

769194

343325

7/2414

T-18.2

# 催化剂的制备

I

制备非均相催化剂的科学基础

下 册

[比] B. 德尔蒙等编

化学工业出版社

# 催化剂的制备

I

制备非均相催化剂的科学基础

下 册

〔比〕 B. 德尔蒙 等编

汪 仁 等译

化学工业出版社

本书是以催化剂制备为题的首次国际讨论会会议论文集，共收集会议论文47篇和综合评论1篇。中译本分为上、下两册出版。本册为下册。

书中各篇论文从不同的角度讨论催化剂制备方法的科学基础。通过有关的实例，研究了目前有重要经济意义而结构组成颇为复杂的工业催化剂。多数论文后附有会议记录，可以看出科学界和工业界人士对有关领域所关注的问题，目前国际上的研究水平及动向等。

本书可供催化研究人员和工程技术人员参考，亦可供有关专业研究生阅读。

本书由华东化工学院催化研究室汪仁与北京石油科学研究院李大东、何鸣元、屠式瑛译出，汪仁校阅了全部译稿。

B. Delmon P. A. Jacobs and G. Poncelet

## PREPARATION OF CATALYSTS

Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous  
Catalysts

Elsevier Scientific Publishing Company

Amsterdam-Oxford-New York (1976)

### 催 化 剂 的 制 备

#### I

制备非均相催化剂的科学基础

下 册

汪 仁 等译

责任编辑：何曙霓

封面设计：季玉芳

\*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

\*

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub>印张11<sup>1</sup>/<sub>8</sub>字数247千字印数1—3,780

1985年11月北京第1版1985年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3740定价2.15元

# 目 录

CoO-MoO <sub>3</sub> - $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂载体的影响 (评论) .....	1
MoO <sub>3</sub> -CoO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂的制备及其性能 .....	29
氧化型加氢脱硫催化剂的活化剂体系: 制备情况 .....	39
Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 氢解催化剂制备中Ni和载体之间的物理- 化学作用 .....	52
单层型氧化铝催化剂的制备、性能和稳定性 .....	64
氧化铬-氧化铝催化剂的活化及其热稳定性的研究 .....	82
非均相催化剂的制备: 微结构的生成 .....	90
在表面活性剂存在时氧化物催化活性材料的分散与混和 .....	110
以基础研究为指导, 制备工业用的负载型Ni催化剂 .....	119
制备方法对负载于氧化铝的过渡金属离子的结构和催化性质 的影响 .....	136
制备过程参数对Cr <sup>II</sup> 表面化合物 (改进的Phillips催化剂) 活性的影响 .....	152
热预处理条件对氧化铝和沸石上铂分散度的影响 .....	159
锡在铂-锡重整催化剂中的作用 .....	169
铂-铈-氧化铝催化剂, 制备方法不同时物化性质与催化性质 的变化 .....	185
沉积物与载体之间化合物的生成及其抑制 .....	200
影响工业催化剂比表面积、活性、稳定性和机械强度的各种 因素 .....	225
决定流化床催化剂与涂层催化剂磨损的因素 .....	233
用于脱碳反应的经助催化的铬-锌-锰氧化物催化剂及其制备 的科学原理 .....	243

合成甲醇催化剂的制备及其特性 .....	253
作为催化剂载体的金属底件上的多孔性陶瓷涂层 .....	265
汽车排气控制催化剂 .....	280
用于汽车排气催化转化的金属-陶瓷构件 .....	308
载于 $\gamma$ -氧化铝上的 $MnO_x$ ——废气吸硫剂之制备 .....	322
多重分散性的氧化铝载体材料 .....	335
三氯化钛形成的研究——丙烯定向聚合催化剂 .....	344

# CoO-MoO<sub>3</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂

## 载体的影响 (评论)

V. H. J. de Beer G. C. A. Schuit

Eindhoven University of Technology, Department of Chemical Technology, Laboratory for Inorganic Chemistry and Catalysis, Eindhoven, The Netherlands.

