

基于多金属体系的渣油加氢催化剂构筑及加氢反应性能研究

刘文洁, 隋宝宽, 穆福军*, 袁胜华, 耿新国
(中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045)

摘要:基于相同的氧化铝载体制备了 3 种不同活性金属组合催化剂 CAT-NW、CAT-NMW、CAT-NM。通过氮气物理吸附 (BET)、X 射线衍射、氢气程序升温还原、氨气程序升温脱附、CO 吸附红外、X 射线光电子能谱、透射电子显微镜等分析手段对催化剂进行表征,以渣油为原料进行催化剂活性评价。结果表明:各金属与载体的结合能变化不大,3 种催化剂上活性金属镍的分散度相近;催化剂 CAT-NMW 硫化态活性相的长度层数比较高,表现出较高的脱氮率 (HDN)、脱残炭率 (HDCCR);催化剂 CAT-NM 硫化态活性相具有较低的长度层数比和较高的活性相分散度,显示出较高的脱硫率。

关键词:渣油加氢;不同金属组合;催化剂;金属分散度;活性相

中图分类号:TE624.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)06-0208-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.033

Construction of a residue hydrogenation catalyst based on multi-metal system and study on hydrogenation reaction performance

LIU Wen-jie, SUI Bao-kuan, MU Fu-jun*, YUAN Sheng-hua, GENG Xin-guo

(Sinopec (Dalian) Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China)

Abstract: Based on the same alumina support, three different active metal combinations of catalysts CAT-NW, CAT-NMW, and CAT-NM are prepared. The catalyst is characterized by nitrogen physical adsorption (BET), XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD, CO adsorption infrared, XPS, TEM and other analytical methods. The activity of catalyst is evaluated using residual oil as feedstock. The results show that the binding energy between different active metal combinations and the support does not change significantly. The dispersion of active metal nickel on the three catalysts is similar. The sulfided active phase of catalyst CAT-NMW exhibits a relatively high ratio of length to number of stacking layers, demonstrating high hydrodenitrogenation (HDN) and Hydrogenation of residual carbon removal (HDCCR) activities. The sulfided active phase of catalyst CAT-NM shows a lower ratio of length to number of stacking layers and higher dispersion of the active phase, resulting in higher hydrodesulfurization activity.

Key words: residue hydrogenation; different metal combinations; catalyst; metal dispersion; active phase

随着世界范围内原油劣质化、重质化趋势日益严重,石油资源的高效利用成为当今世界面临的重要问题。加氢可以改善油品性质,获得质量优良的产品,同时,加氢也是重油轻质化的重要手段,渣油在原油中占比在 30% 左右,每年都会产生上亿吨的渣油原料需要处理,因此,在原油炼制过程中,渣油的高效利用是众多炼厂亟待解决的问题之一。

渣油加氢可进一步促进劣质原料的效益化、经济化,而当前固定床渣油加氢技术成熟、应用范围广。作为渣油加氢技术的核心,催化剂性能的发挥至关重要。脱金属催化剂可高效脱除渣油原料中的金属杂质以及部分硫,在整个渣油加氢级配体系中发挥着重要的作用。目前,工业渣油加氢催化剂的

活性金属一般采用镍钼双金属体系。因活性金属在反应中的分工不同,分为主活性金属和助活性金属,两种金属相互协同,在整个反应体系中共同发挥作用。一般认为,金属钼在加氢处理过程中发挥主导作用,金属镍则起辅助作用^[1],不同金属组合后所制备的催化剂的活性不同^[2]。当前,渣油加氢脱金属催化剂主要以含钼镍双金属的催化剂为主,通过与其他不同功能的加氢处理催化剂相互配合以适应不同的原料状况和产品要求^[3-5]。就脱金属催化剂而言,对钼镍体系的催化剂研究较多,但对其他活性金属组合的研究较少,且不同活性金属组合后对催化剂活性相结构及活性金属的分散状态等方面的影响仍需进一步探索。

收稿日期:2025-08-15;修回日期:2026-04-02

基金项目:中国石油化工股份有限公司合同项目(124027)

作者简介:刘文洁(1982-),女,硕士,副研究员,研究方向为重油加氢催化剂,liuwenjie.fshy@sinopec.com;穆福军(1994-),男,硕士,助理研究员,研究方向为重油加氢催化剂,通讯联系人,mufujun.fshy@sinopec.com。

本文将基于多金属体系,构筑不同活性金属组合的渣油加氢脱金属催化剂,探究不同活性金属组合对渣油加氢催化剂活性相结构等性质的影响。在上述实验的基础上,以渣油为原料,重点考察活性金属组合对渣油的加氢反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品和试剂

载体采用工业生产的氧化铝载体(99%,山西炬华新材料科技有限公司),三氧化钼(质量分数99%,辽宁天桥新材料科技股份有限公司),偏钨酸铵(分析纯,广东翁江化学试剂),硝酸镍、碱式碳酸镍(工业级,怀化恒安石化有限公司)。

1.2 催化剂的制备

采用偏钨酸铵和硝酸镍配制含金属钨和镍的溶液。采用三氧化钼、碱式碳酸镍配制含金属钼和镍的溶液。采用三氧化钼、碱式碳酸镍、偏钨酸铵配制含金属钼、镍和钨的溶液。将上述3种浸渍液分别浸渍同一种工业氧化铝载体,浸渍过程采用等体积浸渍法,浸渍后,将所得催化剂在120℃条件下干燥4 h,来初步蒸发掉部分水分并促进活性金属分散。干燥后,将所得样品转移至马弗炉中,在500℃条件下(焙烧氛围为空气)焙烧4 h,得到相应的渣油加氢脱金属催化剂,为便于比较,将金属镍、钼、钨分别以字母“N”、“M”、“W”表示,所制备的催化剂分别命名为:CAT-NW、CAT-NMW、CAT-NM,各种金属的负载含量如表1所示。

表1 催化剂上各种金属的负载含量

催化剂	CAT-NW	CAT-NMW	CAT-NM
WO ₃ 质量分数/%	11.0	5.5	0
MoO ₃ 质量分数/%	0	5.5	11.0
NiO 质量分数/%	2.75	2.75	2.75

