

# 重油浆态床加氢裂化催化剂及其原子尺度调控研究进展

孙广洵<sup>1</sup>, 薛鹏<sup>1</sup>, 田丰宇<sup>1</sup>, 柳云骐<sup>1,2</sup>, 潘原<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(华东)重质油全国重点实验室, 山东 青岛 266580;

2. 安徽师范大学 化学与材料科学学院, 安徽 芜湖 241002)

**摘要:**浆态床加氢裂化催化剂的设计和开发是重油高效转化的关键。传统过渡金属硫化物催化剂在加氢反应过程中易团聚, 导致金属原子利用率低和加氢性能下降。单原子催化剂具有最大的金属原子利用率和可调的活性中心结构, 表现出优异的加氢性能, 为重油浆态床加氢裂化催化剂设计提供了新思路。综述了近年来重油浆态床加氢裂化催化剂的研究进展, 重点介绍了纳米催化剂和单原子催化剂的结构特性与催化性能差异, 进而从原子尺度提出了配位结构调控、双原子位点协同调控和单原子-硫化物耦合调控的浆态床加氢裂化催化剂的设计策略, 并对单原子催化剂在重油浆态床加氢裂化反应体系中存在的问题与挑战进行了展望。

**关键词:**重油; 浆态床加氢裂化; 单原子催化剂; 原子尺度调控; 活性位点

中图分类号: TQ426; TK91

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2026)04-070-11

## Research progress on heavy oil slurry phase hydrocracking catalysts and their atomic-scale regulation

SUN Guangxun<sup>1</sup>, XUE Peng<sup>1</sup>, TIAN Fengyu<sup>1</sup>, LIU Yunqi<sup>1,2</sup>, PAN Yuan<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China;

2. School of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University, Wuhu 241002, Anhui, China)

**Abstract:** The design and development of slurry phase hydrocracking catalysts are key to the efficient conversion of heavy oil. Traditional transition metal sulfide catalysts are prone to agglomerate during hydrogenation reactions, resulting in low metal atom utilization rate and decreased hydrogenation performance. Single-atom catalysts have the highest metal atom utilization rate and adjustable active center structure, which show excellent hydrogenation performance, providing new ideas for the design of heavy oil slurry phase hydrocracking catalysts. Research progress on heavy oil slurry phase hydrocracking catalysts in recent years was reviewed, with particular emphasis on the structural characteristics and catalytic performance differences between nano-scale catalysts and single-atom catalysts. At the atomic scale, design strategies for heavy oil hydrocracking catalysts were then proposed, including coordination structure regulation, dual-atom site cooperative regulation, and single-atom-sulfide coupling regulation. In addition, the issues and challenges of single-atom catalysts in heavy oil slurry phase hydrocracking were prospected.

**Keywords:** heavy oil; slurry phase hydrocracking; single-atom catalysts; atomic-scale regulation; active sites

石油是社会发展的关键战略资源。我国石油资源大量依赖进口, 2024 年原油对外依存度高达 71.9%, 且以重油为主。高效转化利用是提升石油综合利用率并确保能源安全的核心问题<sup>[1]</sup>。加氢转

化被认为是劣质重油清洁高效利用的关键技术<sup>[2]</sup>, 而浆态床加氢因转化率高、适应原料范围广而受到广泛关注<sup>[3]</sup>。催化剂在重油浆态床加氢裂化反应中发挥着决定性的作用, 首先催化 H<sub>2</sub> 裂解产生活性氢

收稿日期: 2025-09-16; 修回日期: 2025-10-28。

基金项目: 国家自然科学基金(22478432, 22522819); 山东省自然科学基金(ZR2024JQ004); 泰山学者科研项目(tstp20250527)。

第一作者: 孙广洵(1997—), 博士研究生, 研究方向为重油浆态床加氢, E-mail: gxsun0124@163.com。

通信作者: 柳云骐(1963—), 博士, 教授, 研究方向为石油化工, E-mail: liuyunqi@upc.edu.cn;