(荷兰埃因霍温工业大学, 化工系无机化学和催化研究室)

### 引 言

硫化态的CoO-MoO<sub>3</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂广泛用于各种石油原料的工业催化加氢脱硫(HDS)过程。虽然大规模的加氢脱硫过程已经实践了约四十年,可是在这一领域中的研究工作仍然很活跃,这主要是由于从重油和渣油脱硫的需要,同时也是由于从页岩油和煤生产清洁石油燃料的兴趣增大了。

对于纯化合物和各种馏分油的加氢脱硫反应动力学和反应机理已经发表了大量的工作报告。McKinley<sup>(1)</sup>、Mitchell<sup>(2)</sup>、Schuman和Shalit<sup>(3)</sup>、Schuit和Gates<sup>(4)</sup>、Weisser和Landa (在一本有关硫化催化剂的综合性专著中<sup>(5)</sup>)、以及Amberg<sup>(6)</sup>都对这个问题进行过评述。所有这些评论包括Grange和Delmon<sup>(7)</sup>的评论,都试图说明催化剂表面的精确

结构，特别是舒伊特和加特斯<sup>[4]</sup>的评论更是这样。虽然可得到多方面的实验资料，但是迄今为止，对催化加氢脱硫的化学过程，包括催化剂制备和操作的化学原理，仍然不是非常清楚。

对加氢脱硫催化剂的要求是多方面的<sup>[6]</sup>。除了一般的如高活性、机械强度好和寿命长以及经受反复再生的能力之外，它们还必须：1) 有效地脱除有机硫化物分子中的硫，主要是通过断裂C—S键；2) 在有机硫化物和硫化氢存在的条件下能够操作（这一点就排除了使用一般金属加氢催化剂的可能性）；3) 不容易被其它石油杂质如氮化物中毒，也不容易被金属钒或镍中毒；4) 不会引起过多的脱氢作用和聚合作用，以免“结焦”；5) 应能选择性地加氢双烯和多烯先于单烯，从而减少结焦倾向，同时保持所希望的汽油性质，并使昂贵的氢气消耗达到最小。

在本评论中以较短的篇幅对Co(Ni)/Mo(W)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>类型的加氢脱硫催化剂的制备和结构方面的近期工作进行了评述。特别注意载体对催化剂母体的氧化态和实际操作中的硫化态的影响。

## 加氢脱硫催化剂模型

对于一般组成为Co(Ni)/Mo(W)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加氢脱硫催化剂的结构，曾提出过三种模型。

### 1. 单层模型

假设催化剂制备过程中在 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面形成MoO<sub>3</sub>的外延的单层。单层模型是早在Lipsch等人<sup>[8]</sup>的理论中提出的概念，但仅是在Sonnemans和Mars<sup>[9]</sup>的实验之后，才认为是有了确切的证据。Schuit和Gates<sup>[4]</sup>提出了单层的外延特

征。将Sonnemans与Mars通过实验测定的单位 $\text{MoO}_3$ 的表面积 ( $16\sim 17 \text{ \AA}^2$ ) (见图1) 与根据Lippens模型<sup>[10]</sup>针对(110)表面从理论上计算的结果进行比较, 发现它们相当一致。Fransen等人<sup>[11]</sup>和Olsthoorn<sup>[12]</sup>用原位红外技术研究单层形态, 发现在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上引入 $\text{MoO}_3$ 使载体表面羟基的红外谱带完全消失。

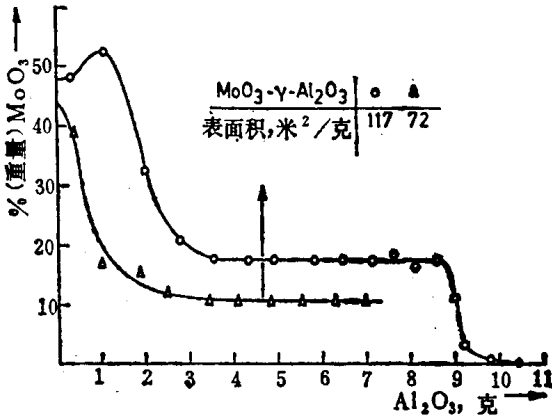
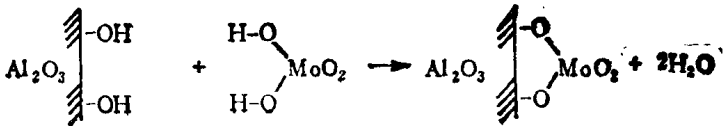