1.3 仪器与表征

采用美国迈克公司的仪器 ASAP-2420 型物理吸附仪分析催化剂的孔结构和比表面积。采用日本理学的仪器 D/MAX2500 型 X 射线衍射仪对催化剂的晶相结构进行表征(XRD)。采用 Micrometrics 公司仪器 Auto Chem ASAP 2920 装置对催化剂进行程序升温还原表征(H₂-TPR)和酸强度分布表征(NH₃-TPD)。采用 Quanta chrome 公司的仪器 Chemisorption-300 AUTOSORB-I-C 型化学吸附仪对催化剂进行 CO 吸附红外光谱表征,来分析催化剂上活性金属及其存在状态。采用日本岛津公司仪

器为 Axis Supra+型 X 射线光电子能谱仪对催化剂进行 XPS 表征,并对催化剂的活性金属结合能及分散度进行分析。采用日本 JEOL 公司的仪器 JEM2100 型高分辨透射电子显微镜分析硫化后的催化剂表面活性相的微观结构,并拍摄相应的 TEM 照片,并测量视野中所见的活性相的片晶长度 L 及片晶层数 S,并计算平均片晶长度 \bar{L} 及平均片晶层数 \bar{S} 。

1.4 催化剂的性能评价

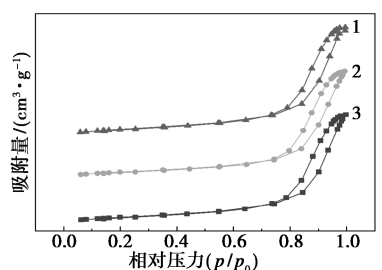
在 200 mL 小型试验装置上评价催化剂的加氢反应性能,所用原料为渣油。在引入原料油前需对催化剂进行硫化。气密性检测合格后,定压 15.7 MPa,硫化过程中,以重柴油对催化剂进行硫化,硫化剂为二硫化碳,其中,二硫化碳在重柴油中的质量分数为 3.78%,开始硫化温度为 160℃,随后分别在 240、290、360℃ 进行恒温硫化 8 h,360℃ 恒温结束后,切换渣油原料进行反应。原料性质为:硫(S)质量分数为 3.34%,氮(N)质量分数为 0.27%,残炭(CCR)质量分数为 11.17%,金属镍(Ni)含量为 20.56 μg/g,金属钒(V)含量为 53.67 μg/g。反应条件为:压力 15.7 MPa,反应温度 385℃,氢油体积比为 758:1,体积空速为 1.0 h⁻¹,反应取样条件为连续运转 300 h 后进行分析。催化剂的评价指标主要有脱硫率(HDS)、脱氮率(HDN)、脱残炭率(HDCCR)、脱金属率(HDM),其中脱金属率可进一步分为脱镍率(HDNi)和脱钒率(HDV)。脱除率均以加氢产物中的某物质的质量含量相对于原料中该物质总质量含量的减少量与原料中该物质总质量的比值为准。其中,原料及产物中的硫(S)、氮含量(N)采用美国的 PHOTON LAB TS/TN 仪器进行分析,原料及产物中的残炭值(CCR)采用法国的 NMC 445 仪器进行测定,原料及产物中的金属含量采用美国的 ICP-AES 仪器进行测量,原料及产物的 4 组分分析采用国产的 SF-16A 仪器进行测定。

2 结果与讨论

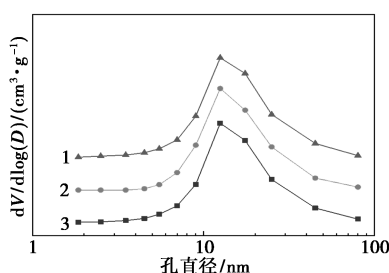
2.1 催化剂的孔结构

图1为催化剂的吸脱附曲线和孔径分布曲线,由图1可知,所制备的催化剂均具有V型[图1(a)]吸脱附曲线和H1[图1(b)]型回滞环,这表明催化剂具有均匀型孔结构。此外,由孔径分布曲线可知,不同活性金属组合并未对催化剂的孔径分布产生较大影响,所制备的催化剂的最可几孔径均为 12.5 nm,且集中程度相似。这说明,不同活性金属

组合对催化剂的孔结构性质影响较小。此外,由表 2 可知,催化剂 CAT-NW 与催化剂 CAT-NM 的比表面积较为接近,分别为 $165 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $166 \text{ m}^2/\text{g}$,当引入 2 种主活性金属后,催化剂的比表面积略有降低,但仍在 $148 \text{ m}^2/\text{g}$ 。不同金属组合对催化剂的孔容影响较小,所得催化剂的孔容均在 $0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上。上述结果表明,不同金属组合对催化剂性质的影响在孔结构方面并不明显。这是因为,不同金属组合保持了相同金属负载量,故基于相同载体所制备的催化剂的孔结构变化不大。



(a) 催化剂的吸脱附曲线



(b) 催化剂的孔径分布曲线

1—CAT-NW; 2—CAT-NMW; 3—CAT-NM

图 1 催化剂的吸脱附曲线和孔径分布曲线

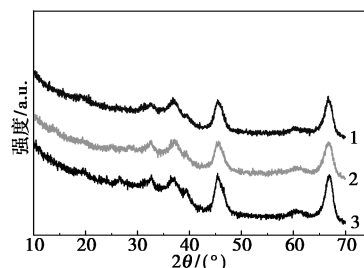
表 2 催化剂的孔性质

催化剂	CAT-NW	CAT-NMW	CAT-NM
孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.63	0.61	0.62
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	165	148	166
平均孔径/nm	15.3	16.4	16.2
最可几孔径/nm	12.5	12.5	12.5

2.2 催化剂的晶相结构

采用 X 射线衍射表征催化剂的晶相结构,图 2 为催化剂的 XRD 谱图。由图 2 可知,3 种催化剂在 2θ 为 37.3° 、 39.5° 、 45.5° 和 66.6° 处均出现了较为明显的特征衍射峰,归属为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰,且分别对应氧化铝的 (311)、(322)、(400)、(440) 晶面 (JCPDS 10—0425)^[6-8]。同时,对于催化剂 CAT-NM 来说,在 2θ 为 26.5° 附近也出现了一个衍射峰,这归属于 NiMoO_4 的特征衍射峰,在催化剂的 CAT-

