

附件 6



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文评阅书

论文题目 体相催化剂上柴油的超深度加氢脱氮研究

作者姓名 刘欣毅

学位类别 理学博士

学科（专业） 物理化学

研究所（院系） 中国科学院大连化学物理研究所

中国科学院大学制

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	√ <input type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	8
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	10
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	36
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	7
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	10
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	9
总体评价			总分	80

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

油品的超深度脱硫、脱氮是制备清洁油品的关键步骤，论文围绕加氢脱氮(HDN)体相催化剂的制备及催化性能研究开展了工作，选题具有重要的应用价值。论文以层状双氢氧化物(LDH)为前体制备得到的体相硫化物催化剂，并研究了他们在 HDN 反应中的催化性能，取得的主要创新性结果如下：

（1）制备了MoWNiS体相催化剂，在M/Ni原子比小于0.3时，在喹啉和十氢喹啉的HDN反应中催化剂的加氢活性和氢解活性随着Mo/W含量的增加而增加，产物的选择性不发生明显改变之二主要归结于适量Mo/W的引入可以有效抑制抑制催化剂颗粒的聚集和增加边缘位点的活性位数目。

（2）制备了ZrMoWNiS催化剂，研究发现Zr的加入有效提高了NiMo和NiW活性复合物种分散度，有利于形成更多催化活性位点。在Zr/Ni原子比为0.04时的到最优HDN催化性能。

（3）NiAl-LDH的合成温度影响NiAlMoWS催化剂的HDN催化性能，研究发现这主要与NiAl-LDH前体的晶粒尺寸和层间距相关，在高温下获得的NiAl-LDH前体具有小晶粒尺寸，更有利于活性物种的形成。

作者对本领域的研究背景做了较全面的文献综述，论文写作规范、逻辑性强，说明作者有扎实的基础和独立科研能力，建议进行博士论文答辩。

N₂吸附图如图4. 4, 4. 5中，P/P⁰改为P/P₀

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p>	<p><input type="checkbox"/>√同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/>修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/>修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/>不同意答辩</p>
---	--

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	95
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	90
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	85
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	86
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	86
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	84
总体评价			总分	86.9

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

全球可加工原油劣质化和重质化导致炼油厂原料氮含量不断升高，给生产清洁燃料带来前所未有的挑战，而开发高性能加氢脱氮催化剂是实现产业升级以应对挑战的有效途径之一。该论文研究了体相金属硫化物催化剂 NiMoS 和 NiWS 催化剂结构性质以及催化性能与组成之间的关系，通过引入分散助剂的方式促进体相催化剂中活性物种的分散，以提高体相催化剂的活性金属利用率，优化催化剂制备方法，引入廉价金属，制备具有工业应用前景的加氢脱氮催化剂。论文选题具有重要应用价值和理论意义。

论文以 Ni-LDH 为前体制备了一系列不同 Mo/W 含量的体相 NiMoS 和 NiWS 催化剂，发现当 Mo/Ni 或 W/Ni 原子比小于 0.3 时，Mo 或 W 物种可有效抑制催化剂颗粒的聚集和长大，提高分散度。因而，随着 Mo 或 W 含量的增加，催化剂的加氢活性和氢解活性提升，喹啉和十氢喹啉加氢脱氮反应活性随之提高。研究了 Zr 对体相 NiMoS 和 NiWS 催化剂加氢脱氮催化性能的促进作用，发现 Zr 物种的引入可促进前体中易还原 NiMo 和 NiW 物种的形成，有利于促进 NiMoS 和 NiWS 活性相的生成。Zr 的引入可减小体相催化剂颗粒尺寸，提高 NiMoS 和 NiWS 的分散度，因而显著提升体相 Ni(Zr)MoS 和 Ni(Zr)WS 催化剂的加氢脱氮活性。研究了制备温度对 NiAl-LDH 前体以及 NiAlMoWS 催化剂的结构和催化性能的影响，发现当 LDH 前体的制备温度为 70 °C 时，体相 NiAlMoWS 催化剂加氢脱氮活性最高，与具有高活性金属含量的 NiMoWS 催化剂相当，有利于降低工业催化剂的制造成本。上述研究结果具有创新性。

论文工作量大、研究方案合理、数据可信、结论正确。表明作者具有扎实的理论基础和专业知识，具有独立从事科研的能力。论文达到博士学位论文要求。

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p>	<p><input checked="" type="checkbox"/>同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/>修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/>修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/>不同意答辩</p>
---	--

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	92
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	86
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	80
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	86
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	85
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	86
总体评价			总分	84

