

# 镍钨基硫化态和氮化态催化剂 对十氢萘选择性开环性能研究

袁利静<sup>1</sup>, 马纪伟<sup>1</sup>, 崔昇<sup>1</sup>, 张莉<sup>2</sup>, 王潇潇<sup>1</sup>, 孟现洁<sup>3\*</sup>

(1. 太原科技大学能源与材料工程学院, 山西太原 030024;  
2. 中国科学院山西煤炭化学研究所应用催化与绿色化工实验室, 山西太原 030000;  
3. 太原理工大学化学工程与技术学院, 山西太原 030024)

**摘要:**通过不同预处理方式制备镍钨硫化态和氮化态催化剂,利用X射线衍射、吡啶红外光谱、元素分析、CO滴定等技术对催化剂进行表征。以十氢萘为探针分子,利用固定床反应器考察不同预处理方式及负载量对催化剂十氢萘选择性开环反应转化率和寿命的影响规律。结果表明,氮化态催化剂初始转化率及选择性开环活性高,这与氮化态催化剂金属位活性高有关,但其稳定性低于硫化态催化剂,这是由于十氢萘在金属位脱氢后未能及时转移至酸性位开环,使其发生过度脱氢导致结焦失活。

**关键词:**镍钨催化剂;硫化态;氮化态;十氢萘选择性开环

**中图分类号:**TQ426

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2024)07-0151-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.027

## Study on performance of Ni-W based sulfide and nitride catalysts for selective ring opening of decalin

YUAN Li-jing<sup>1</sup>, MA Ji-wei<sup>1</sup>, CUI Sheng<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>2</sup>, WANG Xiao-xiao<sup>1</sup>, MENG Xian-jie<sup>3\*</sup>

(1. School of Energy & Materials Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 0300024, China; 2. Laboratory of Applied Catalysis and Green Chemical Engineering, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030000, China; 3. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 0300024, China)

**Abstract:** A series of nickel-tungsten sulfide and nickel-tungsten nitride catalysts are prepared by different pretreatment methods, and characterized by means of techniques such as XRD, Py-IR, HRTEM, elemental analysis, and CO titration. Using decalin as a probe molecule, the influences of different pretreatment methods and different loading amount on the performance of the catalyst for selective ring opening reaction of decalin are investigated in a fixed bed reactor. It is found that Ni-W nitride catalyst delivers higher initial conversion rate and selective ring opening activity than Ni-W sulfide catalyst, because the former has higher metal site activity. Ni-W nitride catalyst exhibits a lower stability than Ni-W sulfide catalyst, which is due to the delayed transfer of decalin to the acidic site for ring opening after dehydrogenation on the metal site.

**Key words:** Ni-W catalysts; sulfide; nitride; selective ring opening of decalin

随着我国经济的高速发展及对石油资源需求的急剧增加。2022年我国原油对外依赖度高达71%, 远超国际能源警戒线<sup>[1]</sup>。为保证我国能源安全,煤焦油加氢制备燃料油逐渐引起人们的重视。当前,我国煤焦油产量超过3 600万t,主要源于高温炼焦工业、低温热解制兰炭、煤气化和富油煤热解<sup>[2]</sup>。然而煤焦油含有大量芳烃和氮氧化物难以直接利用。煤焦油通过加氢处理可以达到脱硫、脱氮和脱芳烃的目的。然而经加氢处理后制备的柴油多环饱和和环烷烃质量分数较高,柴油十六烷值(CN)较低,无法满足我国车用柴油对十六烷值的要求(CN≥47)。通过对多环饱和和环烷烃选择性开环生成单支

链环烷烃或支链烷烃可使产物十六烷值达到60以上,同时避免因C—C键过度断裂导致柴油收率下降<sup>[3]</sup>。因此对油品中多环烷烃选择性开环是提高柴油十六烷值的有效方式,相关研究已受到企业和学术界重点关注<sup>[4-6]</sup>。

