

文章编号: 0253-2409(2015)02-0208-06

苯加氢反应中助剂 K 对 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂耐硫性能的影响

褚 琦, 冯 杰, 张丽丽, 徐 坤, 谢克昌

(太原理工大学 煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 为提高 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 在芳烃加氢过程中的耐硫性, 采用络合物分解法制备以碱金属 K 为助剂的 $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂, 并应用于 0.01% (质量分数) 噻吩存在下的苯加氢反应体系。研究表明, 电子型助剂 K 的添加对于 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 晶体结构无影响, 但可以提高催化剂噻吩初始耐硫性至 85% (苯转化率)。分析原因发现, 碱金属助剂 K 改变了催化剂表面 Ni 物种电子状态, 增加 Ni 原子表面电子密度, 使得表面 Ni 呈富电子状态, 削弱噻吩与 Ni 间相互作用。

关键词: $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$; 助剂 K; 耐硫性; 噻吩; 苯加氢

中图分类号: TQ519 **文献标识码:** A

Promoting effect of potassium on sulfur resistance in benzene hydrogenation over $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$

CHU Qi, FENG Jie, ZHANG Li-li, XU Kun, XIE Ke-chang

(State Key Laboratory Training Base of Coal Science and Technology, Key Laboratory of Coal Science and Technology for Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: To improve sulfur resistance of bimetallic nitrides in benzene hydrogenation reaction, K-promoted ($\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$) catalysts were prepared to investigate the effect of potassium on sulfur resistance. $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ expressed a higher sulfur resistance than $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ when used in benzene hydrogenation with 0.01% thiophene condition. Combined XPS and H_2 -TPR characterization results, it could be concluded the potassium species might donate electrons to nickel species to make nickel species an electron-enriched state, which might weaken the interaction between thiophene and nickel species. The TPD-MS results also confirmed the potassium species weakened the thiophene adsorption on the catalyst surface. The critical parameter of sulfur resistance are the suitable adsorption strength which could be handled by the electron condition of active site.

Key words: $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$; potassium; sulfur resistance; thiophene; benzene hydrogenation

含硫杂原子环境下芳烃的高效加氢是目前油品精制的一个重要研究方向。众多研究显示^[1-3], 过渡金属氮化物催化剂在温和条件下表现出良好的芳烃加氢性能和噻吩加氢脱硫性能, 然而, 在芳烃和噻吩类有机物共存体系下, 此类催化剂的芳烃加氢性能受到影响。Ramanathan 等^[4]、Dhandapani 等^[5]和 Mamède 等^[6]发现, 当四氢萘、异丙基苯和甲苯与噻吩类有机物共存时, Mo_2C 或 Mo_2N 催化剂的芳烃加氢性能显著降低。分析表明^[7,8], 噻吩通过 $\eta^1(\text{S})$ 形式吸附在催化剂表面不饱和的活性金属中心导致催化性能下降。因此, 通过添加第二组分形成新活性相来改变催化剂活性中心的电子环境可能是削弱噻吩与催化剂活性中心相互作用的有效方法^[9-13], 如添加 $\text{F}^{[14]}$ 和 $\text{K}^{[15]}$ 。F 元素加入到负载型贵金属催化剂后, 可通过增加 B 酸强度和提活性金属分散度抑制 Pt-S 键的形成^[14]; 而电子型碱金

属助剂 K 因其较低的标准电极电势, 可其与催化剂表面活性中心的电子发生转移作用, 修饰催化剂活性中心性质, 进而改变催化活性和抗硫性^[16-20]。

前期工作研究表明^[21], $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂表面被硫化形成 MoS_2 后, Ni 物种提供了苯加氢反应的活性中心。然而, Ni 物种亦容易被硫化物毒化而失活^[9,22,23]。因此, 研究通过添加电子型碱金属助剂 K 制备双金属氮化物 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, 考察 K 的添加对 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂耐硫性的影响和 K 对抗硫性的作用。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用络合物分解法制备合成了碱金属 K 为助剂的 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和六亚甲基四胺 (HMT) 物质的量比为 14:3:34, 具体制备过程如下。称取一定

