

渣油加氢脱硫催化剂改进研究进展

刘 朔, 赵 博, 曹东炜, 袁 瑞, 赵瑞玉*

(中国石油大学重质油国家重点实验室 CNPC 催化重点实验室, 山东 青岛 266580)

摘要: 论述了渣油加氢脱硫催化剂的改进研究进展, 主要从催化剂载体(孔结构、载体类型)和活性组分与载体的相互作用(MSI)2个方面展开。首先概括了改进载体孔结构的方法, 然后分析了用于代替传统氧化铝载体的材料如 SiO_2 、 TiO_2 、复合氧化物等的优缺点。最后详细讨论了第二助剂(磷)和络合剂(柠檬酸)对于改进催化剂活性组分与载体相互作用的原理与效果。

关键词: 渣油加氢脱硫催化剂; 载体; 助剂; 络合剂

中图分类号: TQ021.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0036-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.009

Progress of the improvement of residue hydrodesulfurization catalysts

LIU Shuo, ZHAO Bo, CAO Dong-wei, YUAN Rui, ZHAO Rui-yu*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Key Laboratory of Catalysis, CNPC, China University of Petroleum (Huadong), Qingdao 266555, China)

Abstract: The progress of the improvement of residue hydrodesulfurization catalyst is discussed from the aspects of the catalyst supports (pore structure, carrier types) and the interaction between active components and support (MSI). Various pore-enlarging methods are used to improve the pore structures of supports. Some new materials used to replace alumina, such as SiO_2 , TiO_2 and composite oxides, are studied for improving the activity of residue hydrodesulfurization. The mechanisms and effects of secondary additives (phosphorus) and complexing agents (citric acid) on decreasing MSI are discussed in detail, which shows that both of them significantly enhance the activity of residue hydrodesulfurization catalysts.

Key words: residue hydrodesulfurization catalysts; support; additives; complexing agents

随世界原油重质化、劣质化、高硫化、高酸化趋势日益加剧, 经济发展对轻质油品需求日益增加, 以及环保法规要求燃油含硫量日益降低, 渣油轻质化并脱硫已成为石油加工企业的必须。渣油加氢脱硫的关键因素就是高催化活性的渣油加氢脱硫催化剂。而现有渣油加氢脱硫催化剂还存在降低成本、提高活性的要求。目前渣油加氢脱硫催化剂的改进通常从载体、活性组分与载体间相互作用力(MSI)两方面入手。

1 载体的改进研究

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 因具有高比表面积、适宜的孔结构、可调的表面酸性、价格低廉等优势被普遍用作加氢催化剂载体。催化剂载体作为影响催化剂性能的关键因素之一, 除提供孔道外还影响活性组分的分布与形貌, 最终决定催化剂的性能。因此, 对催化剂载体的改性成为人们关注的重点。

1.1 载体的孔改进

基于渣油的组成以及在 $380\sim 410^\circ\text{C}$ 的加氢条件下反应物分子大小分布较宽, 理想的渣油加氢脱硫催化剂载体的孔应该呈梯度分布, 以利于分子的

扩散。但拟薄水铝石粉制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体中大于 10 nm 的孔太少, 不仅不利于胶质沥青质大分子扩散进入孔道, 且提供的孔容较小使得催化剂容积碳能力较弱, 造成催化剂活性低、寿命短。因此近年来, 增加载体中较大孔的比例成为人们研究的热点。目前改进孔的方法有水热处理法、自组装法、扩孔剂添加法和烧结剂添加法。本文中主要介绍常用的自组装法与扩孔剂添加法。

1.1.1 自组装法

利用有机物和无机物的自组装反应, 可以制备出孔道排列有序, 孔径均一可调, 形貌易于控制的多孔结构的催化材料。添加模板剂是进行自组装反应获得具有一定孔结构载体的重要手段, 它将具有特定空间结构和基团的物质作为模板引入纳米颗粒中, 颗粒在模板剂的自组装过程中形成特定结构, 随后将模板剂除去, 从而可得到与模板尺寸相当的孔。常用模板剂有离子表面活性剂CTAB等和非离子嵌段共聚物P123等。