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

加氢脱氮（HDN）是加氢精制生产清洁油品过程涉及的重要反应，由于油品中的氮化物对加氢精制脱硫反应有较强的抑制，因而催化剂的加氢脱氮性能对其加氢精制的整体性能有决定作用。论文研究 HDN 催化剂活性相结构与加氢脱氮性能之间的构效关系，选题具有重要的理论和实际意义。

论文以沉淀制备的镍层状双氢氧化物（镍水滑石、Ni-LDH）为前体，采用浸渍、沉积、共沉淀等方法向其中引入 Al、Zr、Mo、W 等组分，经焙烧、硫化制得一系列 NiMo、NiW 基硫化物体相催化剂（bulk catalyst），采用 XRD、XRF、BET、TEM/HRTEM、H₂-TPR、H₂S-TPS 等物理化学表征手段，结合喹啉和十氢喹啉模型化合物 HDN 微反评价，研究了反应机制和催化剂构效关系。得到如下研究结果：1、体相 NiMoS 和 NiWS 催化剂，当 Mo（W）/Ni 原子比不超过 0.3 时，Mo（W）物种能够有效抑制催化剂颗粒的聚集和生长，提升表面积，有效增加活性位点的数目。2、体相 Ni(Zr)MoS 和 Ni(Zr)WS 催化剂，Zr/Ni 原子比小于 0.04 时，Zr 组分的引入可减小催化剂颗粒尺寸，提升 NiMo（W）物种分散度，促进 NiMo（W）的还原。3、体相 NiAlMoWS 催化剂，Al 的加入可以促进 LDH 层板间 Mo（W）物种的分散和还原活化，可保持催化剂活性同时降低 Mo（W）含量。

论文工作量大，研究结果对开发高活性加氢精制催化剂有促进作用。论文书写规范，达到了博士论文的要求，建议进行答辩。

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p>	<p><input checked="" type="checkbox"/>同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/>修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/>修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/>不同意答辩</p>
---	--

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	95
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	93
3	创新成果	论文成果创新性,对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	85
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度,专门知识的系统性、深入性	10%	92
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	92
6	论文写作	论文结构、撰写规范性;文字表达准确、清晰和流畅性;引文严谨、规范性	10%	90
总体评价			总分	91

注:“分数”栏每项均按百分制整数评分,各项满分均为100分。评分分为四档:大于等于90分为优秀;大于等于75分小于90分为良好;大于等于60分小于75分为中;小于60分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

作者以 LDH 为前体制备了一系列 NiMo/NiW 硫化物催化剂，通过改变金属种类和含量研究了催化剂活性金属组成对其结构和 HDN 性能的影响。通过引入分散助剂降低了催化剂的颗粒尺寸，提升了催化剂的 HDN 活性。此外，通过引入廉价金属，优化 LDH 前体的制备条件，实现了在不降低实际催化活性的前提下减少了催化剂的制备成本。论文内容充实，整体连贯性较好，选题的应用型较强。

但论文在内容以及引文的规范性等方面仍存在问题，特别是论文中参考文献的格式规范性较差，关于作者的缩写以及杂志的缩写出现多处前后不一致的情况，需要进行修改（已经在 pdf 文件中标注）。

总之，论文工作具有较好的创新性。文献综述较全面，内容丰富，义理深刻。研究工作目标明确、思路清晰、结论合理，是一篇合格的博士论文。论文也反映出作者具有较强的独立开展科研工作的能力和较高的学术水平。

论文已达到博士学位论文标准，建议修改后进行论文答辩。

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p>	<p><input type="checkbox"/> 同意答辩</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/> 不同意答辩</p>
---	--

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划 “√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	100
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	98
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	98
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	97
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	100
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	98
总体评价			总分	97.6

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 89 分为良好；大于等于 60 分小于 74 分为一般；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 体相催化剂上柴油的超深度加氢脱氮研究

作者姓名： 刘欣毅

油品加氢脱氮研究对于解决环境污染问题具有十分重要的意义和工业应用前景。刘欣毅同学利用课题组前期层状多金属硫化物催化剂体系研究的基础上，开展了层状硫化物催化剂组成与结构和 HDN 性能之间的关系，以及分散助剂对其活性影响的研究，论文取得以下主要创新性成果：

1. 制备了不同 Mo/W 含量的层状 NiMoS 和 NiWS 催化剂，发现活性金属组分 Mo/W 在催化剂结构中起到一定的分散作用。当 Mo/Ni 或 W/Ni 原子比不超过 0.3 时，Mo/W 物种能够有效抑制催化剂颗粒的聚集和生长并提升颗粒表面积。