收稿日期: 2014-10-22; 修回日期: 2014-12-05。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2011AA05A204); 教育部长江学者奖励计划(2009)。

联系作者: 冯杰, Tel: 0351-6018957, E-mail: fengjie@tyut.edu.cn。

比例 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于去离子水中。将一定量 CH_3COOK 溶于乙酸镍水溶液中,待完全溶解后,缓慢滴加到钼酸铵水溶液,并磁力搅拌均匀混合。再将一定量 HMT 加入上述混合溶液,形成沉淀后继续搅拌 12 h。沉淀经乙醇和丙酮多次洗涤抽滤后,放入干燥箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 18 h。获得的催化剂前驱体在高纯氩气氛下于管式炉中 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h,待温度降至室温,切换 1% (体积分数) O_2/N_2 气氛钝化 2 h,取出备用,命名为 K- $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂加氢反应活性及耐硫性测试在加压连续流动式管式固定床反应器中进行。催化剂装填量为 500 mg,反应条件为,温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 3 MPa、液时空速 (LHSV) 7.16 h^{-1} ,氢气与苯物质的量比为 4,噻吩浓度为 0.01% (质量分数)。反应稳定 1 h 后,每隔 1 h 收集产物以备分析。产物组成及含量在 Agilent 6890N 气相色谱仪上采用氢火焰离子检测器 (FID) 分析,色谱柱为 RTX-1 毛细管柱;噻吩等硫化物含量在岛津 2014 气相色谱仪上采用脉冲式火焰光度检测器 (PFPD) 完成分析,色谱柱为 RTX-5 毛细管柱,采用标准曲线法定量分析,分析结果误差小于 2%。反应前,催化剂在常压下氢气还原 3 h,还原温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$, H_2 流量为 50 mL/min 。

加氢脱硫选择性因子 S_f 通过式 (1) 计算^[24]:

$$S_f = \frac{\ln(1 - x_{\text{thio}})}{\ln(1 - x_{\text{ben}})} \quad (1)$$

式中, x_{thio} 和 x_{ben} 分别为 0.01% 噻吩存在体系下,噻吩与苯的转化率。

1.3 催化剂的表征

催化剂物相组成采用日本 Rigaku X 射线粉末衍射仪 (XRD) 进行鉴定,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线为辐射源,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA, $10^\circ \sim 90^\circ$ 扫描,扫描速率 $8\text{ }^\circ/\text{min}$,应用 Debye-Scherrer 公式计算样品晶粒粒径。催化剂中各晶相组分含量通过参考强度比值法 (RIR) 进行定量分析。

催化剂 H_2 还原性 (H_2 -TPR) 实验采用美国麦克公司 AutoChem II 2920 型化学吸附仪进行,催化剂填装量为 37 mg,在惰性气氛下 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 30 min,待温度降至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,切换 10% H_2/Ar 气氛,以 $10\text{ }^\circ/\text{min}$ 升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$,气体流量为 50 mL/min ,TCD 检测器,在线记录 H_2 -TPR 谱图。

催化剂表面的化学环境采用 ESCALAB 250 仪器进行分析 (XPS)。ESCALAB 250 仪器具有单色

化的 Al $\text{K}\alpha$ 和 Mg/Al 双阳极光源,Ag $3d_{5/2}$ 能量分辨率小于等于 0.45 eV 。

催化剂中助剂 K 含量采用 Agilent 7700 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-MS) 进行测定。测定前,经过消解的样品配成一定浓度的硝酸溶液。

催化剂形貌及表面助剂 K 含量在日立 TM3000 (SEM-EDS) 上进行测定。

为了考察催化剂表面反应物和产物的吸附特性,在美国麦克公司 AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行程序升温脱附实验,TCD 检测器记录 TPD 谱图。脱附实验前,样品在高纯氩气氛下 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 1 h。待温度降至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 后,在高纯氩气氛下 (50 mL/min) 以 $10\text{ }^\circ/\text{min}$ 升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 进行脱附。催化剂表面脱附产物通过在线质谱同步检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂特性分析