王爽等^[1]采用纳米自组装法合成了大孔氧化铝催化材料FA-06, 孔道集中分布在 $10\sim 30\text{ nm}$ 和 $30\sim 60\text{ nm}$, 但此法操作复杂严格, 不适合大规模生

收稿日期: 2016-04-25; 修回日期: 2016-11-04

基金项目: 中石油催化剂研制开发与工业应用重大专项(10-01A-05-01-04)

作者简介: 刘朔(1991-), 女, 硕士生; 赵瑞玉(1963-), 女, 博士, 教授, 研究方向为石油与天然气加工, 通讯联系人, 0532-86983057, zhaory@upc.edu.cn。

产。目前多数采用此法制备的模型催化剂孔径在 10 nm 左右^[2-3],大孔的比例很少,不能满足渣油加氢脱硫催化剂梯度孔的要求,因此该法主要用在反应物大分子的扩散研究上。本课题组利用 F127 合成笼状介孔分子筛 FDU-12^[4],通过调变孔径大小研究沥青质分子的扩散受阻情况。采用这种孔径均一的催化剂能够更加准确地分析出孔径大小对沥青质大分子扩散的影响。

1.1.2 扩孔剂添加法

扩孔剂添加方式有 2 种:一是在制备载体前驱物时加入(一般为水溶性无机盐、有机聚合物等),二是在载体混捏成型时加入(一般为可燃性固体颗粒,其作用是在焙烧过程中转化为气体而起到扩孔作用)。前者因在拟薄水铝石成胶过程中加入,可有效控制载体的孔结构,但工艺复杂,操作困难。而后者在拟薄水铝石成胶之后加入,孔径尺寸及分布构架已基本定型,扩孔受到一定限制,并且载体的堆积密度、机械强度明显下降。但此方法简便,操作容易,与其他方法组合可得到较好的孔结构,因而使用较为普遍。

炭黑是目前应用较多的一种扩孔剂,原理是在其用量较多时,团粒状炭黑由于颗粒增大,粒间凝聚力开始抵消而进一步超过削弱静电力造成的分散作用,形成发达的链网状结构,使得大孔数量增多。Wang 等^[5]针对现有方法炭黑用量高扩孔效果差的缺点,将炭黑在表面活性剂的辅助下溶于水,利用超声分散剂法处理形成均一稳定的分散液,然后炭黑分散液与氧化铝干胶粉混捏均匀,得到的催化剂扩孔效果显著,比表面积下降较少。

单纯使用扩孔剂调变 γ - Al_2O_3 载体的孔径存在用量多时堆积密度和机械强度下降等问题。目前研究者^[6]综合利用该法与水热处理法或调变其他制备方法(水粉比),可以制备出拥有较大孔容和比表面、中孔/大孔均有分布的催化剂,发现其对减压和焦化混合蜡油的脱硫率比传统催化剂高。

1.2 载体类型的研究

传统 HDS 催化剂一般都采用 γ - Al_2O_3 作载体。但对 Mo 系催化剂来说, γ - Al_2O_3 并不是惰性载体,与 Mo 之间通过氧化铝表面碱性羟基产生很强的相互作用。这种强相互作用限制了金属活性组分的分散。因此研究用来代替 γ - Al_2O_3 的材料有炭、 SiO_2 、 TiO_2 、复合氧化物如 SiO_2 - Al_2O_3 、 TiO_2 - Al_2O_3 、 ZrO_2 - Al_2O_3 等。

1.2.1 SiO_2 - Al_2O_3

据文献^[7]报道,在 SiO_2 质量分数为 10% 的情

况下,以 SiO_2 - Al_2O_3 为载体的催化剂 HDS 活性高于相应的以 Al_2O_3 为载体的催化剂。梁旭等^[8]研究硅掺杂进氧化铝负载镍催化材料的影响时发现,采用浸渍法掺杂硅时,当硅质量分数低于 2% 时, SiO_2 优先进入氧化铝晶格,使得 NiO 在其表面的单层负载量下降,NiO 无法进入 Al_2O_3 晶格,只能游离在表面,导致 Al_2O_3 与 NiO 之间的相互作用减弱,可还原度提高。

