

渣油加氢处理过程中 Mo-V/Al₂O₃ 的催化性能及协同效应

贾燕子, 杨清河*, 孙淑玲, 聂红, 李大东

中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083

摘要: 采用孔饱和浸渍法制备了不同 Mo/(Mo+V) 原子比的 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂, 运用拉曼光谱、H₂ 程序升温还原和高分辨透射电镜对催化剂进行了表征, 同时以萘为模型化合物, 考察了催化剂的加氢活性; 以科威特常渣为原料, 考察了其加氢脱金属和脱硫活性。结果表明, 在上述反应中, Mo 与 V 具有协同作用。由于渣油中金属和硫的存在形态不同, 并且 V-Mo-S 相和 V-S 相对于渣油加氢脱金属反应的催化作用要大于渣油加氢脱硫反应, 因此与 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂相比, Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的脱金属活性较高, 而脱硫活性较低。

关键词: 渣油; 加氢脱金属; 加氢; 钼; 钒; 氧化铝

中图分类号: O643.38 **文献标识码:** A

收稿日期: 2012-03-17. 接受日期: 2012-06-05.

*通讯联系人. 电话: (010)82368123; 传真: (010)62311290; 电子信箱: yangqh.ripp@sinopec.com

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2006CB202505).

Catalytic Performance and Synergetic Effect of Mo-V/Al₂O₃ in Residue Hydrotreatment

JIA Yanzi, YANG Qinghe*, SUN Shuling, NIE Hong, LI Dadong

Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China

Abstract: Mo-V/Al₂O₃ catalyst samples with different atom ratios of Mo/(Mo+V) were prepared by pore volume impregnation. The catalyst samples were characterized by Raman spectroscopy, H₂ temperature-programmed reduction, and high resolution transmission electron microscopy. The catalytic performance of Mo-V/Al₂O₃ samples for model molecules (naphthalene) and for real feedstock (Kuwait atmosphere residue) was measured after sulfidation. Hydrogenation (HYD), hydrodemetallization (HDM), and hydrodesulfurization (HDS) were assessed. It can be concluded that Mo and V exhibited a synergetic effect in model molecules HYD and residue HDM reactions. Because the metals and sulfurs exist in different forms in residue and the V-S and V-Mo-S phases are more active for HDM than HDS, it is observed that the Mo-V/Al₂O₃ catalyst exhibited higher HDM activity and lower HDS activity compared with the Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst.

Key words: residue; hydrodemetallization; hydrogenation; molybdenum; vanadium; alumina

Received 17 March 2012. Accepted 5 June 2012.

*Corresponding author. Tel: +86-10-82368123; Fax: +86-10-62311290; E-mail: yangqh.ripp@sinopec.com

This work was supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, 2006CB202505).

渣油中含有大量金属 Ni 和 V, 它们主要以金属卟啉的形式存在于渣油的胶质和沥青质组分中^[1,2]. 渣油加氢固定床技术的催化剂通常采用级配技术, 其中加氢脱金属 (HDM) 催化剂可使渣油中的 Ni 和 V 以金属硫化物的形式沉积在催化剂上, 从而起到保护下游催化剂和延长装置运转周期的作用^[3,4]. 研究表明, 渣油 HDM 反应中沉积的 V 可与所用催化

剂的 Ni-Mo-S 活性相发生作用, 生成加氢活性较高的 V-Mo-S 相^[5-7]. Dejonghe 等^[5]认为, 随着 V 沉积, Mo/Al₂O₃ 催化剂活性逐渐提高的原因在于 V 可以修饰 Mo/Al₂O₃ 催化剂的 MoS₂ 边缘, 形成 V-Mo-S 相. Lacroix 等^[8]发现, Mo 和 V 的混合硫化物在联苯加氢反应中具有协同效应. Soogund 等^[9]制备了一系列 Mo-V-P/Al₂O₃ 催化剂, 发现 V 和 Mo 相互作

