

不同热处理条件对加氢裂化催化剂性能的影响

唐兆吉*, 杜艳泽, 王继锋, 陈 阳

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116045)

摘要:以改性 Y 分子筛和氧化铝为载体, Ni-W 为活性组分, 采用等体积浸渍法制备催化剂, 在不同的温度下进行热处理, 通过 XPS、HRTEM、SEM-EDS 等分析方法对其进行表征, 考察了热处理条件对加氢裂化催化剂性能的影响。结果表明, 当催化剂热处理温度为 500℃ 时, 活性组分的硫化度达到最大值, 在载体表面均匀分布。同时, WS₂ 片晶层数较高, 片晶长度较短, 产生更多的加氢活性位。热处理温度在 500℃ 时, 催化剂的裂化性能达到最佳状态。

关键词:加氢裂化; 催化剂; 热处理; 物化性质

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)03-0138-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.028

Effect of different heat treatment conditions on performance of hydrocracking catalysts

TANG Zhao-ji*, DU Yan-ze, WANG Ji-feng, CHEN Yang

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec Corp., Dalian 116045, China)

Abstract: With modified Y molecular sieve and alumina as supports, Ni-W as active component, the catalysts are prepared by the incipient wetness impregnation method, and then thermally treated at different temperatures. The influence of thermal treatment conditions on the performance of the catalysts for hydrocracking are investigated by XPS, HRTEM, EDS analysis and other characterization methods. The results show that the active components in the catalysts get the maximum vulcanization degree, and distribute uniformly on the surface of the support when the catalyst has been thermally treated at 500℃. At the same time, WS₂ lamellar crystals in the catalyst has higher layer number and shorter average length, and generates more hydrogenation active sites. It is revealed that the catalyst that has been thermally treated at 500℃ delivers the best performance for hydrocracking.

Key words: hydrocracking; catalyst; heat treatment; physicochemical properties

随着国际油品市场对清洁油品需求量的不断增加, 从重质馏分油中获取轻质油品成为必然选择, 而加氢裂化过程正是重质油轻质化的重要手段之一。加氢裂化技术在石油加工领域的地位变得越来越重要^[1-3]。

加氢裂化技术的核心是加氢裂化催化剂的制备, 制备方法的不同使得催化剂的性能具有很大的差异。热处理步骤在催化剂制备过程中非常关键, 该过程中金属盐受热脱水或分解转化成氧化物, 控制活性组分烧结和形成稳定的晶体化合物, 使活性组分在载体的表面分散均匀, 形成更多的加氢活性位, 促使催化剂的活性和稳定性达到最佳匹配效应^[4-12]。

为了提高活性组分的有效利用率, 提升催化剂的使用性能, 有必要考察热处理条件对催化剂性能的影响。笔者采用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征手段考察了热处理条件对催化剂的硫化度、片晶堆叠层数、长度以及活性组分分散效果的影响, 同时以正十二烷为模型化合物进行微反评价。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备活性组分为钨、镍的加氢裂化催化剂, 载体由改性 Y 分子筛和氧化铝组成。以偏钨酸氨为钨源、硝酸镍为镍源, 配制 W-Ni 浸渍液进行浸渍。浸渍完成后, 室温晾干, 在 100℃ 干燥 4 h 后, 经 300、400、500、600、700℃ 焙烧 3 h 的催化剂编号分别为 CAT-13、CAT-14、CAT-15、CAT-16、CAT-17。为了考察干燥温度的影响, 制备了 220℃ 干燥 3 h, 再经 500℃ 焙烧 3 h 的催化剂, 编号为 CAT25。上述制备的催化剂中活性组分质量分数相同, WO₃ 和 NiO 质量分数分别为 22.5% 和 6.8%。

1.2 催化剂表征

催化剂的 XPS 表征采用美国 Thermo 公司生产的 Multilab 2000X 光电子能谱仪。MgK α 为激发源, 能量为 1 253.6 eV, 用 C 1s 的结合能 (284.6 eV) 作荷电校正。HRTEM 表征采用日本电子生产的 JEM-

收稿日期: 2021-11-12; 修回日期: 2022-01-23

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目 (U19B2003); 国家自然科学基金科学中心资助项目 (22088101)

