

# 原位 FTIR 和 XPS 研究汽油选择性加氢脱硫催化剂的活性和选择性

齐和日玛<sup>1, 3</sup>, 袁 蕙<sup>2</sup>, 张 焜宏<sup>1</sup>, 李会峰<sup>2</sup>, 徐广通<sup>2\*</sup>

- 1 北京理工大学化学物理研究所, 北京 100081
- 2 中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083
- 3 内蒙古医学院药学院, 内蒙古 呼和浩特 010059

**摘 要** 为减少汽车尾气排放, 应对越来越严格的燃油质量标准, 对催化裂化汽油进行选择性加氢脱硫(HDS)是生产低硫汽油的重要技术。提高 HDS 活性、减少烯烃的饱和是选择性加氢脱硫催化剂研制的关键, 而催化剂中活性相状态及其分布将决定催化剂的性能。认识催化剂的活性相状态及其与催化剂性能的关系, 有助于研制、开发高性能的 HDS 催化剂。采用 CO 吸附原位红外光谱和 XPS 技术对系列硫化态 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系催化剂进行了表征, 并将表征结果与微反 HDS 活性和选择性的评价结果进行了关联分析。结果表明: 催化剂表面 CoMoS 相的增多明显有利于催化剂 HDS 的活性和选择性。CoMoS 和 MoS<sub>2</sub> 活性中心数目的比值与 HDS 选择性存在良好的线性关系。CoMoS 活性中心的强缺电子特性是 CoMoS 相有助于提高 HDS 活性和选择性的重要原因。

**关键词** 原位红外光谱; 一氧化碳; X 射线光电子能谱; CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 选择性加氢脱硫

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)07-1752-06

## 引 言

催化裂化汽油(FCC)馏分占我国汽油调和组分总量的70%以上, 成品汽油中大多数硫化物和烯烃都来源于 FCC 汽油馏分。随着排放要求的日益严格、汽油质量标准的不断升级, 如何有效降低汽油中的硫含量成为清洁汽油生产技术研究的重要课题<sup>[1-3]</sup>。采用传统的加氢精制方法在脱硫的同时必然伴随着大量烯烃的饱和, 导致汽油辛烷值急剧下降。选择性加氢脱硫(HDS)则是着重提高催化剂加氢脱硫的选择性, 在大量脱除汽油含硫化合物的同时, 尽量减少高辛烷值烯烃组分的饱和, 从而达到减少 FCC 汽油脱硫过程中辛烷值损失的目的。这就要求催化剂具有高的 HDS 活性、尽可能低的烯烃饱和(HYD)活性。为此, 许多研究者<sup>[4-11]</sup>对烯烃加氢反应, 催化剂制备参数(Co/Mo 比, 氧化铝掺杂碱性元素, 加入螯合剂等)、硫化温度及反应条件(氢气压力, 温度, 焦化预处理等)等对 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的选择性 HDS 的影响进行了研究, 但不同研究者得到的结果不尽相同。一些研究者认为烯烃 HYD 和噻吩的 HDS 发生在同一活性中

心上, 而有些研究者指出烯烃 HYD 和噻吩 HDS 在催化剂不同活性中心上进行。深入研究选择性 HDS 催化剂活性中心的性质, 考察 HDS 选择性与催化剂活性中心性质的关系, 对研制具有高选择性的 HDS 催化剂具有重要意义。

X 射线光电子能谱(XPS)技术可有效测定催化剂的表面组成和化学状态, 研究催化剂表面活性组分的电子结构, 给出催化剂活性组分的种类、化学态、在载体表面的分散状态及其与载体的化学相互作用等信息。探针分子吸附原位红外光谱(FTIR)表征是从原子和分子水平研究催化剂和阐明反应中心及反应机理的重要手段。由于 CO 良好的配位特性, 使其成为催化剂表征中最常用的探针分子, 根据 CO 与催化剂上金属活性中心的吸附行为和活性中心周围电子环境的不同导致的红外光谱特征的变化(包括谱带位置、数目、强度等)可以区分不同类型的活性中心, 并可给出不同活性中心的特性信息<sup>[2]</sup>。本文采用 XPS 和 CO 吸附原位 FTIR 表征了金属负载量不同的 FCC 汽油选择性 HDS 催化剂, 考察了催化剂表面活性组元的价态分布和不同活性中心的数目及其电子环境对 HDS 活性和选择性的影响, 并试图解释其机理。