用形成 V-Mo-S 相, 其脱金属和脱沥青质活性均高于 V-S 相. 而 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的渣油加氢性能及在实际油品反应中是否也具有协同作用, 目前国内鲜有报道. 因此, 本文制备了不同 Mo/(Mo+V) 原子比的 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂, 分别以模型化合物(萘)和科威特常渣为原料, 考察了催化剂的加氢(HYD)、渣油 HDM 和加氢脱硫(HDS)活性, 以深入认识渣油 HDM 反应中沉积 V 与 Mo 间形成的 V-Mo-S 相的催化活性和协同效应, 可为有效利用渣油 HDM 反应过程中的沉积金属和开发新型高活性、低成本的渣油 HDM 催化剂提供一定的参考.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以工业 Al₂O₃ 为载体, 保持空白载体每 nm² 含有的 Mo 原子数不变, 改变 Mo/(Mo+V) 原子比, 将计量的偏钒酸铵溶解在等摩尔量的柠檬酸中后, 再加入一定量的七钨酸铵, 采用孔饱和浸渍法制备系列 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂, 记为 MoV-*x* (*x* 代表 Mo/(Mo+V) 原子比). 浸渍 1 h 后于 120 °C 干燥 4 h, 然后在管式炉中 400 °C 下焙烧 3 h. 催化剂具体的物理性质如表 1 所列.

表 1 各 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的物理性质
Table 1 Characteristics of Mo-V/Al₂O₃ catalyst samples

Sample	<i>n</i> _{Mo}	<i>n</i> _V	<i>A</i> _{BET} / (m ² /g)	<i>V</i> _p /(cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
MoV-0.00	—	2.37	141	0.64	18.1
MoV-0.35	2.37	4.40	131	0.59	17.9
MoV-0.50	2.37	2.37	137	0.62	18.2
MoV-0.75	2.37	0.79	141	0.63	17.9
MoV-1.00	2.37	—	139	0.66	18.9

*n*_{Mo} represents the number of Mo atoms per nm² on the Al₂O₃ support.

*n*_V represents the number of V atoms per nm² on the Al₂O₃ support.

The number after MoV means the Mo/(Mo+V) atomic ratio in the sample (Mo-V/Al₂O₃).

以传统的 Ni-Mo/Al₂O₃ 脱金属催化剂为参比, 记为 RefNiMo (空白载体每 nm² 含有的 Ni 原子数为 0.80, Mo 原子数为 2.37), 该催化剂的比表面积为 136 m²/g, 孔体积为 0.63 cm³/g, 平均孔径为 18.4 nm.

1.2 催化剂的表征

采用美国康塔仪器公司 AUTOSORB-6B 型分析仪测定催化剂的比表面积和孔结构. 采用 Horiba JY 公司 LabRAM HR 型共聚焦拉曼光谱仪, 对催化

剂样品进行紫外拉曼光谱分析. 采用 H₂ 程序升温还原技术 (H₂-TPR) 研究催化剂的还原性质, 在美国 Micromeritics 公司 AutoChem II 2920 型多功能吸附仪上进行, 样品用量 0.2 g, 加热速率 10 °C/min, 采用 10% H₂-90% Ar 混合气 (总流速 50 ml/min).

硫化态催化剂的高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析所用仪器为 FEI 公司 FEI TECNAI G² F20 S-TWIN 型透射电子显微镜. 为避免硫化态催化剂在制样过程中氧化, 需要将硫化后的样品置于盛有环己烷液体的研钵中研磨, 并将粉末样品与环己烷一起封存于小样品瓶中, 采用悬浮制样法和微栅制备试样. 所有催化剂均在相同的条件下观察, 采用相同的放大倍数和加速电压. 每个样品拍摄 20~30 张照片, 保证统计面积大于 30000 nm². 用计算机软件进行条纹像长度和层数的统计. MoS₂ 片晶统计平均长度 *L* 由公式 (1) 得到, 统计平均堆叠层数 *N* 根据公式 (2) 计算得到.

$$L \text{ (nm)} = \sum l_i / n \quad (1)$$

其中, *l_i* 为第 *i* 个 MoS₂ 片晶条纹像的长度, *n* 为统计区域内的晶粒总数.

$$N = \sum n_i N_i / n \quad (2)$$

其中, *N_i* 为第 *i* 个 MoS₂ 晶粒的层数, *n_i* 是层数为 *N_i* 的晶粒数.