潘原(1989—), 博士, 教授, 研究方向为工业催化, E-mail: panyuan@upc.edu.cn。

物种,随后活性氢物种与热裂解过程中形成的大分子自由基作用并使其饱和,从而抑制了大分子自由基缩聚和焦炭生成,实现重油向轻质油的转化。通常载体的酸性位点促进重油大分子C—C键裂解和异构化反应,以提高重油转化率,而金属活性相负责活化H<sub>2</sub>形成氢自由基,进而与热裂解产生的大分子自由基发生反应,避免大分子自由基相互之间的缩合生焦<sup>[4-5]</sup>。由于重油浆态床加氢过程使用一次性催化剂,因此,研发具有高转化效率和高金属原子利用率的新型催化剂成为推动该技术产业化的关键方向。较高的转化效率表明活性位点能够高效运作,而较高的原子利用率则表明构成催化剂的金属原子几乎都参与催化过程<sup>[6]</sup>。这不仅提升了H<sub>2</sub>使用效率和重油转化水平,同时还能有效减少焦炭生成,避免因结焦导致的设备磨损与堵塞等问题<sup>[7]</sup>。因此,设计并应用“双高”性能的催化剂,对实现重油浆态床加氢转化具有重要意义。

重油浆态床加氢裂化催化剂(负载型纳米催化剂、非负载型纳米催化剂和单原子催化剂(SACs))对

比见表1。负载型纳米催化剂在过重的油中易失活,分散性一般。非负载型纳米催化剂在重油中分散性和加氢活性较高,是目前应用最广泛的催化剂,然而其活性位点金属硫化物在油中易团聚失活。相比于以上催化剂,单原子催化剂具有更高的原子利用率,且加氢活性较高,具有良好的发展前景。传统浆态床加氢裂化催化剂通过过渡金属化合物在反应体系中的原位硫化过程形成硫化物活性物种,硫化物的边角位是活性位点<sup>[8-9]</sup>。然而,若缺乏有效的原位调控手段,这些活性物种往往会迅速团聚形成更大颗粒<sup>[10]</sup>,导致金属原子利用率降低,暴露的活性位点数量下降,从而显著降低了催化剂加氢活性。近年来兴起的单原子催化剂因能够实现金属原子利用率最大化,并具备可设计与调控的配位环境而备受关注,其在重油浆态床加氢反应中不仅展现出高效的H<sub>2</sub>活化性能<sup>[11-13]</sup>,也为重油浆态床加氢裂化催化剂的结构设计提供了新思路。通过精准调控催化剂活性位点的微观结构,促进H<sub>2</sub>活化,有望显著提升单原子催化剂重油浆态床加氢反应催化性能<sup>[14-15]</sup>。

表1 重油浆态床加氢裂化催化剂对比

Table 1 Comparison of heavy oil slurry phase hydrocracking catalysts

催化剂类型	活性位点	适用重油类型	分散性	稳定性	加氢活性
负载型纳米催化剂	载体及过渡金属硫化物	较重	一般	一般	一般
非负载型纳米催化剂	过渡金属硫化物	重	较高	易团聚失活	较高
单原子催化剂	特定配位结构的金属原子	重	较高	较高	较高

本文综述近年来重油浆态床加氢裂化催化剂的研究进展,从原子尺度提出催化剂调控策略(配位结构调控、双原子位点协同调控、单原子与MoS<sub>2</sub>活性位点耦合调控)(图1),并对单原子催化剂在该反应体系中存在的问题与挑战进行展望。

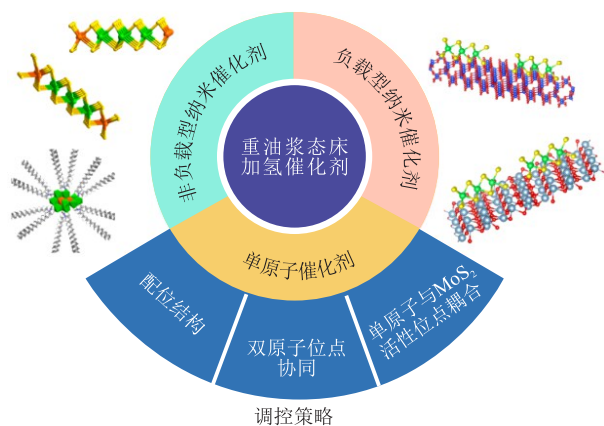


图1 重油浆态床加氢裂化催化剂类型及其原子尺度调控策略  
Fig.1 Types of heavy oil slurry phase hydrocracking catalysts and their atomic-scale regulation strategies