介孔纯硅分子筛(例如 M41S、HMS、KIT、SBA-15)由于其规整的孔结构、大的比表面和孔容成为研究热点。众多研究发现,它们作为载体使得金属分散性提高,且 HDS 活性增加。但大多数介孔纯硅分子筛具有较差的热稳定性且制备条件苛刻而复杂,不适合用于大规模工业生产。

1.2.2 TiO_2 - Al_2O_3

TiO_2 虽比表面积小、热稳定性和机械稳定性差,但其作为载体的优点是催化剂活性、抗中毒性、抗积炭性较高,研究者把它引入 Al_2O_3 载体或直接作为载体,能提高 HDS 催化性能。

Moradi 等^[9]研究 CoMo/TiO_2 - Al_2O_3 对 DBT 加氢脱硫性能的影响,发现 TiO_2 的引入使载体酸性增加,有利于 C-S 键的断裂, TiO_2 通过消除 Al_2O_3 表面碱性羟基减弱载体与活性组分间相互作用,有利于活性组分硫化,提高 HDS 活性。Castillo 等^[10]研究发现 TiO_2 由于缺陷位较少,助剂 Co 和 Ni 很难对 MoS_2 产生促进作用,但脱硫活性较高,是因为 TiO_2 易产生 S 空位,在反应条件下, TiO_2 容易被 MoO_3 表面溢流入的 H_2 还原,产生氧缺陷和低价态 Ti^{3+} 离子, Ti^{3+} 离子具有强烈的给电子能力,可将电荷转移给高价态的 Mo 离子使之还原为低价态,而本身恢复为 Ti^{4+} 。在 H_2 作用下, Ti^{4+} 再重新还原成 Ti^{3+} ,如此反复,构成一个连续的电子循环过程^[11]。

1.2.3 ZrO_2 - Al_2O_3

ZrO_2 虽比表面积小,但具有良好的热化学稳定性、酸性、碱性,把它引入 Al_2O_3 载体中,能一定程度提高加氢脱硫的性能^[12]。Zhang 等^[13]研究了 Al_2O_3 - ZrO_2 作为载体对催化剂 HDS 性能的影响,发现其对柴油 HDS 转化率增加,分析得出,引入 ZrO_2 使得载体上 L 酸增多,提高了催化剂加氢性能;减弱了组分与 Al_2O_3 的相互作用力,使得八面体 Mo 物种增加,四面体 Mo 物种减少,且提高金属的分散性,从而获得更多活性位。

2 浸渍方法改进研究

在加氢脱硫催化剂中,载体与活性金属间相互

作用(SMI)的强弱决定了活性相纳米结构的纳米尺度与形貌,进而影响催化剂活性金属的有效利用率与加氢性能,以及催化剂的制备成本。常规浸渍过程中金属与载体间作用力太强,导致活性组分分布不均、催化活性高的 II 型活性相含量太少。因此,除上述提到的采用其他材料作为载体的方法外,改进浸渍方法也成为目前的研究热点。

