

# 制备条件对MoNiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂性质和性能的影响

金浩, 朱慧红, 杨光, 刘璐, 吕振辉, 时一鸣, 杨涛

中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连

Email: [jinhao.fshy@sinopec.com](mailto:jinhao.fshy@sinopec.com)

收稿日期: 2021年4月7日; 录用日期: 2021年5月12日; 发布日期: 2021年5月19日

## 摘要

本文采用一步浸渍法和两步浸渍法制备了三种MoNiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。通过XRD、Raman、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD、CO吸附原位红外和吡啶吸附红外技术对催化剂的结构和性质进行了表征。以减压渣油为反应物, 考察了制备条件对催化剂性能的影响。采用MoNiFe有机酸浸渍液一步浸渍法制备的催化剂MoNiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有较高的加氢脱硫、加氢脱残炭和加氢脱金属活性, 明显优于采用两步浸渍法制备的MoNiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。

## 关键词

制备条件, 催化剂, 性质, 性能

# The Effect of Preparation Conditions on Properties and Performance of MoNiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst

Hao Jin, Huihong Zhu, Guang Yang, Lu Liu, Zhenhui Lv, Yiming Shi, Tao Yang

Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Dalian Liaoning

Email: [jinhao.fshy@sinopec.com](mailto:jinhao.fshy@sinopec.com)

Received: Apr. 7<sup>th</sup>, 2021; accepted: May 12<sup>th</sup>, 2021; published: May 19<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Three MoNiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by one-step and two-step impregnation methods in

this paper. The structure and property of the catalysts were characterized by XRD, Raman, H<sub>2</sub>-TPR, FT-IR of pyridine adsorption, NH<sub>3</sub>-TPD and FT-IR of CO absorbed. The effect of preparation conditions on the catalytic performance of MoNiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts was investigated with vacuum residue as reactant. The MoNiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by one-step impregnation method with Mo-Ni-Fe organic acid solution exhibited higher hydrodesulfurization activity, residual carbon removing activity and hydrodemetallization activity, whose activity was significantly superior to that of the MoNiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by two-step impregnation method.

## Keywords

Preparation Condition, Catalyst, Property, Performance

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

近年来,原油日益变重,如何将原油有效转化生产高质量产品,对各大炼厂变得越来越有吸引力。而沸腾床渣油加氢技术是加工劣质重质原油、提高石油资源利用率的有效手段,沸腾床渣油加氢技术具有原料适应性广、反应器内温度均匀、运转周期长、装置操作灵活等优点[1] [2] [3] [4]。

沸腾床渣油加氢技术通过催化剂的在线置换可以保持较高的活性稳定性,实现渣油的高效转化,因此运转过程中需要消耗大量的催化剂[5]。以一套 300 万吨/年的沸腾床渣油加氢装置为例,每年大约消耗 3000 吨催化剂。因此,沸腾床渣油加氢催化剂的价格直接影响到沸腾床装置的运行成本,引起炼厂的广泛关注。

沸腾床渣油加氢催化剂主要是以 MoNi 或 MoCo 为活性金属组分,氧化铝为载体[6]。目前沸腾床渣油加氢催化剂在保持活性相当的情况下,如何降低催化剂成本是其研究的一个主要方向。Fe 作为一种廉价活性金属,广泛应用于各种催化反应中。有文献报道[7],Fe 用于硫化态的 Mo 或 W 的体相催化剂中,在加氢处理反应中具有积极的协同作用。在渣油加氢领域,与传统 Mo-Ni 催化剂相比,Mo-Ni-Fe 催化剂却很少报道。

Fe 的加入,改变了催化剂的性质和加氢活性,本文主要研究不同的制备条件对 MoNiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂性质和性能的影响,通过 XRD、Raman、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD 和 CO 吸附原位红外等技术对催化剂的结构和性质进行了表征,采用高压釜考察了催化剂在渣油加氢反应中的加氢活性。