2.1.1 催化剂物相测试

图 1 为反应前催化剂的 XRD 谱图。

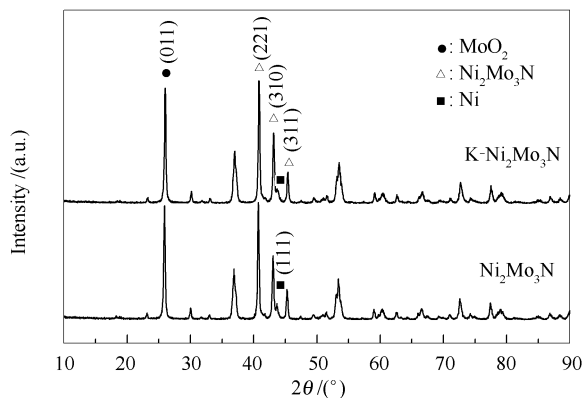


图 1 反应前催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD spectra of fresh catalysts

由图 1 可知, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 主要在 40.8° 、 43.0° 和 45.2° 出现 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ (JCPDS 89-4564) 特征衍射峰,分别对应 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 的 (221)、(310) 和 (311) 晶面。此外,在 25.9° 和 43.7° 分别检测到 MoO_2 (JCPDS 78-1069) 衍射峰对应于 MoO_2 (011) 晶面和 Ni (JCPDS 65-0380) 衍射峰对应于 Ni (111) 晶面。对于碱金属助剂 K 促进的 K- $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂,同样检测到 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 、 MoO_2 和 Ni 特征衍射峰,然而,对于 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 出现的 3 个最强衍射峰峰位分别向高角度方向偏移 0.15° ,且衍射峰宽化, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 和 Ni 平均晶粒粒径,分别从 40.3 nm 减小到 35.8 nm , 20.1 nm 减小到 9.5 nm 。根据 RIR 法对所制催化剂各晶相组分进行定量分析,具体见表 1。由表 1 可

知,相比 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$, 碱金属助剂 K 促进的 $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂各组分含量未发现明显变化。

表 1 催化剂各组分的含量分析

Table 1 Quantitative analysis of fresh catalysts

Catalyst	Content of crystalline phase w/%		
	$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	Ni	MoO_2
$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	45.2	8.4	46.4
$\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$	45.6	8.0	46.4

纯相 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 晶体结构见图 2。由图 2 可以看出, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 结构, Ni 与 Mo 形成具有 β -锰结构的金属氮化物催化剂, 即 1 个 N 原子被 6 个 Mo 原子包围形成的 Mo_6N 八面体, 形成的八面体共享顶点形成三维网络结构; 每个 Ni 原子与共面成等边三角形的 3 个相邻 Ni 原子键合, 形成三维网状结构; Ni 的三维网状结构渗透到 Mo_6N 八面体所形成的空隙中, 从而形成 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 结构^[21]。

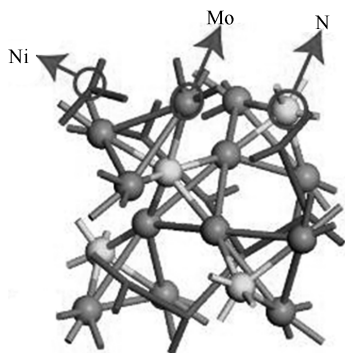


图 2 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 晶体结构

Figure 2 Structure of $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$

ICP-MS 测试结果显示, $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂中 K 含量约为 0.07%。经 SEM-EDS 分析发现, 在 $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂表面检测到 K 含量约为 0.068%。说明碱金属助剂 K 富集在催化剂表面, 未进入金属氮化物催化剂晶体结构中。

