

# 包覆型 H $\beta$ 和 MCM-41 复合分子筛作载体 制备 Pt 加氢脱硫催化剂的研究

杨轶博<sup>1</sup>, 张思懿<sup>1</sup>, 王 轶<sup>1</sup>, 张舰翔<sup>1</sup>, 周学荣<sup>2</sup>, 李 翔<sup>1,2\*</sup>, 盛 强<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**以 H $\beta$  为内核、十六烷基三甲溴化铵为模板剂、偏硅酸钠为硅源, 采用附晶生长法在 H $\beta$  表面包覆了一层 MCM-41 介孔相。分别以 H $\beta$ 、MCM-41、包覆型复合分子筛( $\beta$ M)以及 H $\beta$  和 MCM-41 机械混合物( $\beta$ +M)作载体, 采用等体积浸渍法制备了 Pt 催化剂。以二苯并噻吩(DBT)为模型含硫化物, 考察了催化剂的加氢脱硫(HDS)反应性能。结果表明, 引入酸性 H $\beta$  载体不同程度地提高了催化剂的 HDS 活性, 但也加剧了 HDS 产物的裂化反应。Pt/ $\beta$ M 的 HDS 活性与 Pt/H $\beta$  接近, 显著高于 Pt/MCM-41 和 Pt/ $\beta$ +M。DBT 在 Pt/MCM-41 上以直接脱硫路径为主, 且不发生裂化反应。Pt/ $\beta$ M 兼具很高的 HDS 活性和较低的裂化选择性, 同时预加氢路径选择性也有所提高, 说明包覆型  $\beta$ M 复合分子筛是一种潜在的优异深度 HDS 催化剂载体。

**关键词:** H $\beta$ ; MCM-41; 包覆型复合分子筛; Pt; 加氢脱硫

中图分类号: TE624.4+31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)06-0101-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.021

## Preparation of Pt-based hydrodesulfurization catalyst supported on a coated H $\beta$ /MCM-41 composite molecular sieve

YANG Yi-bo<sup>1</sup>, ZHANG Si-yi<sup>1</sup>, WANG Ke<sup>1</sup>, ZHANG Jian-xiang<sup>1</sup>, ZHOU Xue-rong<sup>2</sup>,  
LI Xiang<sup>1,2\*</sup>, SHENG Qiang<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology,  
Tianjin 300457, China; 2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology,  
Dalian 116024, China)

**Abstract:** A layer of MCM-41 mesoporous phase is coated on the surface of H $\beta$  molecular sieves via an overgrowth approach by using H $\beta$  molecular sieve as the core, cetyltrimethylammonium bromide as the template and sodium silicate hydrate as the silicon source. Pt catalysts are prepared through an incipient wetness impregnation method by respectively supporting over H $\beta$ , MCM-41, coated composite ( $\beta$ M), and a mechanical mixture of H $\beta$  and MCM-41 ( $\beta$ +M). Hydrodesulfurization performances of these Pt catalysts are evaluated by using dibenzothiophene (DBT) as the model sulfur-containing molecule. Results indicate that the addition of acidic H $\beta$  support improves the hydrodesulfurization activity of Pt catalysts to a certain extent, but also facilitates cracking reaction of hydrodesulfurization products. The hydrodesulfurization activity of Pt/ $\beta$ M approaches to that of Pt/H $\beta$ , which are both significantly higher than those of Pt/MCM-41 and Pt/ $\beta$ +M. DBT goes mainly the direct desulfurization pathway over Pt/MCM-41, without cracking reaction. However, severe cracking is observed over Pt/H $\beta$  and Pt/ $\beta$ +M, respectively. Pt/ $\beta$ M possesses a high HDS activity and a low cracking selectivity as well as an enhanced selectivity in hydrogenation pathway. All these features make  $\beta$ M a promising support for deep desulfurization catalysts.