## 2. 实验部分

### 2.1. 原料

钼酸铵(分析纯),硝酸镍(分析纯),硝酸铁(分析纯),柠檬酸(分析纯,有机酸),以上试剂均为天津市大茂化学试剂厂生产。

### 2.2. 催化剂制备

MoNiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂采用 MoNiFe 有机酸溶液一步浸渍法制备。同时改变制备条件,制得含有相同金属含量的催化剂 MoNiFe-1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MoNiFe-2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。催化剂都是采用两步浸渍法制得,其中

MoNiFe-1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂焙烧一次, 而 MoNiFe-2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂焙烧两次。由于催化剂所使用载体均为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 因此催化剂简称为 MoNiFe、MoNiFe-1 和 MoNiFe-2。

### 2.3. 催化剂分析

催化剂表面酸性采用吡啶吸附红外光谱法测定, 所用仪器为美国热电公司的 Nicolet 550 型红外光谱仪。催化剂 XRD 表征在荷兰 Panalytical 公司的 X'Pert Pro 型 X-射线粉末衍射仪上进行。催化剂 Raman 表征在法国 HORIBA Jobin Yvon 公司的 LabRAM HR-800 型激光共焦拉曼光谱仪上进行。催化剂程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)和程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)表征在美国麦克公司的 Auto chem 2920 型化学吸附仪上进行。催化剂 CO 吸附原位红外表征在美国热电公司的 Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪上进行。

### 2.4. 催化剂评价

采用减压渣油作为原料油, 在间歇式高压釜上进行活性评价, 原料油性质如表 1 所示, 间歇式高压釜评价条件如表 2 所示。

**Table 1.** Properties of feedstock

**表 1.** 原料性质

项目	原料油
w(CCR), %	17.81
w(S), %	3.31
w(Ni + V), μg·g <sup>-1</sup>	230
>500℃渣油收率, %	92.8

**Table 2.** Evaluation conditions of autoclave

**表 2.** 高压釜评价条件

项目	催化剂
工艺条件	
反应温度/℃	430
反应压力/MPa	15
反应时间/min	60
油剂体积比/v/v	13:1

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 催化剂表征

#### 3.1.1. 催化剂的 XRD 表征

图 1 为三种催化剂的 XRD 谱图, 从图中可以看出三种催化剂上都只出现了属于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰( $2\theta = 37.5^\circ, 46.0^\circ, 67.0^\circ$ ) [8] [9], 都没有发现金属组分的特征衍射峰, 说明采用不同制备条件制备的三种催化剂, 金属组分在载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上分散较好, 没有发生明显聚集。

#### 3.1.2. 催化剂的 Raman 表征

图 2 为三种催化剂的 Raman 谱图, 从图中可以看出三种催化剂的 Raman 谱图非常相似, 都出现了四

个主要特征峰, 分别位于  $950\text{ cm}^{-1}$ 、 $860\text{ cm}^{-1}$ 、 $320\text{ cm}^{-1}$  和  $210\text{ cm}^{-1}$ 。位于  $950\text{ cm}^{-1}$  和  $320\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归属于八面体配位的 Mo=O 伸缩振动峰; 位于  $860\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归属于四面体配位的 Mo=O 伸缩振动峰; 位于  $210\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归属于八面体配位的 Mo-O-Al 伸缩振动峰[10] [11] [12]。其中八面体配位的 Mo 为反应的活性相, 而催化剂 MoNiFe 具有最大的八面体配位的 Mo=O 伸缩振动峰, 也就是说其具有最多的反应活性相。