2.1.2 催化剂的表面组成

图 3 为反应前催化剂的 Ni 2p-XPS 谱图。由图 3 可知, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂在 853.0 eV 结合能处检测到 Ni 物种。在物相组成相同情况下, $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 的 Ni 2p-XPS 谱图中低结合能处 Ni 物种向低结合能方向发生 0.4 eV 化学位移, 在 852.6 eV 结合能处检测到特征峰。相比 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂, $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂表面的 Ni 物种表面电子密度增加, 呈富电子状态。根据 K 元素与 Ni 元素的电负性和标准电极电势可知, Ni 元素比 K 元素更易接受电子。由此推测, $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂中碱金属助

剂 K 的存在影响催化剂表面 Ni 物种的电子状态, 催化剂表面 K 物种向 Ni 物种转移电子, 使 Ni 表面电子密度增大, 呈富电子状态, 抑制噻吩在 Ni 物种表面吸附。

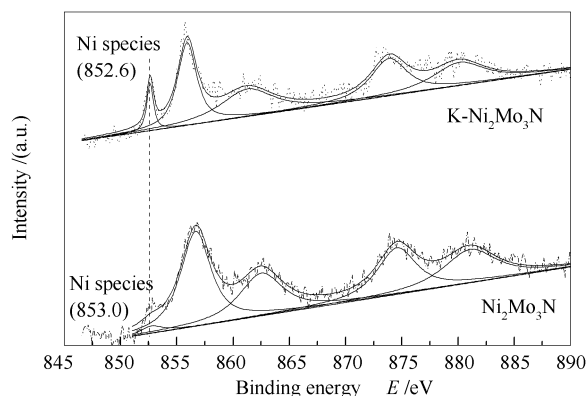


图 3 反应前催化剂的 XPS 谱图

Figure 3 XPS spectra of fresh catalysts

2.1.3 催化剂的还原性能

$\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 和 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图见图 4。由图 4 可知, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 的还原峰分为低温 (280 °C) 和高温 (750 °C) 还原峰两部分, 高温还原峰归属为催化剂 Mo 物种的深度还原, 而低温还原峰属于催化剂表面氧物种或 NH_x 物种还原^[25]。本课题组前期研究发现, Ni 加入 Mo_2N 形成 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 晶相后, 低温还原峰出现在 320 °C 处。根据 XRD 数据可知, 研究制备的 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 检测到 Ni 晶相, 且 Ni 晶相的存在使催化剂表面氧物种更易被还原。对于碱金属助剂 K 促进的 $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂, 低温 (245 °C) 和高温 (740 °C) 还原峰均向低温方向移动。由此可知, 碱金属助剂 K 的添加使催化剂更易还原。

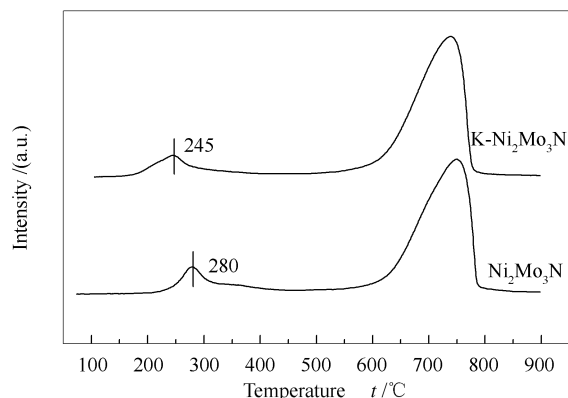


图 4 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Figure 4 H_2 -TPR profiles of fresh catalysts