NMW 的谱图中也可见较弱的 26.5° 特征峰,这可能与金属含量有关,导致其峰面积较小。此外,3 种催化剂的 XRD 谱图中均未出现明显的 WO_3 、 MoO_3 、 NiO 氧化物的特征衍射峰,说明活性金属氧化物在载体表面分散得较为均匀,未形成聚集^[9-10]。



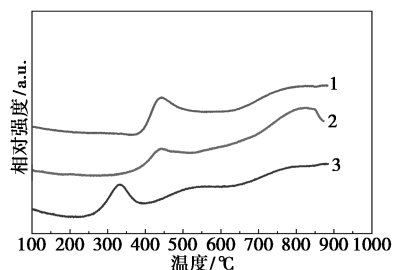
1—CAT-NW; 2—CAT-NMW; 3—CAT-NM

图 2 催化剂的 XRD 谱图

2.3 催化剂的还原性

采用 H_2 -TPR 来表征催化剂的还原性能,结果如图 3 所示。可以发现,催化剂的 TPR 曲线中均出现两个特征还原峰,其中,低温还原峰位于 400°C 左右,归属于催化剂上易被还原的钼物种,对应的价态为正 6 价到正 4 价的还原,而高温还原峰位于 800°C 左右,归属于催化剂上不易被还原的钼物种,对应的价态为正 4 价到 0 价的还原^[11]。如图 3 所示,与催化剂 CAT-NW、CAT-NMW 相比,催化剂 CAT-NM 的低温还原峰温度较低,催化剂 CAT-NM 上的活性金属较易被还原。与催化剂 CAT-NW 相比,催化剂 CAT-NMW、CAT-NM 的低温还原峰向低温方向移动,这可能是因为金属钨的还原温度较高,而金属钼的还原温度较低,当催化剂中引入金属钨后,从整体上影响了催化剂中易被还原的金属物种的还原温度。此外,Brito 等^[12]研究认为, 450°C 左右的还原峰归属于八面体配位的钼物种以及高分散的镍氧化物,而 800°C 以上的还原峰则对应于四面体配位的钼物种。具体表现为,催化剂 CAT-NW 在 455°C 左右的还原峰归属于氧化镍的还原,在 800°C 左右的还原峰应归属于四面体配位的钨物种,四面体配位的钨物种较难形成“Ni-W-S”活性相^[13-14]。催化剂 CAT-NMW 在 453°C 左右的还原峰对应八面体配位的钼物种以及镍氧化物, 800°C 左右的还原峰则归属于四面体配位的钼物种和钨物种,催化剂 CAT-NMW 的高温还原峰面积明显大于催化剂 CAT-NW 的峰面积^[15-16]。而对于催化剂 CAT-NM 而言,温度在 370°C 左右的低温还原峰主要是八面体配位的钼物种的耗氢峰, 800°C 附近的还原峰则为四配位

钼物种的耗氢峰。



1—CAT-NW; 2—CAT-NMW; 3—CAT-NM

图3 催化剂的 H_2 -TPR 还原曲线

2.4 催化剂的酸强度分布

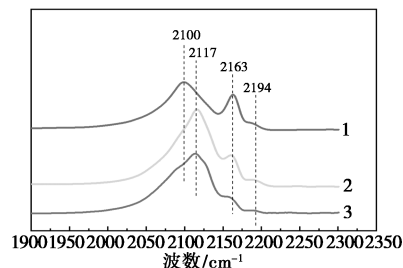
采用氨气程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 测试催化剂表面的酸性质, 结果列于表3。以不同的温度范围表示催化剂的酸类型, 其中, 温度范围在 150~250°C 对应催化剂的弱酸中心, 温度范围在 250~400°C 对应催化剂的中强酸中心, 温度范围在 400~500°C 对应催化剂的强酸中心^[17-19]。由表3可知, 3种催化剂中, 催化剂 CAT-NW 的总酸量最低, 为 0.184 mmol/g, 催化剂 CAT-NM 的总酸量最高, 为 0.308 mmol/g, 当用一部分金属 W 取代金属 Mo 后所制备的催化剂 CAT-NMW 的总酸量减少, 为 0.196 mmol/g, 这说明, 金属 W 的引入降低了催化剂的总酸量。从各种酸类型的含量来看, NiW 金属组合与 NiMo 金属组合相比, 催化剂上 3 种类型的酸均较低, 而 NiMoW 的 3 种金属组合后, 催化剂上 3 种类型的酸量均降低, 但整体而言, 中强酸含量降低较为明显, 这说明, 金属 W 的引入主要作用于催化剂的中强酸位点。一般而言, 渣油中的杂质如含硫化合物、含氮化合物的脱除与催化剂表面酸量密切相关, 催化剂酸量增加, 有利于大分子化合物发生侧链断裂及转移反应^[20]。此外, 活性金属负载过程中在载体的分散状态也影响了催化剂的酸性, 催化剂 CAT-NM 的总酸量最高, 这可能与该催化剂上活性金属的分散度较高有关。

表3 催化剂的 NH_3 -TPD 酸分布

催化剂	CAT-NW	CAT-NMW	CAT-NM
150~250°C/(mL·g ⁻¹)	2.302	2.908	4.351
250~400°C/(mL·g ⁻¹)	1.406	1.018	1.992
400~500°C/(mL·g ⁻¹)	0.408	0.465	0.557
150~250°C/%	55.93	66.23	63.06
250~400°C/%	34.16	23.18	28.87
400~500°C/%	9.91	10.59	8.07
总酸量/(mL·g ⁻¹)	4.116	4.391	6.900
总酸量/(mmol·g ⁻¹)	0.184	0.196	0.308