收稿日期: 2010-09-20, 修订日期: 2010-12-05

基金项目: 石油化工催化材料与反应工程国家重点实验室 2009 年开放课题项目, 国家(973 计划)项目(2006CB202506) 和国家科技支撑计划项目(2007BAE43B01)资助

作者简介: 齐和日玛, 女, 1980 年生, 内蒙古医学院讲师 e-mail: qherima@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: gtxu@sina.com

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

固定 Co 和 Mo 原子比(0.36), 采用孔饱和共浸渍法制备了 3 个不同负载量的  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂 GDS1, GDS2 和 GDS3, 其  $\text{MoO}_3$  含量分别为 4.0 Wt%, 8.0 Wt% 和 12.0 Wt%。所使用的载体为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (比表面积为  $272\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )。浸渍液为适量的硝酸钴和七钼酸铵的氨水溶液。浸渍完毕后, 在 393 K 恒温干燥 2 h, 放置过夜, 然后在流动空气气氛下于 693 K 焙烧 4 h。

### 1.2 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价的具体方法和条件及催化剂的 HDS 活性、HYD 活性及 HDS 选择性因子的计算方法见文献[3]。

#### 1. 硫化态催化剂的 CO 吸附与 FTIR 测量

先将氧化态催化剂样品压成自支撑片, 放入自制的石英红外吸收池, 该吸收池以  $\text{CaF}_2$  盐片作为窗口, 设计有夹套可注入液氮冷却催化剂样品。将样品以  $\text{H}_2\text{S}$  含量为 10% 的  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  混合气体在 673 K 硫化 5 h, 再在 573 K 高真空下净化 3 h。待样品温度降到室温后, 在夹套中注入液氮, 使样品降温至约 100 K。饱和吸附已净化的 CO 约 30 min 后进行脱附, 采用 Bruker 公司 EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪, 扫描次数为 64 次, 分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 记录吸附 CO 前后的红外谱图, 差谱为 CO 吸附特征光谱。

#### 1.4 硫化态催化剂的 XPS 表征

进行 CO 吸附原位红外光谱测试后的样品在氩气保护下固定在样品托的铝箔上。然后将样品托转移到能谱仪的准备舱内, 经抽气处理后再转移到分析舱内。XPS 能谱仪型号为 Thermo Fischer VG 公司生产的 ESCALAB 250, 激发源为单色化为功率为 150 W 的  $\text{Al K}\alpha$  X 射线, 荷电效应来自载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{Al}(2p)$  峰 ( $74.7\text{ eV}$ ) 校正。谱峰拟合时,  $\text{S}(2p)$  和  $\text{Mo}(3d)$  的自旋分裂间距分别设定为理论值  $1.15\sim 1.18$  和  $3.15\sim 3.2$ ; 峰面积比取理论值, 分别为 2.0 和 1.5; 自旋分裂峰如  $\text{Mo}(3d_{5/2})$  和  $\text{Mo}(3d_{3/2})$  的半高宽取相同值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的活性和选择性评价

表 1 为不同负载量催化剂的活性评价数据。从表 1 可以看出, 催化剂的活性和选择性并没有随负载量的增加而单调增加。GDS2 催化剂 HDS 活性明显高于低负载量的 GDS1, 而较高负载量的 GDS3 其 HDS 活性反而低于 GDS2 催化剂。随负载量增加, GDS2 己烯 HYD 活性高于 GDS1, 负载量进一步增大时, GDS3 催化剂 HYD 活性基本不变。负载量适中的 GDS2 催化剂 HDS 选择性最好, 高负载量的 GDS3 次之, GDS1 选择性最差。这一结果表明, 负载量的不同可能导致催化剂表面活性组分的变化。为此, 采用 CO 吸附原位 FTIR 和 XPS 观察了不同负载量催化剂的活性组分的价态分布、活性中心的电子性质及活性中心的数目。

Table 1 Comparison of the HDS activity, HYD activity and HDS selectivity factor of the catalysts

Sample	Loading/(w %)	HDS/ %	HYD/ %	Selectivity
GDS1	4.0	19.7	37.2	0.47
GDS2	8.0	42.2	59.1	0.61
GDS3	12.0	35.4	59.1	0.49