图 1 沿管式反应器流动方向氧化钼含量与床层长度或氧化铝重量的函数关系  
在 $600^\circ\text{C}$ 通过气相, 以 $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ 的形式引入钼<sup>(2)</sup>

所发生的反应是<sup>[13]</sup>:





从Sonnemans和Mars的工作可以很清楚地看出，工业催化剂含有的 $\text{MoO}_3$ 显然低于完全单层覆盖所需要的数量。对于 $\text{WO}_3$ 未做类似的测定。

对引入氧化态催化剂体系中的助剂（Co或Ni）的结构形态，已经进行了广泛的研究<sup>[14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]</sup>。Lo Jacono等人<sup>[19]</sup>曾做了极为专门的描述。已经证实有部分助剂阳离子渗透过某一距离而进入载体，象在它们的尖晶石中一样， $\text{Co}^{2+}$ 优先占据四面体位置，而 $\text{Ni}^{2+}$ 占据八面体位置，这与Richardson早期的发现<sup>[21]</sup>非常一致。然而仍然有一定数量的助剂保留在表面（例如氧化钴），其数量取决于引入的助

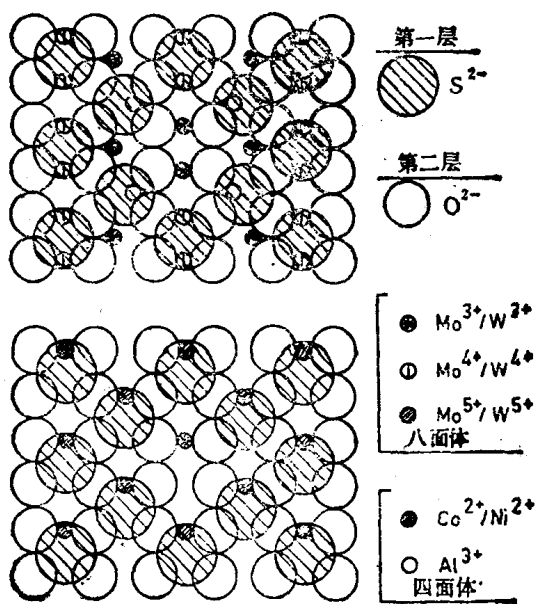


图 2 单层位置<sup>[4]</sup>

剂氧化物的量。

Co-Mo- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在还原和部分硫化之后，其理想的单层催化剂可用图 2 中的图形表示。

在载体的 (110) 晶面记录中有两种类型的表面，一种同时包含四面体位置和八面体位置；另一种只包含八面体位置。四面体位置被Co<sup>2+</sup>占据，八面体位置被Mo<sup>6+</sup>占据（在完全氧化的体系中）。只有氧离子位于所谓的“表层”，在Mo位置的顶部，即不参与外延层，可以被硫所取代，结果形成Mo<sup>5+</sup>和Mo<sup>4+</sup>位置。S/Mo比保持 $\leq 1$ 。硫空位对应于一个或两个Mo<sup>3+</sup>位置。过量的Co可以存在于次表面层。Cimino等人<sup>(22)</sup>用X光电子能谱测定Co、Mo和Al在表面层中的深度，他们发现Co位于Mo下面。通过发光光谱的测定<sup>(23)</sup>对单层中有八面体Mo<sup>6+</sup>离子提出了怀疑，因为该测定证明在 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的MoO<sub>3</sub>更类似于Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>，而Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>中Mo是四面体配位。Biloen和Pott<sup>(24)</sup>用X光电子能谱对WO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作了类似的实验。