2.5 催化剂的 CO 吸附红外光谱

通常来说, 催化剂上活性金属及其存在状态可用 CO 吸附红外光谱进行表征。有研究表明, 当波数 < 2 000 cm^{-1} 时, CO 探针分子在催化剂表面的吸附可归属为桥式吸附; 当波数 > 2 000 cm^{-1} 时, CO 探针分子在催化剂表面的吸附可归属为线式吸附^[21-22]。图4为催化剂的 CO 吸附红外光谱曲线, 由图4可知, 3种催化剂中, CO 在催化剂表面的吸附均以线式吸附为主, 且 CO 吸附红外谱图上呈现 3 个主要峰型^[23]。其中, 波数在 2 194 cm^{-1} 处的峰归属于 CO 与氧化铝载体上酸性位点的配位结合所产生的特征峰。波数在 2 163 cm^{-1} 处的峰归属于 CO 与氧化铝载体酸性羟基基团相互作用的特征峰^[18, 24]。波数在 2 100 cm^{-1} 的峰型为 CO 吸附于 Ni 促进位点 (Ni-promoted sites) 的特征峰以及吸附于 W 促进位点的特征峰的重叠峰。波数在 2 117 cm^{-1} 处的特征峰为 CO 吸附于非助剂促进的 Mo 位点 (Unpromoted sites) 特征峰以及 CO 吸附于 Ni、W 促进位点的特征峰的合峰^[25-26]。可以发现, 3种催化剂在 2 194 cm^{-1} 处的峰型较弱, 说明 CO 与氧化铝载体上酸性位点的配位结合较弱。在 2 163 cm^{-1} 处的峰的强弱排序为 CAT-NW > CAT-NMW > CAT-NM, 这说明金属 W 促进了 CO 与氧化铝载体酸性羟基基团的相互作用。在 2 100~2 117 cm^{-1} 处的合峰可综合考虑, 整体来看, 峰面积排序为 CAT-NMW ≈ CAT-NM > CAT-NW, 这说明在该波数范围内, CO 与活性金属 Mo、Ni 的相互作用较为明显。这是因为 CO 作为探针分子优先吸附在酸性较强的吸附位上, 而催化剂 CAT-NMW 和催化剂 CAT-NM 的强酸酸量相对较高, 故其 CO 吸附峰的面积较大。



1—CAT-NW; 2—CAT-NMW; 3—CAT-NM

图4 催化剂的 CO 吸附红外光谱曲线

2.6 催化剂的活性金属结合能及分散度

采用 X 射线光电子能谱分析不同活性金属组合后的催化剂的活性金属结合能及分散度。表4列出了催化剂的活性金属结合能, 由表4可知, 不同活

性金属组合后,各金属与载体的结合能变化不大,其中,Mo 3d 的结合能在 232.0 eV 左右,Ni 2p 的结合能在 856.0 eV 左右,W 4f 的结合能在 35.95 eV 左右。以上结果说明,在本文浸渍的条件下,3 种催化剂的活性金属与载体的相互作用变化不大。

表 4 催化剂的活性金属结合能

催化剂	CAT-NW	CAT-NMW	CAT-NM
结合能/eV			
Mo 3d		232.90	232.72
Ni 2p	856.65	856.25	855.26
W 4f	35.95	35.95	

图 5 为催化剂活性金属负载量及分散度,由图 5 可知,3 种催化剂的氧化镍含量相同,催化剂 CAT-NW 和催化剂 CAT-NM 中主活性金属含量相同,CAT-NMW 中含有两种主活性金属,各自质量含量为其他两种催化剂中主活性金属的一半。此外,由图 5 还可知,3 种催化剂上活性金属镍的分散度相近,均在 2.70×10^{-2} 左右。催化剂 CAT-NW 中金属钨的分散度在 4.47×10^{-2} 左右,催化剂 CAT-NMW 中金属钨的分散度仅为 1.38×10^{-2} 左右,远低于催化剂 CAT-NW 中金属钨的分散度的一半;催化剂 CAT-NM 中金属钨的分散度在 5.08×10^{-2} 左右,催化剂 CAT-NMW 中金属钨的分散度仅为 2.41×10^{-2} 左右,略低于催化剂 CAT-NM 中金属钨的分散度的一半;相比之下,CAT-NMW 中金属钨的分散度受到

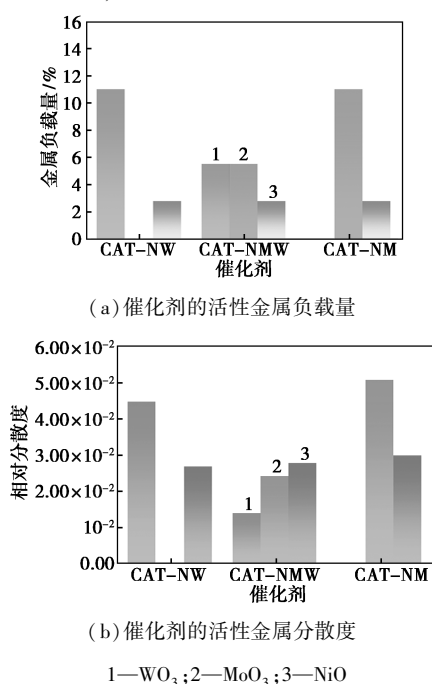


图 5 催化剂活性金属负载量及分散度

影响较大,这可能是因为 2 种主要的活性金属负载过程中产生竞争吸附导致各自的分散度均有一定程度的降低。上述结果与 3 种催化剂的 TPR 曲线还原峰温度变化的结果相一致^[27]。

2.7 催化剂的活性相结构分析

采用高分辨透射电镜观察不同活性金属组合后硫化态催化剂的活性相结构,结果如图 6 所示。图 7、图 8 列出了催化剂的活性相长度和层数分布情况,由图 7 和图 8 可知,催化剂 CAT-NW 的活性相片晶长度集中在 3~4 nm,该长度区间所占百分比为 50.98%。层数集中在 2~4 层,该层数区间合计占比为 64.70%,其中,层数在 2~3 层和 3~4 层的占比均在 30% 以上,只是 3~4 层的占比略高,为 33.33%。另外,该活性相结构长度在 5 nm 以上,层数大于 5 层的也占有一定比例,分别为 5.88%、15.69%。催化剂 CAT-NMW 的活性相片晶长度集中在 2~4 nm,该长度区间合计所占百分比为 88.24%,其中,长度在 2~3 nm 和 3~4 nm 的百分比均达到了 40% 以上,只是长度在 3~4 nm 的比例略高,达到了 45.10%。层数主要集中在 2~3 层,该层数区间占比为 43.14%,其中,活性相的层数基本集中在 5 层以下。催化剂 CAT-NM 的活性相片晶长度集中在 2~3 nm,该长度区间所占百分比为 47.06%。层数集中在 2~4 层,该层数区间合计占比为 66.66%,其中,层数在 2~3 层和 3~4 层的占比均在 30% 以上,相比较而言,3~4 层的占比更高,达到了 35.29%。此外,该活性相结构长度基本均在 5 nm 以下,层数大于 5 层的占比达到了 7.84%。