### 2.2 硫化态催化剂表面活性元素的价态分析

在加氢脱硫工艺中, 催化剂的活性相以硫化态的形式存在。为此, 研究催化剂表面元素的价态分布时, 首先将催化剂硫化, 然后用 XPS 研究 Mo 和 Co 元素的价态状况。

#### 2.2.1 Mo 的价态表征

金属负载量不同的硫化态  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 Mo ( $3d$ ) XPS 能谱示于图 1, 根据实验部分所述分峰限制规则对谱图进行拟合。如图 1 所示, Mo ( $3d$ ) 在 229.0 和 232.2 eV 显示出强双重带, 归属于  $\text{Mo}^{4+}$  物种<sup>[13]</sup>; 在 232.6 和 235.8 eV 处较弱的谱峰归属于未硫化的  $\text{Mo}^{6+}$  物种。230.7 和 233.9 eV 处的峰对应于  $\text{O}-\text{Mo}-\text{S}$  相中  $\text{Mo}^{5+}$  物种。硫化过程是经 S 和 O 原子的交换完成, 因此 O 原子被弱电负性的 S 原子取代使  $\text{Mo}^{6+}$  的结合能减小<sup>[14, 15]</sup>。比较各催化剂的 XPS 结合能数据可以看出, 负载量的增加没有改变 Mo 物种的结合能数据, 表明金属负载量的变化没有改变催化剂中 Mo 的物种类型。Mo 物种的硫化度由  $\text{Mo}^{4+}$  所占总 Mo 物种的比例 ( $\text{Mo}(s)\%$ ) 来计算, 结果列于表 2。由表 2 可以看出, Mo 的硫化度以下列顺序增加  $\text{GDS1} < \text{GDS3} < \text{GDS2}$ , 得出负载量过高会降低 Mo 的硫化度。

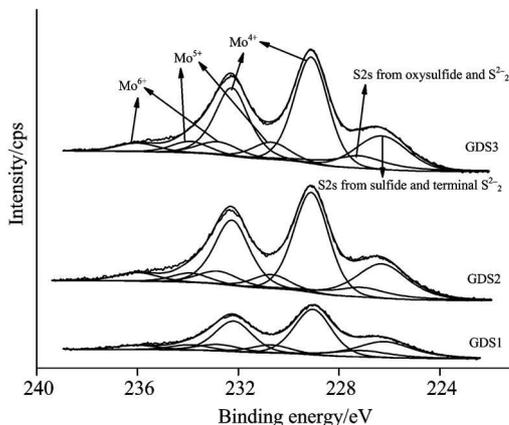


Fig 1 Decomposition of Mo( $d$ ) + S( $2s$ ) spectra of the sulfided  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  samples

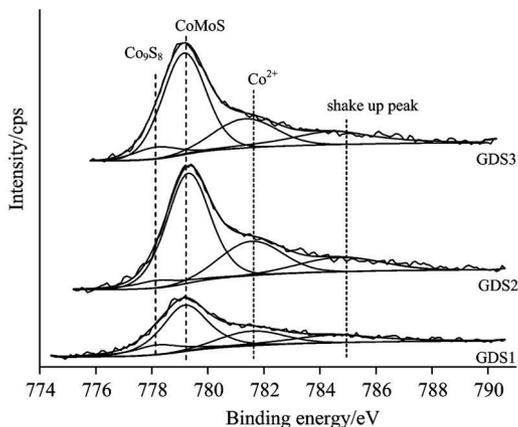
#### 2.2.2 Co 的价态表征

不同负载量催化剂样品  $\text{Co}(2p_{3/2})$  XPS 谱示于图 2。从谱图得到的结合能数据与文献报道的在类似的  $\text{CoMo}$  催化剂上的结果相吻合。 $\text{Co}(2p_{3/2})$  XPS 谱在 779.2 eV 处出现主峰, 归属于  $\text{CoMoS}$  的特征峰。 $\text{Co}_9\text{S}_8$  相的结合能为 778.2 eV, 从谱图看出, 其含量甚少。781.7 和 785.0 eV 处结合能是氧化态形式存在的 Co 物种, 通常归属于  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的存在<sup>[16]</sup>。 $\text{CoMoS}$  的相对含量 ( $\text{Co}(\text{CoMoS})\%$ ) 及  $\text{CoMoS}$  在载体表面的分散度 ( $n_{\text{CoMoS}}/n_{\text{Al}}$ ) 列于表 2, 可以看出, GDS1 和