## 2. (拟) 插入模型

沃霍伊 (Voorhoeve) 等人首先描述了这种模型<sup>(25,26)</sup>，后来Farragher和Cossee详细地将其完成<sup>(27)</sup>。从二硫化物如NbS<sub>2</sub>、TaS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>和WS<sub>2</sub>的层状结构出发，在这种结构中阳离子位于三棱形的环境中，在连续的硫层中，阳离子位置是完全空的或完全满的交替着。三棱形排列使阳离子d-轨道分裂成一个能级较低的单轨道和两个能级较高的双轨道<sup>(28)</sup>。如果能级较低的单轨道只包含一个电子，它能从插入到空层位置的过渡金属原子接受另一个电子，在这过程中，电子转移给原来的硫化物阳离子。例如：



根据这种模型，在 $WS_2$ 或 $MoS_2$ 中不能发生整体的插入作用，因为能级较低的单轨道已经充满了。沃霍伊和法拉吉尔等人认为，在 $WS_2$ ( $MoS_2$ )层的棱边靠近 $W$ ( $Mo$ )离子的八面体孔穴中，也还可能发生 $Ni(CO)$ 的插入作用。这就导致在层的棱边处，位于正方形平面排列的硫离子上方，形成暴露的 $W^{3+}$ ( $Mo^{3+}$ )离子的独位和双位。这也引起表面上形成小平面。沃霍伊等人测定了顺磁共振信号和催化活性(苯加氢)<sup>[25,26]</sup>，通过改变样品的比表面，有力地说明 $Ni(Co)$ 的引入与暴露较多的 $W$ ( $Mo$ )离子如 $W^{3+}$ 有关系。顺磁共振信号强度与苯和环己烯的加氢速度(后者比前者更快)之间的关系不同，这说明存在不同的活性位置。

图3是 $Ni$ 插入 $WS_2$ 棱边的法拉吉尔—科西模型。该图说

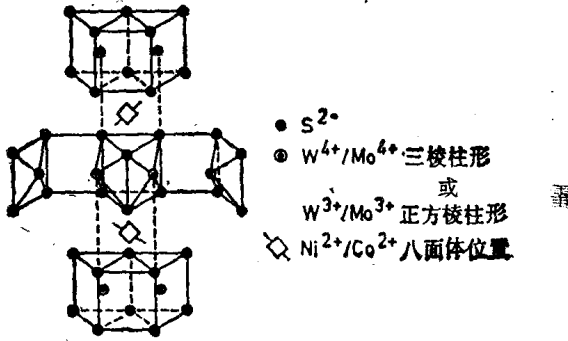


图3 插入棱边位置<sup>[27]</sup>

明，由于倾向于八面体配位的 $Ni^{2+}$ 离子改变了 $S$ 的分布，结果使配位数为四的 $W^{3+}$ 暴露在气相了。应该注意到，插入模型认为载体仅仅做为一种稀释剂，并首先对于典型的加氢反

应论证了载体的重要性，这就是说，对于加氢脱硫反应情况可能有些不同。(Van Dooren<sup>[29]</sup>对以 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 混合气体硫化的负载型催化剂体系的顺磁共振信号强度和噻吩加氢脱硫活性进行比较，从而证实了载体对加氢脱硫反应的作用。值得注意的是，在插入模型中对应于最佳助剂作用的 $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}(\text{W})$ 比与 $\text{MoS}_2$ 或 $\text{WS}_2$ 的晶粒大小有密切关系，而且对于没有载体的样品，这个比值很小。

### 3. 协同模型

这种模型是由Hagenbach、Courty、Delmon和Menguy提出的<sup>[30,31]</sup>。他们证明 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 的混合物有明显的“协同”效应，也就是说 $\text{Co}_9\text{S}_8$ 不是很活泼的，但是加到 $\text{MoS}_2$ 中以后，则对噻吩加氢脱硫、环己烯加氢和环己烷异构化反应来说，均增加了 $\text{MoS}_2$ 的活性。他们还报导了在钴存在的情况下测到一个低温(93°K)顺磁共振信号( $g = 2.17$ )，但其作用仍然不清楚的。测定了混合硫化物加氢脱硫，加氢和异构化的本征活性和 $\text{Co}/(\text{Mo} + \text{Co})$ 比的关系，将测定的结果与顺磁共振信号强度相比较，发现它们之间有某种平行关系。所有的曲线在 $\text{Co}/(\text{Mo} + \text{Co})$ 为0.2时，显示出最大值。对协同效应的唯一解释是假设毗邻相之间的电子发生转移，同时过量的硫引起附加的电子转移，从而增加了 $\text{MoS}_2$ 或 $\text{Co}_9\text{S}_8$ （或者 $\text{MoS}_2$ 和 $\text{Co}_9\text{S}_8$ ）的催化活性，毫无疑问，复合硫化物显然比单一组分更活泼。在协同模型中也不认为载体有重要的影响。