2.1 第二助剂的加入

众多研究发现,浸渍过程中添加氟^[14]、硼^[15]、磷等非金属元素能减弱活性组分与载体之间的相互

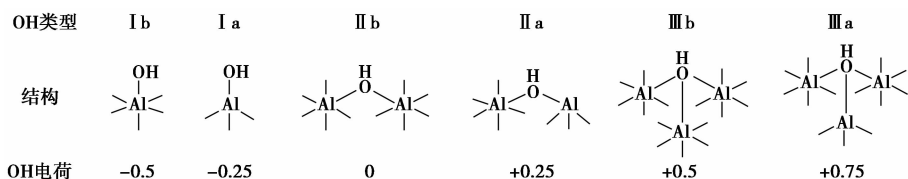


图 1 氧化铝表面的羟基基团结构

2.1.1 磷的作用

对于磷的作用, Maity 等^[16]发现在重油加氢处理过程中 P 的添加不仅能减少积碳量,减缓催化剂失活,还能改变催化剂的表面酸性,即强酸位减少,中强酸和弱酸位增加,总酸性位增加。Zhou 等^[17]根据 TPR 曲线发现适量的磷会使容易还原的八面体钼的数量增加,难还原的四面体钼的数量减少,且由 TEM 数据得出适量的磷有利于 II 型 NiMoS 相的形成,使得 MoS₂ 具有适宜的堆积程度和片层长度,从而能提高 HDS 活性。而赵国利等^[18]通过激光拉曼光谱技术(LRS)对共浸渍法所用 CoMoP 浸渍液以及浸渍后的样品进行表征,发现加入适量的磷能够部分阻止杂多化合物([P₂Mo₅O₂₃]⁶⁻)在载体氧化铝表面的分解,有利于生成八面体的多聚钼聚合物,而八面体配位钼被认为是加氢脱硫活性中心的前身。

2.1.2 磷的添加方式及用量

磷的添加方式影响其促进效果,研究者为了最大程度提高催化剂活性进行了一系列考察,但结果有分歧。有研究发现,P 在 MoNi 浸渍之前加入使得催化剂活性比三者共浸渍的活性高,但 Maity 等^[16]研究提出共浸渍法比先浸渍和后浸渍法更能提高催化剂对 Maya 重油 HDS 活性; Nagai 等^[19]研究得出 HDS 活性顺序如下: NiMoP/Al₂O₃ > MoP/Ni/Al₂O₃ > Ni/MoP/Al₂O₃。而 Rayo^[20]认为 NiMo/P/Al₂O₃ 的性能优于 NiMoP/Al₂O₃, 因为前者将酸性、孔隙率和 Ni、Mo 硫化相的分配 3 种因素组合得最好。

对于磷的添加量由于原料和实验条件的不同,

提高活性组分的分散度,进而提高催化剂的活性。磷是运用最多的一种催化剂改性助剂,一般以磷酸或磷酸铵的形式浸渍到载体上,磷酸与氧化铝的连接方式根据 IR 和 NMR 技术分析发现,磷酸会与氧化铝表面的碱性(I 型)和酸性(II 型或 III 型)羟基(如图 1)反应^[14],产生强的相互作用生成无定型的磷酸铝。磷酸铝只有在 700 ~ 1 000℃ 才会与 Co、Ni、Mo 反应,所以在常规的还原和加氢温度下,磷酸铝具有抗还原的能力。因此平常说的应该是磷酸盐的作用,而非磷酸的作用^[14]。

不同研究的结论也不一致,但一般有一个最佳值。Maity^[16]认为对于噻吩和轻质油的加氢脱硫,质量分数 1% 是最佳添加量。II^[21]报道说 P 质量分数在 3% 以下时随着添加量的增加噻吩 HDS 活性增加,超过这个量活性下降,原因可能是过量的磷使得金属与载体相互作用太弱导致活性组分聚合,形成大晶粒的金属聚合物,不仅活性位减少,也很难还原^[22]。

2.2 络合剂的加入

加氢脱硫催化剂中助剂(Co 或 Ni)一般以离子形式引入,嵌入在氧化铝表面不同状态的配位不饱和铝原子位置, NiO 会优先作用于氧化铝表面配位数低的 Al_{IV} 位置,而催化剂中 NiMoS 活性相生成的关键是助剂 Ni 在 MoS₂ 纳米晶片边缘对 Mo 原子的取代。但在催化剂硫化过程中,因 Ni 的硫化温度低, Mo 的硫化温度高,当 Mo 开始硫化时, Ni 早已转变为硫化物,不利于 Ni 原子向 MoS₂ 晶片边角位移动,会减少 Ni-Mo-S 活性相的形成。而络合剂的引入会使得催化剂中金属的存在状态、分散性和硫化行为、活性相类型均发生明显变化,导致催化剂活性提高。已经研究过的络合剂有柠檬酸(CA)、氨基三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、环己二胺四乙酸(CyDTA)、乙二胺(EN)和二醇类[TGA(巯基醋酸)、PEG(聚乙二醇)、TEG(三甘醇)等]。

