

文章编号: 0253-2409(2015)02-0202-06

硫代硫酸铵预硫化的 Mo/AC 催化剂加氢脱硫性能的研究

王腾飞^{1,2}, 张 晔¹, 葛 晔¹, 唐明兴¹, 周立公¹, 吕占军¹, 李学宽¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用等体积浸渍法将硫代硫酸铵(ATS)负载在 Mo/AC 催化剂上, 制备了器外预硫化的 Mo/AC-ATS 催化剂; 以噻吩加氢脱硫(HDS)为探针反应, 考察了活化温度和活化时间对预硫化催化剂加氢脱硫活性的影响。研究发现, 300 °C 下活化 0.5 h 所得到的预硫化催化剂具有最好的加氢脱硫活性。与传统硫化剂 CS₂ 和 DMDS 硫化的催化剂相比, 采用 Mo/AC-ATS 催化剂, 在最佳活化条件下, 噻吩转化率分别提高了 34% 和 42%。XPS、TPR-MS 和 TEM 等表征结果显示, 预硫化的 Mo/AC-ATS 催化剂中 Mo⁴⁺ 含量较高, 这是其具有较高加氢脱硫活性的主要原因。

关键词: 硫代硫酸铵; 预硫化; 硫化剂; 加氢脱硫; 活性炭; 噻吩

中图分类号: TQ426. 95 **文献标识码:** A

Hydrodesulfurization of thiophene over Mo/AC catalyst presulfided by ammonium thiosulfate

WANG Teng-fei^{1,2}, ZHANG Ye¹,

GE Hui¹, TANG Ming-xing¹, ZHOU Li-gong¹, LÜ Zhan-jun¹, LI Xue-kuan¹

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Through the impregnation of Mo/AC catalyst with an aqueous solution of ammonium thiosulfate (ATS), the ex-situ presulfided Mo/AC-ATS catalyst was prepared; the influence of activation temperature and time on the catalytic performance in the hydrodesulfurization (HDS) of thiophene as a probe reaction was investigated. The result indicated that under the optimized activation conditions, viz., 300 °C and 0.5 h, the conversions of thiophene over the presulfided Mo/AC-ATS catalyst are 34% and 42% higher than those obtained over the Mo/AC catalysts sulfided with traditional DMDS and CS₂ sulfiding agents, respectively. The XPS, TPR-MS and TEM results demonstrated that the presulfided Mo/AC-ATS has a high content of Mo⁴⁺, which may contribute to its high activity in HDS.

Key words: hydrodesulfurization; presulfidation; ammonium thiosulfate; sulfiding agent; activated carbon; thiophene

加氢脱硫是石油炼制和煤焦油精制生成燃料油过程中的重要环节, 其主要目的就是脱除油品中的硫, 减少环境污染^[1]。γ-Al₂O₃是目前最常用的加氢脱硫(HDS)催化剂载体, 但由于其与活性相之间存在强相互作用, 导致活性金属硫化不完全, 形成 I 型 Co-Mo-S^[2], 在一定程度上影响了催化活性的进一步提高, 因此, 选择合适的 HDS 催化剂载体引起了众多研究者的兴趣^[3]。碳材料作为载体具有较大的比表面积, 在加氢脱硫过程中碳材料负载的 CoMo 催化剂有更低的结焦倾向^[4], 且可降低其与活性相之间的相互作用, 更有利于催化剂的硫化, 提高催化剂活性^[5]。加氢脱硫催化剂金属组分

CoMo、NiMo 只有以硫化态存在才具有较高的活性^[6], 这就涉及到将氧化态的催化剂进行硫化活化^[7]。有研究表明^[8,9], 器外预硫化技术相对器内硫化具有催化活性高、操作简单、成本低、污染小等优点。然而, 在加氢脱硫过程中涉及碳载体的器外预硫化研究较少, 仍停留在传统硫化剂二甲基二硫(DMDS)、CS₂及 H₂S 等器内硫化方式^[10-12]。研究以活性炭为载体, 硫代硫酸铵(ATS)为硫化剂, 制备了 Mo/AC-ATS 器外预硫化催化剂, 采用光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)和程序升温还原与质谱联用(TPR-MS)等手段对催化剂进行了表征, 以噻吩 HDS 作为探针反应, 研究了活化温度和活化时

