

文章编号: 0253-2409(2013)06-0710-05

## Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的原位红外光谱表征研究

张玉涵<sup>1,2</sup>, 凌凤香<sup>2</sup>, 王少军<sup>2</sup>, 赵国利<sup>2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学 化学与材料科学学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:** 采用 CO 和 NO 作为探针分子, 应用原位红外光谱法 (*in-situ* FT-IR) 和程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 对 Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加氢催化剂进行表征, 并对催化剂进行了加氢脱硫 (HDS) 活性评价。实验结果表明, 在 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面存在三个吸附位; 在 Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中加入助剂钴对钼吸附位起到显著的改性作用, 并且引入新的活性中心, 提高了催化剂的催化活性; 随着钼含量的增加, 活性中心数目逐渐增多; 用 CO-NO 共吸附原位红外光谱研究了 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面活性中心的信息, 证明不同的 Mo 中心分别吸附 CO 和 NO, 并将它们区分开来, 解决了不同活性中心的光谱互相重叠的问题。

**关键词:** Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 原位红外光谱; 探针分子; 活性中心

**中图分类号:** O657. 33 **文献标识码:** A

### An *in-situ* FT-IR study on the CO and NO co-adsorption on the Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

ZHANG Yu-han<sup>1,2</sup>, LING Feng-xiang<sup>2</sup>, WANG Shao-jun<sup>2</sup>, ZHAO Guo-li<sup>2</sup>

(1. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China)

**Abstract:** The active sites of reduced Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts were studied by *in-situ* FT-IR using CO and NO as probe molecules; the results were correlated with their activity in hydrodesulfurization (HDS) and behavior in temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR). The results indicate that there exist three main adsorption sites on the surface of Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The addition of cobalt to Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is able to modify Mo sites and to introduce active Co sites; an increase of the molybdenum content may also increase the number of active sites and improve the catalytic activity of Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. FT-IR spectra of CO and NO co-adsorption is able to distinguish the spectra overlapping of different active sites, which reveals that CO and NO are actually adsorbed on different Mo active sites.

**Key words:** Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; *in-situ* FT-IR; probe molecules; active sites

近年来, 全球范围内石油产品的消耗量不断增大, 但原油的质量却逐渐劣化。世界各国对环境保护问题越来越重视, 提出了清洁燃料的概念和标准, 对燃料产品的质量进行控制, 特别是对硫含量进行严格限制<sup>[1]</sup>。炼油工业面临着来自严格的环保法规及劣质原油所带来的挑战, 研究性能优异的加氢精制催化剂具有重要意义<sup>[2,3]</sup>。

红外光谱在加氢催化剂表征研究中应用极为广泛<sup>[4-7]</sup>, 其中, 化学吸附-原位 (*in-situ*) 红外光谱法是一种研究多相催化剂的常用方法, 使人们可以从分子或原子水平考察催化体系。由于 CO 和 NO 具有良好的配位特性, 因此, 成为广泛应用于金属基催化剂研究的探针分子<sup>[8]</sup>。通过探针分子吸附, 可观察到红外光谱中对应于不同吸附位的特征峰, 这为研究吸附体存在的状态以及活性位的种类等方面提供

了信息<sup>[9]</sup>。

Co-Mo 系催化剂是非常重要的工业催化剂, 广泛应用于石油的加氢精制过程中, 以脱除石油原料产品中的杂原子组分 (如硫、氮以及金属等)<sup>[10]</sup>。本实验以 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂为研究对象, 主要利用化学吸附-原位红外光谱表征方法研究其活性中心的变化规律, 为理解催化剂活性中心的结构和作用过程提供帮助。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体, 采用浸渍法负载活性金属组分 Mo 和 Co, 浸渍液由适量的硝酸钴、七钼酸铵和去离子水制备。根据催化剂所需的金属负载量以及载体的吸水率分别配制金属含量不同的浸渍液, 然后进行等体积浸渍。浸渍后的载体在空气气氛中