作者简介: 唐兆吉 (1981-), 男, 硕士, 副研究员, 研究方向为加氢裂化及加氢精制催化剂研发, 通讯联系人, tangzhaoji.fshy@sinopec.com。

2100型高分辨率透射电镜,加速电压为200 kV,LaB6灯丝,点分辨率为0.23 nm。测量时取少量催化剂于玛瑙研钵中研磨,压细后用超声波分散于乙醇溶液中,然后取少量的悬浮液置于涂炭铜筛网上制样,进行分析。

SEM-EDS表征采用日立生产的H-7000型电镜并附带美国EDAX公司生产的Falcon X射线能谱仪从催化剂表面到中心逐点进行分析;利用EDAX Falcon的SEMQUANT(Revision 3.2)软件逐点计算检测到的元素的质量归一化结果。

1.3 催化剂活性评价

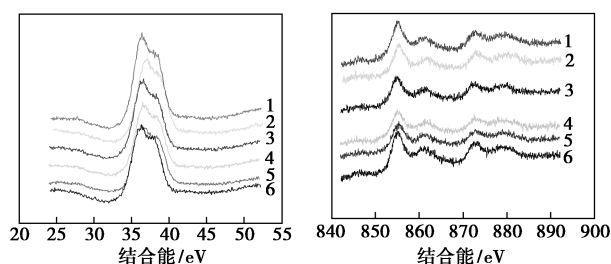
通过固定床反应装置(天津鹏翔科技有限公司生产)对制备的催化剂进行活性评价。原料油与氢气充分混合后,通过预热室,再进入反应器。硫化过程:硫化油为含有5%二甲基二硫醚的航空煤油,操作条件如下:室温时向反应器通入氢气,升温速率为3℃/min,230℃恒温6 h,370℃恒温4 h硫化结束。反应压力为4 MPa、空速为2.0 h⁻¹、氢油比(氢气/原料油体积比)为1 000:1。

活性评价:以正十二烷模型化合物为原料进行加氢裂化反应,操作条件如下:室温时向反应器通入氢气,以3℃/min升温至170℃,开始进油,在320℃恒温5 h后取样分析。反应压力为4.0 MPa、空速为2.0 h⁻¹、氢油比(氢气/原料油体积比)为800:1。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的XPS表征

为了更清楚地研究催化剂的表面活性组分的硫化程度,对催化剂分别进行了氧化态和硫化态的XPS表征,并通过归一化法得到不同热处理条件制备的催化剂表面不同价态元素的相对含量及硫化度。活性组分硫化度的高低可以有效推断催化剂使用性能^[13-14]。W/Ni型氧化态催化剂的W4f和Ni2p的XPS谱图如图1所示。W、Ni元素的结合能如表1所示。



(a) W4f 谱图

(b) Ni2p 谱图

1—CAT-13;2—CAT-14;3—CAT-15;4—CAT-16;
5—CAT-17;6—CAT-18

图1 W/Ni型氧化态催化剂XPS谱图

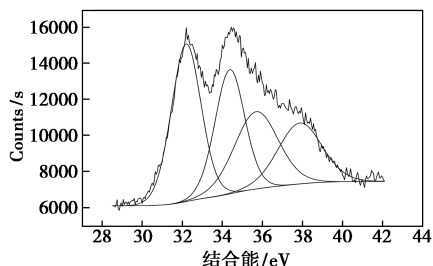
表1 W/Ni型氧化态催化剂元素的结合能

	CAT-13	CAT-14	CAT-15	CAT-16	CAT-17	CAT-25
Al2p	74.7	75.16	74.98	74.82	75.24	75.02
Ni2p3/2	855.17	855.31	855.02	855.41	855.5	854.92
W4f	36.31	36.52	36.52	36.58	36.94	36.38