收稿日期: 2014-10-14; 修回日期: 2014-12-15。

基金项目: 国家自然科学基金(21473231); 中国科学院战略先导专项(XDA07020400)。

联系作者: 李学宽, Tel: 0351-4046547, E-mail: lxx@sxicc.ac.cn; 张晔, E-mail: yzhang@sxicc.ac.cn。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

间对预硫化催化剂活性的影响,并与传统硫化剂 DMDS 和 CS₂ 的硫化进行了对比研究。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

椰壳活性炭为载体,40~60目,110℃烘干6h备用,采用等体积浸渍法将载体与一定浓度的钼酸铵水溶液混合,浸渍4h,110℃隔夜干燥,450℃氩气气氛下焙烧4h,制备的催化剂标记为 Mo/AC, Mo 的含量为 16% (以 MoO₃ 计)。预硫化催化剂 Mo/AC-ATS 的制备:ATS 为预硫化剂,制备过程中控制 S/Mo 物质的量为 3 (具体方法参照文献[8])。

1.2 催化剂 HDS 性能评价

催化剂的评价在内径 6 mm 的不锈钢固定床反应器中进行,催化剂装填量为 1.2 g 氧化态催化剂 (40~60 目)。评价前,预硫化催化剂经过氢气活化,氢气流量为 32 mL/min,压力为 1.0 MPa,从室温升至活化温度并恒定一段时间,升温速率 3℃/min,之后 1 h 降至反应温度。考察活化温度的影响时,活化时间固定在 0.5 h,考察活化时间的影响,活化温度维持在 300℃。对照实验催化剂 Mo/AC 活化时分别通入硫含量为 2 000 μg/g 的 DMDS/壬烷和 2 000 μg/g 的 CS₂/壬烷,硫化时间控制在使进硫量为理论需硫量的 1.2 倍。反应条件为: $t=260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=1.0\text{ MPa}$, H_2/oil (体积比) ≈ 200 ,质量空速 (WHSV) = 6 h⁻¹。将噻吩溶于正壬烷中配成硫含量为 760 μg/g 的原料油,反应产物中的硫含量采用 LC-4 型通用微机库伦仪分析。取样前反应至少稳定 8 h。反应后的催化剂采用正己烷液封,氮气保护下干燥,并封于塑料试管中用于表征。

1.3 催化剂的表征

TPR-MS 实验在 TP 5080 吸附仪与 OminiStar GS320 质谱仪联用上进行,样品装填量为 50 mg,通入 10% H₂/He 还原气,气体流量为 30 mL/min,气体尾气采用 OminiStar GS320 质谱仪检测,升温速率 10℃/min,由室温升至 1 000℃,跟踪尾气中 H₂S (34)、H₂O (18)、H₂ (2) 和 SO₂ (64) 的 m/z 信号。

X 射线光电子能谱 (XPS) 分析采用英国 Kratos 公司的 Axis Ultra Dld 光谱仪。样品在氮气保护下送入仪器,以 Al K α 靶 (1 486.6 eV) 作为激发光源,真空度保持在 3×10^{-8} Pa 以下,功率 150 W,以 C 1s (284.8 eV) 谱峰作为内标,对荷电效应引起的谱峰移动进行校准。使用 XPSPEAK Version 4.1 软件进行 XPS 谱图的拟合 (参照文献[13]的分峰规则),

采用灵敏度因子计算催化剂表面离子的相对浓度。

透射电镜 (TEM): 催化剂样品的微观形貌观察在日本 Jeol 公司生产的 JEM-2010 电镜上进行,操作电压为 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 TPR-MS 分析

图 1 为预硫化催化剂的 TPR-MS 谱图。由图 1 可知,在氢气活化过程中,对于预硫化催化剂 H₂ 的消耗峰存在很宽的温度范围,说明 Mo 物种的还原分布在很宽的温度区间。水在 100℃ 之前的释放峰,归于催化剂中结合水的释放,图 1 未给出。在 200~400℃ 存在 H₂S、SO₂ 及 H₂O 的释放峰,并且此温度区间对应一定量的 H₂ 的消耗,表明预硫化催化剂硫化还原反应主要发生在 200~400℃。

