

文章编号: 0253-2409(2012)12-1492-06

NiW/ γ -Al₂O₃ 催化剂的低温煤焦油加氢性能研究

王永刚, 张海永, 张培忠, 许德平, 赵 宽, 王芳杰

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 以 γ -Al₂O₃ 为载体, 采用等体积浸渍法制备了不同 Ni/W 原子比的低温煤焦油加氢处理催化剂, 并以 BET、XRD、H₂-TPR 和 TG 对催化剂进行表征。在固定床反应器中, 以低温煤焦油小于 350 °C 馏分作为原料对催化剂进行了加氢性能的评价, 并采用蒸馏、GC/MS、荧光指示剂吸附及元素分析对原料及产物的馏分分布及组成进行了分析。结果表明, NiO 和 WO₃ 在载体上形成了均匀分散, NiO 含量较低时与 γ -Al₂O₃ 有较强的作用力而难以还原。当 Ni/W 原子比为 0.38 时, 酚类化合物的转化率、航煤馏分选择性以及产物中环烷烃和氢化芳烃的含量均最高, 加氢脱硫 (HDS) 活性、加氢脱氮 (HDN) 活性及产物的 H/C 原子比也最高, 说明 Ni/W 原子比为 0.38 时, NiW/ γ -Al₂O₃ 催化剂对煤焦油加氢处理具有较好的效果。

关键词: 低温煤焦油; 加氢处理; 催化剂

中图分类号: TQ519 **文献标识码:** A

Hydroprocessing of low temperature coal tar on NiW/ γ -Al₂O₃ catalyst

WANG Yong-gang, ZHANG Hai-yong, ZHANG Pei-zhong, XU De-ping, ZHAO Kuan, WANG Fang-jie

(China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: γ -Al₂O₃ supported catalysts with different Ni/W atomic ratios for the hydroprocessing of low temperature coal tar (LTCT) were prepared and characterized by BET, XRD, H₂-TPR and TG analysis. The hydroprocessing of <350 °C fraction of LTCT was carried out in a fixed-bed reactor. The product distribution and composition were analyzed by distillation, GC/MS, fluorescent indicator adsorption and elementary analysis. The results show that NiO and WO₃ are evenly distributed on the support surface; and low-loading NiO is difficult to reduce since the strong force is formed with the support surface. The phenol conversion, the selectivity of kerosene fraction and the content of naphthene and hydro-aromatic in the product are the highest at a Ni/W atomic ratio of 0.38, while the activities of HDS and HDN and the H/C atomic ratio in the product are also the best. It indicates that the NiW/ γ -Al₂O₃ catalyst with an optimum Ni/W atomic ratio of 0.38 is appropriate for the hydroprocessing of LTCT.

Key words: low temperature coal tar; hydroprocessing; catalyst

低温煤焦油是低变质程度煤在 500 ~ 700 °C 进行低温干馏得到的初级热解产物。因原料煤化度较低, 且干馏过程中未受到深度裂解及缩聚反应, 与高温煤焦油相比, 低温煤焦油中含有大量的酚类化合物以及大分子侧链断裂形成的长链烷烃, 特别是以褐煤为原料的低温煤焦油^[1]。此外, 低温煤焦油中的芳烃缩合率低, 稠环芳烃含量较少, 是一种优质的制备发动机燃料油的原料。

对于煤焦油加氢处理的研究主要集中在中高温煤焦油生产汽油和柴油^[2~10]。近年来, 低温煤焦油加氢转化日益受到重视。汽油的组分较轻, 柴油对于十六烷值的要求又以正构烷烃为其理想组分, 而多环芳烃很难通过加氢裂化转化为轻烃或正构烷烃。目前的环保法规对成品油中的芳烃含量又有着

越来越严格的限制, 因此, 由富含芳烃的煤焦油制备合格的汽柴油产品条件较为苛刻, 而由芳烃饱和生成的环烷烃及氢化芳烃却是喷气燃料的理想组分^[11~17]。

相比于中高温煤焦油, 低温煤焦油的原料组成更轻, 加氢处理的条件可适当降低。目前, 对煤焦油加氢制取发动机燃料油的研究大多采用加氢脱硫 (HDS) 性能较好的 Ni-Mo 或 Co-Mo 系石油炼制商品催化剂^[2~5, 11, 12]。然而与石油相比, 低温煤焦油中芳烃及氮含量较高, 含氧化合物含量更高, 而 Ni-W 系催化剂对加氢脱芳烃 (HDA)、加氢脱氮 (HDN) 和加氢脱氧 (HDO) 效果更佳^[18]。因此, NiW/ γ -Al₂O₃ 催化剂的制备对于低温煤焦油的转化具有重要的意义。本实验重点考察了催化剂中