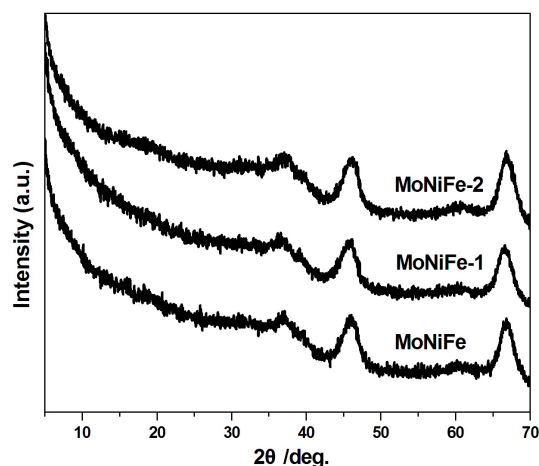


Figure 1. XRD patterns of the catalysts

图 1. 催化剂 XRD 谱图

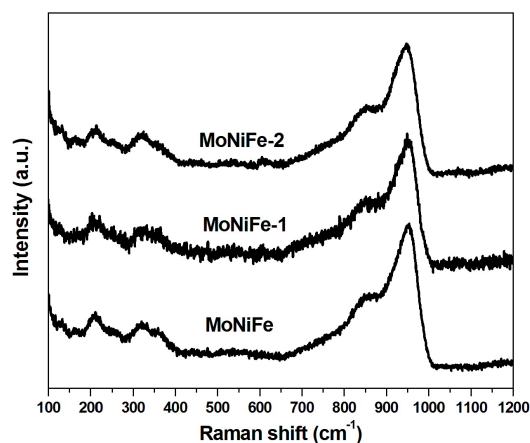


Figure 2. Raman spectra of the catalysts

图 2. 催化剂 Raman 谱图

### 3.1.3. 催化剂的 $\text{H}_2$ -TPR 表征

通过  $\text{H}_2$ -TPR 对三种催化剂的还原性质进行了研究, 结果如图 3 所示。从图中可以看出, 三种催化剂的还原峰位置基本一致, 在  $380^\circ\text{C}$  附近出现了催化剂的  $\text{MoO}_3$  还原峰[13] [14], 其还原峰面积为催化剂  $\text{MoNiFe} > \text{MoNiFe-2} > \text{MoNiFe-1}$ , 说明在三种催化剂中, 催化剂 MoNiFe 上的  $\text{MoO}_3$  最易还原, MoNiFe 浸渍液中有有机酸的加入, 削弱了  $\text{MoO}_3$  与载体氧化铝之间的相互作用, 有助于  $\text{MoO}_3$  的还原。

### 3.1.4. 催化剂的酸性研究

通过红外吡啶吸附和  $\text{NH}_3$ -TPD 对三种催化剂的酸性进行了研究, 如表 3 和图 4 所示。催化剂的红外

酸数据列于表 3。从表中数据可以看出,以催化剂 MoNiFe-1 的红外酸量为基准,其相对红外酸量定为 100,催化剂 MoNiFe 的相对红外酸量为 129,MoNiFe-2 催化剂的相对红外酸量为 121,催化剂 MoNiFe 具有最高的相对红外酸量,也就是说其具有最高的红外酸量。

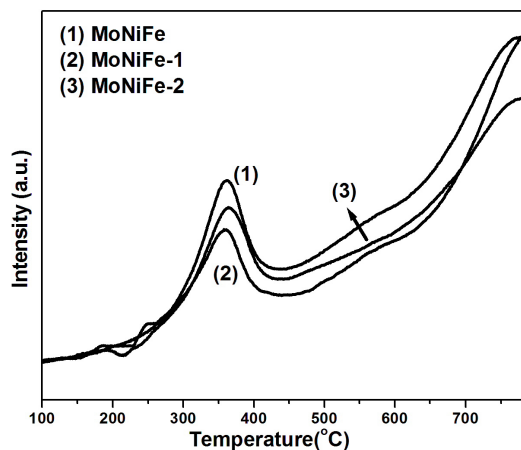


Figure 3. The H<sub>2</sub>-TPR profiles of the catalysts

图 3. 催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Table 3. The acid amount of the catalysts

表 3. 催化剂的红外酸数据

催化剂	MoNiFe	MoNiFe-1	MoNiFe-2
相对红外酸量	129	100	121

图 4 为催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图,从图中可以看出,三种催化剂都在 230°C 附近出现了一个氨脱附峰,其氨脱附峰面积大小为催化剂 MoNiFe > MoNiFe-2 > MoNiFe-1。催化剂 MoNiFe 具有最大的氨脱附峰面积,说明其具有最高的酸量,与红外吡啶吸附表征结果相一致。