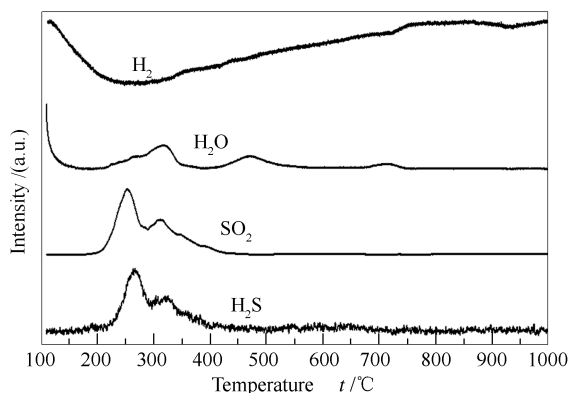


图 1 预硫化催化剂的 TPR-MS 谱图

Figure 1 TPR-MS

profiles of the presulfided Mo/AC-ATS catalyst

200~300℃ 和 300~400℃ 均产生了 H₂S 和 SO₂ 释放峰,推测低温区 H₂S 和 SO₂ 的产生归于 ATS 分解的结果。Vissers 等^[14]认为,300~400℃ H₂S 的释放是由于部分 Mo(VI)-S²⁻ 键断裂产生的单质 S 与氢气反应的结果。SO₂ 释放峰归于生成活性相中仍有部分的氧,活性相进一步被还原形成的^[15]。

2.2 XPS 表面分析

图 2 为新鲜态、氢气活化后以及反应后催化剂的 Mo 3d XPS 谱图,由图 2 可以看出,Mo 具有不同的价态,结合能在 229.4、230.5 及 232.4 eV 附近的峰归于 Mo 3d_{5/2} 的 Mo⁴⁺、Mo⁵⁺ 及 Mo⁶⁺,在 226.2 eV 附近的峰归于 S 2s^[13]。通过拟合后峰面积可进一步计算出不同硫化方式下,不同价态 Mo 的比例,以及 S²⁻/Mo 物质的量比。对催化剂中的各种物种进行定量分析,结果见表 1。

由表 1 可知,新鲜态的预硫化催化剂只有 Mo^{6+} 存在, S^{2-}/Mo 物质的量比为 0.3, 明显低于制备时的计量比 1.5, 由于 XPS 属于表面灵敏技术, 可能是硫代硫酸铵形成结晶使测定的 S 浓度低于实际负载浓度。预硫化催化剂经氢气活化后, Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 和 Mo^{6+} 的相对含量分别为 38%、15% 和 47%, 此时预硫化催化剂中 S^{2-}/Mo 物质的量比为 1.1。经过 HDS 反应后预硫化催化剂中 Mo^{4+} 的相对含量为 47%, 优于 DMDS 硫化后的 31% 及 CS_2 硫化后的 43%。而反应后预硫化催化剂中 Mo^{4+} 和 Mo^{5+} 相对含量之和为 66%, 高于 DMDS 硫化后的 58% 以及 CS_2 硫化后的 60%。反应后预硫化催化剂 S^{2-}/Mo 物质的量比为 1.8, DMDS 和 CS_2 硫化的催化剂 S^{2-}/Mo 物质的量比分别为 1.4 和 1.5, 进一步验证了 DMDS、 CS_2 与 ATS 对催化剂的硫化效果逐步提高。Silvy 等^[6]发现, 300 °C 活化下, 催化剂的硫化度是决定催化剂脱硫活性最主要的因素。这与图 6 的评价结果相一致。

表 1 新鲜态、氢气活化后以及反应后催化剂表面成分分析

Table 1 Surface components determined by XPS of the fresh catalysts, the catalysts after H_2 activation and the used catalysts after HDS