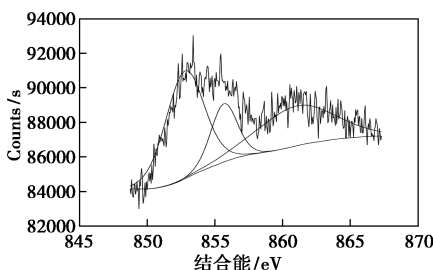
从图1(a)中可以看出,氧化态催化剂XPS谱图中包含1对重叠峰:W4f7/2和W4f5/2,其中W4f7/2谱图的结合能在36.3~36.9 eV范围内,该峰归结于氧化态中的W⁶⁺,在各氧化态催化剂中的W⁶⁺对应的结合能存在差异,尤其是催化剂CAT-17的W4f7/2的结合能达到36.9 eV,其峰位向高结合能位置偏移。这是由于在高温热处理作用下,W相和载体发生强烈的相互作用,核外价电子向相邻原子偏移,从而使结合能增大。由图1(b)中可以看出,Ni2p由Ni2p1/2和Ni2p3/2一对重叠峰以及卫星伴峰组成,其中Ni2p3/2结合能在854.9~855.4 eV,归因于催化剂中的NiO中的Ni²⁺产生的谱峰。经过高温煅烧处理的催化剂Ni2p3/2结合能向高位偏移。

催化剂经过硫化后,对系列W4f和Ni2p谱图进行解迭分峰,结果如图2所示,W4f和Ni2p相应的结合能如表2所示。通过对W4f谱图分峰表明,W相在硫化后的催化剂中主要以3种形态存在。峰位在36.5~36.9 eV的谱峰归结于未硫化的W相,而峰位在32.9~33.2 eV处的W4f7/2是由硫化钨产生^[15]。W4f谱图中的第3对重叠峰W4f7/2峰位在35.0~35.3 eV处,这是由于在硫化态催化剂中存在三硫化钨(WS₃)或氧硫化钨(WO_xS_y)的结果^[16-17]。根据W相的硫化机理^[18],氧化钨在硫化过程中首先同硫化氢反应生成三硫化钨(WS₃)或氧硫化钨(WO_xS_y),然后这种生成物在氢气作用下被还原生成活性相WS₂,因此该峰更倾向于是由前者存在而产生的。Ni2p3/2由3种重叠峰组成,在低结合能852.8~853.0 eV处的峰位,另1个峰和第1个峰位存在部分重叠的XPS谱图,其结合能在855.6~855.8 eV,这2处Ni2p3/2谱峰分别归结于硫化态的Ni相和未被硫化的氧化态Ni相^[19-21]。将硫化前后氧化态Ni相的结合能相比发现:未被硫化的氧化态Ni相较硫化前氧化态Ni相结合能提高0.5 eV。这是由于负载在载体表面的氧化镍经过热处理后主要以2种形态存在^[22]:一种是Ni²⁺在NiO结构中的八面体位;另一种是类似于尖晶石Ni—Al

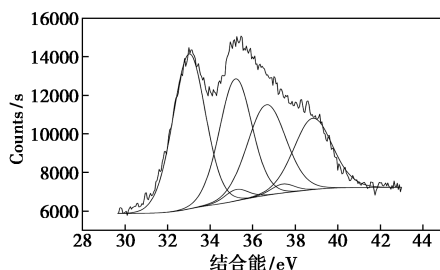
氧化物, Ni 占据在该物相的四面体位上, 这是由于在热处理过程中 Ni^{2+} 进入氧化铝晶格而产生。在硫化过程中, 低结合能的 Ni 与载体相互作用较弱容易被硫化。而处于高结合能位的 Ni 与载体作用强, 在常规硫化温度下很难被硫化。