目前关于油品中多环烷烃选择性开环反应的研究主要集中在选择性开环催化剂。研究人员采用的催化剂主要包括单功能酸性催化剂、单功能金属催化剂以及金属-酸双功能催化剂,并在催化机理方面取得突破性进展。如在单功能酸性催化剂上,十氢萘选择性开环遵循proton dehydrogenation机理<sup>[7-8]</sup>。在金属铱(Ir)催化剂反应遵循dicarbene机

收稿日期:2024-01-22;修回日期:2024-05-14

基金项目:山西省揭榜招标项目(20201101012);山西省高等学校科技创新计划项目(2022L327);山西省高等学校科技创新项目(2020L0370);太原科技大学博士启动基金(20232124)

作者简介:袁利静(1992-),男,博士,讲师,主要从事煤焦油清洁利用研究,2023056@tyust.edu.cn;孟现洁(1990-),女,博士,讲师,研究方向为煤焦油清洁利用,通讯联系人,mjie5680141@163.com。

理<sup>[8-10]</sup>。在双功能催化剂方面,研究人员发现十氢萘通过金属活性位脱氢,生成的脱氢中间体在酸性位异构开环,最后在金属活性位加氢生成开环产物<sup>[11-13]</sup>。

目前,金属活性位的研究主要采用贵金属,而工业油品中含有的硫容易与贵金属催化剂金属活性位结合导致其开环活性降低,限制了贵金属催化剂的使用<sup>[14]</sup>。相较于贵金属催化剂,镍钨基催化剂由于低廉的价格、高效的催化活性和耐硫性而受到广泛关注。镍钨基硫化态催化剂作为经典的催化剂常用于煤焦油加氢裂化和加氢精制反应<sup>[15-16]</sup>。氮化态催化剂由于独特的电子结构在一系列催化反应中表现出类贵金属性质<sup>[17-18]</sup>。但目前少有研究将镍钨基催化剂用于十氢萘选择性开环研究。因此,笔者采用共浸渍法制备不同负载量镍钨基催化剂,并通过不同预处理方法获得硫化态和氮化态催化剂,考察不同负载量的硫化态和氮化态镍钨基催化剂十氢萘选择性开环活性和寿命。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

以实验室自制的 USY- $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体,其中 USY 硅铝摩尔比为 30, USY 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量比为 3:7。采用等体积共浸渍法制备  $\text{WO}_3$  负载量为 6%、18% 以及 32% 的镍钨催化剂前驱体,其中  $\text{Ni}/(\text{W}+\text{Ni})$  原子质量比为 0.44。硝酸镍(阿拉丁试剂公司生产)、偏钨酸铵(阿拉丁试剂生产)和去离子水。

将氧化态催化剂置于反应管中部,两端填充 10~20 目石英砂,以 5%  $\text{CS}_2$  的环己烷溶液为硫化液,在氢油体积比为 500:1 的条件下,通过程序升温进行还原。具体升温步骤为:先以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $370^\circ\text{C}$  并保持 4 h。最后将催化剂快速降温至  $100^\circ\text{C}$  以下,并将气体切换为 1%  $\text{O}_2/\text{Ar}$  钝化 12 h,得到钝化态催化剂。催化剂中根据氧化态催化剂中  $\text{WO}_3$  质量分数不同将催化剂命名为 CAT-W $\alpha$ S (CAT-W6S、CAT-W18S 和 CAT-W32S)。

将氧化态催化剂置于不锈钢反应管中部,然后通入  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (20%  $\text{N}_2/80\% \text{H}_2$ ),并通过程序升温进行还原。具体升温步骤为:先以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $350^\circ\text{C}$ ,然后以  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $500^\circ\text{C}$ ,再以  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $700^\circ\text{C}$ ,之后在  $700^\circ\text{C}$  下保持 2 h。最后将催化剂快速降温至  $100^\circ\text{C}$  以下,并将气体切换为钝化气(1%  $\text{O}_2/\text{Ar}$ )钝化 12 h,得到钝化态催化剂。氮化态催化剂根据氧化态催化剂中  $\text{WO}_3$  质量分数不同将催化剂命名为 CAT-W $\alpha$ N (CAT-W6N、CAT-

