

文章编号:1674-2869(2018)04-0355-05

# 国内外汽柴油加氢催化剂的技术进展

杨 琅<sup>1,2</sup>, 江吉周<sup>\*3</sup>, 陈国涛<sup>2</sup>, 宋君辉<sup>2</sup>, 韩龙年<sup>2</sup>

1. 湖北省产品质量监督检验研究院, 湖北 武汉 430060;
2. 中海油炼化化工科学研究院, 北京 昌平 102209;
3. 武汉工程大学环境生态与生物工程学院, 湖北 武汉 430205

**摘 要:**国内外催化剂科研单位院所和公司的汽柴油加氢处理催化剂主要是针对石油中硫含量、芳烃含量高的特点而研发,以Ni、Co、Mo的化合物为主要活性组分,如Co-Mo型、Ni-Mo型、Ni-W型、Ni-Mo-W型、Co-Mo-Ni型等。对比国内外汽柴油加氢催化剂的现状,其催化剂体系在钨组分上存在明显区别。结合中国国情,可从硫化型、纳米型以及杂多酸型催化剂等几个方面入手,开发出新型高效环保的汽柴油加氢催化剂,特别是可大力开发含钨的杂多酸型的纳米催化剂体系。

**关键词:**汽柴油;加氢催化剂;钨组分

中图分类号:TE 626      文献标识码:A      doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.04.001

## Technical Progress in Gasoline and Diesel Hydrogenation Catalysts from Domestic and Foreign Countries

*YANG Lang<sup>1,2</sup>, JIANG Jizhou<sup>\*3</sup>, CHEN Guotao<sup>2</sup>, SONG Junhui<sup>2</sup>, HAN Longnian<sup>2</sup>*

1. Hubei Institute of Quality Supervision and Inspection, Wuhan 430060, China;
2. CNOOC Research Institute of Oil and Petrochemicals, Beijing 102209, China;
3. School of Environmental Ecology and Biological Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** Through the investigation of domestic and foreign catalyst institutes and companies, we find that the gasoline and diesel hydrogenation catalysts are mainly developed for the sulfur content and aromatics content in petroleum. The Ni, Co and Mo compounds are the active components, and there are some types catalysts, such as Co-Mo type, Ni-Mo type, Ni-W type, Ni-Mo-W type, Co-Mo-Ni type. By comparing the domestic and foreign gasoline and diesel hydrogenation catalyst, there are obvious differences within tungsten components. Taking into account China's national conditions, we should develop a new efficient and environmentally friendly gasoline and diesel hydrogenation catalyst with the vulcanization, nano-type or heteropolyacid catalyst-type, especially the development of the containing tungsten nano-catalyst system with a heteropolyacid catalyst-type.

**Keywords:** gasoline and diesel; hydrogenation catalyst; tungsten content

随着我国原油开采加工量的增加,以及对其二次加工技术的不断发展,使得直馏汽柴油及二次加工馏出的汽柴油中的S、N等杂质含量越来越高。然而汽柴油标准<sup>[1]</sup>以及环保法规<sup>[2]</sup>的日趋严

格,对汽柴油中硫、氮、苯、芳烃、烯烃等<sup>[3]</sup>含量以及炼油厂硫氧化物(SO<sub>x</sub>)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)等有毒有害气体<sup>[4]</sup>的排放量的限制越来越严格,这就要求炼油厂的加氢处理能力要不断提高,生产更优质的

收稿日期:2016-11-09

作者简介:杨 琅,助理工程师。E-mail: yanglang062@163.com

\*通讯作者:江吉周,博士,特聘教授。E-mail: 027wit@163.com; jiangjizhou@wit.edu.cn

引文格式:杨琅,江吉周,陈国涛,等. 国内外汽柴油加氢催化剂的技术进展[J]. 武汉工程大学学报,2018,40(4): 355-359,365.