Catalyst	Mo 3d _{5/2} E/eV	FWHM E/eV*	Relative percentage/%	S ²⁻ /Mo
Mo/AC-ATS	229.4	0.85	47	1.8
(after HDS)	230.7	1.66	19	
	232.3	1.89	34	
Mo/AC-CS ₂	229.2	0.89	43	1.5
(after HDS)	229.9	1.42	17	
	232.5	2.33	40	
Mo/AC-DMDS	229.4	0.79	31	1.4
(after HDS)	230.7	1.82	27	
	232.3	2.00	42	
Mo/AC-ATS	229.3	1.28	38	1.1
(after activation)	232.5	1.32	47	
	230.7	1.48	15	
Mo/AC-ATS	232.7	1.36	100	0.3
(fresh)				

*: full width at half maximum

2.3 TEM 形貌分析

实验分别对 CS_2 、DMDS 硫化反应后的催化剂以及反应后的预硫化催化剂做 TEM 表征, 图 3(a)、3(b)、3(c) 分别为反应后的预硫化催化剂、 CS_2 和 DMDS 硫化反应后催化剂的电镜照片。根据文献^[16,17]报道, TEM 照片中显示的黑色线条对应的就是 MoS_2 的层状结构。一些研究者认为^[18~20], 硫化态催化剂的催化活性与 MoS_2 的堆叠层数有关, 一般而言, 堆叠层数越大, 催化活性就越高。由图 3 可

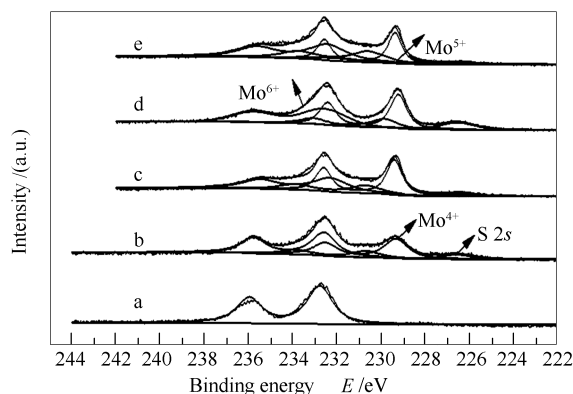


图 2 新鲜态、氢气活化

后以及反应后催化剂的 Mo 3d XPS 谱图

Figure 2 Mo 3d XPS spectra of the fresh catalyst, the catalyst after H_2 activation and the used catalysts after HDS tests

a: Mo/AC-ATS (fresh); b: Mo/AC-ATS after H_2 activation; c: Mo/AC-ATS used catalyst; d: Mo/AC- CS_2 used catalyst; e: Mo/AC-DMDS used catalyst

知, 预硫化催化剂的堆叠层数在 4~13 层, 多数居于 6 层左右。而 CS_2 硫化后催化剂的堆叠层数在 3~7 层, 多数处于 4 层左右, DMDS 硫化后催化剂的堆叠层数在 2~6 层, 多数处于 3 层左右。反应后预硫化催化剂中 MoS_2 的堆叠层数明显优于 CS_2 和 DMDS 硫化反应后的催化剂中 MoS_2 的堆叠层数, 所以预硫化催化剂的催化活性可能高于 CS_2 和 DMDS 硫化后催化剂的活性。