### 载体的影响

对于加氢脱硫催化剂体系，在已经提出的各种模型当中，载体的作用在许多重要方面是不同的。在前面提到的插入模

型和协同模型中，载体对实际催化反应不起作用。因此不需要假定活性物质与载体表面之间发生化学作用。并且助剂的作用仅仅与主要的有效活性化合物如  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  的结构有关。载体的作用局限于增加和（或）稳定活性化合物及助剂的分散度。

然而，单层模型认为Mo或W存在于单层中，以化学方式结合到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面。助剂的作用也与载体的结构有密切关系。

Ahuja等人<sup>[32]</sup>研究了载体对硫化催化剂的加氢脱硫性能的影响，包括不含Mo和Co的催化剂。反应在350℃及60公斤/厘米<sup>2</sup>氢压下进行，所用的原料包括噻吩、甲苯和环己烷。他们发现在最佳Co/Mo比的条件下， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 〔85~15%（重量）〕是比纯 $\text{SiO}_2$ 更好的载体，这可以用载体的酸性功能来解释。按照这种模型，可以预料载体不仅影响典型的加氢脱硫反应，而且对于加氢、异构化和裂化反应也有影响。实际上Ahuja和Van Sint Fiet<sup>[33]</sup>等人给出的一些（常压试验）数据，似乎证实了这种影响。Kurita等人<sup>[34]</sup>在工业试验条件下测定加氢脱硫活性，他们发现Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂比Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 催化剂（ $\text{SiO}_2$ 含量在0~34%（重量）范围内变化）更活泼。

对于含有不同数量Co和Mo的样品，德拜尔（de Beer）等人<sup>[35,36]</sup>也研究了载体（ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ ）对于噻吩加氢脱硫活性的影响（试验条件：见图4说明）。用常规的浸渍法制备催化剂<sup>[35,37]</sup>，并首先浸Mo。

正如图4所表明的，运转8小时后在初始氧化态的Mo- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和Mo- $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂系列之间没有发现本质区别。一个很有意思的结果是发现MoO含量 $\leq 4\%$ （重量）的样品其

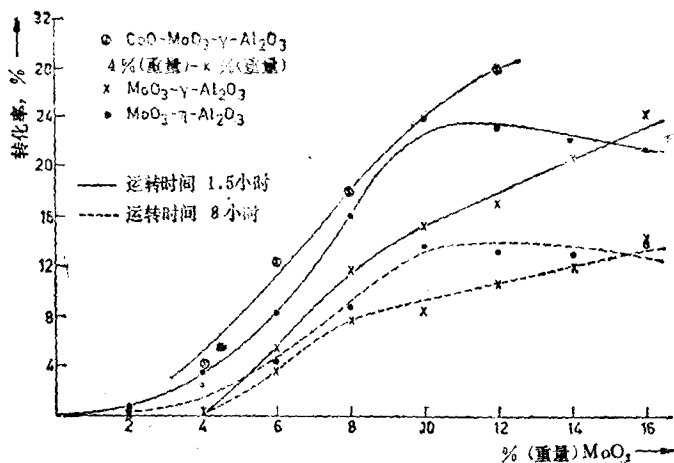


图 4 氧化铝为载体的初期氧化态催化剂，其噻吩  
脱硫作用与 $\text{MoO}_3$ 含量的函数关系

条件：180毫克催化剂在氢气中于 $400^\circ\text{C}$ 预还原1.5小时，每分钟通入  
50毫升氢气（以常温常压计），其中含有6%（体积）的噻吩，  
 $400^\circ\text{C}$ <sup>[35,36]</sup>

