

Effect of PEG on the Structure and Hydrodesulfurization Performance of Unsupported Ni-Mo Catalyst

Changlong Yin, Zhenjiang Bai, Leiyan Zhao, Junping Zhang, Chenguang Liu

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing and Key Laboratory of Catalysis of CNPC, China University of Petroleum, Qingdao
Email: yincl@upc.edu.cn

Received: Sep. 23rd, 2013; revised: Oct. 25th, 2013; accepted: Nov. 10th, 2013

Copyright © 2013 Changlong Yin et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: The unsupported hydrotreating catalyst has high hydrogenation activity owing to its high metal content. While the metal active phase over the unsupported catalyst is easy to gather, and then reduces its dispersion during the process of hydrothermal synthesis, which affects the activity of the catalyst. The non-ionic water-soluble polymer polyethylene glycol (PEG) was adopted as additives to increase the dispersion of the unsupported catalyst, and the effect of PEG on the crystal structure, pore structure and surface morphology of the catalyst was examined. The activities of the catalysts were evaluated by hydrotreating dibenzothiophene (DBT) and fluid catalytic cracking (FCC) diesel. The analysis results from SEM and HRTEM showed that after adding PEG, many vesicles were formed between the catalyst grains which greatly improved the metal dispersion. At the same time, the catalyst particles surface was more porous which increased the number of the active sites exposed to reactant. The activity evaluation results revealed that the addition of PEG could obviously improve the HDS activity of the unsupported Ni-Mo catalyst.

Keywords: Unsupported Hydrotreating Catalyst; PEG; Dibenzothiophene; Hydrodesulfurization; Ultra Low Sulfur Diesel

聚乙二醇对非负载型 Ni-Mo 催化剂结构及加氢脱硫性能的影响

殷长龙, 白振江, 赵蕾艳, 张俊萍, 刘晨光

中国石油大学, 重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 青岛
Email: yincl@upc.edu.cn

收稿日期: 2013 年 9 月 23 日; 修回日期: 2013 年 10 月 25 日; 录用日期: 2013 年 11 月 10 日

摘要: 非负载型加氢催化剂由于金属含量高, 因而具有较高的加氢活性。然而目前采用水热法合成获得的金属活性相之间容易产生聚集而降低其分散度, 从而影响其活性的发挥。本文采用非离子型的水溶性聚合物聚乙二醇(PEG)作为助剂来增加非负载型催化剂的分散性, 考察了聚乙二醇对催化剂晶形结构、孔结构和表面形貌等性质的影响, 并以二苯并噻吩(DBT)和催化裂化(FCC)柴油为原料对催化剂活性进行了评价。结果表明, 加入聚乙二醇后, 其非负载型催化剂晶粒间形成许多囊泡结构, 金属分散度大有提高; 同时催化剂颗粒表面疏松多孔, 增加了可暴露活性位数量。活性评价结果表明, PEG 的加入可明显提高非负载型 Ni-Mo 催化剂的加氢脱硫活性。

关键词: 非负载型加氢催化剂; 聚乙二醇; 二苯并噻吩; 加氢脱硫; 超低硫柴油

1. 引言

目前, 柴油的深度加氢脱硫(HDS)已成为当今石油化工领域的一个重要研究课题^[1-5]。开发新型高效的深度 HDS 催化剂成为解决这一难题的最为有效和最为经济的方法^[6]。柴油中难脱除的硫化物主要为烷基取代的二苯并噻吩类硫化物, 其中以 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)最难脱除^[2]。因此, 目前研发高活性的柴油深度加氢脱硫催化剂的设计思路主要为以下几点: 1) 提高催化剂的加氢能力, 使 4,6-DMDBT 等化合物的芳香环先加氢饱和, 减弱 4,6-位甲基的空间位阻效应, 从而提高加氢脱硫率; 2) 增强催化剂的酸性, 促使 4,6-DMDBT 的甲基发生迁移反应, 避免 4-和 6-位的空间位阻效应; 3) 脱除对脱硫反应起阻碍作用的物质, 如反应物料中的氮化物和反应时产生的 H₂S 等。近年来, 在生产低硫柴油的催化剂研发方面已经有了较大的突破^[7-10]。向催化剂中加入一定量的有机含氧化合物, 如羧酸、酯、醇、醛、酮、醚等, 能提高催化剂的活性^[11,12], 典型的化合物如 3,4-二甘醇、EDTA、甘油脂肪酸酯等^[13]。研究表明, 添加助剂可以提高催化剂的加氢脱硫和加氢脱氮活性^[14]。