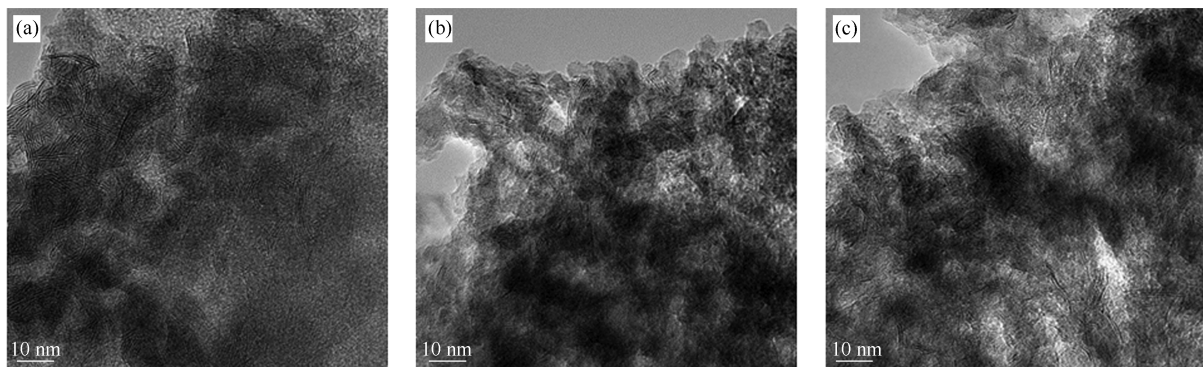


图3 催化剂的 TEM 照片

Figure 3 TEM image of catalysts

(a): Mo/AC-ATS used catalyst; (b): Mo/AC-CS₂ used catalyst; (c): Mo/AC-DMDS used catalyst

2.4 预硫化催化剂 HDS 性能评价

图4为活化温度对预硫化催化剂 Mo/AC-ATS 催化活性的影响。

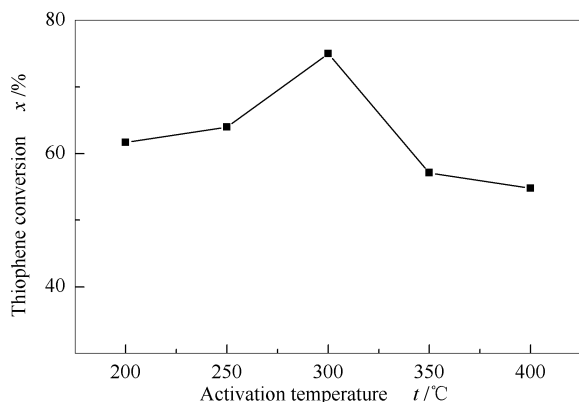


图4 活化温度对预硫化催化剂 Mo/AC-ATS 催化活性的影响

Figure 4 Effect of activation

temperature on the catalytic activity of Mo/AC-ATS

$t=260^\circ\text{C}$, $p=1.0\text{ MPa}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{oil})\approx 200$, $\text{WHSV}=6\text{ h}^{-1}$

由图4可知,活化时间固定在0.5 h,活化温度对预硫化催化剂催化活性的影响规律为 $300^\circ\text{C}>250^\circ\text{C}>200^\circ\text{C}>350^\circ\text{C}>400^\circ\text{C}$ 。温度过低或者过高均影响预硫化催化剂的HDS活性。低温(200°C)活化时,催化剂硫化会不完全,而高温(400°C)活化,催化剂可能会还原过度,造成硫的流失导致脱硫活性有所降低。在 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 活化时,预硫化催化剂的HDS活性高,这表明,预硫化催化剂在此温度区间可以完成基本的活化,随着活化温度提高会使催化剂进一步硫化完全。图5为活化时间对预硫化催化剂 Mo/AC-ATS 催化活性的影响。由图5可知, 300°C 活化时,活化时间对预硫化催化剂脱硫活性规律为: $0.5\text{ h}>3\text{ h}>0.1\text{ h}>5\text{ h}>8\text{ h}$ 。这

表明,预硫化催化剂完成活化只需要很短的时间,而长时间活化,脱硫活性逐渐下降,最终趋于稳定。长时间活化后预硫化催化剂活性降低是由于初期活性相长期处于氢气氛围下,会造成硫从活性相上的剥离,可能导致活性相上 S^{2-}/Mo 物质的量比下降,从而降低了催化剂的HDS活性。Texier等^[21]指出,在 MoO_3 硫化过程中, 300°C 之前主要发生硫化反应,在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 主要为还原反应,同时在 300°C 硫化和还原存在一定的竞争关系,平衡两者之间的关系才能达到最佳的活化。实验中也印证这一点。