## 1 重油浆态床加氢裂化催化剂研究进展

### 1.1 纳米催化剂

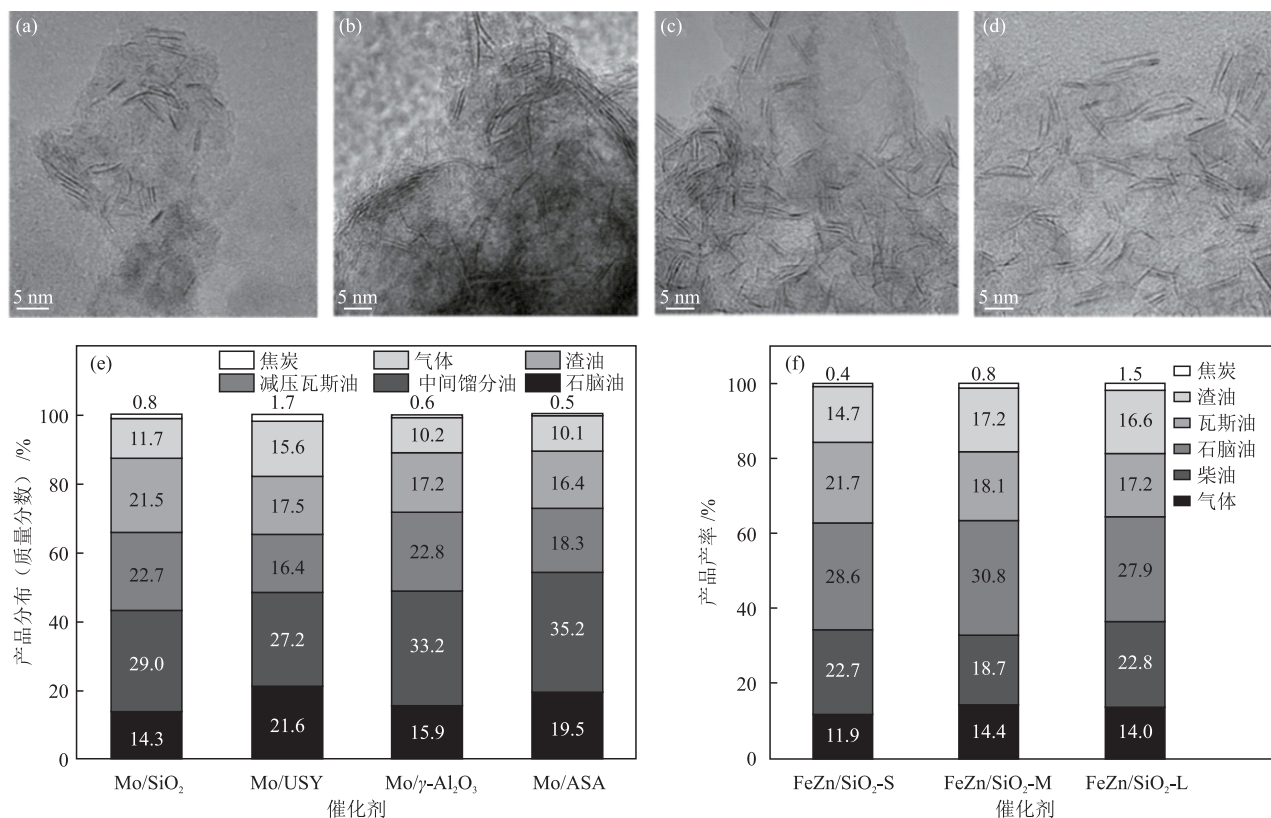
纳米催化剂的活性位点多为过渡金属硫化物,其中MoS<sub>2</sub>和WS<sub>2</sub>的加氢活性远高于其他金属硫化物,其催化活性主要来源于不饱和配位的边缘位点。