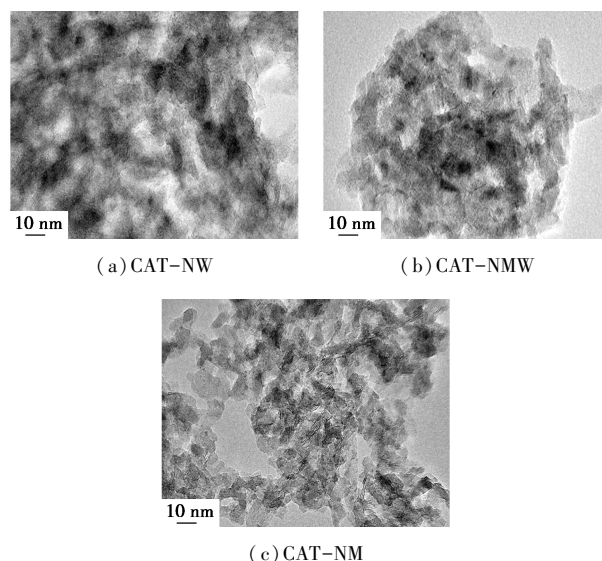


图 6 催化剂硫化后的 TEM 图

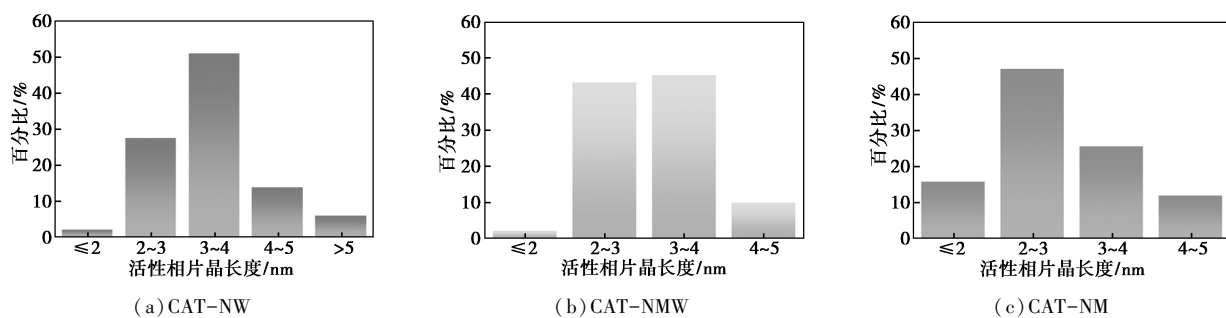


图7 催化剂的活性相长度

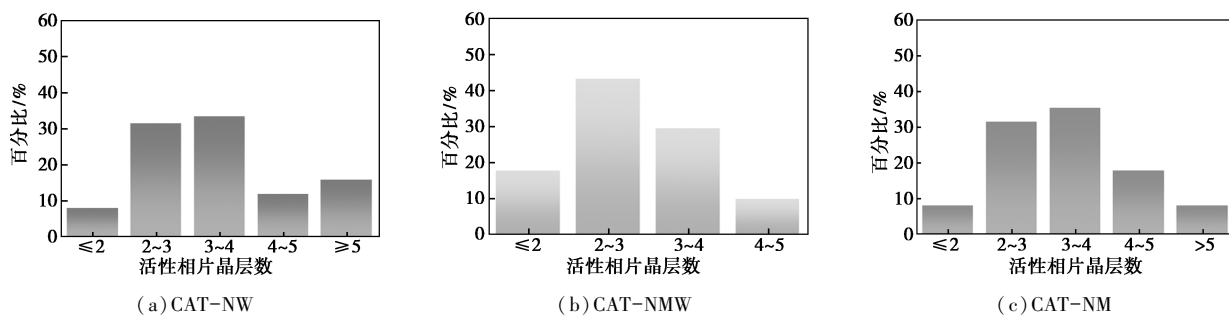


图8 催化剂的活性相层数分布

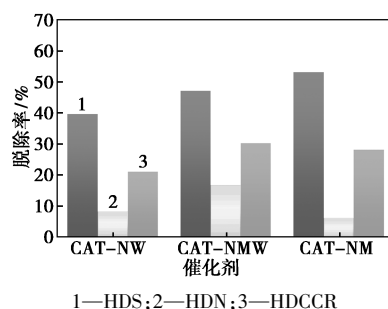
通过对催化剂活性相长度和层数进行分析,得到了催化剂活性相的平均长度 L 和平均层数 S ,表5列出了相关的分析结果。由表5可知,从平均长度来看,CAT-NW的平均长度最长,为3.48 nm,CAT-NMW居中,平均长度为3.09 nm,CAT-NM的平均长度最短,为2.83 nm。从平均层数来看,CAT-NW的平均层数最多,为3.08层,CAT-NMW平均层数最少,为2.31层,CAT-NM的平均层数位于前两种催化剂之间,为2.90层。通过上述结果,通过计算进一步可得出催化剂的长度层数比以及活性相的分散度,可以发现,催化剂CAT-NMW具有最高的长度层数比,为1.34,催化剂CAT-NW具有最低的活性相分散度,为0.310。催化剂CAT-NM具有最低的长度层数比和最高的活性相分散度,分别达到了0.98和0.369^[28]。以上结果表明,与另外两种催化剂相比,催化剂CAT-NM具有更多的反应活性位点,促进反应物的吸附过程及反应过程,从而有利于提高催化剂的加氢反应性能^[29]。

表5 催化剂活性相长度和层数

催化剂	CAT-NW	CAT-NMW	CAT-NM
平均长度 L/nm	3.48	3.09	2.83
平均层数 S	3.08	2.31	2.90
平均长度层数比 L/S	1.13	1.34	0.98
活性相分散度	0.310	0.354	0.369