**Key words:** H $\beta$ ; MCM-41; coated composite molecular sieves; Pt; hydrodesulfurization

随着原油重质化和劣质化趋势的日益加剧, 其中有机含硫化合物质量分数越来越高, 因此燃料油的深度脱硫是清洁燃料生产所面临的长期而重要的课题<sup>[1-2]</sup>。目前柴油馏分油的脱硫主要通过加氢脱硫(HDS)反应实现<sup>[2-4]</sup>, 因此高性能 HDS 催化剂的开发是深度脱硫的关键。

传统的加氢精制催化剂为负载型 Co-Mo、Ni-

Mo 或 Ni-W 等双金属硫化物<sup>[3-4]</sup>。二苯并噻吩(DBT)类组分为柴油馏分油中最难脱除的含硫化物<sup>[5]</sup>。硫化物一般为层状结构, 由于空间位阻效应, 芳香杂环含硫化物中的硫原子很难接近硫化物催化剂的活性中心<sup>[6-8]</sup>。而当 DBT 类分子中苯环加氢后, 烷基指向发生扭曲, 从而降低位阻, 可大大提高芳香杂环含硫化物的 HDS 活性。从热力学

收稿日期: 2020-07-10; 修回日期: 2021-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(21673029); 天津市自然科学基金重点项目(19JCZDJC31700); 全国大学生创新创业训练项目(201910057177)

作者简介: 杨轶博(1999-), 男, 本科生, 研究方向为加氢脱硫, 1376616206@qq.com; 李翔(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为加氢脱硫, 通讯联系人, lixiang@tust.edu.cn。

来看,加氢反应是放热反应,提高反应温度有利于其逆反应进行<sup>[9-10]</sup>。硫化物低温加氢活性较低,贵金属催化剂以其优异的低温加氢活性在加氢精制领域受到关注。Pt 在 DBT 类含硫化合物的 HDS 反应中表现出很高的活性和最佳的耐硫性能<sup>[11-12]</sup>,其主要问题是耐硫性有待提高<sup>[12]</sup>。

提高载体的酸性能够显著提高贵金属催化剂的 HDS 活性和耐硫性能<sup>[13-14]</sup>。宋春山等<sup>[5,15]</sup>曾提出一种耐硫贵金属 HDS 催化剂设计概念,即将贵金属负载在介孔复合分子筛载体上。大分子含硫化合物的 HDS 反应发生在介孔孔道内;而在沸石微孔孔道内贵金属表面生成的高活性活化氢物种则可以溢流到介孔孔道内,不仅有利于 DBT 类中芳环的加氢,还能够通过“自清洁”作用还原被硫化的金属组分。但提高催化剂酸性会促进裂化等副反应,降低柴油馏分油的收率。因此,笔者合成了一种由 H $\beta$  和 MCM-41 介孔分子筛构成的包覆型介孔复合材料(记作  $\beta$ M),并以其为载体制备负载型 Pt 催化剂(Pt/ $\beta$ M),并考察了该催化剂的加氢脱硫(HDS)反应性能。

## 1 实验

### 1.1 原料

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),天津瑞金特化学品厂生产;偏硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),天津东方红化工厂生产;DBT、十氢萘、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  以及  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 国药集团化学试剂有限公司生产;H $\beta$ ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 16),大连龙泰科技发展有限公司生产。

### 1.2 载体和催化剂前驱体的制备

取 1.2 g 的 H $\beta$  分散在 10 mL 去离子水中,超声振荡 15 min 后加入模板剂溶液(6.4 g CTAB 溶于 30 mL 去离子水),25℃ 下搅拌 24 h,形成混合物 A。将 16.5 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 80 mL 去离子水中,加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液调节 pH 至 11,形成溶液 B。将 A 逐滴加入到 B 后,加入 20 mL 去离子水,将所得溶胶在室温搅拌 2 h 后,装入水热釜中,于 120℃ 下反应 48 h 后,冷却至室温,抽滤洗涤至中性并干燥,于 550℃ 焙烧 6 h。后用  $\text{NH}_4^+$  交换脱除  $\text{Na}^+$  2 次:将分子筛加入到 1 mol/L 的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液,其中筛水比为 1 g/10 mL 溶液,于 70℃ 搅拌 2 h,真空抽滤、洗涤、干燥后于 500℃ 焙烧 3 h,得到复合分子筛,记为  $\beta$ M。