收稿日期: 2012-04-10; 修回日期: 2012-06-05。

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2011AA05A203); 中国矿业大学 (北京) 2010 年中央高校基本科研业务费专项基金 (研究生科研专项) 资助 (2010YH01)。

联系作者: 王永刚, 教授, Tel: 010-62339882, E-mail: wangyg@cumtb.edu.cn。

Ni/W 原子比对加氢效果的影响,并对加氢产物进行了分析。

1 实验部分

1.1 原料

低温煤焦油原料由陕西某低温干馏厂提供,原料经 1000 目滤布热熔压滤除去固体残渣后蒸馏脱水,切取 350 °C 以下馏分作为加氢原料,其分析结果见表 1。

表 1 低温煤焦油小于 350 °C 馏分的组成
Table 1 Composition of the fraction below 350 °C

Elementary analysis w/%				H/C	Distillation	
C	H	N	S	(atomic ratio)	IBP	<280°C
85.30	7.17	0.66	0.11	1.01	186 °C	35.04%

1.2 催化剂的制备

以 20~40 目 γ -Al₂O₃ 为载体,以硝酸镍和偏钨酸铵的水溶液为浸渍液,按表 2 所示采用等体积浸渍法制备了不同 NiW 负载量的加氢催化剂,其中, Ni 与 W 的负载量分别以 NiO 和 WO₃ 计。载体在浸渍液中浸渍 2 h 后于 120 °C 烘干,然后在马弗炉中于 550 °C 焙烧 4 h。

表 2 不同 Ni/W 原子比催化剂中的金属含量及配比
Table 2 Metal content and atomic ratio in different Ni/W catalysts

	NiO w/%	WO ₃ w/%	Ni/W	Ni/(Ni+W)
Cat1	1.58	28.12	0.17	0.15
Cat2	3.17	26.22	0.38	0.27
Cat3	4.78	24.31	0.61	0.38
Cat4	6.40	22.38	0.89	0.47

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD) 分析在 Rigaku (日本理学) DMAX-RB 旋转阳极衍射仪上进行。分析条件为, Cu 靶 K α 射线、管电压 40 kV、管电流 150 mA、 $\lambda = 0.15406$ nm、0°~100°扫描。

比表面积和孔径分布采用北京彼奥德技术有限公司生产的 Builder SSA-4300 分析仪,以 N₂ 为吸附气在液氮温度下测定。

程序升温还原 (H₂-TPR) 采用天津先权公司 TP-5000II 型多功能吸附仪测定。约 50 mg 催化剂在 N₂ (30 mL/min) 中以 10 °C/min 的升温速率升至 300 °C 并保持 30 min,然后降至室温,切换为 10% 的 H₂-N₂ 混合气 (30 mL/min),以 10 °C/min 的升温速率升至 900 °C 并保持 15 min,尾气经 5A 分子筛吸收水分后进入热导池检测器 (TCD) 检测。

热重分析 (TG) 采用北京恒久科学仪器有限公司生产的 HTG-2 型热重仪,加氢反应后的催化剂以正庚烷抽提 2 h,室温风干 12 h 后于真空烘箱中 90 °C 烘 12 h。约 10 mg 催化剂置于石英坩埚中,再以一空坩埚作参比,在 30 mL/min 的空气气流中先以 5 °C/min 升至 110 °C 进行干燥,然后以 10 °C/min 升至 800 °C。

1.4 催化加氢反应

催化剂评价及油品加氢反应在固定床反应器中进行。3 mL 催化剂与 12 mL 石英砂 (20~40 目) 混合后装入反应管中,上下均填以石英棉。催化剂在反应前需进行预硫化,硫化剂为含 CS₂ 5% 的正庚烷溶液,反应压力 4 MPa、体积空速为 2 h⁻¹、氢油体积比为 500:1,分别在 230 及 400 °C 硫化 2 h。预硫化后将反应温度降至 380 °C,反应压力升至 8 MPa,用微量计量泵通入油品,空速为 1 h⁻¹、氢油体积比为 1000:1,产物经冷凝后收集。