1.3 催化剂的评价

由于渣油成分复杂, 加氢反应类型众多. 为了更好地研究催化剂的加氢活性, 本文以萘为模型化合物, 以萘的转化率以及四氢萘和十氢萘 (包括顺式和反式) 的收率作为催化剂加氢性能的评价指标.

催化剂加氢性能评价在石油化工科学研究院自制高压微反系统上进行. 催化剂装填量为 1.0 g, 粒径 40~60 目, 以相同目数的 1.5 g 石英砂稀释. 催化剂装填在反应管恒温区中部, 上下两侧装填 40~60 目石英砂. 反应油和 H₂ 采用自上而下顺流的方式流过催化剂床层. 硫化油为 5% CS₂ + 环己烷, 360 °C 硫化 3 h, 硫化油进料量 0.25 ml/min; 反应油为 1% 萘 + 99% 正癸烷, 反应温度 300 °C, 原料油进料量 0.2 ml/min, H₂ 流量为 200 ml/min, 稳定时间 2 h.

分别按式 (3) 和 (4) 计算萘的转化率 (*X*) 和反应产物中组分 *i* 的收率 (*Y_i*).

$$X = (w_0 - w_e) / w_0 \times 100\% \quad (3)$$

$$Y_i = w_i / w_0 \times 100\% \quad (4)$$

其中, w_0 和 w_e 分别为反应前、后萘的质量分数, w_i 是反应后产物组分 i 的质量分数。

萘的加氢反应产物主要有四氢萘和十氢萘, 十氢萘有顺、反两种结构, 如图 1 所示。图中数值为硫化态 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂在 325 °C 和 7.4 MPa 下萘加氢正逆反应速率常数。

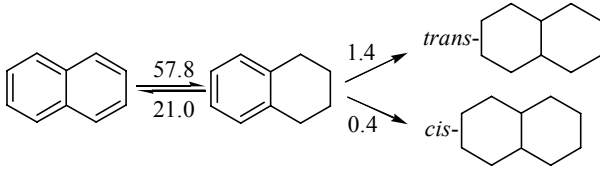


图 1 萘加氢反应示意图

Fig. 1. Reaction schematic of naphthalene hydrogenation [10].

催化剂的渣油加氢活性在高压釜中进行评价。原料油为科威特常渣, 其具体性质如表 2 所列。在反应温度 380 °C 和氢初压 8.0 MPa 的条件下, 考察催化剂的 HDM 和 HDS 活性。催化剂在使用前先进行预硫化, 硫化剂为含 2% CS₂ 的煤油, 硫化温度 320 °C, 压力 3.2 MPa。

表 2 原料油性质

Table 2 Properties of the feedstock

$\rho^{20}/$ (g/cm ³)	$\nu^{100}/$ (mm ² /s)	$m(\text{MCR})$ /%	$m(\%)$		$m(\text{asphaltene})$ /%	$m(\mu\text{g/g})$	
			S	N		Ni	V
0.9988	211.7	15.9	5.0	0.21	7.7	26.5	80.0

MCR represents micro carbon residue; ρ^{20} represents the density of feedstock at 20 °C; ν^{100} represents the viscosity of feedstock at 100 °C; $m(\text{MCR})$ represents mass fraction of MCR; $m(\text{asphaltene})$ represents mass fraction of asphaltene; m represents mass fraction of the elements.

2 结果与讨论

2.1 H₂-TPR 结果

图 2 为 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱。由图可见, MoV-0.00 催化剂在 500 和 736 °C 处有两个还原峰, 分别对应于 V⁵⁺到 V³⁺的还原及其进一步还原^[11]; MoV-1.00 催化剂的还原峰位于 458 和 858 °C, 前者与六配位结构 Mo⁶⁺的还原有关, 后者对应于六配位 Mo⁴⁺的进一步还原以及与载体相互作用较强的四配位 Mo⁶⁺的还原^[12]。MoV-0.35 催化剂在 519 和 727 °C 也有两个还原峰, 前者与 V-Mo-O 结构中 Mo⁶⁺和 V⁵⁺同时分别还原为 Mo⁴⁺和 V³⁺有关, 后者则与 Mo⁴⁺进一步还原为 Mo⁰有关^[13]。