MCM-41 分子筛的制备方法:分别将 16.5 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 4.32 g CTAB 溶于 80 mL 和 70 mL 去离子水中混合,用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液调节溶液 pH 为 10.5,室温搅拌 2 h 后,装入水热釜于 120℃ 下晶化 48 h。抽滤洗涤至中性后在 50℃ 干燥 12 h,550℃ 焙烧 6 h,得到 MCM-41。 $\text{NH}_4^+$  交换脱除  $\text{Na}^+$  后,将 H $\beta$  和 MCM-41 混合均匀,制得 H $\beta$  和 MCM-41 的机械混合物,记作  $\beta$ +M。其中  $\beta$ +M 与  $\beta$ M 具有相同的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比。

采用等体积浸渍法制备负载型 Pt 催化剂前驱体。将  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液逐滴加入到载体中,室温静置 8 h 后于 100℃ 干燥 12 h,500℃ 焙烧 5 h。其中 Pt 的负载量为 1%。

### 1.3 催化剂表征

利用日本理学生产的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射(XRD)仪测定载体结构。利用 Micromeritics Instrument 公司生产的 Tristar II 3020 型  $\text{N}_2$  物理吸附仪测量载体的孔容、孔径和比表面积。利用荷兰 Philips-FEI 公司生产的 Tecnai F30 型透射电子显微镜(TEM)观察样品结构。

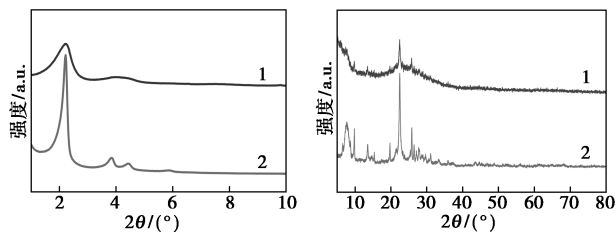
### 1.4 HDS 反应

HDS 反应在内径为 8 mm 的固定床反应器上进行。催化剂前驱体装填量为 0.05 g。反应前催化剂前驱体先在 300℃ 和 1.0 MPa  $\text{H}_2$ (75 mL/min) 条件下还原 2 h。原料为质量分数为 0.8% 的 DBT/十氢萘溶液,5 MPa(100 mL/min)  $\text{H}_2$ ,温度为 260~320℃,液相进料量为 0.1 mL/min。利用 Agilent-6890N 型气相色谱分析反应物和产物组成,检测器为 FID 检测器,毛细管色谱柱型号为 HP-5。

## 2 结果与讨论

### 2.1 载体表征

$\beta$ M、MCM-41 和 H $\beta$  的 XRD 谱图如图 1 所示。



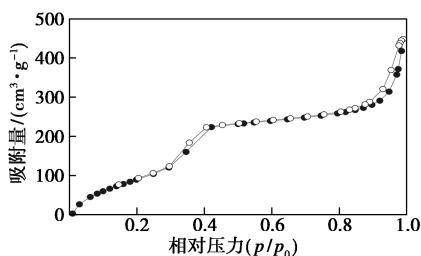
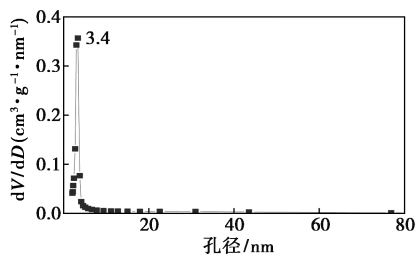
1— $\beta$ M; 2—MCM-41  
(a)  $\beta$ M 和 MCM-41 的  
XRD 小角衍射谱图

1— $\beta$ M; 2—H $\beta$   
(b)  $\beta$ M 和 H $\beta$  的  
XRD 大角衍射谱图

图 1  $\beta$ M、MCM-41 和 H $\beta$  的 XRD 谱图

从图 1(a) 中可以看出,  $2\theta$  为  $2.1^\circ$  处观察到归属于 MCM-41 (100) 晶面的特征衍射峰, 表明都生成了 MCM-41 介孔相。由图 1(b) 中可以看出,  $\beta$ M 和 H $\beta$  的谱图中均检测到了  $\beta$  沸石的特征衍射峰, 说明制得的  $\beta$ M 分子筛为 H $\beta$  和 MCM-41 的混合物。