GDS2 样品中, 随着负载量的增加  $\text{CoMoS}$  相的相对含量及其在载体表面的分散度都有显著增加。而 GDS3 催化剂中金属负载量的进一步增加, 反而使金属在载体表面的分散变差, 导致  $\text{CoMoS}$  相的相对含量减少。

**Table 2** Quantitative XPS result of the species over the sulfided  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts

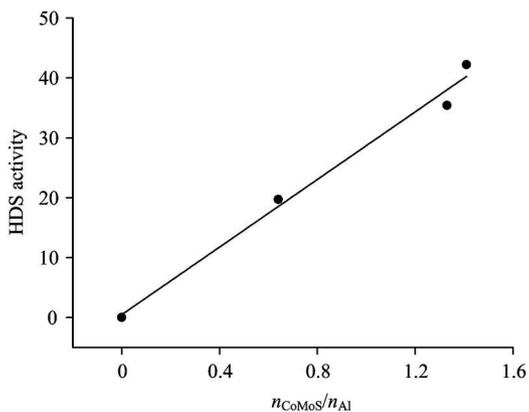
Samples	GDS1	GDS2	GDS3
$\text{Mo}(s)/\%$	74.2	77.0	75.6
$\text{Co}(\text{CoMoS})/\%$	49	56.5	55.3
$n_{\text{CoMoS}}/n_{\text{Al}}$	0.64	1.41	1.33



**Fig 2** Decomposition of  $\text{Co}(2p)$  XPS patterns of sulfided  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts

### 2.2.3 价态分布与 HDS 活性和选择性的相关性分析

为研究不同负载量催化剂表面活性元素的价态分布与催化剂 HDS 活性与选择性的关系, 将 XPS 得出的 Mo 的硫化度、 $\text{CoMoS}$  在总 Co 中的相对含量及其在载体上的分布与微反活性评价数据进行关联。得出, 该系列催化剂的 Mo 硫化度越高,  $\text{CoMoS}$  相对含量及在载体上的分散越好, 催化剂 HDS 活性和选择性越高, 并发现  $n_{\text{CoMoS}}/n_{\text{Al}}$  与 HDS 活性之间存在通过原点的良好的线性关系(见图 3)。



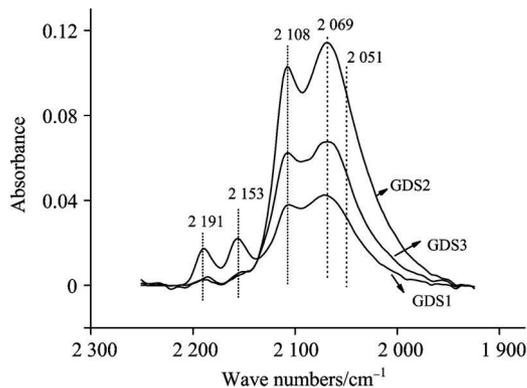
**Fig** Relationship between  $n_{\text{CoMoS}}/n_{\text{Al}}$  and HDS activity of sulfided  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts

## 2 硫化态催化剂的 CO 吸附及其与 HDS 活性和选择性的关系

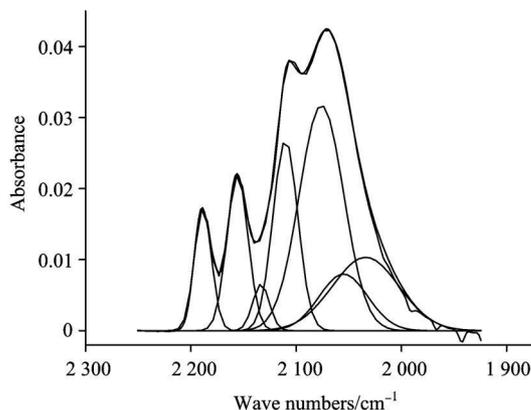
通过 CO 吸附 FTIR 光谱可表征硫化态  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面活性位的相关信息。低温条件下进行吸附可以提高 CO 探针分子在催化剂表面活性中心上的吸附, 既能给出探针分子与载体间作用信息, 同时还能给出与硫化态活性相间相互作用信息。