W18N 和 CAT-W32N)。

### 1.2 催化剂的表征

#### 1.2.1 电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP)

利用 Optima 2100DV 型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪分析测定催化剂样品中金属元素质量分数。

#### 1.2.2 CO 滴定

CO 滴定表征采用 Quantachrome Instruments (Chem BET Pulsar) 分析仪测定金属表面活性位含量。具体操作步骤为:将 0.1 g 样品(20~40 目)置于 U 型管底部,在 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (体积比)氛围下以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升至  $400^\circ\text{C}$  并保持 2 h,然后降温至  $30^\circ\text{C}$  并切为 He 气,最后每 3 min 通过 10%  $\text{CO}/\text{He}$  (体积比)气体脉冲滴定测定催化剂金属位,直到检测器测定没有 CO 吸附为止,其中每针气体脉冲为 250  $\mu\text{L}$ 。

#### 1.2.3 BET 法测定

利用 Micromeritics TriStar 3000 型物理吸附仪测定催化剂样品的比表面。样品经过 373 K、压力 1.3 Pa 条件下处理 3 h,液氮冷却至 77 K 进行氮吸附测试。

#### 1.2.4 元素分析

利用元素分析仪(Varion EL)对样品中的碳、氮及硫元素质量分数进行表征分析。

#### 1.2.5 X 射线衍射(XRD)分析

利用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪(Cu  $\text{K}\alpha$  靶, Ni 滤波,固定单色器)进行催化剂的 XRD 分析,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为  $0.5\sim 80^\circ$ ,扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ 。

#### 1.2.6 吡啶-红外光谱分析(Py-IR)

利用 Nicolet 380 傅里叶变换红外光谱仪测定催化剂中 B 酸和 L 酸强度及质量分数。具体操作步骤为:取 15 mg 左右催化剂样品,经红外模具压成  $\phi 13$  mm 的自支撑片,然后置于吸附红外池中。吸附吡啶前,样品先在  $450^\circ\text{C}$ 、高真空( $1\times 10^{-2}$  Pa)条件下净化表面 2 h。然后降到  $40^\circ\text{C}$ ,测定样品的骨架峰。之后通入吡啶 5 min,待样品吸附吡啶饱和,最后样品进行升温脱附,然后降温至  $40^\circ\text{C}$  并扣除骨架光谱,最后测定酸性位。

#### 1.2.7 高分辨率透射电镜(HRTEM)分析

利用 JEM-2100F 场发射透射电镜对催化剂样品中金属在载体上的分散度及金属颗粒尺寸进行表征分析。

### 1.3 催化剂反应活性及寿命评价

采用微型固定床反应器对硫化态和氮化态催化

剂选择性开环反应活性及寿命进行评价,取3 g 10~20目催化剂置于反应管中部,两侧用石英砂填充。以高纯十氢萘(阿拉丁公司生产)为原料,由微量液相泵(CM6000)进样。反应温度为320℃,压力为5 MPa,氢气流速为60 mL/min。

#### 1.4 产物分析

利用 Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对十氢萘选择性开环产物进行定性分析,并采用 Agilent 7890A 气相色谱仪对开环产物进行定量分析。根据产物结构类型分为3种:异构产物(ISO):与十氢萘的相对分子质量相同的双环产物;开环产物(ROP):与碳数为十的单环和链产物;裂解产物(CP):碳数小于10的产物。