活性水平相当低或者是零。这个现象与对这些催化剂观察所得到的相当低的硫化能力是对应的（硫化条件见图5说明），说明形成了稳定的即不易还原或不易硫化的Mo化合物。这些Mo化合物用氨水洗，勉强可以除去<sup>[9]</sup>。图4还说明就所测定的各种 $\text{MoO}_3$ 含量而言，引入Co(4% (重量) CoO)可以增加噻吩的转化率。Co的促进作用对于硫化样品更加显著。对含有不同数量Mo和Co的以 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 硫化的 $\text{Co-Mo-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co-Mo-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了系统的硫分析，其结果使我们有充分的理由<sup>[35,36,37]</sup>假定初始的氧化钼几乎都转化成了

- New York, 1957, volume 5, 405-526.
- [ 2 ] P. C. H. Mitchell, "The Chemistry of some Hydrodesulphurisation Catalysts Containing Molybdenum", Climax Molybdenum Co. Ltd., London, 1967.
  - [ 3 ] S. C. Schuman, and H. Shalit, *Catalysis Rev.*, **4**, 245 (1970).
  - [ 4 ] G. C. A. Schuit, and B. C. Gates, *AIChE Journal*, **19**, 417 (1973).
  - [ 5 ] O. Weisser, and S. Landa, "Sulphide Catalysts, their Properties and Applications", Pergamon, Oxford-New York, 1973.
  - [ 6 ] C. H. Amberg, *J. Less-Common Metals*, **36**, 339 (1974).
  - [ 7 ] P. Grange, and B. Delmon, *J. Less-Common Metals*, **36**, 353 (1974).
  - [ 8 ] J. M. J. G. Lipsch, and G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, **15**, 179 (1969).
  - [ 9 ] J. Sonnemans, and P. Mars, *J. Catal.*, **31**, 209 (1973).
  - [10] B. C. Lippens, Ph. D. Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands (1961).
  - [11] T. Fransen, and P. Mars, *J. Catal.*, to be published.
  - [12] A. A. Olsthoorn, Ph. D. Thesis (in Dutch), University of Amsterdam, The Netherlands (1974).
  - [13] M. Dufaux, M. Che, and C. Naccache, *J. Chim. Phys.*, **67**, 527 (1970).
  - [14] J. M. J. G. Lipsch, and G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, **15**, 174 (1969).
  - [15] J. H. Ashley, and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A*, 2821 (1968), *ibid.* 2730 (1969).
  - [16] O. V. Krylov, and L. Ya. Margolis, *Kinet. Katal.* (Engl.), **11**, 358 (1970).
  - [17] T. Kabe, S. Yamadaya, M. Oba, and Y. Miki, *Int. Chem. Eng.*, **12**, 366 (1972).
  - [18] G. Sh. Talipov, U. B. Khakimov, V. N. Vorob'ev, K. A. Samigov, and Yu. M. Shchekochikhin, *Kinet. Katal.* (Eng.), **13**, 1384 (1972).
  - [19] M. Lo Jacono, A. Cimino, and G. C. A. Schuit, *Gazz. Chim. Ital.*, **103**, 1281 (1973).
  - [20] P. Ratnasamy, R. P. Mehrotra, and A. V. Ramaswamy, *J. Catal.*, **32**, 63 (1974).
  - [21] J. T. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **3**, 154 (1964).
  - [22] A. Cimino, and B. A. De Angelis, *J. Catal.*, **36**, 11 (1975).
  - [23] W. H. J. Stork, J. G. F. Coolegem, and G. T. Pott, *J. Catal.*,

报导了类似的发现。Wolter 用电子显微镜观察 Ni-Mo- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  样品 (见图6), 最有力地证明了在以氧化铝为载体的硫化型催化剂体系中, 存在很微小的  $\text{MoS}_2$  晶体<sup>[42]</sup>。在电子显微镜照片中可以很清楚地看出微小的晶体有时仅仅由几层  $\text{MoS}_2$  组成。