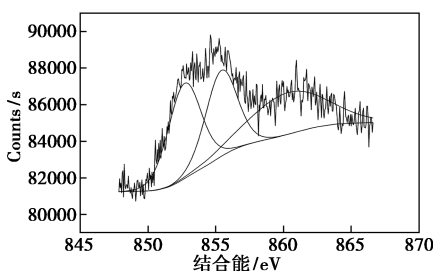
(a) CAT-13 W4f 分峰图



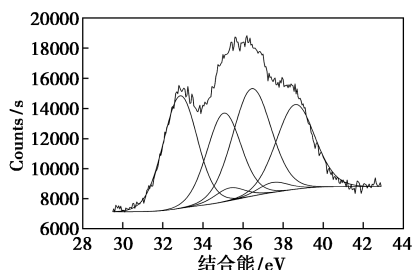
(b) CAT-13 Ni2p 分峰图



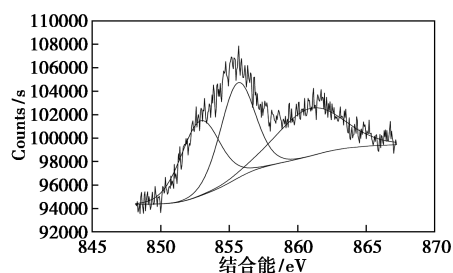
(c) CAT-15 W4f 分峰图



(d) CAT-15 Ni2p 分峰图



(e) CAT-25 W4f 分峰图



(f) CAT-25 Ni2p 分峰图

图 2 对硫化后催化剂 W4f 和 Ni2p 谱图解迭分峰

表 2 W/Ni 型硫化态催化剂元素的结合能

	CAT-13	CAT-14	CAT-15	CAT-16	CAT-17	CAT-25
Al2p	75.47	75.33	75.18	75.31	75.46	75.08
Ni2p3/2(NiO)	855.67	855.61	855.42	855.68	855.84	855.62
Ni2p3/2(NiS)	852.78	853.02	852.70	853.02	852.93	852.90
W4f7/2(WO ₃)	36.69	36.69	36.65	36.67	36.81	36.44
W4f7/2(WO _x S _y)	35.05	35.19	35.23	35.18	35.18	35.33
W4f7/2(Ws ₂)	33.19	33.10	33.02	33.00	33.24	32.87

通过 W4f 和 Ni2p 谱图的解迭分峰面积的比值, 求得不同价态钨、镍的质量分数及活性组分的硫化度, 结果如表 3 所示。通过系列催化剂的 W 相硫化度比较发现, 热处理温度对催化剂的硫化度有显著影响。当热处理温度高于 600℃ 时, 硫化度下降 20% 左右, 并且随着热处理温度的提高效应更明显。这是由于高温热处理的催化剂强化了活性组分 W 与载体之间的相互作用力。对于 Ni 相, 同样存在类似的情况, 高温热处理使活性组分 Ni 与载体发生强的相互作用, 生成越来越多的类 $NiAl_2O_4$ 物相, 降低了 Ni 的硫化度。另外, 表 1 中数据显示, CAT-15 中 W 和 Ni 的硫化度分别比 CAT-25 高出 11.3% 和 6.8%, 说明适宜干燥温度有利提高活性组分的硫化度。

表 3 W/Ni 型硫化态催化剂中元素硫化程度

	CAT-13	CAT-14	CAT-15	CAT-16	CAT-17	CAT-25
WS ₂	58.1	62.4	57.2	39.7	32.5	45.9
WO _x S _y	0	1.0	3.2	4.6	1.9	4.5
WO ₃	41.9	36.6	39.6	55.7	65.6	49.6
NiS	73.2	73.6	53.6	41.5	27.6	46.8
NiO	26.8	26.4	46.4	58.5	72.4	53.2

2.2 HRTEM 表征

利用 HRTEM 对硫化态催化剂进行表征, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, WS₂ 片晶以各种形式分布在催化剂表面, 有的区域片晶很少甚至没有, 而有些区域片晶发生了聚集。另外, 还存在一些