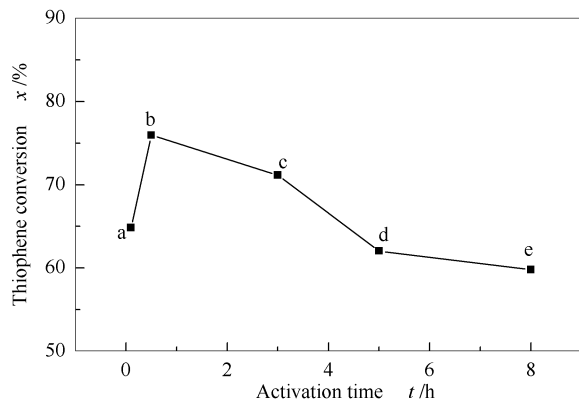


图5 活化时间对预硫化催化剂 Mo/AC-ATS 催化活性的影响

Figure 5 Effect of activation time on the catalytic activity of Mo/AC-ATS

$t=260^\circ\text{C}$, $p=1.0\text{ MPa}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{oil})\approx 200$, $\text{WHSV}=6\text{ h}^{-1}$

- a: Mo/AC-ATS- 300°C -0.1 h;
- b: Mo/AC-ATS- 300°C -0.5 h;
- c: Mo/AC-ATS- 300°C -3 h;
- d: Mo/AC-ATS- 300°C -5 h;
- e: Mo/AC-ATS- 300°C -8 h;

2.5 预硫化催化剂与 DMDS、CS₂ 硫化的催化剂的 HDS 活性对比

对照实验在 300 °C 和 1.0 MPa 下,分别采用硫含量为 2 000 $\mu\text{g/g}$ 的 DMDS/壬烷和 2 000 $\mu\text{g/g}$ 的 CS_2 /壬烷对 Mo/AC 催化剂进行硫化,硫化时间控制在使进硫量为理论需硫量的 1.2 倍。图 6、图 7 分别为 3 种硫化剂在 300、400 °C 硫化后,噻吩 HDS 活性的比较。

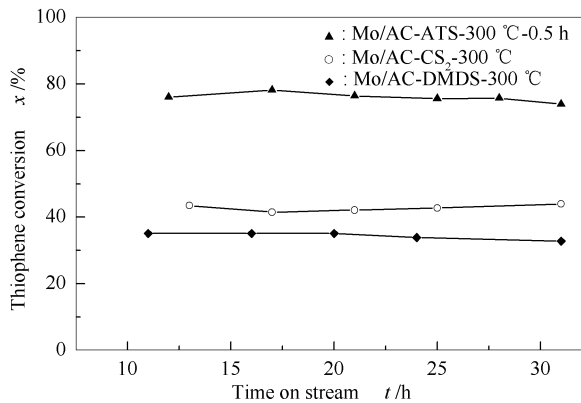


图 6 不同硫化剂 300 °C 硫化的催化剂脱硫活性

Figure 6 Effect of sulfiding agents on the

catalytic activity of Mo/AC catalysts activated at 300 °C

$t=260$ °C, $p=1.0$ MPa, $V(\text{H}_2)/V(\text{oil})\approx 200$, $\text{WHSV}=6\text{ h}^{-1}$

由图 6 和图 7 可知,不同活化温度下预硫化催化剂的加氢脱硫活性均明显优于传统的 DMDS/壬烷或 CS_2 /壬烷的硫化。由图 6 可知,当 300 °C 活化时,噻吩 HDS 活性顺序为 Mo/AC-ATS>Mo/AC- CS_2 >Mo/AC-DMDS,这可能与 XPS 结果中 Mo^{4+} 的含量有关。在 400 °C 活化下,3 种硫化剂硫化的催化剂的 HDS 活性其顺序为:Mo/AC-ATS>Mo/AC-DMDS>Mo/AC- CS_2 ,与 300 °C 活化相比催化剂脱硫活性均有一定程度的降低,这与 Hussain 等^[12]报道结果相一致。Farg 等^[22]认为,这是由于

炭载体与活性相之间的相互作用较弱,活性相具有一定的流动性,高温硫化过程中活性相容易聚集,从而降低了 HDS 活性。对于 400 °C 活化时,DMDS 硫化的催化剂的活性优于 CS_2 硫化的催化剂的活性,这可能是由于 CS_2 容易积炭引起的^[6]。