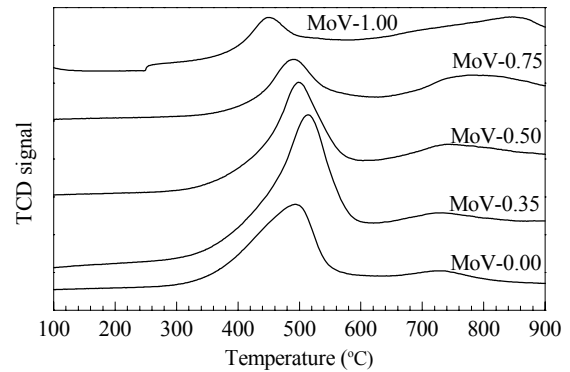


图 2 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 2. H₂-TPR profiles of the Mo-V/Al₂O₃ samples.

MoV-0.50 和 MoV-0.75 催化剂因为含 V 量少于 MoV-0.35, 因此它们的第一个还原峰温度稍低于 MoV-0.35, 分别为 505 和 496 °C; 第二个还原峰温度高于 MoV-0.35, 分别为 750 和 796 °C。

2.2 Raman 谱结果

图 3 为各 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的 Raman 谱。由图可见, MoV-1.00 催化剂于 953 和 845 cm⁻¹ 处出现特征峰, 分别归属于八面体 Mo 以及孤立的四面体 Mo^[14]; MoV-0.00 催化剂于 930 cm⁻¹ 处出现对应于多聚体 V 的特征峰^[15,16]; 而 MoV-0.75 催化剂在 860 cm⁻¹ 处出现一个较宽的峰, 该峰与 V-Mo-O 键的振动有关^[17]。由于 MoV-0.50 和 MoV-0.35 催化剂中 V 含量增加, 多聚体 V 含量也有所增加, 即 930 cm⁻¹ 处峰逐渐增强, 从而掩盖了 V-Mo-O 振动峰 (860 cm⁻¹)。这进一步证明催化剂中 V-Mo-O 结构的存在。

2.3 硫化态催化剂的 HRTEM 结果

HRTEM 可从微观角度了解催化剂活性相的形

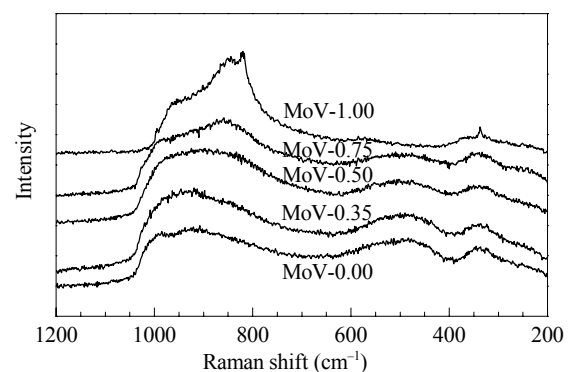


图 3 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的拉曼谱

Fig. 3. Raman spectra of the Mo-V/Al₂O₃ samples.

貌、形成及组成分布特征。MoS₂ 是硫化态加氢催化剂主要活性相, 其六边形的层状结构在电镜照片中显示为不同长短和层数的条纹堆垛。关于 V-Mo-S 相, 目前普遍认为, V 会像 Ni 或 Co 一样修饰 MoS₂ 片晶边缘形成 V-Mo-S 相, 充当 MoS₂ 的助剂^[18]。

硫化态 RefNiMo 和 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的典型 HRTEM 照片见图 4 和图 5。对 MoV-0.35, MoV-0.50 和 MoV-0.75 催化剂上 MoS₂ 条纹区域, 分别进行 EDS 能谱定性扫描, 发现 V 总是与 MoS₂ 片层相连, 但是无法确定它是以 V-Mo-S 相存在, 还是以 Al₂O₃ 载体上分散良好的 V-S 相形式存在。

由 HRTEM 照片统计出催化剂上可观察到的 MoS₂ 片晶的堆叠层数分布情况见表 3, 长度分布情况见表 4。

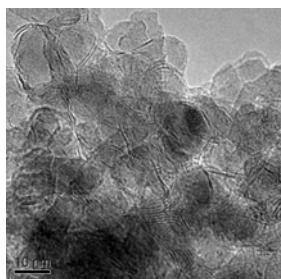


图 4 RefNiMo 催化剂的 HRTEM 照片

Fig. 4. HRTEM image of RefNiMo catalyst. RefNiMo—Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst (as reference).