清洁燃料。在石油炼制工业中,清洁燃料生产技术的非常重要,而催化剂又是清洁燃料生产技术的核心。石油炼制催化剂是催化剂工业中的一类重要产品,包括催化裂化<sup>[5]</sup>、催化重整<sup>[6]</sup>、加氢精制<sup>[7]</sup>、加氢裂化<sup>[8]</sup>、异构化<sup>[9]</sup>、烷基化<sup>[10]</sup>、叠合<sup>[11]</sup>等过程中所用的催化剂,其中催化裂化、催化重整、加氢精制这3个过程中所用的催化剂为主要的石油炼制催化剂。

本文主要以汽柴油加氢催化剂为出发点,对国内外相关技术的进展进行了总结和提炼。通过对比研究国内外各研究院和公司加氢催化剂的情况,可加深人们对石油炼制过程中汽柴油加氢处理技术的认识 and 了解,能够大大推动未来新型高效环保的加氢催化剂的合理设计、开发与利用。

## 1 国内外汽柴油加氢催化剂研发现状

迄今为止,国内外汽柴油加氢催化剂主要以Ni、Co、Mo、W的化合物为活性组分<sup>[12]</sup>,如Co-Mo型、Ni-Mo型、Ni-W型、Ni-Mo-W型、Co-Mo-Ni型等。

### 1.1 Co-Mo型催化剂

通过研究我国的流化催化裂化汽油(fluid catalytic cracking gasoline, FCCG)的组成及杂质分布的详细情况,石油化工科学研究院(Sinopec Research Institute of Petroleum Processing, RIPP)开发了选择性脱硫技术(selective hydrodesulfurization technology, RSDS)<sup>[13]</sup>,用于FCCG的选择性加氢脱硫(hydrodesulfurization, HDS)。RSDS第一代催化剂RSDS-1具有较好的脱硫选择性,脱硫率高达78%~92.8%,辛烷值损失小,产品收率不低于99%,同时具有较好的原料适应性。RIPP成功开发出的第二代RSDS技术催化剂(RSDS-2)同上一代催化剂相比,在脱硫率相同的情况下,RSDS-2能够降低30%~50%的烯烃饱和率,辛烷值损失更小。

为了应对高活性加氢处理催化剂的需要,托普索(Topsoe)公司在2003年推出了基于边沿技术(Brim)的新型生产技术的第1种催化剂。Topsoe公司利用Brim技术生产的催化剂种类有Co-Mo型的TK-570/576/578。TK-576适合生产超低硫柴油(ultra low sulfur diesel, ULSD)<sup>[12]</sup>,是为提高对柴油中最不容易脱除的二甲基二苯并噻吩(di-methyl-di-benzo-thiophene, DMBT)含硫化合物脱除率而设计。TK-576可使空间位阻强的含硫化合物更易通过加氢途径饱和一个芳环,减小空间位阻,降低脱硫难度。该催化剂相比前一代催化剂

TK-574、加氢脱氮(hydrodenitrogenation, HDN)、HDS催化剂活性提高40%<sup>[14]</sup>。以直馏瓦斯油(straight-run gas oil, SRGO)做原料,分别于2.0 MPa和3.0 MPa的条件下进行对比试验,固定温度和空速,在不同压力条件下,TK-576的产品中硫质量分数均低于TK-574。而TK-578则是中低压加氢型处理催化剂。以TK-578和TK-576进行对比试验,在75%直馏柴油和25%的轻循环油(light cycle oil, LCO)为原料,3 MPa的氢分压,2.5 h<sup>-1</sup>空速条件下,两产品中含硫质量分数分别为27 μg·g<sup>-1</sup>以及211 μg·g<sup>-1</sup>。而在空速为1.5 h<sup>-1</sup>的条件下,产品中的含硫质量分数则是15 μg·g<sup>-1</sup>、164 μg·g<sup>-1</sup>。

### 1.2 Ni-Mo型催化剂

抚顺石油化工研究院的Ni-Mo型柴油深度加氢脱硫(fluid hydrogenation ultra-deep desulfurization, FH-UDS)催化剂FH-UDS-2、FH-UDS-6<sup>[15]</sup>具有良好的加氢活性,十六烷值增加较大,密度也大大降低,配合Co-Mo型加氢脱硫催化剂FH-UDS-3及FH-UDS-5使用可以达到柴油超深度加氢脱硫的目的。