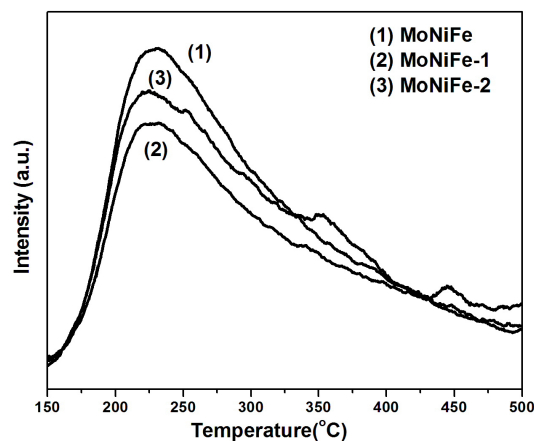


Figure 4. The NH<sub>3</sub>-TPD profiles of the catalysts

图 4. 催化剂 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图

### 3.1.5. 还原态催化剂的 CO 吸附原位红外表征

三种催化剂在 500°C 还原后进行 CO 吸附原位红外表征,结果如图 5 所示。从图中可以看出,波数为

2188  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于  $\text{Mo}^{4+}$ -CO 吸收峰；波数为 2125  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于  $\text{Mo}^0$  或  $\text{Mo}^{2+}$ -CO 吸收峰；波数为 2080  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰归属于  $\text{Ni}^0$  或  $\text{Ni}^{2+}$ -CO 和  $\text{Fe}^{2+}$ -CO 吸收峰[15]。在三种催化剂中，催化剂 MoNiFe 具有最大的 CO 吸收峰面积，表明催化剂具有最多的 MoNiFe 活性物种。这说明 MoNiFe 浸渍液中有有机酸的加入，增加了催化剂的活性物种，提高了活性金属的利用率。

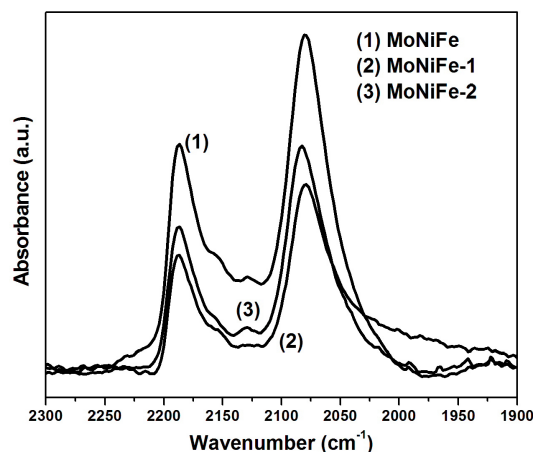


Figure 5. The *in-situ* FT-IR spectra of CO adsorbed on reduced catalysts

图 5. 还原态催化剂的 CO 吸附原位红外谱图

### 3.2. 催化剂活性评价

以减压渣油为原料，采用高压釜对 MoNiFe、MoNiFe-1 和 MoNiFe-2 三种催化剂进行活性评价，评价结果见表 4。从表中数据可以看出：以催化剂 MoNiFe 的杂质脱除率为基准，其 HDS、HDCCR 和 HD (Ni + V) 均为 100，催化剂 MoNiFe-1 的 HDS 为 89，HDCCR 为 84，HD (Ni + V) 为 96，催化剂 MoNiFe-2 的 HDS 为 92，HDCCR 为 89，HD (Ni + V) 为 98。采用 MoNiFe 有机酸溶液一步浸渍法制备的催化剂 MoNiFe 具有最高的加氢脱硫、加氢脱残炭和加氢脱金属活性，明显高于采用两步法制备的 MoNiFe-1 和 MoNiFe-2 催化剂。这是由于 MoNiFe 浸渍液中有有机酸的加入，削弱了金属组分与载体的相互作用，增加了催化剂的酸量和活性物种，明显有助于催化剂性能的提高。