120 °C 烘干过夜, 然后经过 450 °C 高温焙烧 3 h, 制得五种金属含量不同的催化剂, 分别记为 1#、2#、3#、4# 和 5#。催化剂中 CoO 含量(质量分数)分别为 0%、1%、2%、3% 和 4%; MoO<sub>3</sub> 含量(质量分数)分别为 17%、7%、12%、16% 和 19%。

### 1.2 CO 吸附原位红外光谱实验

催化剂经研磨后, 压制成  $\Phi$ 13 mm 的自支撑片, 放到原位池样品架上。用流量为 30 mL/min 的高纯 H<sub>2</sub> 在 500 °C 还原 2 h, 然后抽真空降温至 300 °C 净化 2 h, 再降至室温进行 CO 吸附。向原位池中引入少量 CO 气体, 吸附平衡 30 min 后, 脱附至 10<sup>-4</sup> Pa。采集吸附 CO 前后的红外光谱, 两者的差谱即为催化剂吸附 CO 的红外光谱结果。实验采用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪, 扫描次数 32 次, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 4 000 ~ 650 cm<sup>-1</sup> 测量, 检测器为 MCT/A。根据催化剂质量对所有红外实验结果进行了归一化处理。

### 1.3 H<sub>2</sub>-TPR 表征

采用化学吸附仪 (AutoChemII 2920) 对催化剂进行 H<sub>2</sub>-TPR 表征, 用 H<sub>2</sub> 对净化后的催化剂进行程序升温还原, 还原气是 H<sub>2</sub>/Ar 混合气(其中, H<sub>2</sub> 体积分数为 10%), 气体流量为 30 mL/min, 升温速率 10 °C/min。

### 1.4 NO 吸附原位红外光谱表征

使用 NO 作为吸附气体, 其他步骤同 1.2。

### 1.5 CO-NO 共吸附原位红外光谱表征

催化剂制备、还原及净化处理过程同 1.2。探针分子吸附过程为, 在 CO 吸附平衡并脱附后, 引入少量 NO 气体, 同样平衡 30 min 后脱附至 10<sup>-4</sup> Pa。采集吸附气体前后的红外光谱做差谱, 得到催化剂 CO-NO 共吸附的红外光谱图。

### 1.6 催化剂的评价

催化剂加氢脱硫性能评价在连续流动固定床微型反应装置上完成。催化剂用量为 0.2 g, 石英砂作为填充物。在 4.0 MPa、360 °C、H<sub>2</sub> 流量 400 mL/min 条件下, 用 0.4 mL/min 的硫化油(5% CS<sub>2</sub> + 环己烷) 硫化 2.5 h。反应原料(0.45% 4,6 二甲基二苯并噻吩 + 癸烷) 在 4.0 MPa、290 °C、H<sub>2</sub> 流量 400 mL/min、进料流量 0.2 mL/min 的条件下反应, 在 SP-3420 气相色谱仪(北京北分天普仪器技术有限公司) 上进行产物分析。通过产物分析可获得不同加氢脱硫催化剂的活性数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CO 吸附原位红外光谱

图 1 是 CO 在还原态的 1# 和 4# 催化剂(即 Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 上吸附的红外光谱图。按照 Eischens 等<sup>[11]</sup> 根据已知结构的金属羰基化合物的红外光谱图所总结出的规律,  $\nu_{\text{CO}} > 2\,000\text{ cm}^{-1}$  归属为线式 CO 吸附态,  $\nu_{\text{CO}} < 2\,000\text{ cm}^{-1}$  归属为桥式吸附态。由图 1 可看出, CO 在还原态 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面的吸附主要为线式 CO 吸附态。

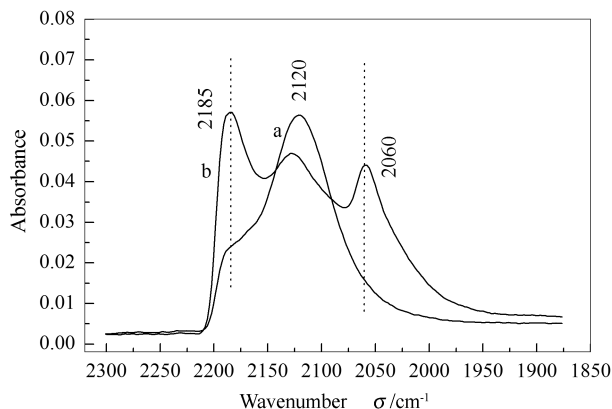


图 1 还原态 Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 CO 吸附原位红外光谱图

Figure 1 FT-IR spectra of CO adsorbed on reduced Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts  
a: 1#; b: 4#