1.5 油品表征

原料和组分的 C、H、N 元素分析采用德国 Elementar Analysen systeme 公司 Elementar Vario MICRO cube 型元素分析仪进行。载气为 He、助燃气为 O₂、燃烧温度 1 150 °C、还原温度 850 °C、采用热导 (TCD) 检测器。S 元素含量参照《ASTM D7039 Standard Test Method for Sulfur in Gasoline and Diesel Fuel by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry》进行测试。

原料以及加氢产品组成采用美国 VARIAN 公司的 4000 GC/MS/MS 离子阱多级色谱-质谱联用仪进行分析。色谱柱采用 VF-5 ms 60 m×0.25 mm 弱极性填充柱,在 50 °C 保持 6 min,然后以 5 °C/min 的速率升至 290 °C 并保持 30 min,进样口温度 290 °C,采用分流进样,分流比 100:1,传输线温度 280 °C。质谱为 EI 源、电子能量 70 eV、灯丝电流 25 μ A、50~1 000 u 扫描、扫描时间 1.64 s。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的理化性能

催化剂载体及不同金属负载量的催化剂采用低温 N₂ 吸附测试其孔结构及比表面积,具体见表 3。由表 3 可见,负载金属氧化物之后催化剂的比表面积、孔体积和最可几孔径较载体都有不同程度的下降。其中,Cat2 的孔体积下降幅度最小,孔体积最大,平均孔径也最大。从孔径分布数据可以看出,

Cat2 具有较高的大孔含量,微孔含量最低。

表3 载体及催化剂的孔结构
Table 3 Pore structures of the support and catalysts

	A_{BET} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	Mean pore d/nm	Mode pore d/nm	Pore distribution/%		
					micropore	mesopore	macropore
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	191.32	0.38	7.9	7.18	8.1	90.9	1.0
Cat1	134.34	0.25	7.4	5.16	2.6	97.2	0.2
Cat2	136.56	0.35	10.4	5.32	0.8	96.9	2.3
Cat3	141.89	0.33	9.4	5.36	1.7	97.5	0.8
Cat4	138.14	0.26	7.4	5.02	3.4	96.3	0.3

载体及催化剂的 XRD 谱图见图 1。由图 1 可知,催化剂的 XRD 谱图与载体的基本相似,没有明显的 WO_3 、 NiO 或 NiAlO_4 的特征衍射峰,但金属氧化物在载体表面的覆盖使载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 37.5° 、 45.7° 和 66.9° 左右的 (311)、(400) 和 (440) 晶面的特征衍射峰有不同程度的减弱。这说明负载的金属氧化物含量尚未超过阈值,未能形成粒径大于检测限的固体颗粒,可以被认为是均匀分散在载体表面。这与 Ding 等^[19]的研究结果一致。

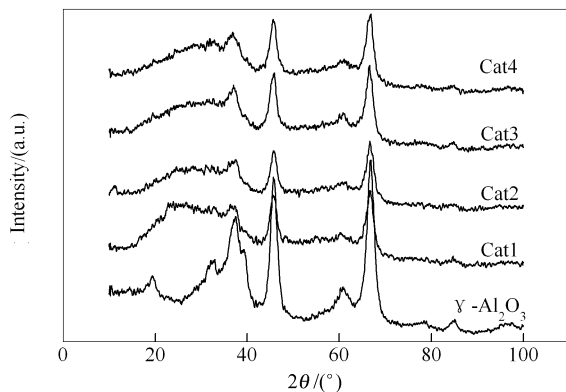


图1 载体及催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD pattern of the support and catalysts

图 2 为不同 Ni/W 原子比催化剂的 H_2 -TPR 谱图。由图 2 可知,在 NiO 含量较低时,还原峰几乎都出现在 600°C 以上,甚至在 800°C 以上还有较大的氢气消耗量。这说明,一方面, WO_3 较难还原;另一方面, NiO 负载量较低时与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的作用较强,也难于还原。随着 NiO 负载量的增加以及 WO_3 负载量的减少,逐渐在低温区形成了较大的还原峰且高温区的还原峰有所下降,说明形成了较多的易于还原的块状 NiO ^[20],如 Cat4 在 583°C 时已出现较大的还原峰。 WO_3 的还原峰也随着 Ni 的加入略向低温区移动,当 Ni/W 原子比超过 0.61 (Cat3) 后又略有回升。文献^[21-23]采用 Mössbauer 谱研究