负载型的催化剂虽已广泛应用, 但由于金属负载量的限制, 负载型催化剂的催化活性很难大幅度提高, 难以满足生产超低硫柴油(硫含量低于 10 μg/g)的要求, 所以非负载型催化剂(或称为本体催化剂)逐渐引起人们的关注。目前非负载型加氢催化剂在工业上应用的规模还比较小, 但由于这类催化剂具有很高的加氢活性, 而且目前已有一些非负载型催化剂在处理劣质柴油方面取得了良好的效果^[15-17], 因此, 高活性的非负载型加氢催化剂在生产超低硫含量的国 V 标准柴油(S < 10 μg/g)方面将发挥重要作用^[15-21]。

然而由于非负载型催化剂金属含量高, 采用水热法合成获得的金属活性相之间容易产生聚集而降低其分散度, 从而影响其高活性的发挥。本文采用非离子型的水溶性聚合物聚乙二醇(PEG)作为助剂来增加非负载型催化剂的分散性, 考察了聚乙二醇对催化剂晶形结构、孔结构和表面形貌等性质的影响, 并分别以 DBT 和真实柴油为原料对所制备的非负载型 Ni-Mo 催化剂的进行了活性评价。

2. 实验部分

2.1. 非负载型 Ni-Mo 催化剂的制备

非负载型 Ni-Mo 催化剂以硝酸镍和七钼酸铵为主要原料, 将金属摩尔比为 Ni:Mo = 1:1 的金属化合物混合溶于去离子水中, 向反应体系中加入占金属质量百分含量为 5 wt% 的 PEG, 置超声波清洗器中充分溶解, 于高压釜内搅拌状态下 110℃反应 10 h, 后降温至 90℃, 关闭搅拌继续晶化 5 h, 冷却至室温, 将过滤所得淡绿色滤饼于 120℃烘箱中干燥 12 h, 即得催化剂前驱体。实验中使用了四种不同分子量的 PEG 作为反应助剂, 分别将分子量为 400、1000、2000 和 6000 的 PEG 记作 PEG-400、PEG-1000、PEG-2000 和 PEG-6000。

将所得催化剂前驱体粉末, 加入有机粘结剂和助挤剂混合, 在双螺杆挤条机上进行挤条成型, 120℃烘箱中干燥 12 h, 马弗炉中 350℃焙烧 4 h, 有机粘结剂和助挤剂在此条件下基本分解完全, 研细筛分出 20~40 目的颗粒, 即得非负载 Ni-Mo 型催化剂。

2.2. Ni-Mo 复合氧化物及催化剂的性质表征

采用 XRD 技术, 在荷兰 Panalytical 公司产的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪上, 对所制备的催化剂晶相结构进行分析。催化剂的比表面积、孔结构等采用美国 Micromeritics TriStar 3000 型自动吸附仪测定, 采用 BET 方法计算出比表面积。采用扫描电镜和高分辨率透射电镜分析复合氧化物的表面形貌, 分别在荷兰 FEI 公司 Sirion 200 热场发射扫描电子显微镜和荷兰飞利浦公司的 Tecnai 20U-Twin 型高分辨透射电镜上进行。

2.3. 催化剂的 DBT 加氢脱硫活性评价

催化剂的 DBT 加氢脱硫活性评价是在高压微反中进行, 催化剂的装填量为 3 ml。采用的模型化合物为含 3 wt% DBT 的甲苯溶液, 硫含量约为 5200 μg/g。为了考察 DBT 的 HDS 反应路径, 控制 DBT 的转化率在 80%以内, 因此实验在较为缓和的条件下进行。反应温度为 240℃、260℃和 280℃, 反应压力为 3.0 MPa, 液时空速(LHSV)为 4 h⁻¹。

2.4. 催化剂的柴油加氢活性评价

柴油的 HDS 反应在 10 ml 高压微反装置中进行, 选取石大胜华炼厂生产的催化裂化(FCC)柴油为原料, 其硫含量和氮含量分别为 3680 $\mu\text{g/g}$ 和 900 $\mu\text{g/g}$ 。以含有 3 wt% CS_2 的石油醚溶液为预硫化油, 采用分段预硫化方式, 分别在 230 $^\circ\text{C}$ 下硫化 5 h, 330 $^\circ\text{C}$ 硫化 10 h。预硫化结束后, 泵入 FCC 柴油, 在反应压力 6.0 MPa、温度 340 $^\circ\text{C}$ 、LHSV 为 1.5 h^{-1} 和氢油体积比 500:1 的条件下, 进行柴油加氢反应。

采用微库仑法测定柴油原料和产品中的总硫含量, 发光定氮法测定氮含量。油品的密度根据 GB1884-83 采用密度计法测定, 并换算成 20 $^\circ\text{C}$ 时的密度 d_4^{20} 。十六烷值根据公式(1)进行关联计算^[22]:

