]. 环境保护与循环经济, 2011, (11): 39-42.
- [2] 李斌, 李冬, 李稳宏, 等. 中温煤焦油重馏分加氢裂化的工艺条件优化[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 1023-1027.
- [3] 杜艳泽, 关明华, 马艳秋, 等. 国外加氢裂化催化剂研发新进展[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(4): 93-98.
- [4] 张学军, 王刚, 孙发民, 等. 新型微孔-介孔复合分子筛加氢裂化催化剂[J]. 大庆石油学院学报, 2008, 32(2): 75-78.
- [5] 姚瑞平, 张铭金, 杨俊, 等. SO₃/γ-Al₂O₃ 固体酸催化剂的制备、结构与酸性表征[J]. 化学学报, 2005, 63(4): 269-273.
- [6] 齐晓勇, 王前, 徐会君, 等. 纳米分子筛的合成与应用[J]. 广东化工, 2014, 41(14): 99-100.
- [7] 曹莹, 张瑛, 高伟, 等. 微乳液介质中合成沸石分子筛的研究进展[J]. 石油化工, 2008, 37(4): 407-411.
- [8] 张维萍, 韩秀文, 包信和, 等. 超细分子筛的合成、结构特性及在催化中的应用[J]. 分子催化, 1999, 13(5): 393-400.
- [9] Topes H, Clausen B S, Candia R, et al. In situ Mossbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfide Co-Mo hydride sulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co-Mo-S phase[J]. Journal of Catalysis, 1981, 68(2): 433-452.
- [10] 刘红梅, 徐奕德. 甲烷无氧芳构化反应催化剂 Mo/HZSM-5 的 H₂-TPR 研究[J]. 催化学报, 2006, 27(4): 319-323.
- [11] Arnoldy P, De Jonge J, Moulijn J. Temperature-programmed reduction of molybdenum(VI) oxide and molybdenum(IV) oxide[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1985, 89(21): 4517-4526.
- [12] 耿云峰, 王希涛, 钟顺和. MoO₃/SiO₂ 催化剂的异丁烷选择氧化反应性能[J]. 分子催化, 2002, 16(4): 273-278.
- [13] Ramirez J, Contreas R, et al. Characterization and catalytic activity of CoMo HDS catalysts supported on alumina-MCM-41[J]. Applied Catalytic A: General, 2000, 197: 69-78.
- [14] Tessonnier J P, Louis B, Rigolet S, et al. Methane dehydro-aromatization on Mo/ZSM-5: About the hidden role of Brønsted acid sites[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 336(1): 79-88. ■