### 2.3.1 低温 CO 吸附原位 FTIR 分析

图 4 为系列不同负载量  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  硫化态催化剂进行原位 CO 吸附得到的红外光谱图。从图 4 可以看出, 不同负载量的  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上 CO 的谱图形状相似, 所有样品均可观察到位于  $2191$ ,  $2153$ ,  $2108$  和  $2069$   $\text{cm}^{-1}$  处的 4 个主要谱峰。 $2191$   $\text{cm}^{-1}$  处谱峰归属于与载体中 L 酸中心 ( $\text{Al}^{3+}$ ) 作用的 CO 吸收峰; 位于  $2153$   $\text{cm}^{-1}$  的谱峰是与载体弱酸性 OH 中心氢键结合的 CO 吸收峰。 $2108$   $\text{cm}^{-1}$  处谱峰归属于与六配位无助剂作用的 Mo 中心结合的 CO 峰;  $2068$  和  $2052$   $\text{cm}^{-1}$  谱峰归属于有助剂的活性中心, 分别是与五配位和四配位的且与 Co 相邻的 Mo 中心作用的 CO 峰, 即  $\text{CoMoS}$  相上吸附的 CO 的吸收峰<sup>[17]</sup>。



**Fig 4** FTIR spectra of CO adsorbed on sulfided  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts (100 K)



**Fig 5** Deconvolution of the FTIR spectra in the range of  $1925\sim 2250$   $\text{cm}^{-1}$  for GDS1 catalyst

为了研究金属负载量对催化剂不同活性位的影响及活性相与催化剂性能间的关系, 对 CO 吸附红外谱图进行了分峰

拟合。根据 CO 与催化剂中各中心的作用情况, 将谱图分解为  $Al^{3+}$ , OH,  $MoS_2$  和三个  $CoMoS$  以及物理吸附等组分<sup>[18-19]</sup>, 各峰的形状选择高斯分布, 分峰示例如图 5 所示。在不同负载量的硫化态  $CoMo/Al_2O_3$  催化剂中, 各吸附位上吸附的 CO 的频率列于表 3。从表中数据得出, 随金属负载量的增加, 与硫化物作用的 CO 吸收峰的频率无明显位移, 表明金属负载量对活性相的电子性质没有实质性影响。

拟合后得到的各谱峰的强度列于表 3,  $CoMoS$  中心的强度为谱图分解后三个  $CoMoS$  中心上 CO 谱峰的强度之和。随着负载量的增加, GDS2 催化剂中  $CoMoS$  活性中心的强度

Table Frequencies and areas of the  $\nu_{CO}$  bands characteristic of adsorption sites of  $CoMo/Al_2O_3$  catalysts

Sample	CO frequency/ $cm^{-1}$				CO peak area				$A_{CUSCoMoS}/A_{CUSMoS_2}$
	$Al^{3+}$	OH	$MoS_2$	$CoMoS$	$Al^{3+}$	OH	$MoS_2$	$CoMoS$	
GDS1	2 190	2 154	2 108	2 069	0 36	0 51	0 79	2 96	3 75
GDS2	2 191	2 153	2 110	2 069	0 05	0 08	1 78	8 78	4 94
GDS3	2 190	2 153	2 109	2 068	0 06	0 09	1 21	4 86	4 01

### 2.3.2 催化剂的 CO 吸附及其与 HDS 活性和选择性的关系

由于 CO 吸附 FTIR 可以区分有助剂效应和无助剂效应的  $Mo$  活性位信息, 故通过 CO 吸附 FTIR 可观察不同活性位对 HDS 活性和选择性的影响。CO 吸附红外光谱结果表明, 催化剂表面  $CoMoS$  活性中心数目越多, 其 HDS 活性越高, 存在良好的相关性, 说明  $CoMoS$  为催化剂 HDS 的活性中心, 与 XPS 结果相一致。而烯烃 HYD 活性与  $CoMoS$  和  $MoS_2$  活性中心均不存在相关性, 但从实验结果可以看出, 烯烃 HYD 活性基本相同的 GHD2 和 GDS3 催化剂其载体  $Al^{3+}$  和 OH 吸附中心数量基本相同, 由此推测, 载体表面  $Al^{3+}$  和 OH 吸附中心可能对催化剂 HYD 影响较大。助剂化作用的程度可用  $CoMoS$  和  $MoS_2$  活性中心上吸附的 CO 红外谱图积分峰面积比 ( $A_{CUSCoMoS}/A_{CUSMoS_2}$ ) 来表示。根据红外结果计算出不同负载量  $CoMo/Al_2O_3$  催化剂的  $A_{CUSCoMoS}/A_{CUSMoS_2}$  比值 (见表 3), 并将其与 HDS 选择性因子进行关联, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, HDS 选择性因子与  $A_{CUSCoMoS}/A_{CUSMoS_2}$  之间存在较好的线性关系。此结果表明催