$\beta$ M 的 N $_2$  吸附-脱附等温线及其孔径分布图如图 2 所示。由图 2 中可以看出, N $_2$  吸附-脱附等温线为典型的 IV 型等温线, 在  $p/p_0 = 0.30 \sim 0.42$  处有 1 个明显的 H1 型滞后环, 这是由于吸附过程和脱附过程不能够完全可逆, 发生了毛细凝聚现象。样品孔径集中在 3.4 nm 左右, 表明样品具有规整的介孔结构。几种载体的比表面积如表 1 所示。由表 1 中可以看出, MCM-41 ( $854 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 和  $\beta$ M 的比表面积相近 ( $851 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 均大于  $\beta$ +M ( $661 \text{ m}^2/\text{g}$ ), H $\beta$  的比表面积最小 ( $262 \text{ m}^2/\text{g}$ )。说明  $\beta$ M 的结构不同于  $\beta$ +M。

(a) N $_2$  吸附-脱附等温线

(b) 孔径分布图

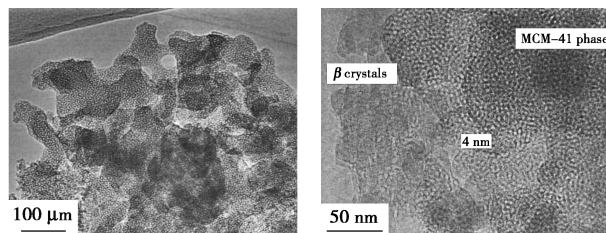
图 2  $\beta$ M 的 N $_2$  吸附-脱附等温线及其孔径分布图

表 1 载体的比表面积

载体名称	$\beta$ M	MCM-41	$\beta$ +M	H $\beta$
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	851	854	661	262

$\beta$ M 的 TEM 图如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出, 在低分辨率下只能观察到孔径约为 4 nm 的介孔, 这和 N $_2$  物理吸附表征测得的孔径大小基本一致, 看不到  $\beta$  沸石的晶粒。较暗的部分表明  $\beta$  沸石被 MCM-41 包覆起来。由图 3(b) 中可以看出, 在高分辨率下, 可以观察到少量暴露的  $\beta$  沸石晶粒, 晶粒其余部分被规整的介孔相包覆, 介孔孔道由  $\beta$

沸石晶粒向外生长。在这些晶粒上还可以观察到未生长完全的介孔相。由此可见,  $\beta$  沸石表面包覆了一层孔道由  $\beta$  内核向外的 MCM-41 介孔相。

(a)  $\beta$ M 低分辨率 TEM 图(b)  $\beta$ M 高分辨率 TEM 图图 3  $\beta$ M 的 TEM 图

早在 1996 年, Kloetstra 等<sup>[16]</sup> 采用附晶生长方法制备了包覆型 MCM-41 和八面体沸石复合分子筛。其介孔孔道平行生长于沸石表面。制备的包覆型  $\beta$ M 复合分子筛介孔孔道由  $\beta$  沸石内核向外生长, 将更有利于反应物和产物分子的扩散。 $\beta$ M 和 MCM-41/FAU 复合分子筛结构差异说明二者合成遵循不同的合成机理, 这有待进一步深入研究。

## 2.2 HDS 反应

DBT 在 Pt/MCM-41、Pt/H $\beta$ 、Pt/ $\beta$ +M 以及 Pt/ $\beta$ M 催化剂上转化率随温度的变化关系如图 4 所示。尽管 MCM-41 具有最大的比表面积, 但是 Pt/MCM-41 对 DBT 的 HDS 活性最低。Pt/ $\beta$ +M 的 HDS 活性略高于 Pt/MCM-41。Pt/ $\beta$ M 和 Pt/H $\beta$  的 HDS 活性相近, 显著高于 Pt/ $\beta$ +M 和 Pt/MCM-41。320 $^\circ\text{C}$  时, DBT 在 Pt/ $\beta$ M 和 Pt/H $\beta$  上的转化率在 90% 左右, 约为 Pt/ $\beta$ +M 和 Pt/MCM-41 的 2 倍。可见, 引入酸性 H $\beta$  载体提高了 Pt 催化剂的 HDS 活性。