发现, Ni 的添加有助于 W 原子在载体表面的分散以及 WO_3 的硫化,使得催化性能更高的 Type II Ni-W-S 物相更有利于生成。

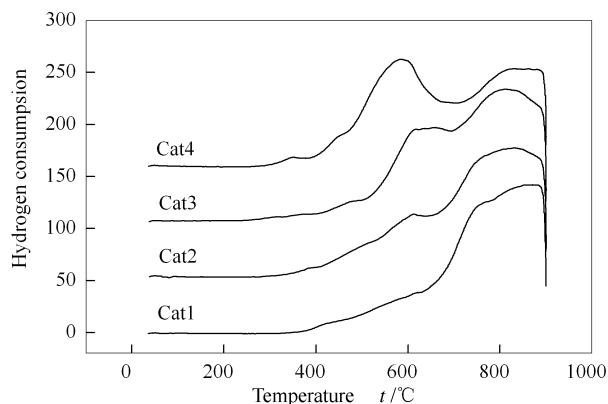


图2 不同 Ni/W 原子比催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Figure 2 H_2 -TPR profiles of the catalysts with different Ni/W atomic ratio

2.2 加氢产物的馏分分布及组成

以低温煤焦油 350°C 以下馏分作为加氢原料,在 8 MPa 、 380°C 、 $\text{LHSV}=1\text{ h}^{-1}$ 、 $\text{H}_2/\text{oil}=1\text{ 000:1}$ (体积比)的条件下,于固定床反应器中对其进行加氢反应,对不同 Ni/W 原子比的催化剂进行评价。加氢后的产品依据航空煤油的馏程 ($130\sim 280^\circ\text{C}$) 进行切割,其小于 130°C 、 $130\sim 280^\circ\text{C}$ 和大于 280°C 的馏分分布见图 3。由图 3 可见,当 Ni/W 原子比为 0.38 时 (Cat2 催化剂) 航煤馏分的选择性最高。该煤焦油样品的初馏点为 186°C ,小于 280°C 的馏分占反应原料的 35.04%,而加氢之后的产物中小于 280°C 的轻油馏分明显提高, Cat2 催化剂的产物中达到了 76.68%,说明此催化剂的加氢裂化效果及航煤馏分选择性均较好。这可能是因为,一方面, Cat2 具有较高的大孔含量,使得焦油分子能够进入到更多的孔隙中与催化剂内表面相接触并反应;另一方面, Ni 的添加有利于 WO_3 的还原及硫化,但作为加氢主要成分的 W 含量的减少导致其配比存在

一个最佳值,从而使催化剂具有最好的加氢效果。

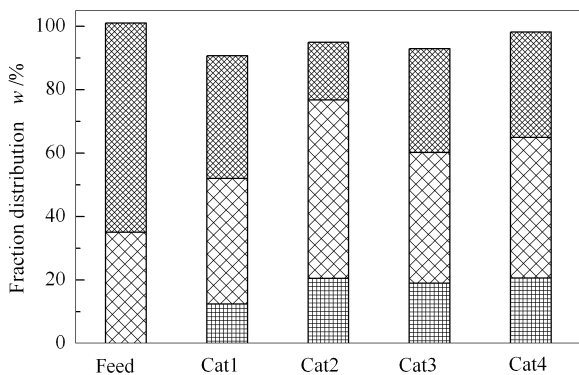


图 3 不同 Ni/W 原子比催化剂对煤焦油加氢处理后产品馏分分布

Figure 3 Fraction distribution of hydrotreated coal tar with different Ni/W catalysts

reaction condition: 8 MPa, 380 °C, LHSV = 1 h⁻¹, H₂/oil = 1 000 (volume ratio)