#### 1.1.1 负载型纳米催化剂

负载型纳米催化剂主要采用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>等金属氧化物作为载体,通过在载体表面引入弱酸性位点,促进重油分子热裂化过程中C—C键断裂<sup>[16]</sup>,从而在较低温度下重油加氢裂化。强酸性载体会导致过度裂化,而高比表面积有利于活性金属在载体上的分散,因此负载型纳米催化剂应选择大介孔+适中酸性的载体,以保证最高重油转化率的同时结焦率最低。FENG等<sup>[17]</sup>制备了不同酸性载体负载的催化剂(图2(a)~图2(d)),发现无定形硅铝(ASA)作为载体的催化剂表现出最好的重油浆态

床加氢裂化催化性能(图2(e))。MA等<sup>[18]</sup>合成了Zr掺杂 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合氧化物催化剂,发现Zr的掺杂增大了混合氧化物的总酸量,使催化剂从富含大中孔/大孔结构转变为了更均匀的介孔结构,显著提高了重油转化率。此外,载体粒径也影响着催化剂的

加氢活性,小粒径载体不仅提供了更高的比表面积和大介孔容积,促进了重油分子扩散和传质,还提高了载体上负载金属氧化物的还原性,提高了金属分散度和硫化度,形成了更多的活性相,并进一步提高了催化剂加氢活性(图2(f))<sup>[19]</sup>。



分图(f)中,S表示小粒径,M表示中粒径,L表示大粒径。

图2 Mo/SiO<sub>2</sub> (a)、Mo/USY (b)、Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c)和 Mo/ASA (d)的SEM照片和其催化下的产品分布(e)<sup>[17]</sup>;不同SiO<sub>2</sub>载体粒径 FeZn/SiO<sub>2</sub> 催化剂催化下的产品产率(f)<sup>[19]</sup>

Fig. 2 SEM images of Mo/SiO<sub>2</sub> (a), Mo/USY (b), Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) and Mo/ASA (d) and product distributions with their catalysis (e)<sup>[17]</sup>; Product yields of FeZn/SiO<sub>2</sub> catalysts supported on SiO<sub>2</sub> with different particle sizes (f)<sup>[19]</sup>

### 1.1.2 非负载型纳米催化剂

与负载型纳米催化剂相比,非负载型纳米催化剂主要由活性金属组分构成。借助表面活性剂在金属纳米颗粒表面的桥连作用,可有效改善催化剂在油相中的分散性,从而使活性位点更好地接触反应物,提升催化剂重油浆态床加氢裂化催化性能。RAWAT等<sup>[20]</sup>系统比较了不同碳链长度脂肪酸配体(月桂酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸钠)修饰的油溶性MoS<sub>2</sub>催化剂,发现油酸钠的不饱和双键提高了催化剂疏水性,促进了重油分子在催化剂上的扩散,实现了最高的减压渣油(VR)和重减压瓦斯油(VGO)转化率(图3(a))。配体结构通过影响前驱体在油中的分散性,决定了原位生成的MoS<sub>2</sub>催化剂的尺寸和活性位点数量。KANG等<sup>[21]</sup>研究发现具有短链烷基

配体的三乙基亚磷酸酯钼因具有最佳的分散性,能够生成最小尺寸、最多边缘活性位点的MoS<sub>2</sub>,从而展现出高活性金属转化频率(TOF)(图3(b)、图3(c))。然而,油溶性前驱体通常只含有单一的烷基基团,限制了催化剂的分散性和催化活性。YANG等<sup>[22]</sup>通过制备同时含有苯甲基和正丁基的双功能Mo-芳基/烷基二硫代磷酸盐催化剂,提升了非负载纳米型催化剂对不同原料的普适性(图3(d))。