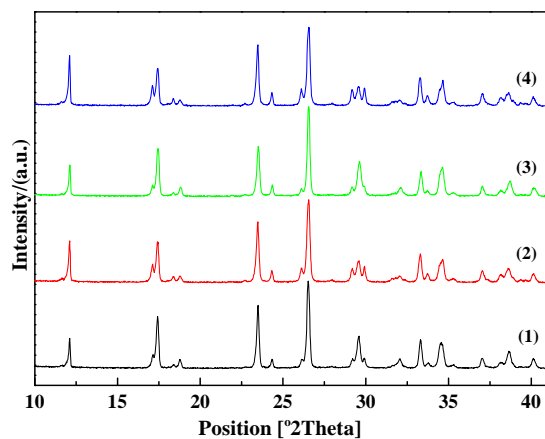
$$\text{十六烷值} = 442.8 - 462.9d_4^{20} \quad (1)$$

3. 实验结果与讨论

3.1. 催化剂的表征

3.1.1. XRD 分析

图 1 为添加不同分子量的 PEG 得到的 Ni-Mo 催化剂的 XRD 谱图。从图可以看出, 在 Ni-Mo 催化剂的 XRD 谱图中, 2θ 为 12.1 $^\circ$ 、17.4 $^\circ$ 、18.8 $^\circ$ 、23.5 $^\circ$ 、26.5 $^\circ$ 、29.6 $^\circ$ 、32.2 $^\circ$ 、33.4 $^\circ$ 、34.7 $^\circ$ 、37.1 $^\circ$ 、38.8 $^\circ$ 、40.3 $^\circ$ 、49.2 $^\circ$ 、50.8 $^\circ$ 、54.8 $^\circ$ 和 58.3 $^\circ$ 处检测到明显的衍射峰, 为典型的钼酸镍铵($(\text{NH}_4)\text{HfNi}_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$)的特征衍射峰, 说明所合成的 Ni-Mo 催化剂具有 $(\text{NH}_4)\text{HfNi}_2(\text{OH})_2(\text{MoO}_4)_2$ 结构。加入不同分子量 PEG 后, 所得 Ni-Mo 催化剂



(1) no PEG; (2) PEG-1000; (3) PEG-2000; (4) PEG-6000

Figure 1. XRD pattern of the Ni-Mo catalysts with different polyglycol
图 1. 不同的 PEG 对催化剂收率和晶型结构影响的 XRD 谱图

的晶型结构变化不大。

3.1.2. BET 分析

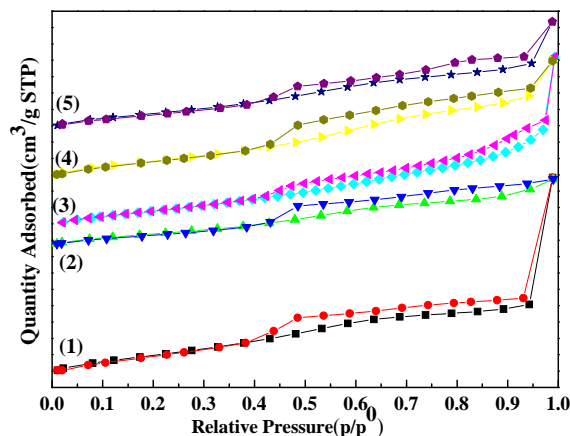
添加不同分子量 PEG 合成的 Ni-Mo 催化剂的 BET 结果见表 1。从表 1 可以看出, 加入 PEG 以后, Ni-Mo 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径均有所下降。比较加入的四种不同分子量的 PEG 可以看出, 随着 PEG 分子量的增大, 得到的 Ni-Mo 催化剂的比表面积先增大后减小, 加入 PEG-2000 所得产物的比表面积最大, 而加入 PEG-1000 所得产物的孔容和平均孔径最大, 比表面积也较大。

图 2 和图 3 分别为加入不同 PEG 得到的 Ni-Mo 催化剂的吸附-脱附等温线和脱附孔径分布曲线。由图 2 看出, 加入各种 PEG 后所合成的 Ni-Mo 仍然呈现 IUPAC 分类中的 IV 型吸附平衡等温线特征, 加入不同的 PEG 所形成的迟滞环形状不同, 但都属于 H4 型迟滞环。从图 3 看出, 加入 PEG 后其最可几孔径分布仍然都在 3.4 nm 左右。