■: <130 °C; ▨: 130~280 °C; ▩: >280 °C

根据 GC/MS 分析,以简单面积归一化法进行计算,加氢原料和产物中环烷烃及氢化芳烃、单环芳烃、双环芳烃、三环芳烃、茚及氢化茚、酚类化合物

和脂肪烃含量见图 4(a)。由图 4(a)可知,原料经加氢处理后,16.34% 的三环芳烃基本全部转化,环烷烃及氢化芳烃(如四氢萘、甲基四氢萘等)的含量则有较大幅度的提高,当 Ni/W 原子比为 0.38 (Cat2 催化剂)时其含量最高,达到 17.05%。酚类化合物含量明显减少,如 Cat2 催化剂加氢产物中几乎无酚类化合物存在。由于三环芳烃、双环芳烃及酚类化合物的加氢裂化反应,单环芳烃含量较原料有所增加。

航煤馏分化合物组成见图 4(b)。由图 4(b)可知,煤焦油中的直馏航煤馏分以酚类化合物及双环芳烃为主,环烷烃及氢化芳烃的含量极低,经过不同 Ni/W 原子比催化剂的加氢裂化处理之后,产品中航煤馏分的环烷烃及氢化芳烃含量明显提高,而酚类化合物含量大幅度降低,当 Ni/W 原子比为 0.38 (Cat2)时,几乎检测不到酚类化合物的存在,双环芳烃的含量也较低。参照《GB/T 11132-2008 液体石油产品烃类测定法(荧光指示剂吸附法)》对 Cat2 加氢产物中航煤馏分的烃类组成进行分析,其中,芳烃体积分数为 51.5%,饱和烃体积分数为 48.5%,不含烯烃。

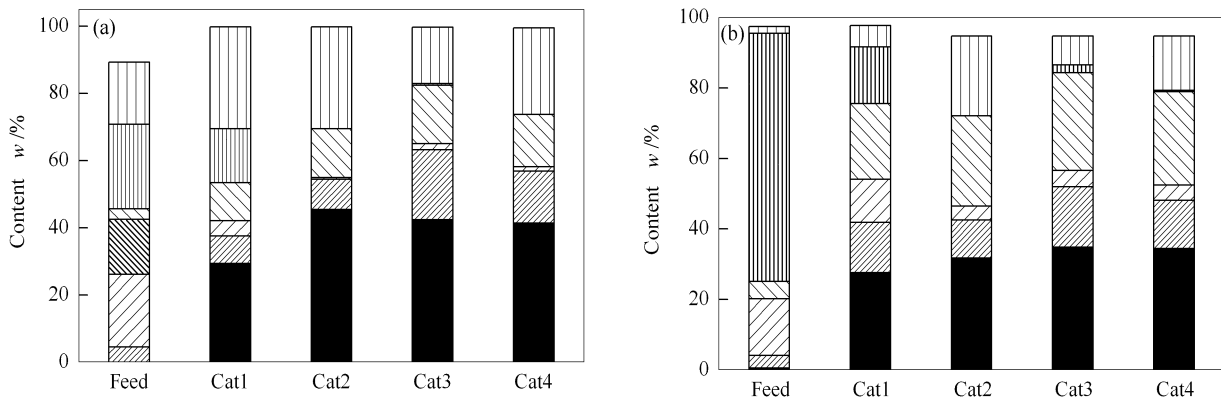


图 4 原料、加氢产品(a)及其航煤馏分(b)的组成

Figure 4 Compositions of the feed, the hydrotreated product and their jet fuel fractions

reaction condition: 8 MPa, 380 °C, LHSV = 1 h⁻¹

■: naphthene & hydro-aromatics; ▨: 1-ring aromatics; ▩: 2-ring aromatics;

▩: 3-ring aromatics; ▨: inden & indan; ▨: phenol; ▨: aliphatic

2.3 加氢产物的元素变化

对煤焦油原料及加氢处理后的产物进行元素分析,得到了不同 Ni/W 原子比催化剂的 HDN、HDS 活性和产物中 H/C 原子比的变化,具体见图 5。

由图 5 可知,不同催化剂的 HDS 活性、HDN 活性及加氢产物的 H/C 原子比均随着 Ni/W 原子比的增加在 Ni/W 为原子比 0.38 (Cat2)时达到最高,而后出现不同程度的下降。Cat2 的 HDS 活性为

90.2%, HDN 活性为 73.64%。HDN 活性变化与上图中芳烃化合物的反应性基本相似,验证了 HDA 与 HDN 反应发生在相同的活性位^[19]。加氢产物的 H/C 原子比从原料的 1.01 增加到 Cat1 的 1.25 再到 Cat2 的 1.38,而后又逐渐降低并趋于平稳,说明四种催化剂对煤焦油的轻质化活性存在一个适宜的 Ni/W 原子比。