2.2 催化剂的耐硫性

催化剂加氢反应性和耐硫性见图 5。由图 5 可知,反应体系不存在噻吩时, $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂苯加氢活性为 96%;当 0.01% 噻吩引入反应体系后,苯加氢初始活性降至 40%,且随反应进行呈下降趋势,反应 8 h 后,苯转化率降至 6%。反应体系无噻吩存在时,碱金属助剂 K 的添加不影响催化剂苯加氢反应活性,却显著影响催化剂抗硫性。反应体系引入噻吩后, $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂苯加氢初始活性下降 11%,反应 13 h 后,苯加氢活性降至 30%。此外,噻吩脱硫选择性因子(S_f)是催化剂耐硫性另一评价指标。根据 S_f 计算公式可知,当噻吩转化率相同时,苯加氢活性越低, S_f 值越高,催化剂耐硫性越差,即耐硫性佳的催化剂具有相对较低的 S_f 值。噻吩存在下的反应初期, $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 和 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂的 S_f 值分别为 0.08 和 0.3,反应 8 h 后, $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 的 S_f 值缓慢增加到 0.17,而 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 的 S_f 值极快速增长至 3.98。由此可知,碱金属助剂 K 的添加有利于提高催化剂耐硫性,这与 K 与催化剂表面 Ni 物种间的电子转移密切相关。助剂 K 向 Ni 表面转移电子,使 Ni 表面电子密度增加,抑制了噻吩在 Ni 表面的吸附,进而提高催化剂耐硫性。

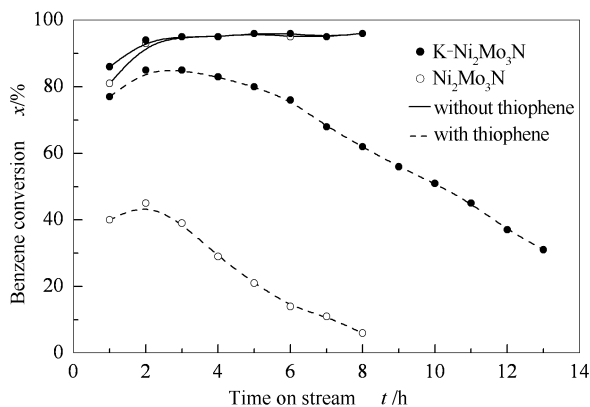


图 5 催化剂加氢反应活性及耐硫性

Figure 5 Activity of catalysts for benzene hydrogenation in the absence or presence of thiophene

然而,噻吩存在下,助剂 K 促进的 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂亦观察到耐硫性降低现象,对此提出两点假设:催化剂表面 K 对噻吩吸附饱和后,噻吩与 Ni 表面相互作用,毒化 Ni 表面,即形成 NiS_x 相,降低耐硫性;反应物(尤其是噻吩)或产物强吸附在催化剂表面,覆盖表面活性位点,抑制苯加氢反应性。针对上述两点假设,分别通过对反应后催化剂的 XPS 表面测试、XRD 表征和 TPD-MS 实验进行验证。

图 6 为反应后催化剂的 XRD 谱图。由图 6 可

知,反应后的催化剂未检测到 MoS_2 或 NiS_x 晶相,说明噻吩 S 没有进入催化剂晶格取代 N 原子或 O 原子。

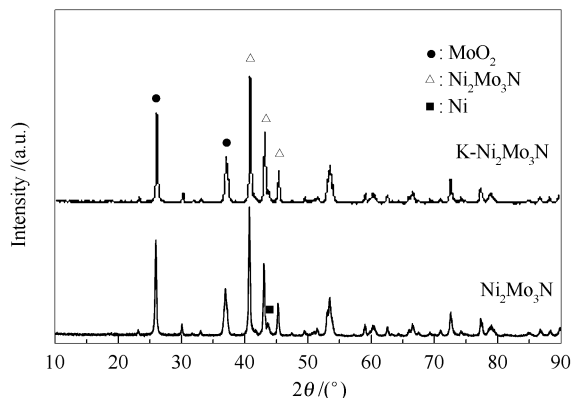


图 6 反应后催化剂的 XRD 谱图

Figure 6 XRD spectra of spent catalysts in the presence of thiophene

反应后催化剂的 XPS 谱图见图 7。结合图 7 中 S 2p-XPS 和 Mo 3d-XPS 谱图可知,Mo 3d-XPS 检测到的 229 eV 结合能归属于 MoS_2 [6]。由图 7 可知,Ni 2p-XPS 谱图分别在 852.6 和 854.9 eV 结合能出检测检测到谱峰。对比图 3 可知,反应后的 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂表面 Ni 物种化学环境发生改变,Ni 2p-XPS 发生化学位移,向低结合能方向移动。