2.2.1 柠檬酸的作用

柠檬酸对 HDS 催化剂的影响已经被广泛研究,其作用归结起来有:能适度减弱活性组分与载体间的相互作用,促进 W(Mo)物种还原,降低 W(Mo)物

种的硫化温度,延迟 Ni 物种的硫化,促进 Ni-W(Mo)-O 混合相的生成,促进小尺寸金属硫化物晶粒的生成^[23],从而有利于形成长度较长、适度堆叠的片晶,而较长的片晶可增加活性相边/角活性位的比例,提高催化剂脱硫率^[24]。

2.2.2 含柠檬酸的浸渍液 pH 的影响

众多研究已基本证实柠檬酸具有较好的提高催化剂活性的作用,作用机理是其与活性金属形成配合物而使得催化剂上 II 型活性相增多。由于柠檬酸是多元酸,在不同酸碱环境下柠檬酸中的羧基会发生不同程度的去质子化,其与活性金属的配位情况就会受到两者含量与溶液 pH 的影响。Klimova^[25]研究发现在浸渍液 pH 较大的范围内, Ni(II) 会与柠檬酸形成不同的配合物,但在 pH < 2 时,由于柠檬酸几乎未水解, Ni(II) 仅以离子形式存在,此时柠檬酸的作用主要是随着溶剂蒸发增大浸渍液黏度,抑制浸渍液的再分配,从而使得活性组分分布均匀;在 pH < 2 和 pH > 8 时,无论柠檬酸含量多少,几乎不与 Mo(VI) 形成配合物。且作者发现碱性条件下 2 分子柠檬酸与 1 分子 Ni(II) 生成的 NiCit^{4-} 配合物对直接脱硫最有效。Surez^[26]更加系统研究溶液的 pH 影响后发现, $[\text{Ni}(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ 对于形成高活性的 NiWS 相最有利,而该配合物需在 pH 为 5 左右才能大量存在。

2.2.3 柠檬酸添加顺序的影响

在催化剂制备过程中,络合剂的添加顺序一般有 3 种。杨义等^[27]考察了不同柠檬酸的浸渍方法

对于加氢脱硫效果的影响,发现,先浸渍柠檬酸的催化剂活性最高,其次是共浸渍,最差的是后浸渍。分析原因,先浸渍法虽不利于金属组分的分散,但却有利于金属组分在硫化过程中的再分散,使得催化剂形成更多高活性的 NiWS 相,且有利于增加 WS_2 晶粒的堆叠。

Rinaldi 等^[28]发明了一种后处理法,是将活性金属分两步浸渍在载体表面,焙烧后再浸渍柠檬酸,最后不用焙烧。比较发现,后处理法比共浸渍法制备的催化剂在 CA/Mo = 2、Co 质量分数占 4% 时 HDS 活性高,分析原因可能是共浸渍中 Co-CA 和 Mo-CA 同时沉积形成混合的配合物,虽然会增加 MoS_2 边缘的 Co 覆盖度,但也可能导致生成硫化钴集群阻隔了 MoS_2 的边缘;而后处理法中 CA 消耗了分散的 CoMoO_4 和聚钼物种,分别在两者原位置形成了 Co-CA 和 Mo-CA 复合物,从而提高了 Co 和 Mo 的分散性,即使在硫化过程中生成了硫化钴集群也不会堵塞 MoS_2 的边缘,生成更多数量 Co-Mo-S 相。

2.3 新型负载方法

除了上述方法外,近些年一些研究者还发明了一些高效的负载活性组分的方法。如 Han 等^[29]发明了一种新型的负载 Mo 和 MoNi 的方法。该法是采用 Mo 基无机-有机纳米混合晶(HNCs)作为前驱体来实现的,制备机理如图 2^[30]。这个方法合成的催化剂不仅提高了 Mo 的分散度,还提高了 MoS_2 活性相的堆积,使得 Ni-Mo-S 活性位更丰富且可接近,从而提高了 HDS 性能。