Table 1. The BET result of Ni-Mo catalysts with different polyglycol

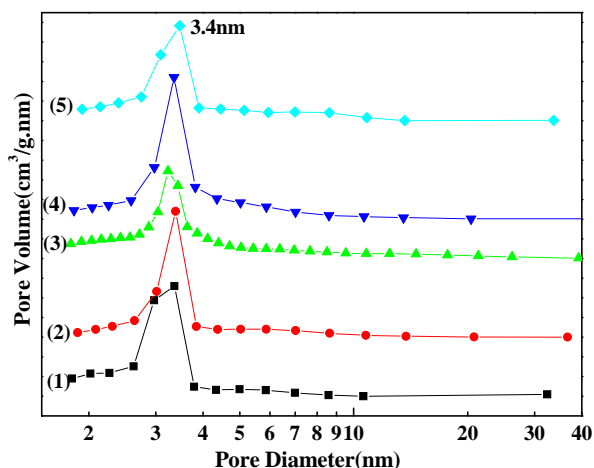
表 1. 添加不同分子量的 PEG 合成的 Ni-Mo 催化剂的 BET 结果

助剂	比表面积/(m^2/g)	孔容/(cm^3/g)	平均孔径/nm
-	75.6	0.20	7.8
PEG-400	50.9	0.07	4.2
PEG-1000	67.7	0.17	8.2
PEG-2000	68.8	0.16	5.1
PEG-6000	64.6	0.12	6.2



(1) no PEG; (2) PEG-400; (3) PEG-1000; (4) PEG-2000; (5) PEG-6000

Figure 2. The adsorption-desorption isotherm for Ni-Mo catalysts with different polyglycol
图 2. 添加不同 PEG 合成的 Ni-Mo 催化剂的吸附-脱附等温线



(1) no PEG; (2) PEG-400; (3) PEG-1000; (4) PEG-2000; (5) PEG-6000

Figure 3. The pore size distribution curve of Ni-Mo catalysts with different polyglycol

图 3. 添加不同 PEG 合成的 Ni-Mo 催化剂的脱附孔径分布图

3.1.3. SEM 及 HRTEM 分析

非负载型 Ni-Mo 催化剂的 SEM 照片见图 4，其中(a), (d)为合成时未加入 PEG，(c), (d)为合成时加

入了 PEG-2000。从图中看出，不加 PEG 时，合成的 Ni-Mo 催化剂是一种致密的结晶状物质，而且形状各异，圆柱的底面半径为 $9.5 \mu\text{m}$ 左右，柱高 $6.0 \mu\text{m}$ 左右；而加入 PEG 后，所合成的 Ni-Mo 催化剂更为规整，大多呈圆柱状，且颗粒更为分散，表面疏松多孔，圆柱的底面半径为 $7.0 \mu\text{m}$ 左右，柱高 $3.5 \mu\text{m}$ 左右。说明 PEG 的加入使 Ni-Mo 催化剂颗粒变小并且使得颗粒表面疏松多孔。主要原因为：PEG 为表面活性剂，其在固体表面的吸附抑制了所形成单晶体的聚集生长，因此制备的 Ni-Mo 催化剂颗粒变小，并在表面形成了一些狭缝状的大孔结构。

采用 HRTEM 进一步分析了所制备的 Ni-Mo 复合氧化物的形貌，见图 5。图中(a)为加入 PEG-2000 的电镜图，从中可以看出 Ni-Mo 复合氧化物晶粒间形成许多囊泡结构，且囊泡外壁具有规整的晶格结构；而图中(b)为不加 PEG 时，没有形成囊泡结构，正是由于这些囊泡结构的形成使 Ni-Mo 复合氧化物更加分散。