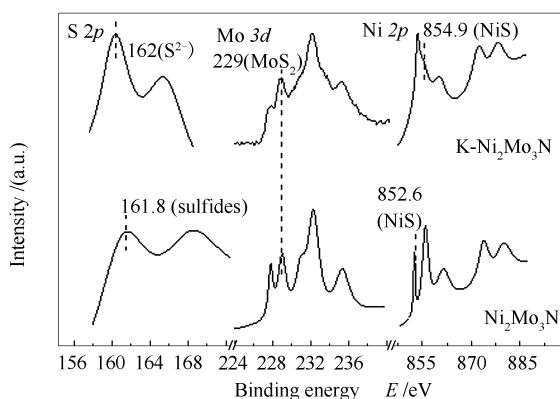


图 7 反应后催化剂的 XPS 谱图

Figure 7 XPS spectra of spent catalysts in the presence of thiophene

结合图 7 中 Ni 2p-XPS 和 S 2p-XPS 谱图可知, $\text{K-Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂在 854.9 eV 和 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 催化剂在 852.6 eV 处的 XPS 谱峰归属为 NiS。催化剂经 HDS 反应后形成的 H_2S 与催化剂表面 Ni 物种结合成键,形成 NiS [26]。由此可知,在噻吩反应体系下,催化剂形成硫化态表面。本课题组前期工作表明,即使催化剂表面被硫化形成 MoS_2 ,只要催化剂表面

没有形成 Ni-S 键, 催化剂仍能维持稳定的抗硫性。因此, Ni-S 的形成是 K-Ni₂Mo₃N 和 Ni₂Mo₃N 催化剂耐硫性降低的原因。

反应后催化剂的 TPD-MS 测试结果见图 8。由图 8 可知, 反应后的 Ni₂Mo₃N 催化剂在 680 °C 处检测到脱附峰, 而 K-Ni₂Mo₃N 在 680 °C 处脱附峰不明显。由于反应体系中噻吩含量仅为 0.01%, 故在 TPD-MS 实验中没有检测到明显的噻吩或脱硫产物的 MS 谱图以及苯或环己烷 MS 谱图。

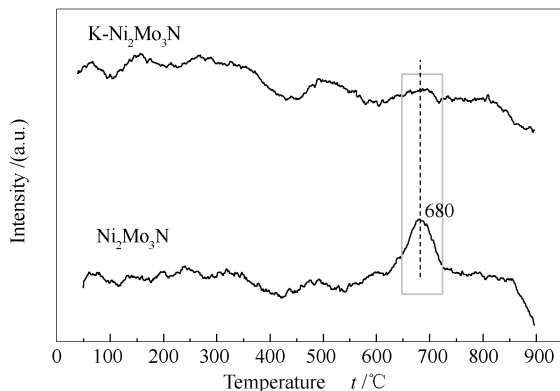


图 8 反应后催化剂的 TPD 谱图

Figure 8 TPD profiles of spent catalysts in the presence of thiophene

为考察碱金属助剂 K 添加对反应物和产物吸附影响情况, 对反应前催化剂及苯加氢反应后(无噻吩存在下)催化剂同样进行 TPD-MS 实验, 见图 9。由图 9 可知, 反应前和苯加氢反应后(无噻吩存在下)催化剂在 680 °C 处均未检测到脱附峰。

由此推测, 反应体系中噻吩或 HDS 反应产物的存在引起了 TPD 谱图中 680 °C 处脱附峰, 而碱金属助剂 K 的存在, 削弱或抑制了噻吩或 HDS 产物在催化剂表面的强吸附, 进而提高了 K-Ni₂Mo₃N 催化剂耐硫性。