## 2 催化剂的表征

### 2.1 催化剂金属质量分数、比表面积、钨硫(氮)原子质量比及CO吸附量

系列硫化态和氮化态催化剂金属质量分数、比表面积、Ni/W 负载量、W/S(N) 原子质量比和 CO 吸附量如表1所示。由 ICP 结果可知,催化剂金属负载量基本与理论值一致。随着金属负载量的增加,硫化态和氮化态催化剂样品的比表面积有所降低。这是由于 Ni、W 元素逐渐覆盖在载体表面导致。与氮化态催化剂相比,硫化态催化剂比表面积明显下降,这是由于硫化液堵塞部分孔道导致。与此同时,硫化态催化剂 W/S 原子质量比约等于0.4,这与 WS<sub>2</sub> 的理论原子质量比基本一致。氮化态催化剂 W/N 原子质量比约为2,与 W<sub>2</sub>N 理论原子质量比一致。CO 吸附用于对表面金属活性位点数量进行表征。CAT-W18S(N) 的 CO 吸附量明显高于 CAT-W6S(N),但与 CAT-W32S(N) 相比没有明显变化,说明在低负载量下催化剂可以均匀负载在催化剂表面,而金属负载量太高会导致金属聚集在催化剂表面。低金属负载量下不同预处理催化剂

表1 催化剂金属质量分数、比表面积、Ni/W 负载量、W/S(N) 原子比和 CO 吸附量

样品	W/S(N) 原子比和 CO 吸附量					
	CAT-W6S	CAT-W18S	CAT-W32S	CAT-W6N	CAT-W18N	CAT-W32N
w(Ni)/%	1.2	3.6	6.0	1.2	3.6	6.0
w(W)/%	5.2	14.7	25.2	5.2	14.7	25.2
W/S(N) 原子质量比	1.38	1.40	1.41	1.83	2.12	2.11
比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	103	91	87	335	270	206
CO 吸附量/(μmol·g <sup>-1</sup> )	11.3	30.6	29.2	12.7	30.4	25.6

的 CO 吸附量基本一致,说明预处理对低负载量下催化剂活性位点数量没有明显影响。

### 2.2 XRD 分析

不同负载量预处理催化剂的 XRD 图谱如图1所示。

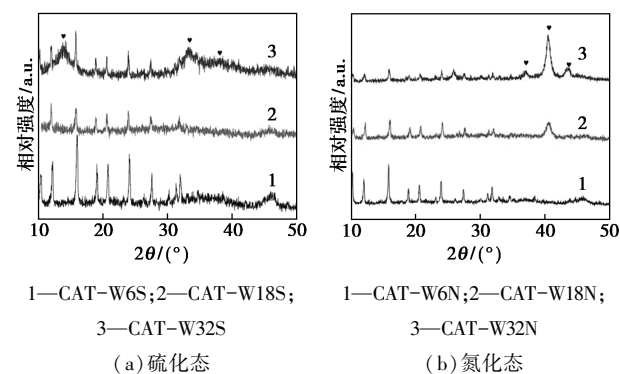


图1 不同负载量催化剂 XRD 图谱

由图1可见,在2θ为6.31、12.08、19.01、20.71、27.55°和31.99°处归属于USY分子筛,2θ为45.78、54.87°和66.67°归属为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[19]</sup>。CAT-W6S和CAT-W18S并没有出现其他特征衍射峰,说明经过硫化预处理后,负载于载体表面的金属组分能很好地分散在载体表面。而CAT-W32S在2θ为13.95、33.27°和38.1°处有新的衍射峰出现,归属于WS<sub>2</sub><sup>[20]</sup>。对于氮化态催化剂,当WO<sub>3</sub>质量分数为6%时,没有其他衍射峰出现,说明Ni和W组分在催化剂表面分散良好。当催化剂中金属质量分数进一步增加时,CAT-W18N和CAT-W32N表面出现新的金属衍射峰(37.1、40.52°和43.71°),这些衍射峰归属于W<sub>2</sub>N<sup>[21]</sup>。而硫化态催化剂CAT-W18S并未出现新的衍射峰,说明相较于硫化、氮化过程中金属的聚集现象更为明显。该结果与CO吸附结果一致。