2.8 催化剂的活性评价

催化剂的脱硫、脱氮、脱残炭、脱金属结果如图9所示。由图9可知,催化剂CAT-NM的HDS活性最高,达到了52.99%,而催化剂CAT-NW的HDS活性仅为39.52%,催化剂CAT-NMW的HDS活性介于两者之间,为47.01%,上述结果与3种催化剂的活性相分散度结果相符。从HDN活性来看,催化剂CAT-NMW的活性最高,为16.52%,这可能与其含有2种主活性金属有关。催化剂CAT-NW的HDN活性大于催化剂CAT-NM的HDN活性约2个百分点。从HDCCR活性来看,催化剂CAT-NMW的活性仍然最高,为30.08%。催化剂CAT-NM的HDCCR活性与催化剂CAT-NMW相当,达到了28.02%,两者均高于催化剂CAT-NW的20.86%。以上结果说明,在金属含量相同的条件下,Ni-Mo组合的催化剂具有较高的HDS活性,而Ni-Mo-W组合的催化剂具有较高的HDN和HDCCR活性。



(a) 催化剂的硫、氮、残炭脱除率

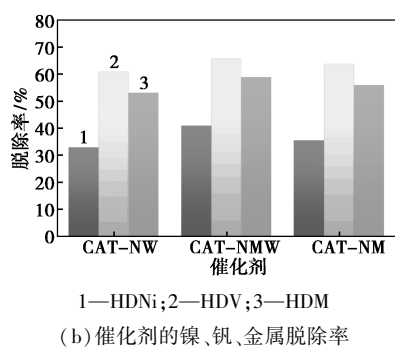
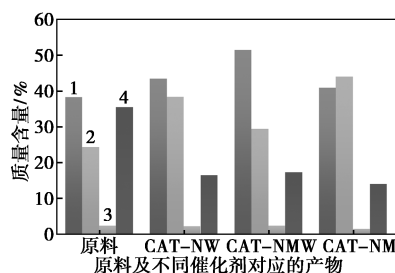


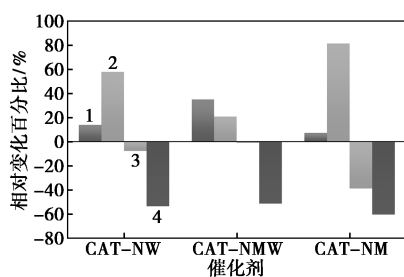
图 9 催化剂的脱硫、脱氮、脱残炭、脱金属结果

再来看 3 种催化剂的 HDM 活性,可以发现,3 种催化剂均具有较高的 HDM 活性,均达到了 50.0% 以上,最高为催化剂 CAT-NMW 的 58.76%, 随后是催化剂 CAT-NM 的 55.89% 以及催化剂 CAT-NW 的 53.08%。从金属 Ni 和 V 的脱除情况来看,3 种催化剂均具有较高的 HDV 活性,均在 60.0% 以上,最高为催化剂 CAT-NMW 的 65.64%, 催化剂 CAT-NW 最低,但也保持在 60.83%, HDNi 活性与 HDV 活性类似,最高仍为催化剂 CAT-NMW 的 40.81%。上述结果表明,Ni-Mo-W 组合的催化剂提高了 Ni-Mo 组合的催化剂的 HDM 活性,总的 HDM 活性提高了 2.87 个百分点。

图 10 列出了原料的 4 组分含量、渣油加氢产物中 4 组分含量及相对原料变化情况,由图 10 可知,3 种催化剂加氢反应产物中,4 组分的变化不同,反映



(a) 原料及渣油加氢产物中 4 组分含量



(b) 渣油加氢产物中 4 组分含量相对变化率

1—饱和分;2—芳香分;3—沥青质;4—胶质

图 10 原料中 4 组分含量、渣油加氢产物中 4 组分含量及相对原料变化百分比

了不同活性金属组合的催化剂对渣油中不同组分的转化能力不同。其中,催化剂 CAT-NMW 的加氢产物中饱和分含量最高,达到了 51.38%, 芳香分含量最少,为 29.27%。催化剂 CAT-NM 的加氢产物中芳香分最高,达到了 43.93%, 同时,沥青质和胶质含量最低,分别为 1.37% 和 13.87%。而催化剂 CAT-NW 的加氢产物中 4 种组分的含量均介于催化剂 CAT-NMW 和催化剂 CAT-NM 之间。以上结果表明,催化剂 CAT-NMW 的加氢能力较强,可促使渣油原料中的胶质转化为芳香分,并进一步地促进芳香分更多的向加氢饱和的方向进行。而催化剂 CAT-NM 对渣油原料中大分子化合物如沥青质、胶质的转化能力更强,其更多的促进沥青质、胶质向芳香分进行转化。催化剂 CAT-NW 的加氢能力介于催化剂 CAT-NMW 和催化剂 CAT-NM 之间。

再来看渣油加氢产物中 4 组分含量相对于原料的变化百分比情况,可以发现,催化剂 CAT-NMW 的加氢产物中饱和分增加较多,增加了 34.71%, 而催化剂 CAT-NM 的加氢产物中芳香分增加较多,增加了 81.01%。同时,催化剂 CAT-NMW 的加氢产物中沥青质和胶质脱除幅度最小,分别降低了 1.33% 和 51.54%, 而催化剂 CAT-NM 的加氢产物中沥青质和胶质脱除幅度最大,分别降低了 39.11% 和 60.76%, 以上变化与前述分析相符。

综上所述,从渣油加氢脱杂质情况来看,Ni-Mo 组合的催化剂具有较高的 HDS 活性,而 Ni-Mo-W 组合的催化剂具有较高的 HDN 和 HDCCR 活性,且 Ni-Mo-W 组合的催化剂较 Ni-Mo 组合的催化剂的 HDM 活性高出 2.87 个百分点。从加氢产物中的组成和变化来看,Ni-Mo-W 组合的催化剂的加氢能力较强,可促使渣油原料中的胶质转化为芳香分,并进一步地促进芳香分更多的向加氢饱和的方向进行。而 Ni-Mo 组合的催化剂对渣油原料中大分子化合物如沥青质、胶质的转化能力更强,其更多的是促进沥青质、胶质向芳香分进行转化,而进一步进行加氢饱和的能力相对较弱。