重油浆态床加氢裂化反应主要发生在催化剂的边缘区域,引入Ni、Co等助剂可增加缺陷、提高电子迁移率,显著提高催化剂加氢活性<sup>[23]</sup>。Ni掺杂在MoS<sub>2</sub>边缘改变了MoS<sub>2</sub>的电子结构,降低了H<sub>2</sub>解离能垒(图4(a))<sup>[24]</sup>。另外,Ni-S键具有较强的离子键特性,可以促进电子转移,提高H<sub>2</sub>活化性

能,极大提高了催化剂的重油加氢裂化催化性能(图4(b))<sup>[24]</sup>。此外,Ni优先占据 $WS_2$ 的W-edge位点,形成更稳定的活性中心,抑制了 $WS_2$ 片层生长,保证了边缘金属的分散度,从而提高了催化剂加氢

活性和稳定性<sup>[25]</sup>。 $WS_2$ 易发生平面堆叠,导致活性位点减少,Co掺杂可以促进Co-W-S生成,抑制 $WS_2$ 堆叠,从而显著提升催化剂加氢活性和稳定性(图4(c))<sup>[26]</sup>。

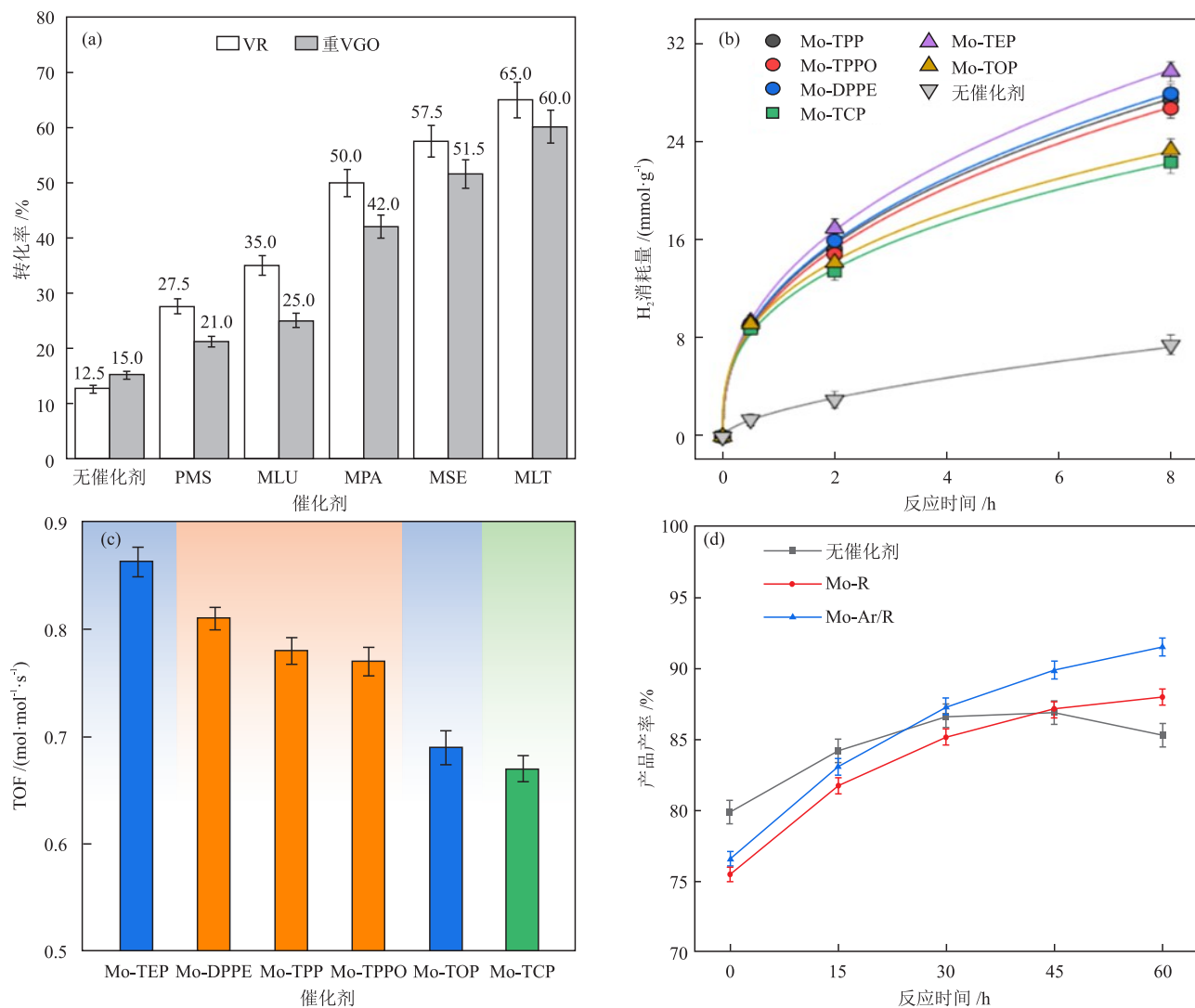
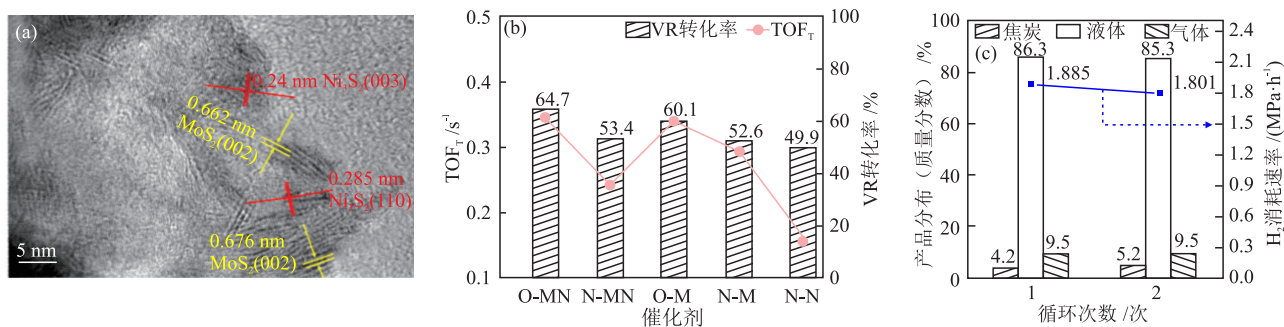