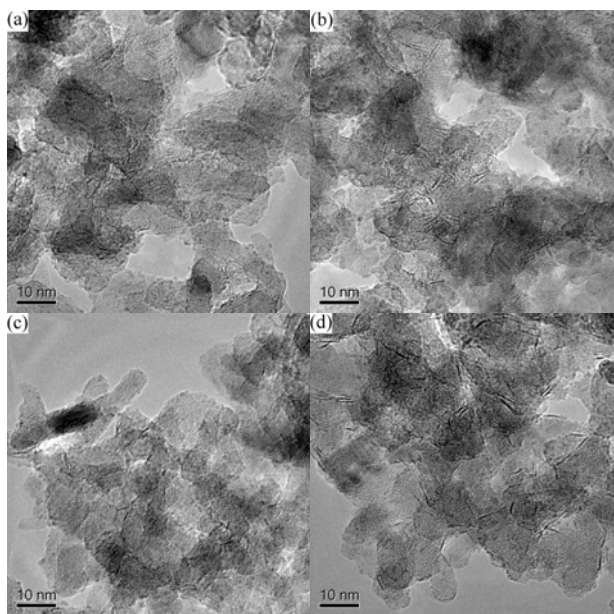


图 5 Mo-V/Al₂O₃ 系列催化剂的 HRTEM 照片

Fig. 5. HRTEM images of Mo-V/Al₂O₃ samples. (a) MoV-0.35; (b) MoV-0.50; (c) MoV-0.75; (d) MoV-1.00.

表 3 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂上可观察到的 MoS₂ 条纹堆叠层数分布

Table 3 Stacking distribution of observed MoS₂ on Mo-V/Al₂O₃ samples

Sample	Stacked layer (%)				
	1 layer	2 layers	3 layers	4 layers	5 layers
MoV-0.35	85.6	10.6	3.0	—	0.8
MoV-0.50	71.6	16.8	8.9	1.8	0.9
MoV-0.75	89.1	9.3	1.6	—	—
MoV-1.00	85.8	13.0	1.2	—	—
RefNiMo	62.5	20.1	8.7	6.7	2.0

表 4 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂上可观察到的 MoS₂ 条纹长度分布

Table 4 Slab length distribution of observed MoS₂ over catalysts

Sample	Slab length range (%)					
	1–2 nm	2–3 nm	3–4 nm	4–5 nm	5–7 nm	>7 nm
MoV-0.35	30.3	47.7	16.7	5.3	—	—
MoV-0.50	7.2	38.9	32.7	17.7	3.5	—
MoV-0.75	34.1	40.3	21.7	1.6	2.3	—
MoV-1.00	—	23.6	37.9	28.6	9.9	—
RefNiMo	—	24.2	44.3	24.2	6.0	1.3

由上述结果统计得到 MoS₂ 片晶平均长度 L 和平均堆叠层数 N 列于表 5。由表可见, 与 Mo/Al₂O₃ 相比, RefNiMo 催化剂上可观察到的 MoS₂ 片晶平均堆叠层数由 1.16 层增至 1.66 层, 而可观察到的 MoS₂ 片晶平均长度则略有变短。这说明添加的助剂 Ni 减弱了 Mo 与载体间的相互作用, 使得 MoS₂ 片晶堆积程度增加。这与文献^[19,20]结果一致。

与 Mo/Al₂O₃ 相比, 添加 V 后, 当 Mo/(Mo+V) 原子比为 0.35 和 0.75 时, 可观察到的 MoS₂ 片晶平均堆叠层数变化不大, 而可观察到的 MoS₂ 片晶平均长度明显变短。与 Mo/Al₂O₃ 相比, MoV-0.50 催化剂上可观察到的 MoS₂ 片晶堆叠层数有所增加, 而可观察到的 MoS₂ 片晶平均长度则变短。

还可以看出, MoV-0.35, MoV-0.50 及 MoV-0.75 催化剂上可观察到的 MoS₂ 片晶平均长度均小于

表 5 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂上可观察到的 MoS₂ 条纹统计结果

Table 5 Statistic results of MoS₂ on Mo-V/Al₂O₃ and RefNiMo catalysts

Sample	Layer	L /nm
MoV-0.35	1.20	2.49
MoV-0.50	1.43	3.20
MoV-0.75	1.12	2.47
MoV-1.00	1.16	3.80
RefNiMo	1.66	3.70

RefNiMo 催化剂,可能会导致 MoS₂ 棱边位和角位的 Mo 原子数比例增加,暴露活性中心数增加^[20].