3 结论

(1) 基于相同的氧化铝载体,采用等体积浸渍法制备了 3 种不同活性金属组合的催化剂 CAT-NW、CAT-NMW、CAT-NM。引入两种主活性金属后,催化剂的比表面积略有降低,但仍在 $148 \text{ m}^2/\text{g}$ 。不同金属组合对催化剂的孔容影响较小,所得催化剂的孔容均在 $0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上。3 种催化剂的晶相

谱图中均未出现明显的 WO_3 、 MoO_3 、 NiO 氧化物的特征衍射峰,说明活性金属氧化物在载体表面分散得较为均匀。

(2) 催化剂 CAT-NW 在 455°C 左右的还原峰归属于氧化镍的还原,在 800°C 左右的还原峰应归属于四面体配位的钨物种;催化剂 CAT-NMW 在 453°C 左右的还原峰对应八面体配位的钼物种以及镍氧化物, 800°C 左右的还原峰则归属于四面体配位的钼物种和钨物种;催化剂 CAT-NM 在 370°C 左右的低温还原峰主要是八面体配位的钼物种的耗氢峰, 800°C 附近的还原峰则为四配位钼物种的耗氢峰。整体而言,催化剂 CAT-NM 还原温度较低,且易被还原的金属物种较多。

(3) 3种催化剂中,催化剂 CAT-NW 的总酸量最低,为 0.184 mmol/g ,催化剂 CAT-NM 的总酸量最高,为 0.308 mmol/g ,当用一部分金属 W 取代金属 Mo 后所制备的催化剂 CAT-NMW 的总酸量减少,为 0.196 mmol/g ,这说明,金属 W 的引入降低了催化剂的总酸量。从各种酸类型的含量来看,NiW 金属组合与 NiMo 金属组合相比,催化剂上 3 种类型的酸均较低,而 NiMoW 的 3 种金属组合后,催化剂上 3 种类型的酸量均降低,但整体而言,中强酸含量降低较为明显,这说明,金属 W 的引入主要作用于催化剂的中强酸位点。

(4) CO 在 3 种催化剂表面的吸附均以线式吸附为主,3 种催化剂在 2194 cm^{-1} 处的峰型较弱,说明 CO 与氧化铝载体上酸性位点的配位结合较弱。在 2163 cm^{-1} 处的峰的强弱排序为 CAT-NW>CAT-NMW>CAT-NM,这说明金属 W 促进了 CO 与氧化铝载体酸性羟基基团的相互作用。在 $2100\sim 2117\text{ cm}^{-1}$ 处的合峰可综合考虑,整体来看,峰面积排序为 CAT-NMW \approx CAT-NM>CAT-NW,这说明在该波数范围内,CO 与活性金属 Mo、Ni 的相互作用较为明显。

(5) 不同活性金属组合后,各金属与载体的结合能变化不大。3 种催化剂上活性金属镍的分散度相近,均在 2.70×10^{-2} 左右。催化剂 CAT-NW 中金属钨的分散度在 4.47×10^{-2} 左右,催化剂 CAT-NMW 中金属钨的分散度仅为 1.38×10^{-2} 左右,催化剂 CAT-NM 中金属钼的分散度在 5.08×10^{-2} 左右,催化剂 CAT-NMW 中金属钼的分散度仅为 2.41×10^{-2} 左右,相比之下,CAT-NMW 中金属钨的分散度受到影响较大,这可能是因为两种主要的活性金属负载过程中产生竞争吸附导致各自的分散度均有一定程

度的降低。

(6) CAT-NW 的平均长度最长,为 3.48 nm ,CAT-NMW 居中,平均长度为 3.09 nm ,CAT-NM 的平均长度最短,为 2.83 nm 。从平均层数来看,CAT-NW 的平均层数最多,为 3.08 层,CAT-NMW 平均层数最少,为 2.31 层,CAT-NM 的平均层数位于前 2 种催化剂之间,为 2.90 层。催化剂 CAT-NMW 具有最高的长度层数比,为 1.34 ,催化剂 CAT-NW 具有最低的活性相分散度,为 0.310 。催化剂 CAT-NM 具有最低的长度层数比和最高的活性相分散度,分别达到了 0.98 和 0.369 。

(7) 以渣油为原料,在反应压力 15.7 MPa 、反应温度 385°C 、氢油体积比 $758:1$ 、体积空速 1.0 h^{-1} 条件下,对不同金属组合的催化剂进行活性评价。结果表明:Ni-Mo 组合的催化剂具有较高的 HDS 活性,而 Ni-Mo-W 组合的催化剂具有较高的 HDN 和 HDCCR 活性,且 Ni-Mo-W 组合的催化剂较 Ni-Mo 组合的催化剂的 HDM 活性高出 2.87 个百分点。Ni-Mo-W 组合的催化剂的加氢能力较强,可促使渣油原料中的胶质转化为芳香分,并进一步地促进芳香分更多的向加氢饱和的方向进行。而 Ni-Mo 组合的催化剂对渣油原料中大分子化合物如沥青质、胶质的转化能力更强,其更多的是促进沥青质、胶质向芳香分进行转化,而进一步进行加氢饱和的能力相对较弱。

参考文献

- [1] Grange P, Vanhaeren X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges[J]. Catalysis Today, 1997, 36(4): 375-391.
- [2] 李大东. 加氢处理工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 266-267.
- [3] 张士瑞, 薛敦松. 常规炼油工艺的技术进步[J]. 石油规划设计, 2003, 14(3): 6-9.
- [4] 曹湘洪. 我国蜡油及渣油加工应大力发展加氢型装置[J]. 石油炼制与化工, 2004, 6(35): 1-12.
- [5] 方向晨. 国内外渣油加氢处理技术发展现状及分析[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 95-104.
- [6] 郭振雪, 于海斌, 张国辉, 等. Si 改性对 NiMo/Al₂O₃ 催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. 化工进展, 2022, 41(z1): 210-220.
- [7] Aboutaleb W A, El Nagggar A M A, Sayed M A, et al. Influence of CeO₂ loading on the catalytic performance of CoNiMoS/CeO₂-Al₂O₃ toward vacuum gas oil hydrotreatment[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, (276): 125165.
- [8] 穆福军, 李雪婧, 隋宝宽, 等. 不同浸渍方式制备的加氢催化剂的性质研究[J]. 当代化工, 2023, 52(6): 1375-1379.
- [9] 石垒, 张增辉, 邱泽刚, 等. P 改性对 Mo-Ni/Al₂O₃ 煤焦油加氢脱氮性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(1): 74-80.