2. 制备了不同 Zr 助剂含量的层状 Ni(Zr)MoS 和 Ni(Zr)WS 催化剂，发现适量的 Zr 组分能够作为分散助剂降低 LDH 前体和催化剂的颗粒尺寸，有利于活性相在颗粒表面的暴露，进而提升加氢脱氮性能；

3. 制备了一系列层状 NiAlMoWS 催化剂。发现引入 Al 组分参与形成层板会改变催化剂 LDH 前体的结构性质，进一步优化合成温度后能够实现在不降低催化剂活性的基础上降低催化剂的制备成本。

论文文献综述比较全面，工作思路清晰，实验数据充分可靠，分析合理，工作量较大，反映作者具有较扎实的理论基础和具有独立进行科研的能力。论文撰写流畅，表述清楚，逻辑性强，写作规范。论文工作已经达到博士水平的要求，同意进行博士论文答辩。

是否同意组织学位论文答辩
（请在相应栏内划“√”）

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答

辩

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input type="checkbox"/> √否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	90
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	90
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	90
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	90
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	90
总体评价			总分	90

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：

油品中的含氮化合物对分子筛催化剂和加氢脱硫(HDS)催化剂具有较强的毒化抑制作用，因此加氢脱氮(HDN)对于炼油过程必不可少。论文选择体相催化剂上柴油的深度加氢脱氮作为研究内容，选题具有重要的学术价值和潜在的应用前景。

论文围绕体相硫化物催化剂组成与结构和 HDN 性能之间的关系，以及通过引入分散助剂以提升其活性两方面展开，得到如下主要研究结果：（1）通过 Ni-LDH 前体制备了一系列不同 Mo/W 含量的体相 NiMoS 和 NiWS 催化剂，发现当 Mo/Ni 或 W/Ni 原子比不超过 0.3 时，Mo/W 物种能够有效抑制催化剂颗粒的聚集和生长并提升比表面积，Mo/W 组分含量的增加反而会减少催化剂活性位点的数目，进而降低了 HDN 活性。（2）制备了一系列具有不同 Zr 助剂含量的 NiZr-LDH，并以 Ni(Zr)-LDH 为前体继续制备得到了体相 Ni(Zr)MoS 和 Ni(Zr)WS 催化剂，发现 Zr 组分的引入减小了催化剂颗粒尺寸，提升了 NiMo 和 NiW 物种分散度，促进了 NiMo 和 NiW 物种的还原活化，进而提升了 HDN 活性。（3）在不同温度下制备了一系列 NiAl-LDH，并以 NiAl-LDH 为前体继续制备得到了体相 NiAlMoWS 催化剂，发现当合成温度为 70 °C 时，得到的 NiAl-LDH 前体同时具有合适的层状结构和较小的颗粒尺寸，有利于 LDH 层板间 Mo/W 物种的分散和还原活化。此时得到的 NiAlMoWS 催化剂表现出了最高的 HDN 活性，并且其 HDN 活性与不含 Al 的 NiMoWS 催化剂基本相当，因此实现了在不减小催化剂活性的前提下降低了其制备成本。

上述研究结果具有创新性。

论文达到了博士学位论文的要求，同意参加答辩。

论文是深度脱氮，研究内容体现不够；数据处理应该统一，如比表面积的数值在论文中应该一致。

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“”）</p>	<p><input checked="" type="checkbox"/>√同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/>修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/>修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/>不同意答辩</p>
--	---

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	90
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	86
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	94
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	95
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	95
总体评价			总分	90.05

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

本篇学术论文选题符合能源领域需求，具有现实意义；从文献综述看，作者进行了较为全面的调研，对文献资料总体掌握较好，创新之处在于深入研究分析了体相法催化剂的结构组成与加氢脱氮反应性能的关联，为优化催化剂指明了方向，奠定了定量基础；创新提出在体相法催化剂中引入助剂锆调节催化剂性能，取得初步有意效果。写作规范，论述、分析具有较强逻辑性。

存在问题和不足：

- 1. 试验部分个别描述不准确，如剧烈搅拌和干燥过夜，应列具体转速和干燥温度、时间；
- 2. 没有描述什么是超深度加氢脱氮，一般也不这样讲，不太准确，建议改为加氢脱氮；
- 3. 催化剂进行了优化，但没有进行稳定性试验验证；
- 4. 体相法催化剂金属含量高，应考虑再生性能研究；
- 5. 若实验条件允许，可针对更重些的蜡油，开展加氢脱氮研究，因为蜡油作为加氢裂化原料前，必须进行加氢脱氮预处理。

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p>	<p><input type="checkbox"/>同意答辩 √</p> <p><input type="checkbox"/>修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/>修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/>不同意答辩</p>
---	--