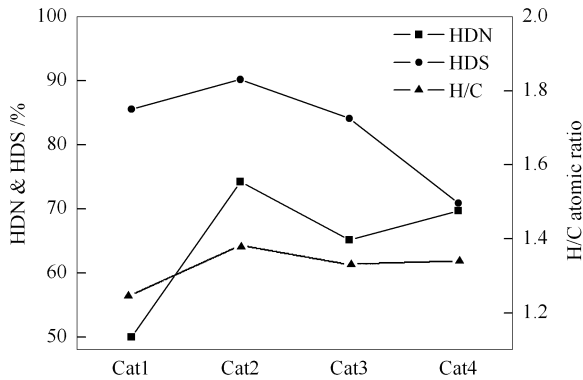


图5 不同Ni/W原子比催化剂的

HDN、HDS活性和加氢产品的H/C原子比

Figure 5 HDN, HDS activities of different Ni/W catalysts and the H/C atomic ratio of products reaction condition: 8 MPa, 380 °C, LHSV = 1 h⁻¹, H₂/oil = 1 000 (volume ratio)

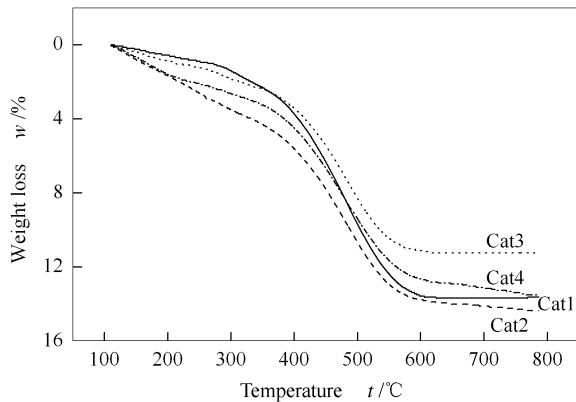


图6 不同Ni/W原子比催化剂使用后的热重曲线

Figure 6 TG curve of the used catalysts with different Ni/W atomic ratio

2.4 催化剂的抗积炭性能

将煤焦油加氢裂化后的催化剂先以正庚烷抽提,干燥后通过空气气氛中的热重实验来考察其抗积炭性能,并以硫化后的新鲜催化剂在同样条件下的失重作为参比。为减小干燥过程对实验的影响,以110 °C时的催化剂重量作为干燥基,得到各催化剂的热重曲线和积炭含量,分别见图6和图7。

参考文献

- [1] 肖瑞华. 煤焦油化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002. (XIAO Rui-hua. Chemical engineering of coal tar[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.)
- [2] 舒歌平, 史士东, 金嘉璐. 气化焦油加氢制汽油、柴油研究[J]. 煤化工, 1998, (2): 34-39. (SHU Ge-ping, SHI Shi-dong, JIN Jia-lu. Study on hydrogenation of gasification tar to produce gasoline and diesel oil[J]. Coal Chemical Industry, 1998, (2): 34-39.)
- [3] 黄谦昌. 煤气化焦油加工制取汽油和柴油的研究[J]. 煤炭转化, 1995, 18(4): 75-83. (HUANG Qian-chang. Study on making gasoline and diesel fuel from coal-gasified tar[J]. Coal Conversion, 1995, 18(4): 75-83.)
- [4] 何国峰, 陈贵峰, 关北峰, 史士东. 低温热解焦油馏分加氢精制的研究[J]. 煤炭转化, 1998, 21(1): 49-53. (HE Guo-feng, CHEN Gui-feng, GUAN Bei-feng, SHI Shi-dong. Study on hydrogen refining coal tar fractions distilled [J]. Coal Conversion, 1998, 21(1): 49-53.)
- [5] 燕京, 吕才山, 刘爱华, 达建文. 高温煤焦油加氢制取汽油和柴油[J]. 石油化工, 2006, 35(1): 33-36.