标准催化剂和技术(Criterion)公司利用Centinel技术可以大大提高催化剂的分散性,生产的催化剂有Ni-Mo型的脱氮催化剂,型号为(de-nitrogenation, DN)-3110,在2000年已开始了工业应用,生产硫含量<10 μg·g<sup>-1</sup>的柴油产品<sup>[16]</sup>。在2004年又开发了可同时提高装置性能和操作灵活性的新催化剂,采用Centinel gold技术制备的Ni-Mo型的DN-3330<sup>[17]</sup>。Centinel gold技术沿用了原Centinel技术活性组分,通过负载更多的活性金属及提高催化剂表面的MoS<sub>2</sub>的分散度,使活性中心的可接近程度提高而得到更高活性的Ⅱ型活性中心。而Ascent技术的开发是基于很多炼油厂在应用高活性的ULSD催化剂时,希望氢耗低、再生后活性高和极佳的物理性能而开发的,主要采取改进载体制备方法和专有的浸渍技术而达到的,获得Ⅰ型和Ⅱ型活性中心的混合体,对直接和间接HDS反应都有利,使低压和中压下反应途径最佳化,达到氢耗低、再生后活性好的目的。表1列出了三种技术的特点<sup>[17]</sup>,可以看到Centinel技术生产的催化剂常规再生后活性恢复能力差,Centinel gold技术居中,Ascent技术为最好,达90%以上。Centinel gold技术生产的DN-3330催化剂相比Centinel技术生产的DN-3110催化剂在ULSD(原料和操作条件相同,产品硫质量含量<10 μg·g<sup>-1</sup>)的生产中HDS活性可提高7℃~17℃,换算对应的体积活性可提高

25%~60%。

表1 三种技术的性能参数比较  
Tab. 1 Comparison of performance parameters of three techniques

项目	Centinel	Ascent	Centinel gold
ULSD的HDS活性	高	高	非常高
常规再生后恢复到新鲜催化剂活性的百分数 / %	60%~70%	> 90%	恢复到 Centinel 新鲜剂的活性
氢耗量	基准	基准	基准+3%~5%
压碎强度	高	非常高	高
磨损指数	高	高	高

1.3 Ni-Mo-W 型催化剂

抚顺石油化工研究院开发研制的负载型 Ni-Mo-W 柴油加氢催化剂 FH-98 在对中东直馏柴油进行处理时,在氢分压 5.0 MPa~6.0 MPa、空速 1.8 h<sup>-1</sup>~2.0 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 (400~500): 1 和 350 ℃~360 ℃的反应条件下,生产出符合世界燃油规范 II 类标准的柴油;对催化和焦化混合柴油进行处理,在氢分压 6.5 MPa、空速 0.7 h<sup>-1</sup>、氢油体积比 500: 1 和 360 ℃的反应条件下,生产出满足世界燃油规范 II 类标准的柴油<sup>[18]</sup>。

1.4 Ni-W 型催化剂

RIPP 开发的加氢异构脱硫降烯烃技术 (reduction and isomerization of desulfurization olefin, RIDOS) 采用 RS-1A/RIDOS-1 催化剂组合<sup>[19]</sup>,在同时降低硫含量和烯烃含量的同时可以保持产品辛烷值损失较小,对国内高硫、高烯烃的催化裂化 (fluid catalytic cracking, FCC) 石油具有较好的适应性。中试试验结果表明,用硫含量 1 300 μg·g<sup>-1</sup>、烯烃 54.3% (体积) 的 FCC 石油可生产硫含量为 100 μg·g<sup>-1</sup>、烯烃 20.2% (体积百分数) 的汽油。抗爆指数损失为 0.4 个单位,较好地解决了深度降低汽油中硫含量和烯烃含量的同时辛烷值损失较小的问题。RS-1A/RIDOS-1 催化剂性质见表 2。