### 2.3 Py-IR 表征

经预处理后的催化剂酸量如表2所示。

表2 不同负载量催化剂 Brönsted 酸含量

催化剂	B 酸含量/(μmol·mg <sup>-1</sup> )		
	250℃(弱酸)	350℃(中强酸)	450℃(强酸)
CAT-W6S	31.6	3.5	1.4
CAT-W18S	10.9	3.9	1.3
CAT-W32S	8.4	2.6	0.8
CAT-W6N	23.4	2.8	1.2
CAT-W18N	5.9	3.7	0.6
CAT-W32N	4.6	1.2	0.4

从表 2 中可以看出, 催化剂经预处理后 Brönsted 酸(B 酸) 含量随负载量增加而减少, 这是由于催化剂表面被金属覆盖导致<sup>[22]</sup>。与此同时, 相同负载量的硫化态催化剂强 B 酸含量高于氮化态催化剂, 这是由于在氮化过程中发生聚集并覆盖在酸性位上, 该结果与 CO 吸附及 XRD 分析结果一致。

### 3 开环反应评价

#### 3.1 催化剂初始反应活性

不同负载量催化剂初始转化效率及反应产物收率如表 3 所示。

表 3 不同负载量催化剂初始转化效率及反应产物收率

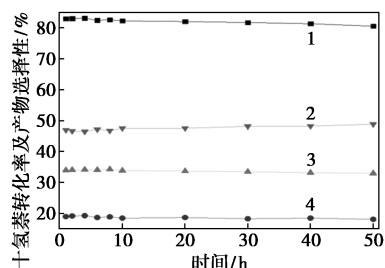
催化剂	转化率/ %	裂解产物 收率/%	开环产物 收率/%	异构产物 收率/%
CAT-W6S	76	12	23	41
CAT-W18S	83	16	28	39
CAT-W32S	82	14	26	42
CAT-W6N	84	21	32	31
CAT-W18N	91	27	39	25
CAT-W32N	89	25	36	28

从表 3 中可以看出, 催化剂 CAT-W6S 对十氢萘的转化率最低, 其开环产物和裂解产物的收率也较低, 而异构产物的收率最高。CAT-W18S 和 CAT-W32S 对十氢萘的转化率和产物收率接近且高于 CAT-W6S, 这与 CO 吸附结果一致。不同负载量氮化态催化剂的反应活性及产物分布与硫化态催化剂呈相同趋势。在相同负载量下, 氮化态催化剂对十氢萘转化率及开环产物收率高于硫化态催化剂, 这是由于氮化态催化剂金属活性位的活性更高<sup>[23]</sup>。

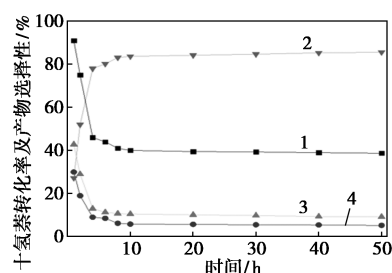
#### 3.2 催化剂寿命研究

由于催化剂金属负载量为 18% 初始活性最佳, 因此选择 CAT-W18S 和 CAT-W18N 进一步研究催化剂寿命, 结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, CAT-W18S 对十氢萘的初始转化率为 83%, 开环选择性为 34%。硫化态催化剂对十氢萘的初始转化率和开环选择性均低于氮化



(a) CAT-W18S



(b) CAT-W18N

1—十氢萘转化率; 2—异构产物选择性; 3—开环产物选择性; 4—裂解产物选择性

图 2 催化剂上反应产物随时间的变化情况

态催化剂。但随着反应的进行, CAT-W18N 对十氢萘的转化率迅速降低, 10 h 后降低至 40% 左右并保持稳定, 开环产物的选择性也随着十氢萘转化率的降低在逐渐降低。