图3 不同配体修饰 $MoS_2$ 催化剂作用下的VR和重VGO转化率(a)<sup>[20]</sup>;含磷钼先驱体催化剂作用下的VR加氢裂化的 $H_2$ 消耗曲线(b)和TOF(c)<sup>[21]</sup>;不同配体修饰催化剂作用下的产品收率随反应时间的变化(d)<sup>[22]</sup>

Fig. 3 VR and heavy VGO conversion rates of  $MoS_2$  catalysts modified by different ligands (a)<sup>[20]</sup>;  $H_2$  consumption curves (b) and TOF (c) of VR hydrocracking of catalysts with phosphorus-molybdenum precursors<sup>[21]</sup>; Changes of product yields of catalysts modified by different ligands with reaction time (d)<sup>[22]</sup>

CHEN等<sup>[27]</sup>采用高分散Co调控了 $MoS_2$ 结构,发现Co会优先占据 $MoS_2$ 纳米片的边缘S位点,从而改变电子结构,促进反应物吸附和活化,其中Co掺杂在 $MoS_2$ 边缘并与之形成Co-S-Mo相(图5(a))。与参比催化剂相比,Co掺杂 $MoS_2$ 催化剂展示出更优异的加氢活性(图5(b))<sup>[27]</sup>。Ni的引入可以进一步促进Co-Mo-S<sup>[28]</sup>、Mo-W-S<sup>[29]</sup>活性相的形成,并提高其稳定性,促进 $H_2$ 吸附和解离,从而提高催化剂加氢活性和对裂解自由基的淬灭能力。Fe的d轨道与Mo的d轨