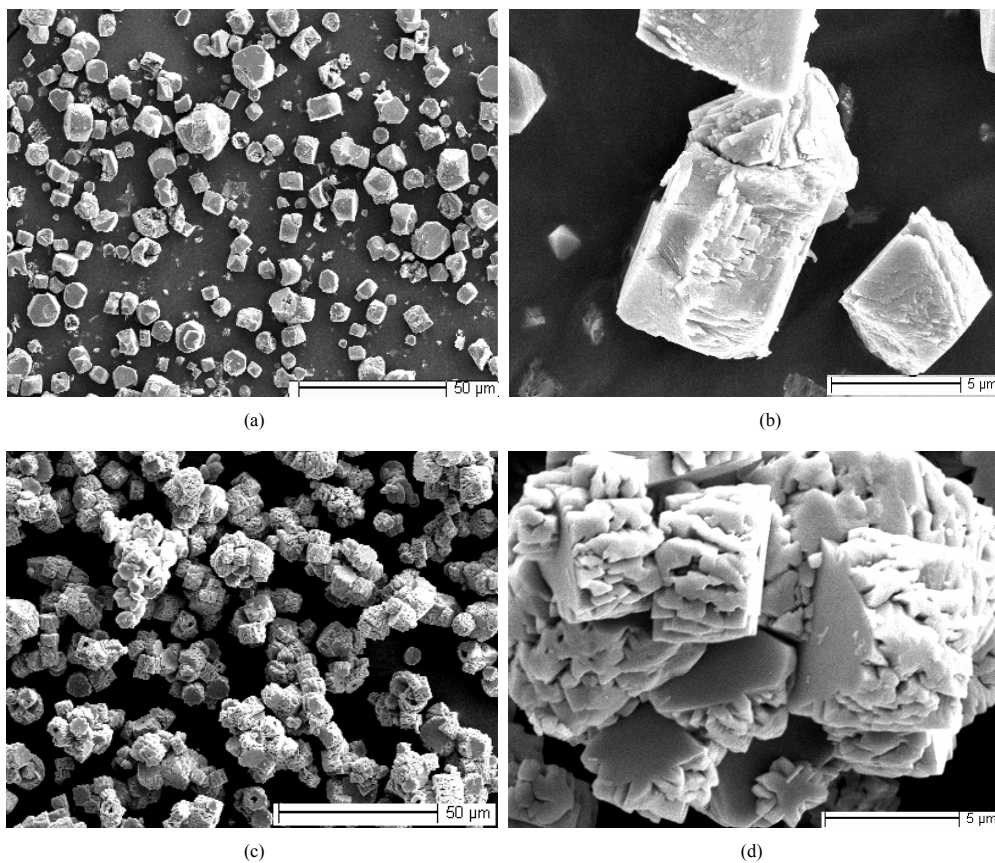


Figure 4. The SEM photographs of Ni-Mo mixed oxide, (a), (b): no PEG; (c), (d): PEG-2000

图 4. Ni-Mo 复合氧化物的 SEM 照片

3.2. 非负载型 Ni-Mo 催化剂的 DBT 加氢性能

DBT 的 HDS 反应按照两种路径进行, 直接脱硫(即氢解脱硫, DDS)路径主要产物为联苯(BP), 加氢路径(HYD)是先对 DBT 的苯环加氢生成四氢二苯并噻吩(4H-DBT), 再脱除 4H-DBT 分子中的硫原子生成环己基苯(CHB)。通常认为 BP 很难被加氢, 但研究发现, 在非负载型催化剂上 BP 还能进一步加氢生成

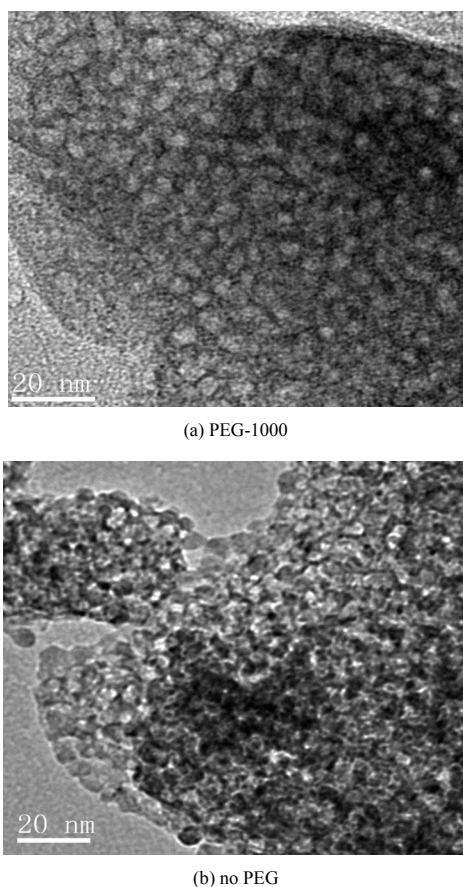


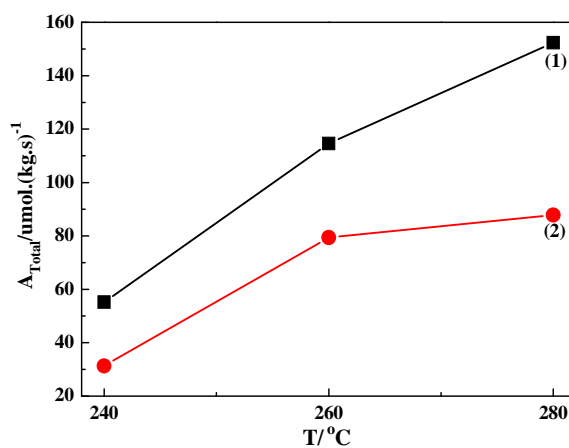
Figure 5. The HRTEM photographs of Ni-Mo mixed oxide
图 5. Ni-Mo 复合氧化物的 HRTEM 照片

CHB, 而 CHB 还能进一步加氢生成二联环己烷(BCH), 或发生异构化生成苜蓿环戊烷(BCP)等产物。

实验中以添加 PEG-2000 的催化剂(记作 Ni-Mo-PEG)考察了 PEG 对所合成的催化剂活性的影响, 以不添加 PEG 的非负载型 Ni-Mo 催化剂为参比催化剂, 记作 Ni-Mo。两种催化剂的 HDS 产物分布如表 2 所示。