2.4 催化剂的加氢活性

表 6 为 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂上萘加氢活性. 由表可见, MoO₃ 含量为 7.5% 的 MoV-1.00 催化剂加氢活性明显高于 V₂O₅ 含量为 7.5% 的 MoV-0.00 催化剂,说明 Mo-S 相的加氢活性高于 V-S 相. 对于 MoV-0.35 和 MoV-0.50 催化剂,由于 V 和 Mo 间协同作用,其加氢活性高于 MoV-1.00 催化剂. 结合上文可知,随着 Mo/(Mo+V) 原子比的减小, Mo-V/Al₂O₃ 催化剂中 V 含量逐渐增加,表面孤立的 V 逐渐向多聚体 V 转变,减弱了 V 与载体间的相互作用, V-S 相加氢活性随之提高^[21]; 另一方面, V-Mo-O 结构硫化后成为 V-Mo-S 相,由于 V 的作用使得催化剂表面上可观察到的 MoS₂ 片晶平均长度降低. 添加 V 后,催化剂上可观察到的 MoS₂ 片晶平均长度大幅降低,即短条纹比例增加,长条纹比例降低,导致 MoS₂ 棱边位和角位的 Mo 原子数比例增加,暴露的活性中心数增加,催化剂的加氢活性提高^[20,22]. 这也说明 V 对 Mo 有一定的助催化作用.

表 6 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂上萘加氢活性

Table 6 Naphthalene hydrogenation activity of the Mo-V/Al₂O₃ catalyst samples

Sample	X(naphthalene)/%	Y(tetralin)/%	Z(decaline)/%
MoV-0.00	35.8	35.8	—
MoV-0.35	75.3	75.3	—
MoV-0.50	78.8	78.8	—
MoV-0.75	65.7	65.7	—
MoV-1.00	72.4	72.4	—
RefNiMo	100.0	12.6	87.4

还可以发现,当 Mo/(Mo+V) 原子比为 0.50 时, Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的活性最高. 与 Mo/Al₂O₃ 相比,虽然 MoV-0.50 催化剂上 MoS₂ 片晶平均长度的降低幅度低于 MoV-0.35 和 MoV-0.75,但其上 MoS₂ 片晶平均堆叠层数的增加有助于降低 MoS₂ 和载体间的相互作用,形成加氢活性较高的活性相. 这可能是 MoV-0.50 催化活性最高的原因之一,说明适量 Mo/V 原子比时,两者间电子转移作用最大,从而能够发挥出最大的协同作用.

与 RefNiMo 催化剂相比, Mo-V/Al₂O₃ 的加氢活性较低,只能催化萘部分加氢转化为四氢萘,不能催化四氢萘进一步加氢转化为十氢萘,说明 V 的助催

化作用小于 Ni. 与 Mitchell 等^[18]的结果一致. 结合 HRTEM 结果可以发现, MoV-0.50 催化剂上 II 类活性相所占比例小于 RefNiMo 催化剂,但是可观察到的 MoS₂ 片晶平均长度小于 RefNiMo,从而会增加暴露的活性中心数. 在本文实验条件下, MoV-0.50 上萘加氢活性明显低于 RefNiMo,说明对于不同金属体系的加氢催化剂,不能简单从比较活性相的尺寸和类型来判断其活性高低,还要考虑助剂作用^[20]. 这也进一步证明 V 可以像 Ni 或 Co 一样修饰 MoS₂ 片层边缘,但与 Ni 相比, V 的促进作用较低^[23].

2.5 催化剂对渣油的加氢活性

表 7 为各催化剂经科威特常渣加氢后的脱金属率和脱硫率. 由表可见, MoV-1.00 催化剂的脱 V 率和脱 Ni 率均高于 MoV-0.00 催化剂. 结合表 6 结果说明, Mo-S 相的加氢和 HDM 活性均高于 V-S 相.