由图6可知,积炭的燃烧主要发生在300 ~ 550 °C,600 °C之后催化剂失重量趋于平缓,基本保持恒定。根据文献^[24-26]的观点,在150 ~ 250 °C及400 ~ 550 °C的失重分别归因于“软积炭”和“硬积炭”。由图7可知,四种催化剂在加氢反应后的积炭量先随着Ni/W原子比的升高而减小,在Ni/W原子比为0.61时(Cat3)的积炭量达到最小(质量分数0.78%),而后再增大。这说明存在一适宜的Ni/W原子比使得助剂Ni对催化剂加氢性能的促进作用达到最佳。

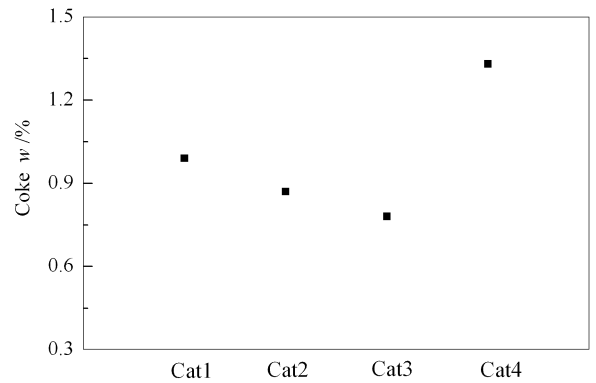


图7 不同Ni/W原子比催化剂使用后的积炭含量

Figure 7 Coke content of the used catalysts with different Ni/W atomic ratio

3 结论

以低温煤焦油中小于350 °C馏分为原料,通过制备不同Ni、W负载量的加氢催化剂NiW/γ-Al₂O₃,考察了Ni/W原子比对煤焦油馏分加氢反应的影响。结果表明,当Ni/W原子比为0.38时,原料中酚类化合物的转化率、航煤馏分选择性、加氢产物中环烷烃及氢化芳烃的含量、H/C原子比最高,此时催化剂的HDS活性和HDN活性也最高。这与其较高的大孔含量和活性金属的良好分散以及活性金属之间的协同作用有关。多环芳烃及酚类化合物的加氢处理致使产品中单环芳烃的含量略有增加。