根据 CO 在 Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂(1#) 上吸附的结果, 该催化剂产生了 2 185 和 2 120 cm<sup>-1</sup> 两个特征吸附峰, 2 185 cm<sup>-1</sup> 主要为 CO 在 Mo<sup>4+</sup> 上的吸附; 2 120 cm<sup>-1</sup> 主要为 CO 在 Mo<sup>2+</sup> 或者 Mo<sup>0</sup> 上的吸附, 且处于活性态的 Mo<sup>4+</sup> 比例明显小于非活性态的 Mo<sup>2+</sup> 或 Mo<sup>0</sup>。加入助剂 Co 后, 对于 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂(4#) 来说, CO 在 Mo<sup>4+</sup> 上的吸附峰(2 185 cm<sup>-1</sup>) 显著增强, 即更多的 Mo<sup>6+</sup> 被还原到 Mo<sup>4+</sup>(而不是 Mo<sup>2+</sup> 和 Mo<sup>0</sup>), 说明 Co 的加入促进 Mo 还原到活性态的 Mo<sup>4+</sup><sup>[12,13]</sup>。通过对还原态催化剂进行 X 射线光电电子能谱(XPS) 分析, 证实了 Mo<sup>4+</sup> 的存在。同时新出现的吸附位 2 060 cm<sup>-1</sup> 为 CO 在 Co 上的吸附<sup>[14~16]</sup>。

图 2 为金属负载量不同的还原态 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 CO 吸附原位红外光谱图。由图 2 可以看出, 随着 CoO 和 MoO<sub>3</sub> 含量的增加, 2 120 cm<sup>-1</sup> 特征峰强度先增加后逐渐减小; 同时 2 185 和 2 060 cm<sup>-1</sup> 处吸附峰强度逐渐增大, 即 Mo<sup>4+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 活性中心数目显著增加, 说明助剂 Co 对活

性金属 Mo 存在显著的改性作用。催化剂的活性中心与其 HDS 活性相关,活性中心数目增加有利于提高 HDS 活性。

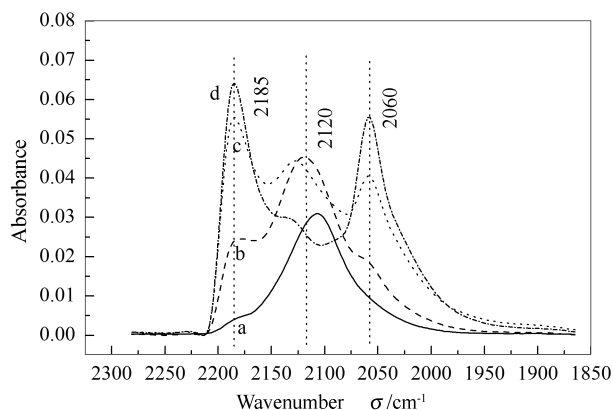


图2 还原态 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 CO 吸附原位红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectra of CO adsorbed on reduced Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts  
a: 2#; b: 3#; c: 4#; d: 5#

## 2.2 H<sub>2</sub>-TPR 表征

图3为不同金属组分含量 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂程序升温还原的实验。由图3可知,主要有两个还原峰,分别位于 500 和 890 °C,表明此负载型钴钼催化剂在载体上的分散程度很高<sup>[17]</sup>。低温还原峰(500 °C)归属为非晶态、高缺陷、多层(八面体钼物种)的 Mo(VI)还原到 Mo(IV)<sup>[18,19]</sup>;高温还原峰(890 °C)归属为所有钼物种的深度还原,包括高分散的四面体(单层)的 Mo(VI)氧化物<sup>[18,19]</sup>。在该组曲线中均未出现 600~650 和 350 °C 的还原峰,表明在此催化剂中未形成晶相的 MoO<sub>3</sub> 和 CoO<sup>[19-21]</sup>。