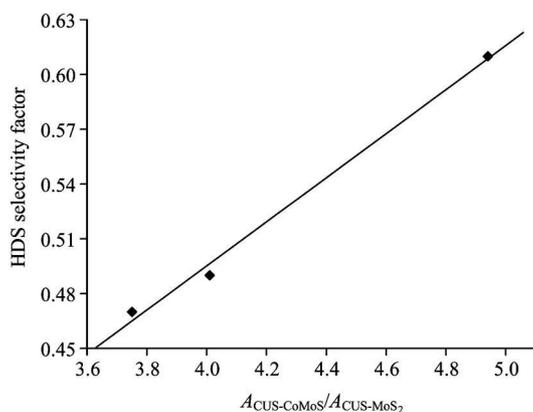


Fig 6 Variation of the HDS selectivity vs the ratio of concentration of CUS  $CoMoS$  site and CUS  $MoS_2$  site ( $A_{CUSCoMoS}/A_{CUSMoS_2}$ )

明显高于低负载量的 GDS1 催化剂。而随着负载量的进一步增加, GDS3 催化剂中金属在载体表面的分散相对变差, 导致其  $CoMoS$  活性中心的强度比 GDS2 催化剂有所减小。从表 3 还可以看到, 与低金属负载量的 GDS1 催化剂相比, GDS2 和 GDS3 中吸附于载体表面的 CO 吸收峰峰面积显著减小, 说明金属负载量的增加导致载体表面分散的硫化物相的数量增加, 使裸露的载体表面吸附中心减少<sup>[20]</sup>。GDS2 和 GDS3 催化剂中载体上吸附的 CO 吸收峰峰面积基本相同, 表明 GDS2 中其金属负载量已达到单层分散阈值。

剂的选择性与催化剂的助剂化作用的程度紧密相关。 $A_{CUSCoMoS}/A_{CUSMoS_2}$  比值越高, 其 HDS 选择性越高。因此,  $A_{CUSCoMoS}/A_{CUSMoS_2}$  比值可作为 HDS 催化剂选择性高低的指示。

### 2.4 CO 探针吸附变温原位 FTIR 分析

为研究硫化态  $CoMo/Al_2O_3$  催化剂表面各种吸附中心的电子性质及其催化作用机理, 采用原位 FTIR 观察了 CO 低温吸附后在抽真空条件下, 逐渐升温过程中各吸附中心上吸附的 CO 分子的脱附情况, 结果如图 7 所示。2 200~2 135  $cm^{-1}$  处与载体作用的 CO 较容易脱附, 而位于 2 135~2 000  $cm^{-1}$  范围内与硫化态金属活性相结合的 CO 较难脱附, 表明硫化态金属活性相吸附中心吸附 CO 的能力比载体的吸附能力强。这反映了与载体吸附位相比硫化态金属活性相吸附中心其接收电子能力更强。

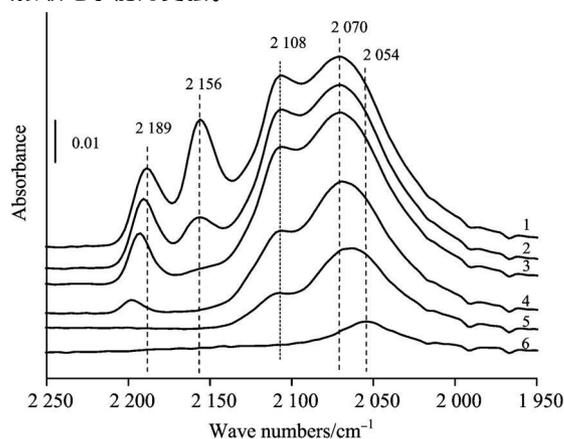


Fig 7 IR spectra of CO adsorbed on sulfided GDS1 with increasing temperature

1: 1 min, 133 K; 2: 3 min, 133 K; 3: 6 min, 133 K; 4: 11 min, 140 K; 5: 22 min, 167 K; 6: 80 min, 265 K