还可以发现, MoV-0.50 催化剂的脱金属率均高于其他原子比的 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂,说明在渣油 HDM 反应中 V 和 Mo 也具有协同效应. 对比表 6 与表 7 可知,虽然 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的加氢活性低于 RefNiMo 催化剂,但 MoV-0.35, MoV-0.50 和 MoV-0.75 催化剂的脱金属率均高于 MoV-1.00 和 RefNiMo 催化剂,说明弱加氢活性可以催化渣油 HDM 反应^[10,24,25]. 这与 V 的添加使得 MoS₂ 片晶平均长度减小,暴露的活性中心数增加也有关.

另外,与 RefNiMo 催化剂相比, MoV-0.35, MoV-0.50 和 MoV-0.75 催化剂的脱金属率较高,但脱硫率较低. 这与重质油加氢过程中金属和硫的存在形式不同、HDM 反应速率常数大于 HDS 反应速率常数以及金属比硫易脱除有关^[24]; 另一方面是由于 V 的助催化作用低于 Ni.

聂红等^[26]根据对典型沥青质结构的分析表征和计算机分子模拟,获得了沥青质结构模型和关键结

表 7 Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的脱金属率和脱硫率

Table 7 Removal rate of metal and sulfur on Mo-V/Al₂O₃ catalyst samples

Sample	Removal rate (%)		
	S	V	Ni
MoV-0.00	12.6	17.5	12.0
MoV-0.35	37.0	43.8	22.0
MoV-0.50	37.4	48.8	20.0
MoV-0.75	32.5	43.8	18.0
MoV-1.00	21.1	36.3	22.0
RefNiMo	24.5	38.8	36.0

构的键能数据. 研究表明, 沥青质中卟啉钒的 V-N 键能为 105.2 kJ/mol, 卟啉镍中 Ni-N 键能为 120.8 kJ/mol, 沥青质的稠和芳环结构单元间 S-S 键和 C-S 键的键能分别为 217.2 和 269.9 kJ/mol, 噻吩硫中 C-S 键键能为 448.9 kJ/mol. 沥青质中化学键断裂的趋势由易而难依次为金属配位键的断裂、结构单元间 S-S 键的断裂、结构单元间 C-S 键的断裂、噻吩硫的脱除. 由于渣油中金属和硫元素存在形式不同, Mo-V/Al₂O₃ 催化剂较低的加氢活性可以催化金属的脱除. 但是, 渣油中含有的 S 主要以噻吩硫和硫醚硫形式存在, Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的弱加氢活性位可以催化一部分以 S-S 键和 C-S 键形式存在硫的脱除, 而较难脱除噻吩硫, 从而导致其脱硫率较低并维持在 20% 左右. 这与 Soogund 等^[9]的结论相一致, 即与 Ni-Mo-S 相比, Mo-V/Al₂O₃ 催化剂硫化后形成的 V-S 或 V-Mo-S 相对 HDS 的催化作用较低, 而对 HDM 的催化作用较高. 这是由于其弱加氢活性以及渣油中的金属和硫不同存在形式所致.

3 结论

在模型化合物的加氢反应和渣油 HDM 反应中, Mo-V/Al₂O₃ 催化剂中 Mo 与 V 具有协同作用. 当 Mo/(Mo+V) 原子比为 0.50 时, V 与 Mo 两金属元素间的电子转移作用最大, 催化剂上萘加氢活性、渣油 HDM 活性最高. 由于渣油中金属和硫存在形态不同, 并且 V-Mo-S 相和 V-S 相催化渣油 HDM 的活性高于渣油 HDS, 因此与 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂相比, Mo-V/Al₂O₃ 催化剂脱金属率较高, 而脱硫率则较低. 渣油中的硫含量远高于金属含量, 同时渣油 HDM 反应放热较为缓和, 而 HDS 反应放热较为剧烈. 因此, 与传统 Ni-Mo/Al₂O₃ 渣油 HDM 催化剂相比, Mo-V/Al₂O₃ 催化剂的高脱金属活性和低脱硫活性, 意味着其在反应过程中放热较少, 从而可以有效降低工业运行过程中脱金属催化剂床层热点产生的可能性, 为制备新型渣油 HDM 催化剂提供参考.