表2 RS-1A/RIDOS-1 催化剂物化性质  
Tab. 2 Physicochemical properties of RS-1A/RIDOS-1 catalyst

项目	脱硫剂 RS-1A 辛烷值恢复剂 RIDOS-1	
活性金属	NiW	
孔容 / (mL·g <sup>-1</sup> )	≥0.27	≥0.25
比表面积 / (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	≥130	≥280
压碎强度 / (N·mm <sup>-1</sup> )	≥16	≥12
工业堆比 / (t·m <sup>-3</sup> )	0.75~0.80	0.75~0.80

1.5 Co-Mo-Ni 型催化剂

在用于生产硫质量分数 <50 μg·g<sup>-1</sup> 的 ULSD 时,Axens 的 HR-568<sup>[20]</sup> 催化剂为 Co-Mo-Ni 型,对原料适应性有了进一步的提高。对含有质量分数 10%~20% 的二次加工柴油原料,在生产 ULSD 时,比 HR-426 催化剂的 HDS 活性高 5 ℃ 以上,HDN 高 15 ℃ 以上。

1.6 Pt-Pd 型催化剂

德国南方化学公司 和美国联合催化剂公司 (UCI) 合作开发出了一种 ASAT 的催化剂 T2629,可生产高十六烷值低密度柴油。这是一种新的三功能 (加氢脱芳/加氢脱氮/加氢脱硫) 催化剂,载体为分子筛和黏结剂,活性金属为 Pt、Pd,可将催化 LCO 总芳烃含量降低至 10% 以下,同时稠环芳烃降低至 1% 以下<sup>[21]</sup>,催化裂化柴油脱硫效果可达 400 μg·g<sup>-1</sup><sup>[22]</sup>。

1.7 Ru 催化剂

以浸渍法制备的蛋壳型 Ru 催化剂<sup>[23]</sup>,载体是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,对 FCC 汽油进行选择性加氢脱硫,在温度 300 ℃、压力 2.0 MPa、空速 2 h<sup>-1</sup> 和氢油体积比 200: 1 的条件下,加氢脱硫率高达 66.4%,烯烃加氢饱和率为 24.7%。而单组分 Ru 催化剂虽然用于 FCC 汽油加氢脱硫时也有一定的选择性,但结果不是很理想。

综上所述,目前汽柴油加氢处理催化剂主要是针对石油中硫含量、芳烃含量高的特点而研发,其活性组分以 Ni-Mo 和 Co-Mo 为主<sup>[12]</sup>。众所周知,在工业加氢催化剂中,Mo 和 W 是不可缺少的成分,加入 Ni 或 Co 之后明显提高了催化剂活性。一般认为,Mo 或 W 在加氢处理的过程中起主导作用,Co 或 Ni 起的是辅助作用。通过对比国内外汽柴油加氢催化剂的现状,笔者看到国内催化剂体系偏向添加钨组分,这可能和中国钨资源比较丰富有关。另外,尽管关于 Ni-W 体系的加氢催化剂的报道不多,但是 Ni-W 催化剂具有寿命长、活性高、价格低、抗硫能力强等诸多优点<sup>[24]</sup>。因此,未来汽柴油加氢催化剂的发展趋势之一可能是 Ni-W 体系催化剂的开发。

2 汽柴油加氢催化剂展望

鉴于上述国内外汽柴油加氢催化剂的研发现状,我们认为未来高效环保的汽柴油加氢催化剂可以以下几个方面入手:硫化型加氢催化剂、纳米加氢催化剂以及杂多酸催化剂等等。



## 2.1 硫化型加氢催化剂

采用含硫活性组分前驱物<sup>[25]</sup>,如四硫代钼酸铵制备硫化型加氢催化剂NMS/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,代替活性组分氧化物制备的催化剂NMO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,可以有效避免活性组分和载体间强相互作用,增强催化剂加氢活性,且其表面Mo(W) $\text{S}_2$ 分散度好,晶粒大,堆积层数高,大部分是以高活性的Ⅱ类活性相Ni(Co)Mo(W)S而存在。所以,从理论上来说,与氧化型催化剂相比,硫化型催化剂具有更高的催化活性<sup>[26]</sup>。另外,硫化型催化剂中活性组分已是硫化态,所以使用前催化剂无需预硫化,将大大简化开工过程,缩短开工时间<sup>[19]</sup>。并且其制备技术已经达到工业化中试生产的要求,所以硫化型加氢精制催化剂将是一种具有良好应用前景的新型催化剂。