呈鱼鳞状弯曲的 WS_2 片晶,表明片晶同载体表面存在较强的相互作用^[23]。

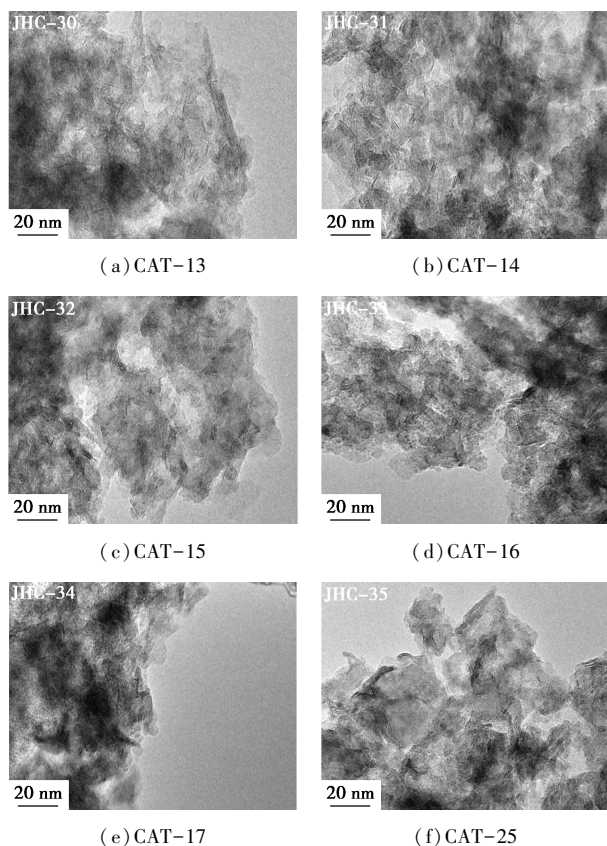


图3 硫化态催化剂的 HRTEM 图

在分析 WS_2 片晶时,对每个硫化态催化剂统计了 200 个微晶求其平均长度和平均层数:

$$\bar{L} = \left(\sum_{i=1}^n n_i l_i \right) / \sum_{i=1}^n n_i \quad (1)$$

$$\bar{N} = \left(\sum_{i=1}^n n_i N_i \right) / \sum_{i=1}^n n_i \quad (2)$$

统计结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,对于 W/Ni 型系列催化剂,随着热处理温度的增加, WS_2 片晶平均长度和堆垛层数逐渐增加。从 CAT-13 到 CAT-15,片晶长度和堆垛层数的增长是由于金属组分在硫化过程中发生再分散造成的。Vissenberg M J^[24] 和 Van Der Meer Y^[25] 研究表明,催化剂经过高温处理 W 相倾向负载于 Al 位相并与载体中的 Al 相产生相互作用。由此可见,CAT-16 和 CAT-17 催化剂在高温热处理过程,W 相在高温动力作用下发生扩散,在 Al 表面发生富集形成粒径较大的金属聚集体,所以经过硫化之后形成的 WS_2 片晶无论在长度还是在堆垛层数方面均大于其他催化剂,并且这种效应在经过高温处理的催化剂中尤为显著。由于片晶参数较大,所以 CAT-16 和 CAT-17 硫化态催化剂 HRTEM 图片中片晶密度明显偏低。CAT

-25 的片晶参数大于 CAT-15,说明了催化剂在 220℃ 条件下进行干燥处理有利于片晶参数的增长。

表 4 WS_2 片晶平均长度和平均层数

项目	CAT-13	CAT-14	CAT-15	CAT-16	CAT-17	CAT-25
焙烧温度/℃	300	400	500	600	700	500
LA/nm	4.3	5.0	5.4	5.7	8.7	5.9
NA	2.2	2.7	3.4	3.7	5.4	3.5

长度分布和堆垛层数分布分别如表 5、表 6 所示。

表 5 硫化态催化剂 WS_2 片晶长度分布 %

长度/nm	CAT-13	CAT-14	CAT-15	CAT-16	CAT-17	CAT-25
2~4	51.28	28.38	20.37	20.34	5.48	5.56
4~6	40.17	55.40	50.00	45.76	34.25	61.11
6~8	5.98	9.46	18.52	20.34	13.70	25.93
8~10	2.56	6.76	11.11	8.47	17.81	3.70
10~12				3.39	9.59	
12~14				1.69	9.59	
14~16					1.37	3.70
16~18					4.11	
18~20					4.11	

表 6 硫化态催化剂 WS_2 片晶层数分布 %

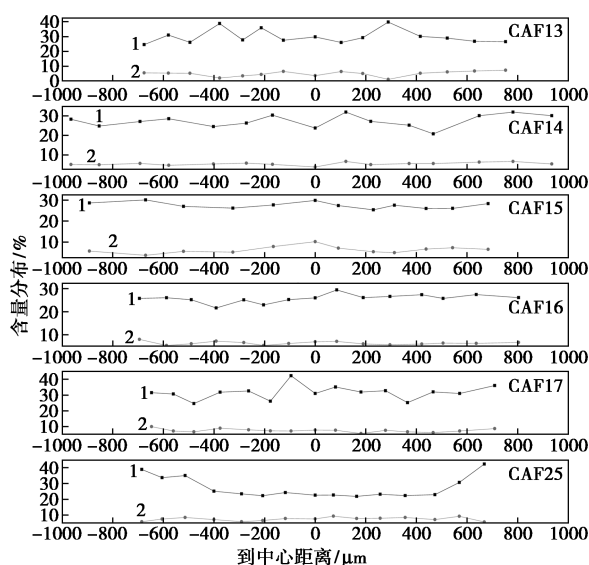
片晶层数	CAT-13	CAT-14	CAT-15	CAT-16	CAT-17	CAT-25
1	23.26	12.77	2			
2	40.70	40.43	18	24.53	10.77	29.63
3	30.23	27.66	44	35.85	24.62	27.78
4	3.49	10.64	22	13.21	21.54	20.37
5	1.16	2.13	10	13.21	7.69	14.82
6	1.16	2.13	2	3.78	6.15	3.70
7		4.25	2	1.89	6.15	1.85
8				5.66	4.62	1.85
9				1.89	4.62	
10						
11					4.62	
12					1.54	
13					3.08	
14					4.62	