#### 3.3 CAT-18N 催化剂失活研究

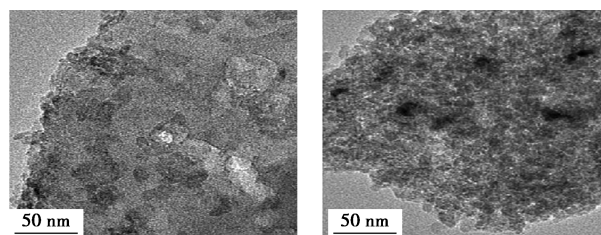
为了研究催化剂失活情况, 对催化剂比表面积、平均孔径、结焦量、酸性位和 CO 吸附量进行进一步表征, 结果如表 4 所示。

表 4 CAT-W18N 反应前后比表面、平均孔径、结焦量、酸性位和 CO 吸附情况

CAT-W18N	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均 孔径/ nm	结焦量/ %	强 B 酸位/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	CO 吸附量/ ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )
钝化催化剂	270.2	4.0	0	0.6	44.0
使用后催化剂	159.3	4.9	2.5	0.3	30.6

由表 4 可知, 催化剂反应后比表面积和 CO 吸附量明显降低, 强 B 酸量有少量降低, 平均孔径有所增大, 而结焦量明显增加。这是由于催化剂反应的加氢和脱氢在金属位进行, 而催化过程中逐渐有积碳在金属位上生成, 进而导致催化剂表面金属位含量降低。与此同时, 积碳覆盖在催化剂表面和堵塞小孔孔道, 降低催化剂的酸性和增大催化剂孔径。

为了进一步考察催化剂 CAT-W18N 积碳情况, 对反应前后催化剂进行 HRTEM 表征, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 反应后有明显的积碳覆



(a) 反应前催化剂

(b) 反应后催化剂

图 3 CAT-W18N 的 HRTEM 图谱

盖在催化剂表面,这与表4中反应后催化剂中有大量积碳保持一致。

催化剂十氢萘选择性开环反应性能的影响因素主要有催化剂孔结构、比表面积、强B酸位和金属位。其中,高比表面的载体可有效分散金属组分,合理的孔结构分布可使十氢萘快速通过催化剂。十氢萘在金属活性位上吸附脱氢并生成八氢萘,由于八氢萘上有不饱和键,因此使其更容易在强B酸位发生 $\beta$ -断裂生成异构产物,之后异构产物在金属位加氢生成开环产物。但氮化态催化剂高活性金属位脱氢后并未迅速转移至B酸位开环,使其过度脱氢生成结焦产物,从而导致催化剂失活<sup>[24]</sup>。

## 4 结论

通过不同预处理方式制备硫化态和氮化态催化剂并用于十氢萘选择性开环反应性能研究。在相同负载量下,氮化态催化剂初始反应活性和开环产物选择性高于硫化态催化剂。然而氮化态催化剂迅速失活,这是由于氮化态催化剂过度脱氢导致积碳产生,积碳覆盖催化剂表面导致催化剂金属位和强B酸位含量降低是催化剂失活的重要原因。而硫化态催化剂金属活性位和强B酸位更为平衡,使其在反应过程中保持活性稳定。