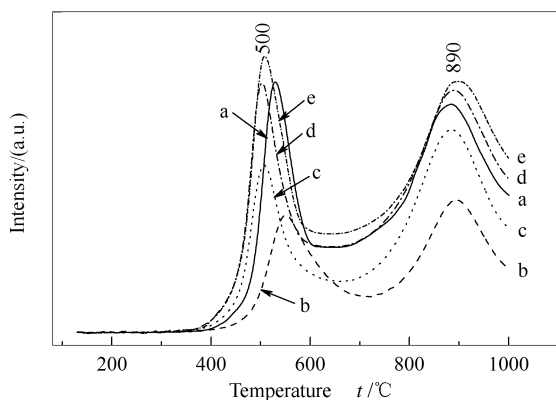


图3 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Figure 3 H<sub>2</sub>-TPR patterns of the Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts  
a: 1#; b: 2#; c: 3#; d: 4#; e: 5#

由图3还可知,除金属含量很低的2#催化剂外,其他四个催化剂的还原温度大致相同,并没有随

着活性金属活性组分含量的增加而发生显著地改变。当活性金属含量很低时,金属原子在氧化铝表面高度单层分散,导致还原温度较高。对于2#~5#催化剂来说,两个还原峰的强度均随着金属含量的增加而增加;但是4#催化剂相对于1#来说,低温还原峰(520 °C)向低温方向移动,说明Co的加入改变了Mo与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间的相互作用,4#催化剂更容易被还原<sup>[22]</sup>。

## 2.3 NO 吸附原位红外光谱

为了进一步研究探针分子与 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的相互作用,采用原位红外光谱技术,研究了NO作为探针分子吸附在还原态1#和4#催化剂上的结构,其结果见图4。

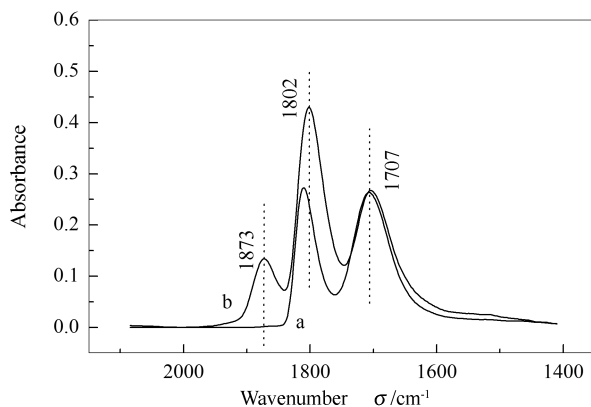


图4 还原态 Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 NO 吸附原位红外光谱图

Figure 4 FT-IR spectra of NO adsorbed on reduced Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts  
a: 1#; b: 4#

根据文献<sup>[23]</sup>及图4可知,图4三个特征峰均为NO吸附在Co或Mo上的特征峰,这三个吸附峰均为两个NO分子配位在单个Mo<sup>4+</sup>或Co<sup>2+</sup>中心上所产生的孪生吸附峰<sup>[24]</sup>。其中,1873 cm<sup>-1</sup>是NO在Co中心上吸附的对称伸缩振动峰;1707 cm<sup>-1</sup>是NO在Mo上吸附的反对称伸缩振动峰;1802 cm<sup>-1</sup>为NO吸附在Mo上的对称伸缩振动峰和吸附在Co上的反对称伸缩振动峰互相叠加的结果。对于1#单金属Mo催化剂来说,1802和1707 cm<sup>-1</sup>对应于Mo物种;而对于4#催化剂,1873 cm<sup>-1</sup>对应于Co物种,1707 cm<sup>-1</sup>对应于Mo物种。

## 2.4 CO-NO 共吸附原位红外光谱

在特定条件下,CO吸附在不同吸附位所产生的红外光谱图会相互重叠,利用CO-NO共吸附原位红外光谱法可以有效地解决这一问题<sup>[25]</sup>。CO和NO作为探针分子可以选择吸附在配位不饱和的活