图 6 给出了反应温度在 240°C~280°C 时, 不同催化剂上 DBT 加氢脱硫反应的总活性随反应温度的变化。从图 7 看出, 各催化剂上 DBT 的 HDS 反应总活性均随着温度的升高而增大, 其中 Ni-Mo-PEG 催化剂的活性随温度的升高而增大的幅度大于 Ni-Mo 催化剂, 并且在各个温度点 Ni-Mo-PEG 催化剂的活性均大于 Ni-Mo 催化剂, 说明 PEG 的加入有利于提高催化剂的总反应活性。

图 7 为 DBT 在不同催化剂上进行 HDS 反应时, 氢解活性(A_{DDS})加氢活性(A_{HYD})随反应温度的变化。由



(1) Ni-Mo-PEG; (2) Ni-Mo

Figure 6. A_{Total} of DBT over different catalysts vs reaction temperature (T)

图 6. 不同催化剂上 DBT 的 HDS 反应总活性 A_{Total} 随反应温度(T) 的变化

Table 2. The hydroprocessing products and HDS% on different catalysts
表 2. 不同催化剂上 DBT 加氢脱硫产物的分布及脱硫率

催化剂	T/°C	CPMCH	BCP	BCH	CHB	BP	6H-DBT	4H-DBT	DBP	HDS/%
Ni-Mo-PEG	240	0.00	0.18	0.40	8.77	19.09	0.42	1.23	69.90	28.5
	260	0.00	0.38	1.11	20.55	38.88	0.42	1.18	37.48	60.9
	280	1.07	0.18	1.84	34.09	45.44	0.00	0.51	16.85	81.6
Ni-Mo	240	0.15	0.33	0.12	5.80	10.53	0.80	2.19	80.09	16.9
	260	0.55	1.29	0.63	17.67	27.63	0.85	1.98	49.40	47.8
	280	0.86	1.44	0.96	21.02	28.47	0.60	2.57	44.08	52.7

图 7 看出, Ni-Mo-PEG 催化剂在各个反应温度下的 A_{DDS} 和 A_{HYD} 均高于 Ni-Mo 催化剂, 并且随着温度的升高而增大。温度从 240°C 升高到 280°C 时, Ni-Mo-PEG 催化剂的 A_{DDS} 增大了 1.38 倍, 而 Ni-Mo 催化剂的 A_{DDS} 增大了 1.71 倍, 即温度的升高更有利于 Ni-Mo 催化剂 A_{DDS} 的提高; 对于加氢路径活性 A_{HYD} , Ni-Mo-PEG 催化剂的 A_{HYD} 增大了 2.88 倍, 而 Ni-Mo 催化剂上 A_{HYD} 增大了 2.62 倍, 即温度的升高更有利于 Ni-Mo-PEG 催化剂 A_{HYD} 的提高, 且 PEG 的加入可以提高催

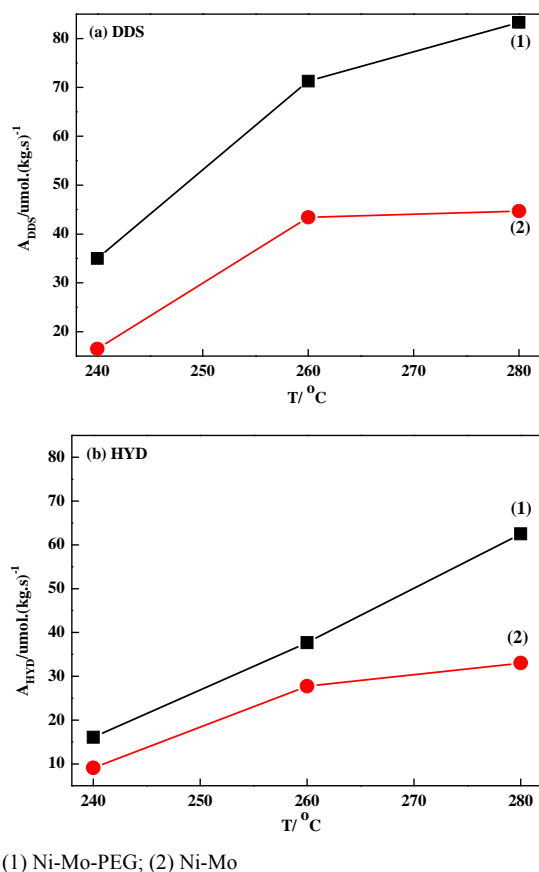


Figure 7. A_{DDS} and A_{HYD} of DBT over different catalysts vs reaction temperature (T)
图 7. 不同催化剂上 DBT 的 HDS 反应 A_{DDS} 和 A_{HYD} 随反应温度(T) 的变化

Table 3. The property of FCC diesel and hydroprocessing products on different Ni-Mo catalysts
表 3. FCC 柴油原料油和不同 Ni-Mo 催化剂上加氢产物油性质