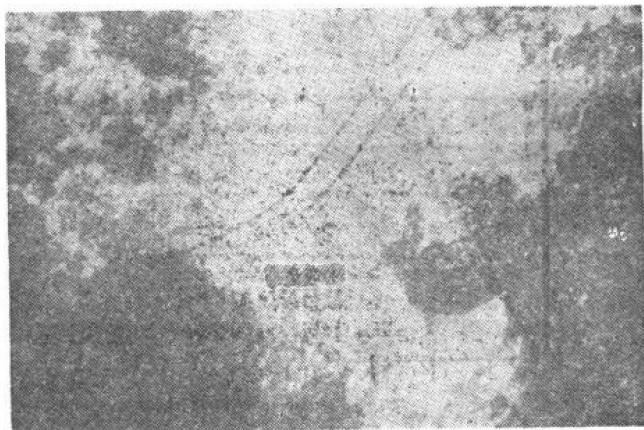


图 6 在硫化的 Ni-Mo- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面上  $\text{MoS}_2$  晶体的电子显微镜照片<sup>[42]</sup>

德拜尔等人<sup>[35,36]</sup>发现, 以  $\text{SiO}_2$  为载体的初始氧化态的 Mo- $\text{SiO}_2$  氧化剂与氧化铝为载体的催化剂几乎有同样的结果 (见图7)。然而他们观察到一个有意思的现象, 即含有 2% (重量) 和 4% (重量)  $\text{MoO}_3$  的样品没有表现出相当低的转化率, 这意味着  $\text{SiO}_2$  和 Mo 的化合物之间的化学反应很弱。用  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  硫化之后分析 S/Mo 比 (1.82 和 1.92) 也证实了上述结论。X 光电子能谱<sup>[22,24]</sup> 和 X-射线衍射<sup>[35,36]</sup> 的研究工作也说明, 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相比,  $\text{SiO}_2$  和 Mo 化合物之间的相互作用很弱。



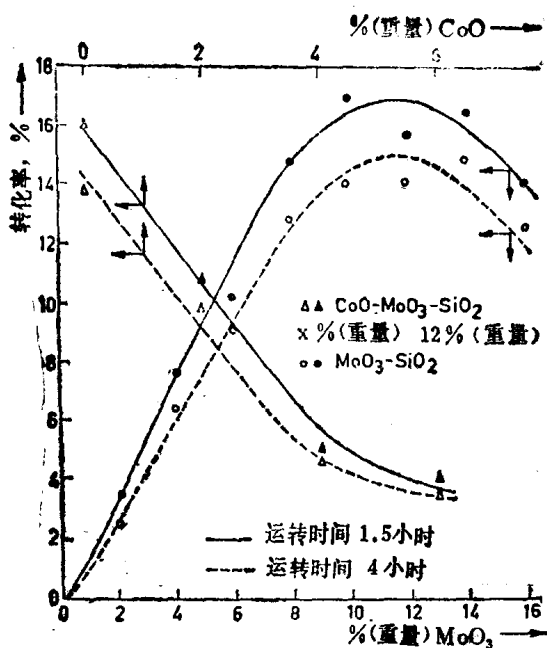


图 7 以 $\text{SiO}_2$ 为载体的初始氧化态催化剂，其噻吩脱  
硫作用与 $\text{MoO}_3$ 和 $\text{CoO}$ 含量的函数关系  
条件：见图6<sup>[35, 36]</sup>

图 7 还说明以 $\text{Mo-SiO}_2$ 样品浸渍的方式引入 $\text{Co}$ ，然后干燥和焙烧所得的催化剂，运转1.5小时和4小时之后，测定的噻吩加氢脱硫活性随 $\text{CoO}$ 含量增加而下降。然而与纯 $\text{CoMoO}_4$ 以及 $\text{CoMoO}_4$ 与 $\text{SiO}_2$ 的机械混合物的情况相类似，该催化剂的初活性相当高，但是迅速（10分钟内）下降到图 7 中的低水平。紫外和可见反射光谱的测定（图8）说明，在初始氧化态的 $\text{Co-Mo-SiO}_2$ 催化剂中，在 $\text{SiO}_2$ 上含有 $\text{CoMoO}_4$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。此外还发现用 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 硫化的过程中 $\text{CoMoO}_4$ 转化成主要