- (YAN Jing, LV Cai-shan, LIU Ai-hua, DA Jian-wen. Production of gasoline and diesel oil by hydrogenation of high temperature coal tar[J]. *Petrochemical Technology*, 2006, **35**(1): 33-36.)
- [6] 付晓东. 煤气化副产品焦油的加氢转化[J]. *化学工程师*, 2005, (4): 53-56.
(FU Xiao-dong. Hydrogenization transform for coal tar's[J]. *Chemical Engineer*, 2005, (4): 53-56.)
- [7] 吕子胜, 王守峰. 用低温煤焦油生产柴油的研究[J]. *燃料与化工*, 2002, **33**(2): 81-82.
(LV Zi-sheng, WANG Shou-feng. Production of diesel from low temperature coal tar[J]. *Fuel & Chemical Processes*, 2002, **33**(2): 81-82.)
- [8] 屈明达, 鄂忠明. 煤焦油的加氢处理[J]. *化工技术经济*, 2005, **23**(6): 49-53.
(QU Ming-da, E Zhong-ming. Coal tar oil hydrogenation[J]. *Chemical Techno-Economics*, 2005, **23**(6): 49-53.)
- [9] 李增文. 煤焦油加氢工艺技术[J]. *化学工程师*, 2009, (10): 57-62.
(LI Zeng-wen. Hydrogenation technology of coal tar[J]. *Chemical Engineer*, 2009, (10): 57-62.)
- [10] 陈松, 许杰, 方向晨. 煤焦油联合加氢裂化处理工艺及其专用催化剂[J]. *现代化工*, 2009, **29**(3): 64-69.
(CHEN Song, XU Jie, FANG Xiang-chen. United hydrocracking process for treating coal tar oil and its special catalyst[J]. *Modern Chemical Industry*, 2009, **29**(3): 64-69.)
- [11] BALSTER L M, CORPORAN E, DeWITT M J, EDWARDS J T, ERVIN J S, GRAHAM J L, LEE S Y, PAL S, PHELPS D K, RUDNICK L R, SANTORO R J, SCHOBERT H H, SHAFER L M, STRIEBICH R C, WEST Z J, WILSON G R, WOODWARD R, ZABARNICK S. Development of an advanced, thermally stable, coal-based jet fuel [J]. *Fuel Process Technol*, 2008, **89**(4):364-378.
- [12] ESER S, SONG C, COPENHAVER R, PERISON J, SCHOBERT H. Production of jet fuels from coal-derived liquids[R]. DOE Report DOE/PC/90014, Washington DC, 1988: 1-3.
- [13] SONG C, LAI W C, SCHOBERT H H. Hydrogen transferring pyrolysis of long-chain alkanes and thermal stability improvement of jet fuels by hydrogen donors [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1994, **33**(3): 548-557.
- [14] YOON E M, SELVARAJ L, SONG C, STALLMAN J B, COLEMAN M M. High-temperature stabilizers for jet fuels and similar hydrocarbon mixtures; 1 Comparative studies of hydrogen donors[J]. *Energy Fuels*, 1996, **10**(3): 806-811.
- [15] YOON E M, SELVARAJ L, ESER S, COLEMAN M M. High-temperature stabilizers for jet fuels and similar hydrocarbon mixtures; 2 Kinetic studies [J]. *Energy Fuels*, 1996, **10**(3): 812-815.
- [16] STROHM J J, BUTNARK S, KEYSER T L, ANDRÉSEN J M, BADGER M W, SCHOBERT H H, SONG C. The use of coal pyrolysis products for the development of thermally stable jet fuels[J]. *Prepr Pap Am Chem Soc Div Fuel Chem*, 2004, **47**(1): 177-178.
- [17] SCHOBERT H H, BADGER M W, SANTORO R J. Progress toward coal-based JP-900 [J]. *Prepr Pap Am Chem Soc Div Pet Chem*, 2002, **47**(3): 192-194.
- [18] GRANGE P, VANHAEREN X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges [J]. *Catal Today*, 1997, **36**(4):375-391.
- [19] DING L, ZHENG Y, ZHANG Z, RING Z, CHEN J. Hydrotreating of light cycle oil using WNi catalysts containing hydrothermally and chemically treated zeolite Y [J]. *Catal Today*, 2007, **125**(3/4): 229-238.
- [20] 黄华, 尹笃林, 文建军, 张茂昆, 徐斌. Ni 含量对镍催化剂芳烃加氢抗硫性能的影响[J]. *工业催化*, 2005, **13**(1): 13-16.
(HUANG Hua, YIN Zhu-lin, WEN Jian-jun, ZHANG Mao-kun, XU Bin. Effect of nickel content on sulfur tolerance of nickel-based catalysts for aromatic hydrogenation[J]. *Industry Catalysis*, 2005, **13**(1): 13-16.)
- [21] ZUO D, LI D, NIE H, SHI Y, LACROIX M, VRINAT M. Acid-base properties of NiW/Al₂O₃ sulfided catalysts: Relationship with hydrogenation, isomerization and hydrodesulfurization reactions[J]. *J Mol Catal A*, 2004, **211**(1/2): 179-189.
- [22] ZUO D, VRINAT M, NIE H, MAUGÉF, SHI Y, LACROIX M, LI D. The formation of the active phases in sulfided NiW/Al₂O₃ catalysts and their evolution during post-reduction treatment[J]. *Catal Today*, 2004, 93-95: 751-760.
- [23] DUGULAN A I, HENSEN E J M, van VEEN J A R. Effect of pressure on the sulfidation behavior of NiW catalysts; A 182W Mössbauer spectroscopy study[J]. *Catal Today*, 2010, **150**(3/4): 224-230.
- [24] ALSOBAAI A M, ZAKARIA R, HAMEED B H. Gas oil hydrocracking on NiW/USY catalyst; Effect of tungsten and nickel loading[J]. *Chem Eng J*, 2007, **132**(1/3): 77-83.
- [25] SAHOO S K, VISWANADHAM N, RAY N, GUPTA J K, SINGH I D. Studies on acidity, activity and coke deactivation of ZSM-5 during n-heptane aromatization[J]. *Appl Catal A*, 2001, **205**(1/2):1-10.
- [26] ANTUNES A P, RIBEIRO M F, SILVA J M, RIBEIRO F R, MAGNOUX P, GUISET M. Catalytic oxidation of toluene over CuNaHY zeolites: Coke formation and removal[J]. *Appl Catal B*, 2001, **33**(2): 149-164.