催化剂	d_4^{20}	S/($\mu\text{g/g}$)	N/($\mu\text{g/g}$)	十六烷值	十六烷值提高值
-	0.9140	3680	900	19.7	-
Ni-Mo-PEG	0.8735	30.7	2.6	38.5	18.8
Ni-Mo	0.8741	94.4	33.4	38.2	18.5
参比催化剂	0.8807	618.2	244.8	32.6	16.1

化剂的加氢活性。

3.3. 非负载型 Ni-Mo 催化剂的 FCC 柴油 HDS 性能

所采用的 FCC 柴油和在不同催化剂上柴油加氢产品性质见表 3。图 8 为不同 Ni-Mo 催化剂的加氢脱硫率和加氢脱氮率对比图, 其中参比催化剂为工业化的负载型 NiMoP/Al₂O₃ 催化剂。结果表明, 不同 Ni-Mo 催化剂对柴油加氢后硫化物的脱除情况不同, Ni-Mo-PEG 催化剂的脱硫率高达 99.2%, 脱氮率高达 99.7%, 而 Ni-Mo 催化剂分别为 97.4% 和 96.3%, 即 PEG 的加入可明显提高非负载型催化剂的加氢活性, 这与 DBT 的加氢活性评价结果一致, 这是由于 PEG 的加入优化了 Ni-Mo 复合氧化物的孔径结构, 形成了疏松多孔的结构, 虽然形成的多孔结构多为大孔, 对 BET 比表面积没有提高, 但由于这些孔的形成, 使催化剂上的缺陷位大大增加, 而且使得催化剂内孔道相连通, 有利于分子的扩散, 从而提高了催化剂的加氢活性。另外, 与参比催化剂相比, 所制备的非负载型 Ni-Mo-PEG 和 Ni-Mo 催化剂的加氢效果均要显著优于负载型参比剂(脱硫率和脱氮率分别为 83.2% 和 72.8%)。催化剂的加氢效果顺序为: Ni-Mo-PEG > Ni-Mo > 参比催化

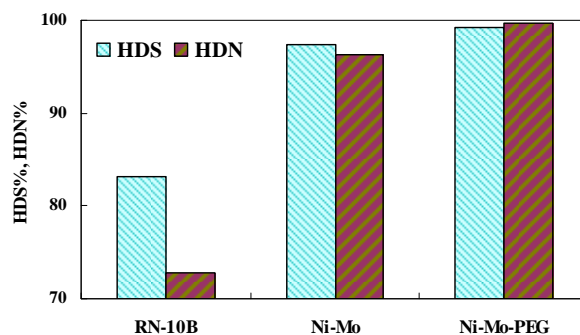


Figure 8. The HDS and HDN comparison of different Ni-Mo catalysts
图 8. 不同 Ni-Mo 催化剂的加氢脱硫率和加氢脱氮率对比图

剂, 即非负载型催化剂的加氢活性高于负载型催化剂。

以参比剂的活性为 100, 非负载型双金属催化剂与之比较所得活性为非负载型催化剂的相对脱硫活性。相对脱硫活性的计算公式如式(2)所示:

$$\text{相对脱硫活性} = 100 \times \left[\left(\frac{1}{S_p} \right)^{1/2} - \left(\frac{1}{S_f} \right)^{1/2} \right] / \left[\left(\frac{1}{S_{pr}} \right)^{1/2} - \left(\frac{1}{S_f} \right)^{1/2} \right] \quad (2)$$

式中: S_{pr} 、 S_f 分别为参比剂所用原料油和经参比剂加氢处理后产物的含硫浓度; S_p 、 S_f 分别为非负载型催化剂所用原料油和经非负载型催化剂加氢处理后产物的含硫浓度。

表 4 为不同催化剂相对脱硫活性的比较。从表 4 看出, 所制备的非负载型 Ni-Mo 催化剂用于柴油的超深度 HDS 中, 表现出极高的加氢活性, 在同样的操作条件下, 其活性均高于工业参比剂, Ni-Mo-PEG 催化剂的活性是参比剂的 6.9 倍。

4. 结论

采用水热合成法制备的非负载型 Ni-Mo 加氢催化剂是一种具有钼酸镍铵结构的多孔物质, 加入不同分子量 PEG 后, 晶型结构变化不大, 比表面积、孔容和平均孔径均有所下降。但 PEG 的加入使 Ni-Mo 催化剂颗粒变小, 表面疏松多孔; 晶粒间形成许多囊泡结构, 使金属分散度提高。

非负载型 Ni-Mo 催化剂上 DBT 的 HDS 反应活性随着温度的升高而增大, 其中 Ni-Mo-PEG 催化剂的活性和随温度变化的增幅均高于 Ni-Mo 催化剂。温度的升高更有利于 Ni-Mo-PEG 催化剂加氢活性 A_{HYD} 的提高, 且 PEG 的加入可以提高催化剂的加氢活性。