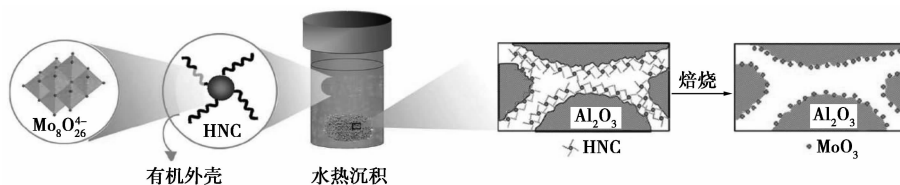


图 2 HNCs 协助下的 HDS 催化剂的制备机理

其中新负载方法得到的催化剂(Ni-HA-CAT)与传统浸渍方法得到的催化剂(Ni-IM-CAT)对比如图 3^[30],新的方法使得 Mo 的晶粒较小且分散性

好,浸渍了 Ni 后,能容纳更多的 Ni 原子,又由于更弱的金属-载体相互作用,从而形成更多的 Ni-Mo-S 活性相。

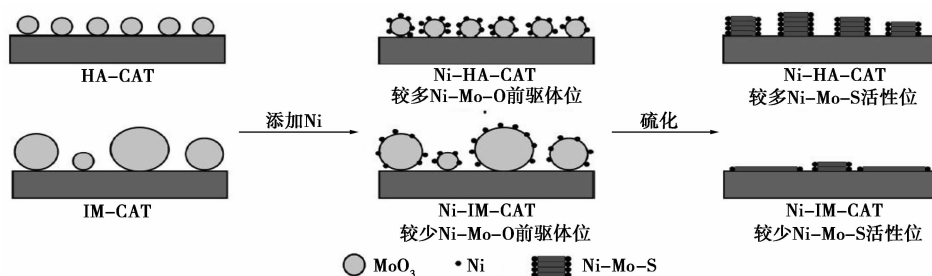


图 3 HA-CAT 上的促进作用的修饰机理示意图

3 总结

由于原油重质化、劣质化趋势加深,常规催化剂由于孔径较小、活性组分与载体相互作用太强等导致催化活性较弱,利用率低下。经过高校与研究院的多年研究,目前国内已成功制备了高效的渣油加氢脱硫催化剂,但与国外催化剂相比在制备成本、载体孔道连通性、孔径大小和 MSI 方面仍有需要改进的地方,未来还需要进行更加系统细致的改进研究。