参 考 文 献

- 1 吴芳青, 王振宇. 当代石油石化 (Wu F Q, Wang Zh Y. *Petrol Petrochem Today*), 2011, **19**(10): 17
- 2 刘佳, 胡大为, 杨清河, 聂红. 石油炼制与化工 (Liu J, Hu D W, Yang Q H, Nie H. *Petrol Process Petrochem*), 2011, **42**(7): 21
- 3 Jassens J P, Van Langeveld A D, Moulijn J A. *Appl Catal A*, 1999, **179**: 229
- 4 贾燕子, 杨清河, 孙淑玲, 聂红, 李大东. 石油学报 (石油加工) (Jia Y Z, Yang Q H, Sun Sh L, Nie H, Li D D. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*), 2010, **26**: 635
- 5 Dejonghe S, Hubaut R, Grimblot J, Bonnelle J P, Des Courieres T, Faure D. *Catal Today*, 1990, **7**: 569
- 6 Smith B J, Wei J. *J Catal*, 1991, **132**: 1
- 7 贾燕子, 孙淑玲, 杨清河, 聂红, 李大东. 石油学报 (石油加工) (Jia Y Z, Sun Sh L, Yang Q H, Nie H, Li D D. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*), 2011, **27**: 663
- 8 Lacroix M, Guillard C, Breyse M, Vrinat M, Des Courieres T. *J Catal*, 1992, **135**: 304
- 9 Soogund D, Lecour P, Daudin A, Guichard B, Legens C, Lamonier C, Payen E. *Appl Catal B*, 2010, **98**: 39
- 10 李大东. 加氢处理工艺与工程. 北京: 中国石化出版社 (Li D D. *Processing and Engineering of Hydrogenation*. Beijing: SINOPEC Press), 2004. 124
- 11 Scott C E, Guevara J, Scaffidi A, Escalona E, Bolivar C, Pérez-Zurita M J, Goldwasser J. *Stud Surf Sci Catal*, 2000, **130**: 2813
- 12 Cuevas R, Ramírez J, Busca G. *J Fluorine Chem*, 2003, **122**: 151
- 13 Yang S W, Iglesia E, Bell A T. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 8987
- 14 Ferdous D, Bakhshi N N, Dalai A K, Adjaye J. *Appl Catal B*, 2007, **72**: 118
- 15 Weckhuysen B M, Keller D E. *Catal Today*, 2003, **78**: 25
- 16 Kanervo J M, Harlin M E, Krause A O I, Bañares M A. *Catal Today*, 2003, **78**: 171
- 17 Guerrero-Pérez M O, Herrero M C, Malpartida I, Larrubia M A, Alemany L J. *Catal Today*, 2006, **118**: 360
- 18 Mitchell P C H. *Catal Today*, 1990, **7**: 439
- 19 聂红. [博士学位论文]. 北京: 石油化工科学研究院 (Nie H. [PhD Dissertation]. Beijing: RIPP), 2010
- 20 孙淑玲. [博士学位论文]. 北京: 石油化工科学研究院 (Sun Sh L. [PhD Dissertation]. Beijing: RIPP), 2006
- 21 Bonnè R L C, Van Steenderen P, Moulijn J A. *Prepr Fuel Chem Div Am Chem Soc*, 1991, **36**: 1853
- 22 郑爱国, 张进, 刁玉霞, 陈文斌, 徐广通. 石油学报 (石油加工) (Zheng A G, Zhang J, Diao Y X, Chen W B, Xu G T. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*), 2011, **27**: 583
- 23 Maity S K, Ancheyta J, Alonso F, Vázquez J A. *Catal Today*, 2008, **130**: 405
- 24 梁文杰. 重质油化学. 山东东营: 石油大学出版社 (Liang W J. *Chemistry of Heavy Oil*. Dongying: Petrol Univ Press), 2003. 301
- 25 Harada R, Ōkawa H, Kojima T. *Inorg Chim Acta*, 2005, **358**: 489
- 26 聂红, 杨清河, 戴立顺, 李大东. 石油炼制与化工 (Nie H, Yang Q H, Dai L Sh, Li D D. *Petrol Process Petrochem*), 2012, **43**(1): 1