柴油的 HDS 试验结果表明, 非负载型 Ni-Mo 催化剂用于柴油的超深度 HDS 中, 表现出极高的加氢活性, 明显优于工业参比催化剂。PEG 的加入可明显提高非负载型催化剂的加氢活性, 催化剂的加氢效果顺序为: Ni-Mo-PEG > Ni-Mo > 参比催化剂。

Table 4. Comparison of relative hydrodesulfurization activity between unsupported bimetallic catalysts and industrial comparing agents

表 4. 非负载型双金属催化剂与工业参比剂相对脱硫活性的比较

催化剂	参比	Ni-Mo-PEG	Ni-Mo
相对脱硫活性	100	690	364

参考文献 (References)

- [1] Kallinikos, L.E., Jess, A. and Papayannakos, N.G. (2010) Kinetic study and H₂S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil. *Journal of Catalysis*, **269**, 169-178.
- [2] Song, C. (2003) An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, **86**, 211-263.
- [3] Abghari, S.Z., Shokri, S., Baloochi, B., et al. (2011) Analysis of sulfur removal in gasoil hydrodesulfurization process by application of response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, **28**, 93-98.
- [4] Marafi, A., Al-Hindi, A. and Stanislaus, A. (2007) Deep desulfurization of full range and low boiling diesel streams from Kuwait Lower Fars heavy crude. *Fuel Processing Technology*, **88**, 905-911.
- [5] Yin, C., Zhao, L., Bai, Z., Liu, H., Liu, Y. and Liu, C. (2013) A novel porous ammonium nickel molybdate as the catalyst precursor towards deep hydrodesulfurization of gas oil. *Fuel*, **107**, 873-878.
- [6] Okamoto, Y., Breyse, M., Dhar, G.M. and Song, C. (2003) Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels. *Catalysis Today*, **86**, 1-3.
- [7] Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Montesinos, A. and Zepeda, T.A. (2008) Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways. *Applied Catalysis B*, **80**, 1-14.
- [8] Aguirre-Gutiérrez, A., Montoya Fuentea, J.A., Reyesb, J.A., Angel, P. and Vargas, A. (2011) Palladium effect over Mo and NiMo/alumina-titania sulfided catalysts on the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **346**, 12-19.
- [9] Vergov, I. and Shishkova, I. (2009) Catalyst advances promote production of near zero sulphur diesel. *Petroleum & Coal*, **51**, 136-139.
- [10] Stratiev, D., Galkin, V. and Stanulov, K. (2006) Study: Most-active catalyst improves ULSD economics. *Oil & Gas Journal*, 53-56.
- [11] Yamaguchi, E., Urugami, Y., Yokozuka, H., Uekusa, K., Yamaguchi, T., Abe, S., et al. (1994) Catalysts for hydrotreating hydrocarbon oils and methods of preparing the same. EP: 601722.
- [12] Plantenga, F.L., Eijsbouts, S. and Cerfontain, M.B. (2003) Process for preparing an additive-based mixed metal catalyst, its composition and use. US: 6566296.
- [13] Seamans, J.D., Partin, J.A., Samonte, E.R. and Lockemeyer, J.R. (1996) A method of treating spontaneously combustible catalysts. EP: 0696937.
- [14] 郑宇印, 刘百军 (2003) 加氢精制催化剂研究新进展. *工业催化*, **7**, 1-6.
- [15] Eijsbouts, S., Mayo, S.W. and Fujita, K. (2007) Unsupported transition metal sulfide catalysts: From fundamentals to industrial application. *Applied Catalysis A: General*, **322**, 58-66.
- [16] 王震, 徐学军 (2008) FH-FS 体相法催化剂首次工业应用. *当代石油石化*, **8**, 35-38.
- [17] 徐学军, 刘东香, 王海涛, 等 (2007) FH-FS 柴油超深度加氢脱硫催化剂的芳烃加氢性能. *工业催化*, **5**, 22-26.
- [18] 刘迪, 张景成, 刘晨光 (2010) 非负载型加氢精制催化剂的制备及工业应用研究进展. *化工进展*, **4**, 643-648.
- [19] Loboue, H., Guillot-Deudon, C., Popa, A.F., Lafond, A., Rebours, B., Pichon, C., et al. (2008) A novel approach to the synthesis of unsupported nickel phosphide catalysts using nickel thiophosphate as precursor. *Catal Today*, **130**, 63-68.
- [20] Plantenga, F.L., Cefortain, R., Eijsbouts, S., Houtert, F., van Anderson, G.H., Miseo, S., et al. (2003) 89 "Nebula": A hydro-processing catalyst with breakthrough activity. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **145**, 407-410.
- [21] Chianelli, R.R., Berhault, G. and Torres, B. (2009) Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catalysis Today*, **147**, 275-286.
- [22] 梁文杰 (1995) 石油化学. 石油大学出版社, 东营, 99-100, 179-180, 371-372.