参考文献

- [1] 王爽,丁巍,王鼎聪,等. 二次纳米自组装大孔氧化铝贯穿孔道的 NSA 形成机理[J]. 无机化学学报,2015,(8):1539-1547.
- [2] Yuan Q, Yin A X, Luo C, *et al.* Facile synthesis for ordered mesoporous γ -alumina with high thermal stability[J]. Journal of the American Chemical Society,2008,130(11):3465-3472.
- [3] Grant S M, Vinu A, Pikus S, *et al.* Adsorption and structural properties of ordered mesoporous alumina synthesized in the presence of F127 block copolymer[J]. Colloid Surface A,2011,385(1/2/3):121-125.
- [4] 王帅,赵瑞玉,杨朝合,等. 重质油大分子在模型催化剂中扩散行为的研究[J]. 石油炼制与化工,2015,(2):64-70.
- [5] Wang Y, Lan X, Zhang K, *et al.* Preparation of dual pore size distributed γ -Al₂O₃ with pore-expanding agent of dispersed carbon black[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2012,31(3):598-603.
- [6] Zhang C, Chai Y, Wang X, *et al.* Preparation of NiMoP catalyst supported on γ -Al₂O₃ of bimodal porous distribution and its hydrogenation performance for VGO + CGO[J]. Acta Petrolei Sinica Petroleum Processing Section,2013,29(2):205-213.
- [7] Fern N V C, Ram R J, Guti R A A, *et al.* Synthesis, characterization and evaluation of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ catalysts prepared by the pH-swelling method[J]. Catal Today,2008,130(2/3/4):337-344.
- [8] 梁旭,刘艳侠,赵永祥,等. 硅掺杂氧化铝及其载镍催化材料的制备与表征[J]. 天然气化工:C1 化学与化工,2015,(1):44-47,55.
- [9] Moradi P, Parvari M. Hydrodesulfurization-supported catalysts: Effect of the preparation method [J]. Chemical Engineering & Technology,2011,34(5):803-808.
- [10] Castillo V N P, Ram R J, Cuevas R, *et al.* Influence of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo, and NiMo catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4, 6-dimethyldibenzothiophene [J]. Catal Today,2016,259:140-149.
- [11] Ram R J, Mac A G, Cede O L, *et al.* The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: Analysis of past and new evidences[J]. Catal Today,2004,98(1/2):19-30.
- [12] Badoga S, Sharma R V, Dalai A K, *et al.* Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous mixed metal oxides (M-Al₂O₃, M = TiO₂, ZrO₂, SnO₂) supported NiMo catalysts: Influence of surface acidity[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2014,53(49):18729-18739.
- [13] Zhang D, Duan A, Zhao Z, *et al.* Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO₂-Al₂O₃-supported NiMo catalysts[J]. Catal Today,2010,149(1/2):62-68.
- [14] Sun M, Nicosia D, Prins R. The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis[J]. Catal Today,2003,86(1/2/3/4):173-189.
- [15] Maity S K, Lemus M, Ancheyta J. Effect of preparation methods and content of boron on hydrotreating catalytic activity [J]. Energy & Fuels,2011,25(7):3100-3107.
- [16] Maity S K, Flores G A, Ancheyta J, *et al.* Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity [J]. Catal Today,2008,130(2/3/4):374-381.
- [17] Zhou T N, Yin H L, Liu Y Q, *et al.* Effect of phosphorus content on the active phase structure of NiMo/Al₂O₃ catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2010,38(1):69-74.
- [18] 赵国利,王少军,凌凤香,等. 磷对 CoMoP 浸渍液及催化剂活性组分结构影响的激光拉曼光谱法研究 [J]. 分析测试学报,2012,(10):1298-1302.
- [19] Nagai M, Fukiage T, Kurata S. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over alumina-supported nickel molybdenum phosphide catalysts[J]. Catal Today,2005,106(1/2/3/4):201-205.
- [20] Rayo P, Ramirez J, Torres M P, *et al.* Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al₂O₃ catalysts [J]. Fuel,2012,100:34-42.
- [21] Il K S, Ihl W S. The effect of modifying alumina with sulfate and phosphate on the catalytic properties of Mo/Al₂O₃ in HDS reaction [J]. J Catal,1992,133(1):124-135.
- [22] Mangnus P J, Van V J A R, Elusbouts S, *et al.* Structure of phosphorus containing CoO-MoO₃/Al₂O₃ catalysts[J]. Applied Catalysis,1990,61(1):99-122.
- [23] 聂红,龙湘云,刘清河,等. 柠檬酸对 NiW/Al₂O₃ 加氢脱硫催化剂硫化行为的影响 [J]. 石油学报:石油加工,2010,(3):329-335.
- [24] 户安鹏,聂红,陈文斌,等. 柠檬酸对 CoMo/Al₂O₃ 催化剂中助剂作用的影响 [J]. 石油炼制与化工,2015,(9):1-6.
- [25] Klimova T E, Valencia D, Arturo M N J, *et al.* Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene [J]. J Catal,2013,304:29-46.
- [26] Surez T V A, Santolalla V C E, Delos R J A, *et al.* Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al₂O₃ catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,2015,404/405:36-46.
- [27] 杨义,杨成敏,周勇,等. 柠檬酸对 NiW/ γ -Al₂O₃ 加氢脱硫催化剂性能的影响 [J]. 石油学报:石油加工,2012,(2):207-212.
- [28] Rinaldi N, Kubota T, Okamoto Y. Effect of citric acid addition on Co-Mo/B₂O₃/Al₂O₃ Catalysts prepared by a post-treatment method [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2009,48(23):10414-10424.
- [29] Han W, Yuan P, Fan Y, *et al.* Preparation of supported hydrodesulfurization catalysts with enhanced performance using Mo-based inorganic-organic hybrid nanocrystals as a superior precursor [J]. J Mater Chem,2012,22(48):25340-25353.
- [30] Yuan P, Liu J, Li Y, *et al.* Effect of pore diameter and structure of mesoporous sieve supported catalysts on hydrodesulfurization performance [J]. Chemical Engineering Science,2014,111:381-389. ■