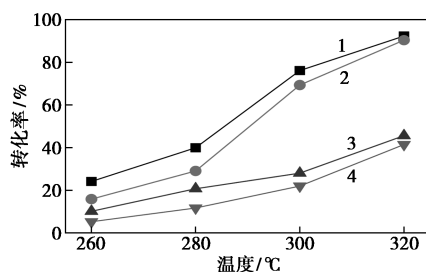
1—H $\beta$ ; 2— $\beta$ M; 3— $\beta$ +M; 4—MCM-41

图 4 DBT 在 Pt 催化剂上 HDS 反应转化率随温度的变化关系

DBT 的 HDS 反应网络主要由直接脱硫 (DDS) 和预加氢 (HYD) 2 条平行反应路径构成, 如图 5 所示。DDS 路径产物为联苯 (BP); HYD 反应路径产物除了最终烃类脱硫产物环己烷基苯 (CHB) 和联

环己烷(BCH)外,还有 1,2,3,4-四氢-二苯并噻吩(TH-DBT)、1,2,3,4,4a,9b-六氢-二苯并噻吩(HH-DBT)以及十二氢-二苯并噻吩(PH-DBT)等多种部分或完全加氢的含硫中间体<sup>[17-18]</sup>。而在酸性催化剂上,HDS 烃类产物还会生成苯和环己烷等裂化产物(Cracks)。

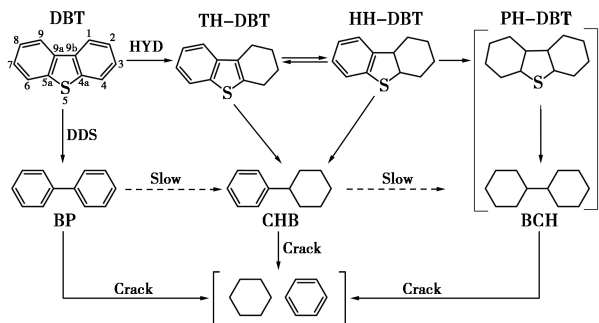
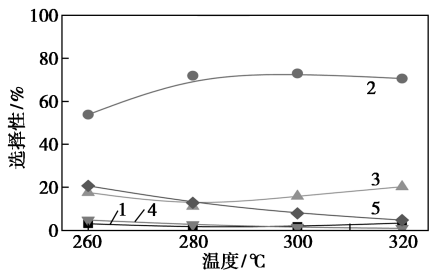
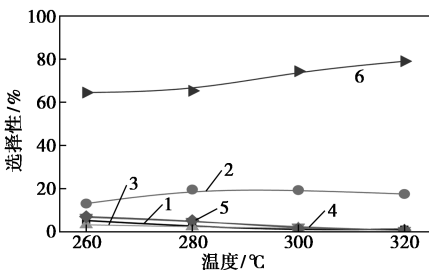


图 5 DBT 的 HDS 反应网络示意图

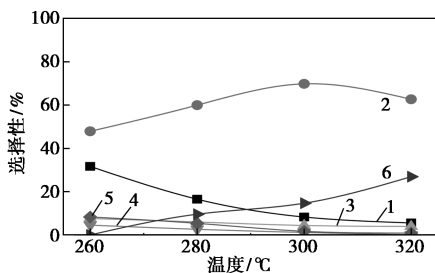
DBT 在不同 Pt 催化剂上 HDS 反应产物选择性随温度的变化关系如图 6 所示。在 Pt/MCM-41 上,260℃时 BP 选择性约为 54%。BP 选择性随温度的增加而增加。这是因为加氢反应为放热反应,加氢路径选择性随温度增加而降低。温度较低时(小于 280℃),TH-DBT 和 CHB 为 HYD 路径的主要产物,二者选择性相当;当温度大于 280℃,CHB 为 HYD 路径的主要产物。此外还检测到少量的 HH-DBT 和 BCH。由于 MCM-41 酸性很弱,产物中未检测到裂化产物。在 Pt/β+M 上,裂化产物成为仅次于 BP 的反应产物,在 260℃时裂化产物选择性高于 BP。Pt/Hβ 催化剂虽表现出最高的 HDS 活