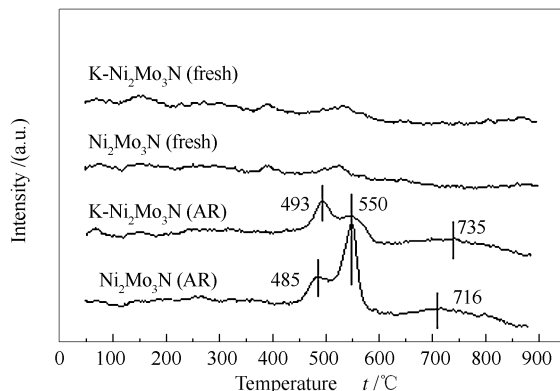


图 9 苯加氢反应前后的催化剂 TPD 谱图

Figure 9 TPD profiles of fresh and spent catalysts (AR: after reaction in the absence of thiophene)

3 结论

电子型助剂 K 的添加对双金属氮化物催化剂晶相组成无影响, 不改变催化剂苯加氢反应活性, 却明显提高了催化剂耐硫性能。ICP-MS 和 SEM 实验结果表明, 碱金属助剂 K 富集在催化剂表面, 未进入金属氮化物晶体结构中。XPS 分析结果表明, 碱金属助剂 K 向催化剂表面 Ni 物种转移电子, 使催化剂表面 Ni 物种呈富电子状态, 削弱了噻吩与 Ni 物种间相互作用, 是 K-Ni₂Mo₃N 催化剂耐硫性能提高的关键因素。

参考文献

- [1] PANG M, WANG X, XIA W, MUHLER M, LIANG C. Mo(VI)-melamine hybrid as single-source precursor to pure-phase β -Mo₂C for the selective hydrogenation of naphthalene to tetralin[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, **52**(12): 4564-4571.
- [2] 王小慧, 张明慧, 李伟, 陶克毅. 络合物分解法制备碳氮夹杂钼基催化剂及其催化性能[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, **39**(9): 897-903.
(WANG Xiao-hui, ZHANG Ming-hui, LI Wei, TAO Ke-yi. The preparation of Mo₂C(N) catalyst through complex-decomposition method and its catalysts performance[J]. Sci China, Ser B: Chem, 2009, **39**(9): 897-903.)
- [3] 王智强, 张明慧, 李伟, 陶克毅. Ni-Mo₂N/SiO₂ 复合纳米催化剂的制备及其对四氢萘加氢的催化活性[J]. 催化学报, 2008, **29**(3): 292-296.
(WANG Zhi-qiang, ZHANG Ming-hui, LI Wei, TAO Ke-yi. Synthesis of Ni-Mo₂N/SiO₂ nanocomposite catalyst and its catalytic activity for tetralin hydrogenation[J]. Chin J Catal, 2008, **29**(3): 292-296.)
- [4] RAMANATHAN S, OYAMA S T. New catalysts for hydroprocessing: Transition metal carbides and nitrides[J]. J Phys Chem, 1995, **99**(44): 16365-16372.
- [5] DHANDAPANI B, ST CLAIR T, OYAMA S T. Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide[J]. Appl Catal A: Gen, 1998, **168**(2): 219-228.
- [6] MAMÈDE A S, GIRAUDON J M, LÖFBERG A, LECLERCQ L, LECLERCQ G. Hydrogenation of toluene over β -Mo₂C in the presence of thiophene[J]. Appl Catal A: Gen, 2002, **227**(1/2): 73-82.
- [7] ZHENG X Z, ZHANG Y H, HUANG S P, LIU H, WANG P, TIAN H P. Adsorption of thiophene on transition metal atoms (Co, Ni and Mo) modified Al₂₀O₃₀ clusters: DFT approaches[J]. Comput Theor Chem, 2012, **979**: 64-72.
- [8] WU Z L, LI C, WEI Z B, YING P L, XIN Q. FT-IR Spectroscopic studies of thiophene adsorption and reactions on Mo₂N/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. J Phys Chem B, 2002, **106**(5): 979-987.