- [10] Zhang M, Li P, Tian Z, *et al.* Clarification of active sites at interfaces between silica support and nickel active components for carbon monoxide methanation [J]. *Catalysts*, 2018, 8(7): 293.
- [11] 刘文洁, 穆福军, 隋宝宽, 等. 基于助剂改性的水热处理对加氢处理催化剂及其反应性能的影响 [J]. *当代化工*, 2024, 53(2): 294–299.
- [12] Brito J L, Laine J, Pratt K C. Temperature-programmed reduction of Ni-Mo oxides [J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(2): 425–431.
- [13] Fan Y, Xiao H, Shi G, *et al.* A novel approach for modulating the morphology of supported metal nanoparticles in hydrodesulfurization catalysts [J]. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4(2): 572–582.
- [14] 肖寒, 于海斌, 张玉婷, 等. 乙二醇处理对 Ni-W/Al₂O₃ 催化剂加氢性能的影响 [J]. *石油炼制与化工*, 2015, 46(6): 57–62.
- [15] Scheffer B, Molhoek P, Moulijn J A. Temperature-programmed reduction of NiWO₃/Al₂O₃ Hydrodesulfurization catalysts [J]. *Applied Catalysis*, 1989, 46(1): 11–30.
- [16] 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, 26(3): 329–335.
- [17] Laredous G C, Altamirano E, Deloseyes J. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 243(2): 207–214.
- [18] Mueller B, Van Langeveld A D, Moulijn J A, *et al.* Characterization of sulfided molybdenum/alumina catalysts by temperature-programmed reduction and low-temperature Fourier transform infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, 97(35): 9028–9033.
- [19] Zhang C, Brorson M, Li P, *et al.* CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared by tailoring the surface properties of alumina for highly selective hydrodesulfurization of FCC gasoline [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 570: 84–95.
- [20] 韩璐, 周亚松, 魏强, 等. NiW/Al₂O₃ 催化剂酸性与加氢活性的调变及对重油加氢脱氮性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(10): 1233–1239.
- [21] 张强, 丁巍, 王鼎聪, 等. 分步预硫化 Mo-Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂的制备、表征及加氢催化性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(1): 32–41.
- [22] 耿新国, 穆福军, 隋宝宽, 等. 活性金属分布状态对加氢催化剂及其反应性能的影响 [J]. *当代化工*, 2023, 52(5): 1038–1042.
- [23] 马兵, 吕永安, 刘淑芬, 等. 原位红外光谱研究 Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CO 的吸附态 I. CO 的倒式吸附态 [J]. *催化学报*, 1993, 14(3): 225–228.
- [24] Duchet J C, Lavalley J C, Ouafi D, *et al.* Search for surface brnsted acidity over sulphided Ni-W/Al₂O₃ hydrotreating catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1988, 4(1): 97–116.
- [25] 左东华, Françoise M, 聂红, 等. 硫化态 NiW/Al₂O₃ 催化剂加氢脱硫活性相的研究 III. 低温 CO 吸附-原位红外光谱表征 [J]. *催化学报*, 2004, 25(5): 377–383.
- [26] 隋宝宽, 刘文洁, 王刚, 等. Ni 和 Co 物种对渣油加氢脱金属催化剂性能的影响 [J]. *石油化工*, 2022, 51(10): 1161–1166.
- [27] 彭卫星, 王继锋, 杨占林, 等. 磷对 MoNi/γ-Al₂O₃ 加氢处理催化剂性能的影响 [J]. *工业催化*, 2012, 20(10): 47–51.
- [28] 李雪婧, 穆福军, 隋宝宽, 等. 焙烧温度对加氢处理催化剂表面活性金属微区分布及其加氢反应性能的影响 [J]. *石油化工*, 2023, 52(10): 1354–1360.
- [29] 朱慧红, 刘璐, 刘鹏, 等. 劣质渣油加氢催化剂构筑及其催化性能提升机制 [J]. *化工进展*, 2025, 44(5): 3009–3016. ■

(上接第 207 页)

- [19] Dong X, Wang Z, Yuan Y, *et al.* Synergistic catalysis of Cu⁺/Cu⁰ for efficient and selective *N*-methylation of nitroarenes with para-formaldehyde [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 375: 304–313.
- [20] Jia P, Liu Y, Yang R, *et al.* Insight into the structural sensitivity of CuZnAl catalysts for CO hydrogenation to alcohols [J]. *Fuel*, 2022, 323: 124265.
- [21] Wang X, Ma K, Guo L, *et al.* Cu/ZnO/SiO₂ catalyst synthesized by reduction of ZnO-modified copper phyllosilicate for dimethyl ether steam reforming [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 540: 37–46.
- [22] Shim J O, Na H S, Jha A, *et al.* Effect of preparation method on the oxygen vacancy concentration of CeO₂-promoted Cu/γ-Al₂O₃ catalysts for HTS reactions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 908–915.
- [23] Zhu S, Gao X, Zhu Y, *et al.* A highly efficient and robust Cu/SiO₂ catalyst prepared by the ammonia evaporation hydrothermal method for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2015, 5(2): 1169–1180.
- [24] Zheng X, Lin H, Zheng J, *et al.* Lanthanum oxide-modified Cu/SiO₂ as a high-performance catalyst for chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(12): 2738–2749.
- [25] He Z, Lin H, He P, *et al.* Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. 2011, 277(1): 54–63.
- [26] Ahn S Y, Park K, Choi D, *et al.* A study on the transition of copper oxide by the incorporation of nitrogen [J]. *Electronics*, 2019, 8(10): 1099.
- [27] Hølse C, Elkjær C F, Nierhoff A, *et al.* Dynamic behavior of CuZn nanoparticles under oxidizing and reducing conditions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(5): 2804–2812.
- [28] Poulouse A C, Veerananarayanan S, Mohamed M S, *et al.* Multifunctional Cu_{2-x}Te nanocubes mediated combination therapy for multi-drug resistant MDA MB 453 [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 35961.
- [29] Deng M Y, Wang D S, Li Y D. Rational design of catalysts for heterogeneous selective hydrogenation of unsaturated aldehydes/ketones: From nanoparticles to single atoms [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 666: 119423. ■