从表 5 中可以看出,系列催化剂在长度分布方面以 4~6 nm 居多(CAT-13 除外),但该长度的片晶在各个催化剂中所占的比例存在明显的差异,CAT-14、CAT-15 和 CAT-25 能达到 50% 以上。CAT-17 长度分布广,长度从 2~20 nm 的片晶均有出现。从表 6 中可以看出,系列催化剂片晶堆垛层数主要集中在 2~4 层,经过高温热处理的催化剂(CAT-16 和 CAT-17)中很难发现以单层形态分布

的片晶。同长度分布相似, CAT-17 硫化态催化剂堆垛层数具有较大的跨度, 出现高达 10 多层的片晶。在 HRTEM 图片中还存在着少量的超微晶, 其长度在 0.5~1.5 nm 范围内, Reinhoudt 等^[26]研究表明, 这种超微晶含有 W 和 Ni, 是金属组分在硫化过程中形成硫化中间体。

2.3 SEM-EDS 表征

金属组分 W、Ni 在氧化态催化剂中的分布情况如图 4 所示。



1—W 元素的分布; 2—Ni 元素的分布

图 4 不同热处理温度的 W/Ni 型催化剂上 W 和 Ni 元素的分布

CAT-13 中 W 相分布以表面以下环状层面处居多, 即所谓的蛋白型分布; CAT-14 同 CAT-13 正好相反, W 相在表面以下环状层面处相比颗粒中心和表面处分布较少; 经高温处理的 CAT-16 和 CAT-17 呈蛋黄型分布; W 相在 CAT-15 颗粒内外表面均匀分布; 而 CAT-25 表现出明显的蛋壳型分布, 这是由于在浸渍过程中, 浸渍液是由外向内迁移, 而在高温(220℃)对催化剂进行干燥加速水分蒸发, 在蒸发过程中势必附带部分活性组分由内向外扩散, 导致催化剂表面的活性组分质量分数高于内部。

2.4 催化剂性能评价

系列催化剂对十二烷的转化率如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 十二烷的转化率随着热处理温度的增加而显著提高, 当热处理温度为 500℃ 时, 转化率达到最大值; 热处理温度继续增加, 抑制了催化剂的加氢裂化性能, 十二烷转化率呈下降的趋势。另外, 催化剂在低温(100℃)干燥比高温(220℃)干燥表现出更好的催化性能。

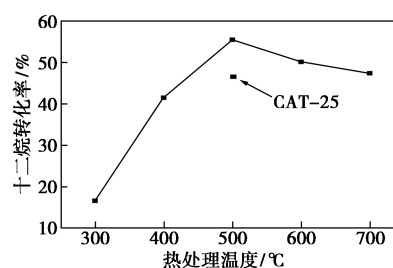


图 5 热处理温度对催化剂性能的影响

加氢裂化催化剂是一种复杂的体系, 其性能受到多方面的影响。在系列催化剂中 CAT-15 加氢裂化性能最佳, 这是由多重原因造成的。低温热处理条件下, Ni 并没很好地固定在载体上, 在硫化过程中提前硫化形成硫化态的 Ni 相, 不能形成所谓的“Ni-W-S”活性相。在 HRTEM 图片中, 低温处理催化剂的片晶堆垛层数均在 3 层以下, 在加氢活性空位密度方面低于 CAT-15 (500℃ 处理), 同时 CAT-15 中的活性组分 W 在催化剂中的状态应处于均匀型, 这种均匀性分布提高反应物分子同时接触裂化中心和加氢中心之间的比例, 提高催化剂的加氢裂化性能。