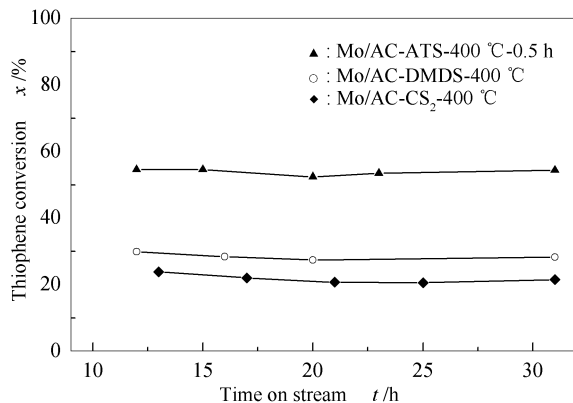


图 7 不同硫化剂 400 °C 硫化的催化剂的脱硫活性

Figure 7 Effect of sulfiding agents on the

catalytic activity Mo/AC catalysts activated at 400 °C

$t=260$ °C, $p=1.0$ MPa, $V(\text{H}_2)/V(\text{oil})\approx 200$, $\text{WHSV}=6\text{ h}^{-1}$

3 结论

以 AC 为载体,ATS 为预硫化剂,制备了 Mo/AC-ATS 器外预硫化催化剂,当预硫化催化剂的活化温度为 300 °C、活化时间为 0.5 h 时,其脱硫活性最高。ATS 预硫化的催化剂的脱硫活性分别比 CS_2 、DMDS 硫化的催化剂的噻吩转化率提高了 34%、42%,表征结果显示预硫化催化剂中 Mo^{4+} 含量最高,这是预硫化催化剂活性高的原因。以活性炭为载体时,3 种硫化剂硫化的催化剂在 300 °C 活化的脱硫效果均优于 400 °C。

参考文献

- [1] TOPSOEE H, CLAUSEN B S, TOPSOEE N Y, PEDERSEN E. Recent basic research in hydrodesulfurization catalysis[J]. Ind Eng Chem Fundam, 1986, 25(1): 25-36.
- [2] 石国军, 赵鹞, 黄玉安, 沈俭一. 介孔碳负载的 Co-Mo 和 Ni-Mo 加氢脱硫催化剂[J]. 催化学报, 2010, 31(8): 961-964. (SHI Guo-jun, ZHAO Yu, HUANG Yu-an, SHEN Jian-yi. Mesoporous carbon supported Co-Mo and Ni-Mo catalysts for hydrodesulfurization [J]. Chin J Catal, 2010, 31(8): 961-964.)
- [3] HUSSAIN M, SONG S K, LEE J H, IHM S K. Characteristics of CoMo catalysts supported on modified MCM-41 and MCM-48 materials for thiophene hydrodesulfurization[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(2): 536-543.
- [4] FARAR H, MOCHIDA I, SAKANISHI K. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2000, 194: 147-157.
- [5] BREYSSE M, AFANSIEV P, GEANTET C, VRINAT M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts[J]. Catal Today, 2003, 86(1): 5-16.
- [6] SILVY R P, GRANGE P, DELANNAY F, DELMON B. Influence of the nature of the activating molecules on the catalytic activity of cobalt-molybdenum/alumina catalysts[J]. Appl Catal, 1989, 46(1): 113-129.
- [7] 李彦鹏, 刘大鹏, 柴永明, 刘晨光. 器外预硫化型 MoNiP/ γ - Al_2O_3 催化剂的噻吩加氢脱氮性能研究[J]. 石油学报, 2007, 22(6): 1-7. (LI Yan-peng, LIU Da-peng, CHAI Yong-ming, LIU Chen-guang. HDS and HDN performance of FCC diesel oil for ex-situ presulfided MoNiP/ γ - Al_2O_3 catalyst [J]. Acta Petrol Sin, 2007, 22(6): 1-7.)
- [8] 葛晖, 李学宽, 王国富, 秦张峰, 吕占军, 王建国. 硫代硫酸铵对 CoMo 和 NiMoP 催化剂的预硫化[J]. 催化学报, 2010, 31(1): 18-20.