比较不同硫化相上吸附的 CO 的吸收峰强度随脱附温度

的变化, 得出  $2\ 108\ \text{cm}^{-1}$  处与六配位无助剂作用的  $\text{MoS}_2$  中心结合的 CO 峰较易脱附, 而在较低波数处四配位的且与 Co 相邻的  $\text{CoMoS}$  中心作用的 CO 峰在脱附温度达到常温时仍未脱附。这一结果表明, 助剂 Co 的加入而生成的  $\text{CoMoS}$  相比无助剂作用的  $\text{MoS}_2$  活性中心接受电子能力更强。对噻吩的 HDS 反应, 噻吩分子中 S 原子的孤对电子与缺电子的  $\text{CoMoS}$  活性中心存在较强的  $\sigma$  配位键, 键合作用较强, 使 C—S 键容易断裂,  $\text{CoMoS}$  活性中心数目的增加对应高的 HDS 活性, 这与微反评价结果一致。而与噻吩相比, 己烯 C=C 双键上  $\pi$  电子与  $\text{CoMoS}$  活性中心的作用相对弱,  $\text{CoMoS}$  相的缺电子对己烯的 HYD 活性的影响相对较小。因此,  $\text{CoMoS}$  活性中心的增加有助于提高催化剂的 HDS 选择性。众所周知, 无助剂作用的  $\text{MoS}_2$  相的 HDS 选择性较差<sup>[10, 19, 20]</sup>, 故  $\text{CoMoS}$  和  $\text{MoS}_2$  活性中心数目的比值的大小可以反映出催化剂 HDS 选择性的高低。

### 3 结 论

采用 CO 吸附低温原位 FTIR 和 XPS 表征与微反活性评

价相关联的方法, 研究了金属负载量不同的系列 FCC 汽油选择性加氢脱硫催化剂  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的活性组分的价态分布、电子性质和活性中心数量及其与 HDS 活性和选择性的关系。该系列催化剂中, 提高  $\text{CoMoS}$  相在载体表面的分散和增加  $\text{CoMoS}$  活性中心的数目, 有助于提高催化剂的 HDS 活性和选择性。CO 吸附低温原位 FT-IR 表征得出的  $A_{\text{CUS-CoMoS}}/A_{\text{CUS-MoS}_2}$  比值与 HDS 选择性存在良好的线性关系。 $A_{\text{CUS-CoMoS}}/A_{\text{CUS-MoS}_2}$  比值可作为选择性 HDS 催化剂制备和改进的实验依据。从 CO 吸附变温 FTIR 表征得出, 与  $\text{MoS}_2$  相比,  $\text{CoMoS}$  相缺电子性强, 与噻吩分子中带孤对电子的 S 原子键合作用强, C—S 易断开, 显著提高 HDS 活性; 而  $\text{CoMoS}$  相与己烯中 C=C 双键的键合作用弱, 对 HYD 影响较小, 这可能是  $\text{CoMoS}$  相有助于提高催化剂 HDS 选择性的原因。