高温处理后硫化态催化剂中具有较高的堆垛层数, 但其片晶长度也随之增长, 降低了可接触的边位 W 相, 不能有效地形成更多的“Ni-W-S”相, 抑制了催化剂使用性能的良好发挥。相比之下, 在 100℃ 干燥后, 经 500℃ 热处理的催化剂在硫化过程形成了较多的“Ni-W-S”活性相, 因而具有较高的催化活性。

3 结论

(1) 随着热处理温度的不断提高, 活性组分在载体表面发生聚集。热处理温度越高, 活性组分与载体间的相互作用越强, 这种强相互作用抑制了活性组分的硫化, 因此在 XPS 表征中看到金属组分硫化度随着热处理温度增高而降低。在热处理温度为 500℃ 时, 催化剂的硫化度高, 同时, 活性组分在载体表面均匀分散, 能够产生更多的反应中心。

(2) 催化剂在 220℃ 干燥与 100℃ 干燥相比, 金属组分硫化度降低, 片晶长度和层数略有提高, 活性组分在催化剂颗粒中呈现蛋壳型分布。

(3) 加氢裂化催化剂的活性随着热处理温度的升高呈现出先增加后减少的趋势。并且峰值出现在热处理温度为 500℃ 处。说明了适宜的热处理温度有利于提高催化剂的使用性能, 当催化剂经过高温处理时, 会对催化剂的活性产生抑制作用。