Table 4. Evaluation results of the catalysts

表 4. 催化剂评价结果

项目	MoNiFe	MoNiFe-1	MoNiFe-2
相对杂质脱除率			
HDS	100	89	92
HDCCR	100	84	89
HD(Ni + V)	100	96	98

## 4. 结论

采用 MoNiFe 有机酸浸渍液一步浸渍法制备的 MoNiFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂，表现出了较高的加氢脱硫、脱金属和脱残炭性能，明显优于采用两步浸渍法制备的两种 MoNiFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂。这是由于采用有机酸浸渍液可以削弱活性金属与载体之间的相互作用，使催化剂上活性金属易于还原和硫化，催化剂具有相对

较高的酸量, 明显有助于催化剂性能的提高。

## 基金项目

国家重点研发计划: 颠覆性纳米介孔分子筛渣油加氢裂化催化剂创制及产业化, SQ2018YFA020161。

## 参考文献

- [1] Schweitze, J.-M. and Kressmann, S. (2004) Ebullated Bed Reactor Modeling for Residue Conversion. *Chemical Engineering Science*, **59**, 5637-5645. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.08.018>
- [2] Rana, M.S., Sámano, V., Ancheyta, J. and Diaz, J.A.I. (2007) A Review of Recent Advances on Process Technologies for Upgrading of Heavy Oils and Residua. *Fuel*, **86**, 1216-1231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>
- [3] 姚国欣. 渣油沸腾床加氢裂化技术在超重原油改质厂的应用[J]. 当代石油石化, 2008, 16(1): 23-29, 43.
- [4] 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.
- [5] 李大东. 加氢处理工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [6] 方向晨. 加氢精制[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [7] Hubaut, R., Rives, A., Luis, M. and Scott, C. (2003) Surface Characterization of Bulk Fe-Mo Mixed Sulphide Catalysts. *Catalysis Communications*, **4**, 134-139. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(03\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00005-0)
- [8] 吕振辉, 彭绍忠, 张学辉, 高玉兰, 佟佳. 不同官能团有机物对 MoNiP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的组成、结构和性能的影响[J]. 石油化工, 2017, 46(1): 27-35.
- [9] 许灵瑞, 王继锋, 杨占林, 唐兆吉, 姜虹. 载体焙烧温度对 MoNiP/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加氢催化剂活性的影响[J]. 石油化工, 2014, 43(8): 908-913.
- [10] Vakrosa, J., Lycourghiotisa, A., Voyiatzisa, G.A., Siokoub, A. and Kordulis, C. (2010) CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by Co-Equilibrium Deposition Filtration: Characterization and Catalytic Behavior for the Hydrodesulphurization of Thiophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, **96**, 496-507. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.011>
- [11] 赵国利, 王少军, 凌凤香, 吴洪新, 崔晓莉, 张玉涵. 磷对 CoMoP 浸渍液及催化剂活性组分结构影响的激光拉曼光谱法研究[J]. 分析测试学报, 2012, 31(10): 1298-1302.
- [12] 徐斌, 朱崇业, 李全芝. 相镍负载催化剂表面组份及其活性的研究[J]. 物理化学学报, 1994, 10(6): 543-548.
- [13] López Cordero, R. and López Agudo, A. (2000) Effect of Water Extraction on the Surface Properties of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrotreating Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **202**, 23-35. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00449-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00449-X)
- [14] Qu, L., Zhang, W., Kooyman, P.J. and Prins, R. (2003) MAS NMR, TPR and TEM Studies of the Interaction of NiMo with Alumina and Silica-Alumina Supports. *Journal of Catalysis*, **215**, 7-13. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00181-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00181-1)
- [15] Hadjiivanov, K.I. and Vayssilov, G.N. (2002) Oxide Surfaces and Zeolites by Carbon Monoxide as an IR Probe Molecule. *Advances in Catalysis*, **47**, 307-511. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)47008-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47008-3)