## 2.2 纳米加氢催化剂

由于纳米粒子具有独特的界面与表面效应、量子尺寸效应及小尺寸效应,使得纳米加氢催化剂具有较高的比表面积和表面能,且加氢活性点位数量大于一般加氢催化剂<sup>[27]</sup>。

国内外科研人员虽然在纳米技术在加氢催化剂中的应用研究中已取得大量成果,但目前仍存在许多问题需要解决。

1)当前研究大多处于实验室或较小试阶段,缺乏大规模生产研究和实践,距离实现工业化生产还有相当远的路程。

2)纳米加氢催化剂的合成方法及工业生产设备都有待进一步改进,以达到提高产能、减少生产成本,促进工业化应用进程的目的。解决这些相关问题可以丰富、完善纳米加氢催化剂的合成和应用基础理论研究,进而加速催化剂的开发和应用,推动其在石油炼制、精细化工和有机合成等领域的发展。<sup>[28]</sup>

## 2.3 杂多酸催化剂

杂多酸催化剂<sup>[29]</sup>因为其高选择性、高活性,优良的稳定性,及对环境无污染等特点,逐渐成为研究热点。随着国家对环境保护的日渐重视及环保法规的日趋严格,对高活性、无污染、易再生的高效催化剂的需求也越来越多<sup>[30]</sup>。

陈立东等<sup>[31]</sup>制备的Ni-PMoV-HZSM-5杂多酸催化剂加氢反应后,脱硫率达到92%以上,FCC汽油中硫含量从 $260.2\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到 $20.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下。近些年来,国内虽然已对杂多酸催化剂的相关研究做了一些工作,并取得了很多成绩,但大多

数尚处于实验室研究阶段,工业化应用比较少。为加快实现杂多酸催化剂在炼油行业中的工业化步伐,可加深对杂多酸催化剂载体及其活性组分的选择和制备方法的研究;进一步强化对杂多酸催化剂的酸强度、结构与催化剂选择性、催化活性之间相关性的研究;可深化对杂多酸催化剂的再生方法的研究,以期得到简单有效的催化剂再生方法,提高其重复使用性能<sup>[30]</sup>。

## 2.4 助剂

随着催化助剂在系统中的浓度不断增加,助剂与催化剂之间的界限已逐渐变得模糊了:如印度石油(Indian Oil)公司开发的Indmax工艺所使用的催化剂就是由三种产生协同效应的催化剂助剂所构成的,每一种助剂都分别单独加入装置中,经炼油厂工业应用,丙烯的收率可达24%,此工艺就模糊了催化剂和助剂间的界限<sup>[32]</sup>。研究表明,对含有助剂的氧化态加氢催化剂,主活性组分金属与助剂间存在一定的相互作用,随着助剂的加入,使得催化剂活性相的性能和结构都发生了相应的改变,并且对载体无影响;此外,文献<sup>[33]</sup>表明助剂在催化剂中间的形态和物种与助剂的加入量之间存在必然的联系。

## 2.5 Ⅱ型中心

近年来生产ULSD的催化剂性能大大改善,其原因是采用了有助于了解有机和无机化学组成的先进分析技术,较充分认识活性相本质和HDS反应历程;以及发明了新颖的催化剂制备技术,获得更多使反应物更易于接近的活性中心位(这种极为活跃的活性中心被称为Ⅱ型中心)。如何进一步促进Ⅱ型活性中心在催化剂上存在数量和本征活性强度的提高,是未来ULSD生产中所用催化剂活性相研究的方向之一。