性中心上,因此,可以将不同的活性中心区分开来。

图5为 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂4#和5#样的CO-NO共吸附原位红外光谱图。1878 cm<sup>-1</sup>是NO在Co上的吸附特征峰,1716 cm<sup>-1</sup>是NO在Mo上的吸附,1803 cm<sup>-1</sup>是NO在Co和Mo上吸附叠加的结果。当CO-NO共吸附时,CO在Mo<sup>4+</sup>上的吸附峰(2185 cm<sup>-1</sup>)红移至2143 cm<sup>-1</sup>[12],并且在1803和1716 cm<sup>-1</sup>产生NO孪生吸附峰。这说明CO吸附在不同Mo中心上,当CO和NO共吸附时,由于受到NO竞争吸附的影响,CO在其中一种Mo中心上的吸附峰产生红移,同时在另一种中心上产生NO的吸附峰,从而将不同的Mo中心区分开。上述结果表明,NO不能取代Mo<sup>4+</sup>中心上吸附的CO(对应于2143 cm<sup>-1</sup>特征峰),并且存在不同的Mo中心,分别吸附CO和NO。共吸附时,吸附在Co中心(2185和2060 cm<sup>-1</sup>)上的CO完全被NO取代[16],在1878和1803 cm<sup>-1</sup>附近产生NO的吸附峰,说明NO在Co中心上的吸附能力比CO强。

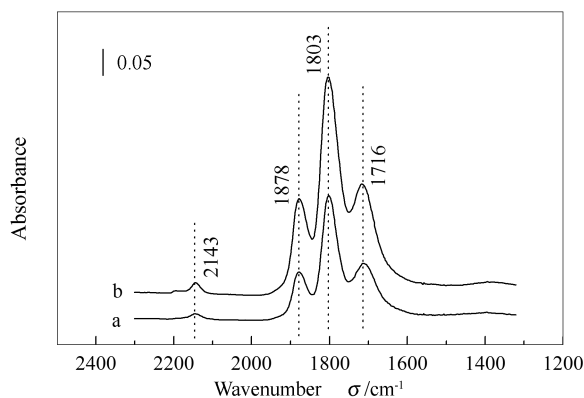


图5 还原态 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的CO和NO共吸附原位红外光谱图

Figure 5 FT-IR spectra of CO-NO coadsorbed on reduced Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts  
a: 4#; b: 5#

## 2.5 催化剂的加氢脱硫活性

柴油中的含硫物质主要是二苯并噻吩类化合物,通过选用二甲基二苯并噻吩作为模型化合物研究催化剂的脱硫反应活性。图6的微反活性评价数

据表明,催化剂脱硫活性的次序为5# > 4# > 3# > 1# > 2#。在 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 Mo<sup>4+</sup>是主要的活性中心,结合图1和图2可以看出,Mo<sup>4+</sup>吸附CO特征峰(2185 cm<sup>-1</sup>)的峰面积与催化剂脱硫活性符合得很好。同时证明了助剂Co的加入能够显著地提高催化剂的加氢脱硫活性。

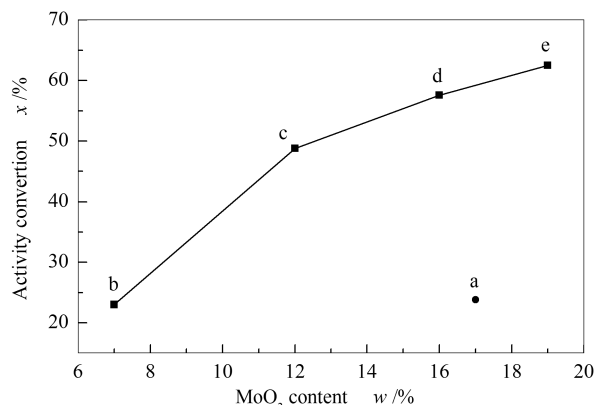


图6 不同Co和Mo负载量对 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂脱硫活性的影响

Figure 6 Hydrodesulfurization activities of Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different loading of Co and Mo  
a: 1#; b: 2#; c: 3#; d: 4#; e: 5#