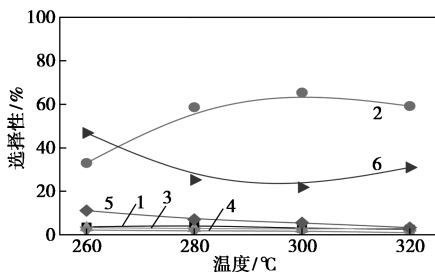
(a) DBT 在 Pt/MCM41 上 HDS 反应产物选择性随温度变化关系



(b) DBT 在 Pt/Hβ 上 HDS 反应产物选择性随温度变化关系



(c) DBT 在 Pt/β+M 上 HDS 反应产物选择性随温度变化关系



(d) DBT 在 Pt/βM 上 HDS 反应产物选择性随温度变化关系

1—BCH;2—BP;3—CHB;4—HH-DBT;5—TH-DBT;6—CRACK

图 6 DBT 在不同 Pt 催化剂上 HDS 反应产物选择性随温度的变化关系

性,但脱硫产物以裂化产物为主。Pt/βM 的 HDS 反应特性与以上催化剂有显著区别。裂化产物的选择性明显低于 Pt/Hβ 和 Pt/β+M。在最高反应温度(320℃)下裂化产物选择性低于 30%。而 260℃时没有检测到裂化产物。BP 是主要的 HDS 产物,但低温时 BCH 却成为 HYD 路径的主要产物。可见,Pt/βM 兼具较高的 HDS 活性、低温加氢活性以及较低的裂化选择性,表现出良好的深度 HDS 性能。

β 沸石的结构特点是 2 个四元环和 4 个五元环的双六元环单位晶穴结构,沿 a 和 b 方向的十二元环主孔道孔径约为 0.73 nm×0.60 nm,沿 c 方向扭曲的十二元环孔道孔径约为 0.56 nm×0.56 nm。DBT 尺寸约为 1.22 nm×0.8 nm×0.3 nm,很难进入到 β 沸石孔道。即 HDS 反应主要发生在催化剂表面。Hβ 和 β+M 中 β 沸石暴露的外表面酸中心致 HDS 产物裂化。而当外表面酸中心被 MCM-41 包覆后,能够显著抑制裂化反应。提高载体的酸性可从两个方面提高贵金属催化剂的 HDS 性能:①调变活性组分电子性质<sup>[19-20]</sup>。如降低贵金属活性组分电子云密度,形成带部分正电荷的“缺电子”物种,具有较强的吸附芳环能力和加氢活性<sup>[21]</sup>。并且能够削弱活性组分与 S 之间的相互作用,提高催化剂耐硫性能<sup>[22]</sup>;②促进氢溢流。氢溢流可产生新活性中心、抑制催化剂表面的积碳、提高活性组分还原能

力、直接参与反应等影响<sup>[23]</sup>。李永丹教授团队研究认为,溢流氢的“自清洁”机制提高了MCM-41/Y介孔分子筛负载Pd-Pt催化剂的耐硫性能<sup>[24]</sup>。分布于酸性 $\beta$ 沸石孔内的Pt可通过促进氢溢流促进了催化剂的HDS性能。由于MCM-41孔道尺寸和比表面积远大于 $\beta$ 沸石,因此在MCM-41和H $\beta$ 机械混合物中,Pt主要分布在MCM-41介孔相中,导致HDS活性接近于Pt/MCM-41。

### 3 结论

以H $\beta$ 为内核、CTAB为模板剂、偏硅酸钠为硅源,采用附晶生长法在H $\beta$ 表面包覆了一层MCM-41介孔相,其中MCM-41的介孔孔道由H $\beta$ 内核向外生长。Pt/ $\beta$ M催化剂对DBT的HDS活性与Pt/H $\beta$ 接近,显著高于Pt/MCM-41以及Pt/ $\beta$ +M。DBT在Pt/MCM-41上主要通过DDS路径脱硫,且不会发生裂化反应。引入酸性H $\beta$ 载体不同程度提高了催化剂的HDS活性,但也加剧了裂化反应。Pt/H $\beta$ 和Pt/ $\beta$ +M上裂化严重。Pt/ $\beta$ M兼具很高的HDS活性和较低的裂化选择性,同时HYD路径选择性也有提高,说明包覆型 $\beta$ M复合分子筛是一种潜在的优异深度HDS催化剂载体。