汽柴油加氢产品分析数据表明,当硫含量降低到低于 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,仍然主要是4,6-DMDBT<sup>[34]</sup>具有空间位阻作用的稠环芳烃硫化物,因此,未来汽柴油加氢技术的发展:首先,继续研究开发汽柴油产品硫含量降至 $<1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的技术,同时需研究降低硫化物后,发动机尾气排放量对环保的改善程度;其次,研究开发芳烃饱和性能更高的催化剂和有利减少芳烃的工艺技术,进一步降低汽柴油中的多环芳烃或总芳烃,提高十六烷值;第三,大力降低汽柴油加氢催化剂的制造、再生成本,这是全球资源的有限性和经济性对加氢技术发展更加严格的要求,且这种要求的迫切性日益突出。

3 结 语

我国是石油生产和燃料消耗的大国,随着汽柴油国五标准的全面实施和国六标准的颁布,面对日益增长的市场需求,汽柴油催化加氢技术必须不断地发展和改进,研究清洁燃料生产技术和石油炼制领域面临的主要问题之一,而催化剂又是石油炼制中的关键核心。鉴于国内外汽柴油加氢催化技术的最新进展,应该充分结合本国特有的优势和利用最新研究成果,吸取众多企业和研究院的成功经验,从硫化型、纳米型以及杂多酸型催化剂等几个方面入手,在某一个方面取得重点突破后,再加强多种催化技术的联合使用,开发出更加高效环保的汽柴油加氢催化剂,这样才能满足汽柴油更新换代的需求。

参考文献:

[1] SUN X S, QIAN X K, JIANG X F. Review of China's oil & gas industry development in 2014 and outlook for 2015[J]. China Oil and Gas, 2015(1): 24-29.

[2] 马艳秋,李宝忠,侯娜,等. 炼油业大气污染物减排技术发展现状[J]. 当代石油石化, 2012, 20(5): 14-17.

[3] 张娟利,杨天华. 甲醇汽油理化特性的检测分析与系统研究[J]. 当代化工, 2014(2): 174-177.

[4] 于海霞,王松涛,杨雅仙. 炼油厂尾气处理技术探讨[J]. 石油化工技术与经济, 2016, 32(4): 59-62.

[5] ZHANG J X, ZHOU Y, XU Y, et al. Research and development of novel heavy oil catalytic cracking catalyst RCC-1 [J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2014, 16(4): 7-11.

[6] 张阳,崔发祥. 催化重整化学反应研究[J]. 当代化工, 2016, 45(7): 1599-1601.

[7] 袁洪生. 提高柴油加氢精制催化剂活性的方法[J]. 石化技术, 2016, 23(8): 33-34.

[8] XU X J, LIU D X, WANG H T, et al. Preparation and commercial application of ZHC-01 hydrocracking catalyst [J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2007(2): 43-47.

[9] WANG Y J, LI Y, ZHANG Y Y, et al. Catalytic performance of MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst for n-heptane isomerization [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2012, 28(1): 127-132.

[10] GAO J, CHEN X, REN N, et al. Acylation desulfurization of oil via reactive adsorption[J]. Aiche Journal, 2013, 59(8): 2966-2976.

[11] 徐伟池,倪术荣,刘明东. 烯烃催化叠合生产合成

油技术进展[J]. 化工中间体, 2014(9): 24-27.

[12] JIANG D H, ZHANG Y Y, HU Z H, et al. Medium-pressure hydro-upgrading (MHUG) technology for producing clean diesel fuel [J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2012, 14(1): 1-7.

[13] 姚峰,詹书田,张新来. 选择性加氢脱硫催化剂 RSDS-1 的应用[J]. 炼油技术与工程, 2009, 39(10): 50-52.

[14] 黄婷婷. 高负载量 NiMoS 柴油加氢催化剂的制备方法与性能评价[D]. 青岛:中国石油大学(华东), 2014.

[15] 陈姣,张爱民,李建伟,等. 国产催化剂在柴油加氢装置中的应用[J]. 化工管理, 2016(3): 116.