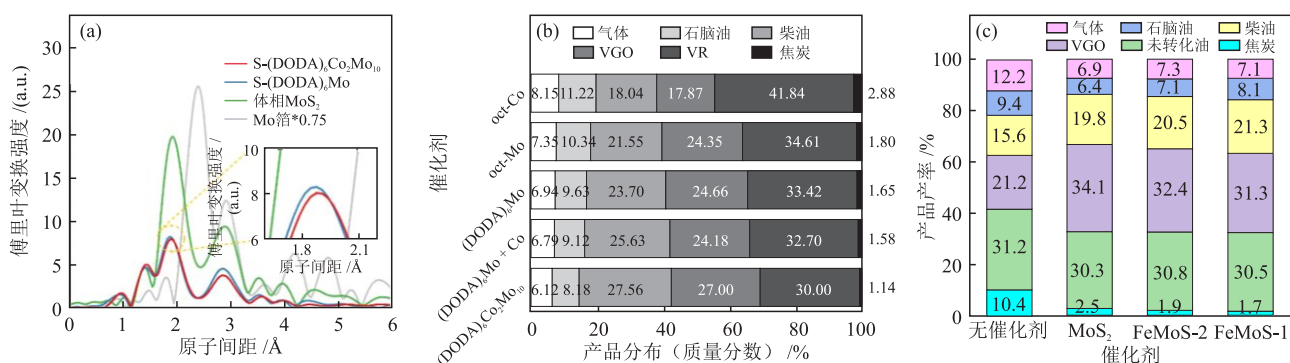
道重叠,电子可以从Fe转移到Mo(通过桥连S),形成富电子Mo,降低配位不饱和位点的形成能垒,暴露更多的活性位点,促进 $H_2$ 异裂解离。FeMoS的d带中心比 $MoS_2$ 更远离费米能级,有利于反应物/中间体脱附,降低了焦炭产率(图5(c))<sup>[30]</sup>。重油分子中间体的吸脱附平衡直接决定了重油浆态床加氢裂化反应活性和稳定性,有效的吸附保证了加氢反应进行,快速脱附则避免了反应中间体在表面缩合生成焦炭。此外,Fe的引入减小了层间作用力,有利于减小 $MoS_2$ 堆叠层数<sup>[30]</sup>。



TOF<sub>T</sub>为总金属转化频率;N-MN为机械混合的环烷酸Mo(N-M)和环烷酸Ni(N-N)。

图4 O-MN的HRTEM照片(a)及其与参比催化剂作用下的TOF<sub>T</sub>和VR转化率(b)<sup>[24]</sup>;Co掺杂WS<sub>2</sub>催化剂作用下的产品分布和H<sub>2</sub>消耗速率(c)<sup>[26]</sup>

Fig. 4 HRTEM image of O-MN (a) and TOF<sub>T</sub> and VR conversion rates of O-MN and reference catalysts (b)<sup>[24]</sup>; Product distributions and H<sub>2</sub> consumption rates of Co-doped WS<sub>2</sub> catalysts (c)<sup>[26]</sup>



1 Å = 0.1 nm。

图5 Co掺杂MoS<sub>2</sub>催化剂的FT-EXAFS谱图(a)和其作用下的产品分布(b)<sup>[27]</sup>;FeMoS催化剂及其参比催化剂作用下的产品产率(c)<sup>[30]</sup>

Fig. 5 FT-EXAFS spectra (a) and product distributions (b) of Co-doped MoS<sub>2</sub> catalysts<sup>[27]</sup>; Product yields of FeMoS catalysts and reference catalysts (c)<sup>[30]</sup>

负载型纳米催化剂与非负载型纳米催化剂的结合既提供了促进裂化的酸性位点,又使催化剂在油相中具有良好的分散性。MA等<sup>[31]</sup>将油溶性离子液体与混合金属氧化物(SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>)结合,研发了双功能催化剂,发现油溶性离子液体提高了催化剂在油相中的分散性,促进了活性位点MoS<sub>2</sub>高度分散。SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>提供的Brønsted和Lewis酸性位点促进了裂解反应,显著提高了VR转化率和馏分油的产品收率。