- (GE Hui, LI Xue-kuan, WANG Guo-fu, QIN Zhang-feng, LÜ Zhan-jun, WANG Jian-guo. Presulfidation of CoMo and NiMoP catalysts by ammonium thiosulfate[J]. *Chin J Catal*, 2010, **31**(1): 18-20.)
- [9] 葛晖, 李学宽, 王建国, 吕占军, 秦张峰. 硫代硫酸铵预硫化的 Mo/Al₂O₃ 催化剂加氢脱硫反应性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2009, **37**(2): 199-204.
- (GE Hui, LI Xue-kuan, WANG Jian-guo, LÜ Zhan-jun, QIN Zhang-feng. Study on hydrodesulfurization of thiophene over Mo/Al₂O₃ catalyst presulfided by thiosulphate ammonium[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2009, **37**(2): 199-204.)
- [10] TAN Z L, XIAO H N, ZHANG R D, ZHANG Z S, KALIAGUINE S. Potential to use mesoporous carbon as catalyst support for hydrodesulfurization[J]. *New Carbon Mater*, 2009, **24**(4): 333-343.
- [11] 商红岩, 徐永强, 赵会吉, 刘晨光. 碳纳米管负载的 Co-Mo 催化剂的 HDS 性能研究[J]. *分子催化*, 2004, **18**(1): 41-46.
- (SHANG Hong-yan, XU Yong-qiang, ZHAO Hui-ji, LIU Chen-guang. Study of carbon nanotube supported Co-Mo HDS catalysts[J]. *J Mol Catal*, 2004, **18**(1): 41-46.)
- [12] HUSSAIN M, IHM S K. Synthesis, characterization, and hydrodesulfurization activity of new mesoporous carbon supported transition metal sulfide catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **48**(2): 698-707.
- [13] QIU L M, XU G T. Peak overlaps and corresponding solutions in the X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrodesulfurization catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2010, **256**(11): 3413-3417.
- [14] VISSERS J P R, SCHEFFER B, DE BEER V H J, MOULIJN J A, PRINS R. Effect of the support on the structure of Mo-based hydrodesulfurization catalysts: Activated carbon versus alumina[J]. *J Catal*, 1987, **105**(2): 277-284.
- [15] ARNOLDY P, VAN DEN HEUJKANT J A M, DE BOK G D, MOULIJN J A. Temperature-programmed sulfiding of MoO₃/Al₂O₃ catalysts[J]. *J Catal*, 1985, **92**(1): 35-55.
- [16] CRUZ-REYES J, AVALOS-BORJA M, FARIAS M H, FUENTES S. Hydrodesulfurization catalysts prepared by two methods analyzed by transmission electron microscopy[J]. *J Catal*, 1992, **137**(1): 232-242.
- [17] VAZQUEZ A, YANEZ M J, FUENTES S, AVALOS-BORJA M. High resolution electron microscopy characterization of sulfided palladium particles on amorphous SiO₂[J]. *Catal Lett*, 1994, **28**(2/4): 351-360.
- [18] VRADMAN L, LANDAU M V. Structure-function relations in supported Ni-W sulfide hydrogenation catalysts[J]. *Catal Lett*, 2001, **77**(1/3): 47-54.
- [19] ZHANG L, LONG X, LI D, GAO X D. Study on high-performance unsupported Ni-Mo-W hydrotreating catalyst[J]. *Catal Commun*, 2011, **12**(11): 927-931.
- [20] AFANASIEV P. The influence of reducing and sulfiding conditions on the properties of unsupported MoS₂-based catalysts[J]. *J Catal*, 2010, **269**(2): 269-280.
- [21] TEXIER S, BERHAULT G, PEROT G, DIEHL F. Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides or H₂S: Effect of the H₂S partial pressure used during the activation process[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, **293**: 105-119.
- [22] FARAG H, WHITEHURST D D, MOCHIDA I. Synthesis of active hydrodesulfurization carbon-supported Co-Mo catalysts. Relationships between preparation methods and activity/selectivity[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, **37**(9): 3533-3539.