参考文献

- [1] 杜艳泽,秦波,王会刚,等.多级孔分子筛在重油加氢裂化催化剂的应用进展[J].化工进展,2021,40(4):1859-1867.
- [2] Kubička D, Kumara N, Mäki-Arvela P, *et al.* Ring opening of decalin over zeolites; I. Activity and selectivity of proton-form zeolites[J]. *J Catal*, 2004, 222(1): 65-79.
- [3] Eduard Manek, Juma Haydari. Hydrocracking of vacuum residue with solid and dispersed phase catalyst; Modeling of sediment formation and hydrodesulfurization[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 159: 320-327.
- [4] Van Haandel L, Bremmer M, Kooyman P J, *et al.* Structure-activity correlations in hydrodesulfurization reactions over Ni-promoted $\text{Mo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{S}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *ACS Catal*, 2015, (5): 7276-7287.
- [5] Stanislaus A, Marafi A, Rana M S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production[J]. *Catal Today*, 2010, 153: 1-68.
- [6] Eijsbouts S, Mayo S W, Fujita K. Unsupported transition metal sulfide catalysts; From fundamentals to industrial application[J]. *Appl A; Gen*, 2007, 322: 58-66.
- [7] Krebs E, Silvi B, Raybaud P. Mixed sites and promoter segregation; A DFT study of the manifestation of Le Chatelier's principle for the Co(Ni)MoS active phase in reaction conditions[J]. *Catal Today*, 2008, 130: 160-169.
- [8] Chianelli R R, Berhault G, Torres B. Unsupported transition metal sulfide catalysts; 100 years of science and application[J]. *Catal Today*, 2009, 147: 275-286.
- [9] Bocarando J, Huirache-Acuña R, Bensch W, *et al.* Unsupported Ni-Mo-W sulphide HDS catalysts with the varying nickel concentration[J]. *Appl Catal A; Gen*, 2009, 363: 45-51.
- [10] Olivás A, Galván D H, Alonso G, *et al.* Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS[J]. *Appl Catal A; Gen*, 2009, 352: 10-16.
- [11] Hein J, Gutiérrez O Y, Schachtl E, *et al.* Distribution of metal cations in Ni-Mo-W sulfide catalysts[J]. *Chem Cat Chem*, 2015, 7: 3692-3704.
- [12] Shan S, Liu H, Yue Y, *et al.* Trimetallic WMoNi diesel ultra-deep hydrodesulfurization catalysts with enhanced synergism prepared from inorganic-organic hybrid nanocrystals[J]. *J Catal*, 2016, 344: 325-333.
- [13] 唐兆吉,杨占林,王继锋,等.浸渍液性质对加氢脱氮催化剂性能的影响[J].石油化工,2017,46(2):177-182.
- [14] Guanglin Y, Yasong Z H, Qiang W, *et al.* A novel method for preparing well dispersed and highly sulfide NiW hydro-denitrogenation catalyst[J]. *Catal Commun*, 2012, 23: 48-53.
- [15] Briggs D, Sean M P. Practical surface analysis[M]. New York: Wiley Interscience, 1990.
- [16] Sun M Y, Bürgi T, Cattaneo R, *et al.* TPS, XPS, QEXAFS and XANES investigation of the sulfidation of NiW/Al₂O₃-F catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 201(2): 258-269.
- [17] Tayeb K B, Lamonié C, Lancelot C, *et al.* Study of the active phase of NiW hydrocracking sulfided catalysts obtained from an innovative heteropolyanion based preparation[J]. *Catalysis Today*, 2010, 150(3-4): 207-212.
- [18] Reinhoudt H R, van der Meer Y, van der Kraan A M, *et al.* The sulfidation mechanism of NiW/ γ -Al₂O₃ as a function of the calcination temperature studied with ⁵⁷Fe-MAS and temperature programmed sulfidation[J]. *Fuel Processing Technology*, 1999, 61(1-2): 43-54.
- [19] Pawelec B, Daza L, Fierro J L G, *et al.* Regeneration of Ni-USY catalysts used in benzene hydrogenation[J]. *Applied Catalysis A; General*, 1996, 145(1-2): 307-322.
- [20] Pawelec B, Fierro J L G, Cambra J F, *et al.* The effect of sulfidation on the Ni distribution in Ni/USY zeolites[J]. *Zeolites*, 1997, 18(2): 250-259.
- [21] Cid R, Fierro J L G, López Agudo A. Characterization and reactivity of sulfided NiNaY zeolite catalysts for thiophene conversion[J]. *Zeolites*, 1990, 10(2): 95-100.
- [22] Mérida-Robles J, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A. Characterization of Ni, Mo and Ni-Mo catalysts supported on alumina-pillared α -zirconium phosphate and reactivity for thiophene HDS reaction[J]. *Journal of Molecular Catalysis A; Chemical*, 1999, 145(1-2): 169-181.
- [23] Qu L L, Zhang W P, Kooyman P J, *et al.* MAS NMR, TPR and TEM studies of the interaction of Ni Mo with alumina and silica-alumina supports[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 215(1): 7-13.
- [24] Vissenberg M J, Joosten L J M, Heffels M M E H, *et al.* Tungstate versus molybdate adsorption on oxidic surfaces; A chemical approach[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(37): 8456-8461.
- [25] Van Der Meer Y, Hensen E J M, Van Veen J A R, *et al.* Characterization and thiophene hydrodesulfurization activity of amorphous-silica-alumina-supported NiW catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 228(2): 433-446.
- [26] Reinhoudt H R, Van Langeveld A D, Stockmann R M, *et al.* The evolution of surface species in NiW/Al₂O₃ catalysts in various stages of sulfidation: A quasi-in-situ high resolution transmission electron microscopic investigation[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 179(2): 443-450. ■
- [14] Rad M D, Fatemi S, Mirfendereski S M. Development of T type zeolite for separation of CO₂ from CH₄ in adsorption processes[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2012, 90(10): 1687-1695.
- [15] 臧毅华,盛春光,吴巍,等.T型膜脱盐性能的研究[J].工业水处理,2020,40(7):29-32.
- [16] Jiang H, Zhang B, Lin Y, *et al.* Synthesis of zeolite membranes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49: 2547.
- [17] Shao J, Zhan Z, Li J, *et al.* Zeolite NaA membranes supported on alumina hollow fibers; Effect of support resistances on pervaporation performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 451: 10-17. ■

(上接第137页)

- [10] Bowen T C, Noble R D, Falconer J L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 245(1-2): 1-33.
- [11] Scherzer J. The Preparation and Characterization of Aluminum-Deficient Zeolites[M]. Washington: ACS Symposium Series, 1984.
- [12] Robson H. Verified syntheses of zeolitic materials[M]. Amsterdam: Published on behalf of Synthesis Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, 2001.
- [13] Luo Y, Raza W, Yang J, *et al.* Recent advances in acid-resistant zeolite T membranes for dehydration of organics[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(6): 1449-1457.