- [9] KIM J S, KIM B K, KIM Y C. Effect of Cu alloying on S poisoning of Ni surface via ab initio thermodynamics calculations[J]. *Phys Status Solidi A*, 2014, **211**(8): 1882-1888.
- [10] JIA L C, WANG X, HUA B, LI W L, CHI B, PU J, YUAN S L, JIAN L. Computational analysis of atomic C and S adsorption on Ni, Cu, and Ni-Cu SOFC anode surfaces[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, **37**(16): 11941-11945.
- [11] CHOI Y M, COMPSON C, LIN M C, LIU M. Ab initio analysis of sulfur tolerance of Ni, Cu, and Ni-Cu alloys for solid oxide fuel cells [J]. *J Alloys Compd*, 2007, **427**(1/2): 25-29.
- [12] PILLAY D, JOHANNES M D. Comparison of sulfur interaction with hydrogen on Pt(111), Ni(111) and Pt_3Ni (111) surfaces: The effect of intermetallic bonding[J]. *Surf Sci*, 2008, **602**(16): 2752-2757.
- [13] WANG W J, LI H X, DENG J F. Boron role on sulfur resistance of amorphous NiB/SiO₂ catalyst poisoned by carbon disulfide in cyclopentadiene hydrogenation[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2000, **203**(2): 293-300.
- [14] JONGPATIWUT S, LI Z, RESASCO D E, ALVAREZ W E, SUGHRUE E L, DODWELL G W. Competitive hydrogenation of polyaromatic hydrocarbons on sulfur-resistant bimetallic Pt-Pd catalysts[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, **262**(2): 241-253.
- [15] CHEN I, SHIUE D W. Resistivity to sulfur poisoning of nickel-alumina catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1988, **27**(8): 1391-1396.
- [16] FARKAS A P, SOLYMOSI F. Effects of potassium on the adsorption and dissociation pathways of methanol and ethanol on Mo₂C/Mo(100) [J]. *Surf Sci*, 2008, **602**(7): 1475-1485.
- [17] PISTONESI C, JUAN A, FARKAS A P, SOLYMOSI F. Effects of potassium on the adsorption of methanol on $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (001) surface[J]. *Surf Sci*, 2010, **604**(11/12): 914-919.
- [18] BUGYI L, SOLYMOSI F. Effects of potassium on the chemisorption of CO on the Mo₂C/Mo(100) surface[J]. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(19): 4337-4342.
- [19] HAN J W, LI L W, SHOLL D S. Density functional theory study of H and CO adsorption on alkali-promoted Mo₂C surfaces[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(14): 6870-6876.
- [20] KOJIMA R, AIKA K. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis: Part 1. Preparation and characterization[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **215**(1/2): 149-160.
- [21] CHU Q, FENG J, LI W Y, XIE K C. Synthesis of Ni/Mo/N catalyst and its application in benzene hydrogenation in the presence of thiophene[J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**(1): 159-166.
- [22] GALEA N M, LO J M H, ZIEGLER T. A DFT study on the removal of adsorbed sulfur from a nickel(111) surface: Reducing anode poisoning[J]. *J Catal*, 2009, **263**(2): 380-389.
- [23] DÍAZ A, GANDÍA L M, ODRIOZOLA J A, MONTES M. Influence of the nickel reduction degree on the toxicity of H₂S and thiophene over a Ni/SiO₂ catalyst[J]. *J Catal*, 1996, **162**(2): 349-358.
- [24] NIKULSHIN P A, ISHUTENKO D I, MOZHAEV A A, MASLAKOV K I, PIMERZIN A A. Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agent on their catalytic properties in HDS and HYD reactions[J]. *J Catal*, 2014, **312**(4): 152-169.
- [25] SHI C, ZHU A M, YANG X F, AU C T. On the catalytic nature of VN, Mo₂N, and W₂N nitrides for NO reduction with hydrogen[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, **276**(1/2): 223-230.
- [26] RESHETNIKOV S I, IVANOV E A, STARTSEV A N. Benzene hydrogenation in the thiophene presence over the sulfide Ni-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst under periodic operation: Kinetics and process modelling[J]. *Chem Eng J*, 2007, **134**(1/3): 100-105.