### 参考文献

- [1] 刘丽,郭蓉,孙进,等.柴油加氢脱硫催化剂的研究进展[J].化工进展,2016,35(11):3503-3510.
- [2] Vasudevan P T, Fierro J L G. A review of deep hydrodesulfurization catalysis[J]. Catalysis Reviews, 1996, 38(2): 161-188.
- [3] Torres-Mancera P, Ramírez J, Cuevas R, et al. Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Catalysis Today, 2005, 107-108: 551-558.
- [4] 张国辉,张玉婷,张景成,等.制备方法对Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加氢催化剂性能的影响[J].化工进展,2018,37(11):4315-4321.
- [5] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. Catalysis Today, 2003, 86(1-4): 211-263.
- [6] Wu G, Yin Y, Chen W, et al. Catalytic kinetics for ultra-deep hydrodesulfurization of diesel[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 214: 115446.
- [7] 李翔,王安杰,柳广厦,等.芳香杂环含硫化合物C-S键断裂方式[J].石油学报(石油加工),2017,33(6):1039-1052.
- [8] Dong C, Li X, Wang A, et al. Influence of nanoscale distribution of Pd particles in the mesopores of MCM-41 on the catalytic performance of Pd/MCM-41[J]. Catalysis Communications, 2017, 100: 219-222.
- [9] Röthlisberger A, Prins R. Intermediates in the hydrodesulfurization

- of 4,6-dimethyl-dibenzothiophene over Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Journal of Catalysis, 2005, 235(1): 229-240.
- [10] 郑世富,黄佩佩. CoMo/MgO 催化剂的制备及其对二苯并噻吩的加氢脱硫性能[J]. 精细石油化工, 2020, 37(1): 7-14.
- [11] Kaufmann T G, Kaldor A, Stuntz G F, et al. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels[J]. Catalysis Today, 2000, 62(1): 77-90.
- [12] Niquille-Röthlisberger A, Prins R. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina-supported Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2006, 242(1): 207-216.
- [13] Guo H, Sun Y, Prins R. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SBA-15, and HZSM-5[J]. Catalysis Today, 2008, 130(1): 249-253.
- [14] Sun Y, Prins R. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over noble metals supported on mesoporous zeolites[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2008, 47(44): 8478-8481.
- [15] Song C, Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 41(1-2): 207-238.
- [16] Kloetstra K R, Zandbergen H W, Jansen J C, et al. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite[J]. Microporous Materials, 1996, 6(5-6): 287-293.
- [17] Zhou X, Li X, Prins R, et al. Desulfurization of 2-phenylcyclohexanethiol over transition-metal phosphides[J]. Journal of Catalysis, 2020, 383: 331-342.
- [18] Bai J, Li X, Wang A, et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk MoP[J]. Journal of Catalysis, 2012, 287: 161-169.
- [19] Sachtler W M H. Metal clusters in zeolites: An intriguing class of catalysts[J]. Accounts of Chemical Research, 1993, 26(7): 383-387.
- [20] Sheu L L, Knoezinger H, Sachtler W M H. Palladium carbonyl clusters entrapped in NaY zeolite cages: Ligand dissociation and cluster-wall interactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 1989, 111(21): 8125-8131.
- [21] Yoshimura Y, Toba M, Matsui T, et al. Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt catalysts used for hydrotreatment[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 322: 152-171.
- [22] Yasuda H, Matsubayashi N, Sato T, et al. Confirmation of sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt supported on highly acidic USY zeolite by EXAFS[J]. Catalysis Letters, 1998, 54(1-2): 23-27.
- [23] Conner W C, Falconer J L. Spillover in heterogeneous catalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 759-788.
- [24] Zhang H, Meng X, Li Y, et al. MCM-41 overgrown on Y composite zeolite as support of Pd-Pt catalyst for hydrogenation of polyaromatic compounds[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(12): 4186-4192. ■