[16] 文国民,黄莉,南晓钟,等. DN3110 催化剂在连续重整预加氢装置上的工业应用[J]. 科学技术与工程, 2012, 12(2): 428-430.

[17] 冯保杰. 高标准柴油加氢技术进展[J]. 当代化工, 2015(2): 343-346.

[18] 贾云刚,张铁珍,高善彬,等. 柴油加氢精制催化剂研究进展[C]// 第八届全国工业催化技术及应用年会, 西安:中国化工学会,全国工业催化信息站, 2011:43-45.

[19] 张斌,程海,李吉春,等. 催化裂化汽油加氢脱硫技术研究[J]. 化工技术与开发, 2014, 38(7): 30-35.

[20] 董大清. 国外清洁柴油加氢催化剂技术进展[J]. 化工科技市场, 2010, 33(7): 1-4.

[21] 胡俊利,王高杰. 催化柴油加氢改质技术研究进展[J]. 石化技术与应用, 2016, 34(4): 346-348.

[22] 王福军,韩建新. 清洁燃料生产[J]. 当代化工, 2009, 38(2): 134-137.

[23] 吕恩静,徐永强,刘晨光. FCC 汽油选择性加氢脱硫催化剂 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的研究[J]. 工业催化, 2010, 18(5): 40-43.

[24] 孟欣欣. Ni-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对煤焦油加氢脱硫脱氮性能的研究[D]. 太原:太原理工大学, 2016.

[25] 许驰. 柴油加氢催化剂研究进展[J]. 辽宁化工, 2014(8): 1052-1054.

[26] 张鹏. 硫化型催化剂 NMS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化加氢性能研究[J]. 炼油技术与工程, 2014, 44(12): 45-48.

[27] BELLUSSI G, RISPOLI G, MOLINARI D, et al. The role of MoS<sub>2</sub> nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates [J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(1): 176-182.

[28] 马玲,李磊,地力拜·马力克,等. 纳米加氢催化剂研究进展[J]. 炼油与化工, 2013(6): 1-3.

[29] KUMAR S, SRIVASTAVA V C, BADONI R P. Oxidative desulfurization by chromium promoted (下转第 365 页)

[11]

SYBYL software [CP]. Version X 2.0, Tripos Associates Inc, St. Louis, 2016.

[12]

NEEDLEMAN S B, WUNSCH C D. A general method applicable to the search for similarities in the amino acid sequence of two proteins [J]. Journal of Molecular Biology, 1970, 48(3): 443–453.

[13]

ALPAN R, STEFANO P, MICHAEL P E, et al. Refinement of protein structure homology models via long, all-atom molecular dynamics simulations [J]. Protein-Structure Function and Bioinformatics. 2012, 80(8): 2071–2079.

[14]

HIBBS R E, GOUAUX E. Principles of activation and permeation in an anion-selective Cys-loop receptor [J]. Nature, 2011, 474(7349): 54–60.

[15]

李惠冬,罗万春. 温度与光照对阿维菌素系列化合物毒力发挥的效应 [J]. 植物保护学报, 2004, 31(2): 190–198.

本文编辑:张 瑞



(上接第 359 页)

sulfated zirconia [J]. Fuel Processing Technology, 2012, 93(1): 18–25.

[30]

张伟伟,王建强,韩淑利,等. 杂多酸催化剂在石油炼制中的应用研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2015(3):42–46.

[31]

陈立东,于博浩,李传鹏,等. 磷钼钒多酸基固体酸催化剂高效加氢精制 FCC 汽油[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2014(3):385–388.

[32]

傅欲生. 催化剂及助剂在催化裂化中的应用[D]. 济南:山东大学, 2008.

[33]

BESENBACHER F, BRORSON M, CLAUSEN B S, et al. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: insight into mechanistic, structural and particle size effects [J]. Catalysis Today, 2008, 130(1): 86–96.

[34]

HAO L, XIONG G, LIU L, et al. Preparation of highly dispersed desulfurization catalysts and their catalytic performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(3):412–419.

本文编辑:张 瑞