## 参考文献

- [1] 丁鹏,王迪.我国油气资源进口安全问题及应对策略[J].中国能源,2023,45(5):56-63.
- [2] 葛庆,张军,廖俊,等.煤焦油加氢技术研究进展[J].能源化工,2023,44(5):16-21.
- [3] McVicker G, Daage M, Touvelle M S. Selective ring opening of naphthenic molecules[J]. Journal of Catalysis, 2002, 210(1): 137-148.
- [4] Soares, Pergher C. Influence of the Brønsted acidity on the ring opening of decalin for Pt-USY catalysts [J]. Catalysts, 2019, 9(10): 786.
- [5] Ippolito D S A, Ballarini A D, Pieck C L. Influence of support acidity and Ir content on the selective ring opening of decalin over Ir/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(5): 5461-5471.
- [6] Santana R, Do P, Santikunaporn M. Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels [J]. Fuel, 2006, 85(5/6): 643-656.
- [7] Kubička D, Kumar N, Mäki-Arvela P, et al. Ring opening of decalin over zeolites I. Activity and selectivity of proton-form zeolites [J]. Journal of Catalysis, 2004, 222(1): 65-79.
- [8] Moraes R, Thomas K, Thomas S, et al. Ring opening of decalin and methylcyclohexane over alumina-based monofunctional WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2012, 286: 62-77.
- [9] Moraes R, Thomas K, Thomas S, et al. Ring opening of decalin and methylcyclohexane over bifunctional Ir/WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2013, 299: 30-43.
- [10] Vicerich M A, Sánchez M A, Pieck C L, et al. Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the ring opening of naphthenes. Performance as a function of time [J]. Reaction kinetics, mechanisms and catalysis, 2019, 127(2): 875-886.
- [11] Finashina E D, Avaev V I, Tkachenko O P, et al. Decalin ring opening on heterogeneous Me/Saponite nanocatalysts (Me = Rh, Ru, and Ir) [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(21): 7802-7815.
- [12] Suárez N, Arribas M A, Moreno A, et al. High-performing Ir- and Pt-containing catalysts based on mesoporous beta zeolite for the selective ring opening of decalin [J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(4): 1073-1085.
- [13] Vicerich M A, Benitez V M, Sánchez M A, et al. Ru-Pt catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the selective ring opening of naphthenes [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019, 98(3): 749-756.
- [14] Blanco E, Piccolo L, Laurenti D, et al. Effect of H<sub>2</sub>S on the mechanisms of naphthene ring opening and isomerization over Ir/NaY: A comparative study of decalin, perhydroindan and butylcyclohexane hydroconversions [J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 550: 274-283.
- [15] 李会峰,李明丰,张乐,等.氟改性对不同钨物种在催化剂载体上分散及其加氢脱硫性能的影响[J].石油炼制与化工,2019,50(10):1-7.
- [16] 刘学芬,张乐,石亚华,聂红,等.超声波-微波法制备 NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加氢脱硫催化剂[J].催化学报,2004,(9):748-752.
- [17] 刘维桥,周虎,雷卫宁.助剂对 WN<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂物化性质及加氢脱硫性能影响[J].化学学报,2011,69(14):1622-1626.
- [18] Zhang J, Chen J, Luo Y, et al. Controllable synthesis of two-dimensional tungsten nitride nanosheets as electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. Science China Materials, 2018, 61(12): 1567-1574.
- [19] Cui G, Wang J, Fan H, et al. Towards understanding the microstructures and hydrocracking performance of sulfided Ni-W catalysts: Effect of metal loading [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92(12): 2320-2327.
- [20] Bharath G, Rambabu K, Alqassem B, et al. Fabrication of gold nanodots decorated on 2D tungsten sulfide (Au-WS<sub>2</sub>) photoanode for simultaneous oxidation of phenol and arsenic (III) from industrial wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 456: 141062-141070.
- [21] Villaseca L, Moreno B, Lorite I, et al. Synthesis and characterization of tungsten nitride (W<sub>2</sub>N) from WO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> to be used in the electrode of electrochemical devices [J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 4282-4288.
- [22] Chen X, Clet G, Thomas K, et al. Correlation between structure, acidity and catalytic performance of WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2010, 273(2): 236-244.
- [23] 李伟,张明慧,陈志飞,等. NiMoN<sub>x</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于油品重芳烃饱和和加氢[J].石油化工,2002,31(7):505-509.
- [24] Monteiro C A A, Costa D, Zotin J L, et al. Effect of metal-acid site balance on hydroconversion of decalin over Pt/Beta zeolite bifunctional catalysts [J]. Fuel, 2015, 160: 71-79. ■