## 3 结论

用浸渍法制备了一系列 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,应用探针分子(CO和NO)吸附原位红外光谱法和 H<sub>2</sub>-TPR 催化剂进行表征,并进行了催化剂加氢脱硫活性评价。结果表明,CO在还原态 Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面的吸附方式主要为线式吸附;在 Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中,加入助剂Co可增加Co活性中心,并对Mo吸附位产生显著改性作用,从而提高催化剂的催化活性;根据CO-NO共吸附的实验结果,CO-NO竞争吸附使Mo中心上吸附的CO特征峰产生红移,从而可以将重叠的活性中心区分开。活性中心 Mo<sup>4+</sup>吸附CO的特征峰(2185 cm<sup>-1</sup>)强度随着金属含量的提高而不断增强,表明催化剂加氢脱硫活性明显增高,因此,可将CO吸附红外光谱技术作为观察该反应中心的有效工具。

## 参考文献

- [1] 姚国欣, 刘伯华. 21世纪的炼油技术和炼油厂(2)[J]. 炼油设计, 2001, 31(2): 1-7.  
(YAO Guo-xin, LIU Bo-hua. Petroleum refining techniques and refineries in 21<sup>st</sup> century(2)[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2001, 31(2): 1-7.)
- [2] 郑宇印, 刘百军. 加氢精制催化剂研究新进展[J]. 工业催化, 2003, 11(7): 1-6.  
(ZHENG Yu-yin, LIU Bai-jun. Recent advances in development of hydrotreating catalysts[J]. Industrial Catalysis, 2003, 11(7): 1-6.)
- [3] 郭金涛, 田然, 张志华, 张文成. 新型体相柴油加氢精制催化剂的研制[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(6): 26-29.  
(GUO Jin-tao, TIAN Ran, ZHANG Zhi-hua, ZHANG Wen-cheng. Research of a new bulk catalyst for gas oil hydrotreating[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2010, 41(6): 26-29.)