### References

- [ 1 ] SUN Ar guo, WANG Da o ming(孙爱国, 汪道明). Petro Ref Engin(炼油设计), 2002, 32(10): 4.
- [ 2 ] LI Da dong(李大东). Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)(石油学报), 2005, 21(3): 17.
- [ 3 ] Qiherima, LI Hui feng, YU AN Hui, et al(齐和日玛, 李会峰, 袁 蕙, 等). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2011, 32(2): 240.
- [ 4 ] Bruneta S, Meya D, Pé rota G, et al. Appl. Catal. A, 2005, 278: 143.
- [ 5 ] Mochizuki T, Itou H, Toba M, et al. Energy and Fuels, 2008, 22: 1456.
- [ 6 ] Shi G, Zhao H, Song L, et al. Energy and Fuels, 2008, 22: 2450.
- [ 7 ] Toba M, Miki Y, Matsui T, et al. Appl. Catal. B, 2007, 70: 542.
- [ 8 ] Fan Y, Lu J, Shi G, et al. Catal. Today, 2007, 125:220.
- [ 9 ] Toba M, Miki Y, Kanda Y, et al. Catal. Today, 2005, 104: 64.
- [ 10 ] Hatanaka S, Yamada M. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36: 5110.
- [ 11 ] Hatanaka S, Yamada M. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37: 1748.
- [ 12 ] YU AN Hui, SUN Shu ling, ZHENG Ar guo, et al(袁 蕙, 孙淑玲, 郑爱国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2009, 29(9): 2044.
- [ 13 ] Venezia A M, La Parola V, Deganello G, et al. Appl. Catal. A, 2002, 229: 261.
- [ 14 ] Yasumaru J, Yamada M, Houalla M, et al. Proceedings of 10th International Congress, Catal. B, 1993. 1867.
- [ 15 ] Dufresne P, Brahma N, Labruyere F, et al. Catal. Today, 1996, 29(1-4): 251.
- [ 16 ] Damyanova S, Petrov L, Grange P. Appl. Catal. A: Gen., 2003, 239: 241.
- [ 17 ] Travert A, Dujardin C, Maug F, et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110(3): 1261.
- [ 18 ] Mueller B, van Langeveld A D, Moulijn J A, et al. J. Phys. Chem., 1993, 97(35): 9028.
- [ 19 ] Dujardin C, Le´ lias M A, Gestel J van, et al. Appl. Catal. A: General, 2007, 322: 46.
- [ 20 ] Daudin A, Lamie A F, Pé rot G, et al. Catal. Today, 2008, 130: 221.

# *In Situ* FTIR and XPS Study on Selective Hydrodesulfurization Catalyst of FCC Gasoline

Qihierima<sup>1,3</sup>, YUAN Hui<sup>2</sup>, ZHANG Yur hong<sup>1</sup>, LI Hui feng<sup>2</sup>, XU Guang tong<sup>2\*</sup>

1. The Institute for Chemical Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

2. Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China

3. Department of Pharmacy, Inner Mongolia Medical College, Huhhot 010059, China

**Abstract** Improvement of the selectivity of hydrodesulfurization (HDS) for hydrogenation (HYD) of olefins is crucial to produce sulfur free ( $S < 0.001\%$ ) gasoline from fluid catalytic cracked (FCC) gasoline. A series of sulfided CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different metal loading were prepared by pore filling impregnation. MoS<sub>2</sub> and CoMoS active phases on the surface of sulfided CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst were identified and analyzed quantitatively by XPS and *in situ* FTIR of adsorbed CO. The results reveal that the increase in CoMoS phase on the catalyst surface improves the HDS activity and selectivity. And the HDS selectivity correlates linearly with the ratio of active site number of CoMoS and MoS<sub>2</sub>, the higher the ratio of active site number of CoMoS and MoS<sub>2</sub>, the better the HDS selectivity. *In situ* variable temperature FTIR analysis shows that CoMoS phase has stronger electron accepting ability than MoS<sub>2</sub>. The strong electron deficient property of CoMoS active sites is the main reason for its excellent HDS activity and selectivity.

**Keywords** *In situ* FTIR; Carbon monoxide; XPS; Cobalt molybdenum catalyst; Selective hydrodesulfurization

(Received Sep. 20, 2010; accepted Dec. 5, 2010)

\* Corresponding author

## 关于《光谱学与光谱分析》收取审稿费的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者同志们,本刊自 2006 年底采用由“北京玛格泰克科技发展有限公司”开发的投稿系统实现网络采编以来,进一步扩展了审稿专家队伍。本刊参考同类期刊的现行做法,决定自 2010 年 12 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 100 元/篇,在您投稿之前,为免受经济损失,请您必须考虑:

- 1 没有创新的一般性稿件,请您不要投稿。
- 2 没有国家级基金资助的稿件,请您不要投稿。
- 3 不是光谱专业的稿件,请您不要投稿。
- 4 与其他文章重合率超过 10% 的稿件,请您不要投稿。

作者在投稿后,将会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态,在收到通知后,请及时缴纳审稿费;如在 10 天之内没有收到您的审稿费,被视为自动放弃,本刊不再受理。汇款时,请写明详细通信地址、邮政编码、收件人姓名等信息,以便准确寄回发票。

汇款方式(在附言里写明审稿费):

邮局汇款:北京市海淀区学院南路 76 号,光谱学与光谱分析期刊社(收)

邮政编码:100081 联系电话:010 62181070, 62182998

电子邮箱: [chnpgpxygpx@vip.sina.com](mailto:chnpgpxygpx@vip.sina.com)

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱!

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日