- [4] 辛勤. 催化研究中的原位技术[M]. 北京: 北京大学出版社, 1993: 149-164.  
(XIN Qin. *In-situ* technology in catalysis studies[M]. Beijing: Peking University Press, 1993: 149-164.)
- [5] RYCZKOWSKI J. IR spectroscopy in catalysis[J]. *Catal Today*, 2001, **68**(4): 263-381.
- [6] 辛勤, 梁长海. 固体催化剂的研究方法[J]. *石油化工*, 2001, **30**(1): 72-85.  
(XIN Qin, LIANG Chang-hai. Research methods for solid catalysts[J]. *Petrochemical Technology*, 2001, **30**(1): 72-85.)
- [7] 尹元根. 多相催化剂的研究方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 545-604.  
(YIN Yuan-gen. Research methods for heterogeneous catalysts[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 545-604.)
- [8] 左东华, MAUGÉ F, 聂红, VRINAT M, 石亚华, LACROIX M, 李大东. 硫化态 NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂加氢脱硫活性相的研究 III. 低温 CO 吸附-原位红外光谱表征[J]. *催化学报*, 2004, **25**(5): 377-383.  
(ZUO Dong-hua, MAUGÉ F, NIE Hong, VRINAT M, SHI Ya-hua, LACROIX M, LI Da-dong. Study on the hydrodesulfurization active phase in sulfided NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst III. Low-temperature FT-IR spectroscopy of adsorbed CO[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, **25**(5): 377-383.)
- [9] TRAVERT A, DUJARDIN C, MAUGÉ F, VELLIS E, CRISTOL S, PAUL J F, PAYEN E. CO adsorption on CoMo and NiMo sulfide catalysts: A combined IR and DFT study[J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(3): 1261-1270.
- [10] 张新堂, 李欣, 孙海燕, 谭永放, 纵秋云, 毛鹏生. Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐硫变换催化剂的表征研究[J]. *燃料化学学报*, 2003, **31**(1): 65-69.  
(ZHANG Xin-tang, LI Xin, SUN Hai-yan, TAN Yong-fang, ZONG Qiu-yun, MAO Peng-sheng. Studies on the characterization of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfur-tolerant CO shift catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, **31**(1): 65-69.)
- [11] EISCHENS R P, PLISKIN W A. The infrared spectra of adsorbed molecules[J]. *Adv Catal*, 1958, **10**: 1-56.
- [12] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 289-290.  
(XIN Qin, LUO Meng-fei. Modern research methods for catalysis [M]. Beijing: Science Press, 2009: 289-290.)
- [13] 张新堂, 李欣, 谭永放, 纵秋云, 毛鹏生. 耐硫变换催化剂中活性组分钴、钼的相互作用[J]. *燃料化学学报*, 2001, **29**(6): 528-531.  
(ZHANG Xin-tang, LI Xin, TAN Yong-fang, ZONG Qiu-yun, MAO Peng-sheng. Interaction between Co and Mo active components of sulfur-tolerant CO conversion catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, **29**(6): 528-531.)
- [14] HADJIIVANOV K I, VAYSSILOV G N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule[J]. *Adv Catal*, 2002, **47**: 307-511.
- [15] GAO X T, XIN Q. Spectroscopic determination of oxidation and coordination states of Mo cations in the reduced Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *J Catal*, 1994, **146**(2): 306-309.
- [16] 李新生, 辛勤, 郭燮贤. 利用 CO 和 NO 探针分子的红外光谱研究钴和钼的助剂作用[J]. *燃料化学学报*, 1990, **19**(4): 327-332.  
(LI Xin-sheng, XIN Qin, GUO Xie-xian. Study on the promotion effects of cobalt and ruthenium by IR-spectroscopy of CO and NO coadsorption[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1990, **19**(4): 327-332.)
- [17] VAKROS J, LYCOURGHOTIS A, VOYIATZIS G A, SIOKOU A, KORDULIS C. CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulfurization of thiophene[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **96**(3-4): 496-507.
- [18] RAJAGOPAL S, MARINI H J, MARZARI J A, MIRANDA R. Silica-alumina-supported acidic molybdenum catalysts-TPR and XRD characterization[J]. *J Catal*, 1994, **147**(2): 417-428.
- [19] ARNOLDY P, FRANKEN M C, SCHEFFER B. Temperature-programmed reduction of CoO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *J Catal*, 1985, **96**(2): 381-395.
- [20] ARNOLDY P, MOULIJN J A. Temperature-programmed reduction of CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *J Catal*, 1985, **93**(1): 38-54.
- [21] LÓPEZ-CORDERO R, GIL-LAMBIAS F J, LÓPEZ-AGUDO A. Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts effect of the impregnation pH and molybdenum loading[J]. *Appl Catal*, 1991, **74**(1): 125-136.
- [22] 谭永放, 郝树仁, 张新堂, 郭建学. Co-Mo 系耐硫变换催化剂的 TPR 表征[J]. *工业催化*, 1999, **7**(2): 58-63.  
(TAN Yong-fang, HAO Shu-ren, ZHANG Xin-tang, GUO Jian-xue. TPR characterization of Co-Mo sulfur-tolerant shift catalysts[J]. *Industrial Catalysis*, 1999, **7**(2): 58-63.)
- [23] PORTELA L, GRANGE P, DELMON B. The adsorption of nitric oxide on supported Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: A review[J]. *Catal Rev*, 1995, **37**(4): 699-731.
- [24] 肖丰收, 应品良, 辛勤, 郭燮贤. 利用 CO 和 NO 吸附的红外光谱表征还原态的 Ru-Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂[J]. *燃料化学学报*, 1992, **20**(2): 113-117.  
(XIAO Feng-shou, YING Pin-liang, XIN Qin, GUO Xie-xian. An infrared characterization of reduced Ru-Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by CO and NO adsorption[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1992, **20**(2): 113-117.)
- [25] 辛勤, 魏昭彬, 张卫民, 盛世善. 利用 TPD-MS, IR 和 XPS 表征还原态 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *物理化学学报*, 1990, **6**(4): 418-424.  
(XIN Qin, WEI Zhao-bin, ZHANG Wei-min, SHENG Shi-shan. Characterization of reduced state of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by TPD-MS, IR and XPS[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1990, **6**(4): 418-424.)