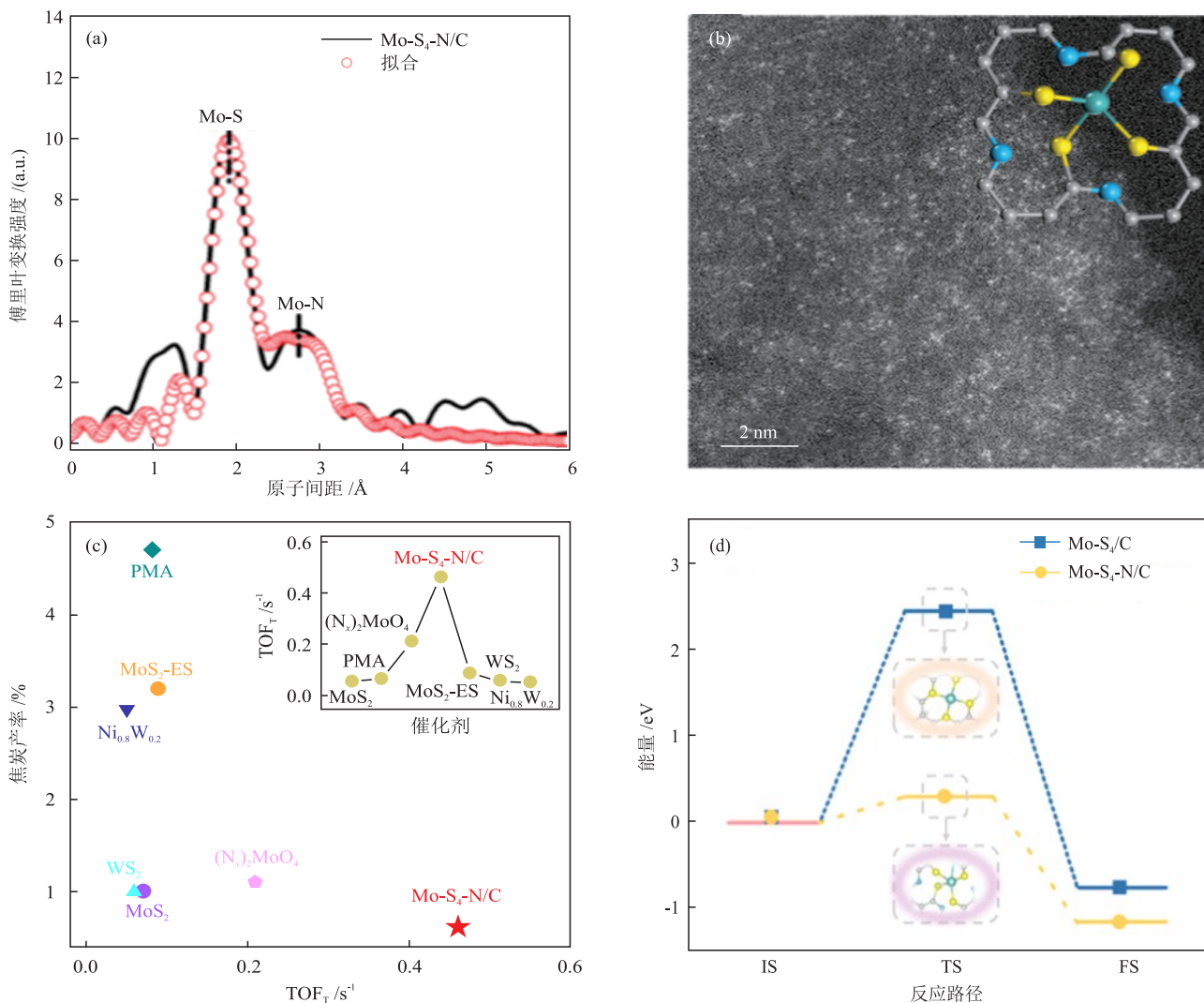
## 1.2 单原子催化剂

纳米催化剂的边角位被认为是催化活性中心,然而,在高温高压且富硫反应条件下,金属硫化物易发生团聚生长,导致活性位点数量下降,导致催化剂失活。此外,受限于循环使用性能差及回收难度高等问题,大量催化剂随着转化后的轻质油品从分馏塔流出到下一级操作单元,导致在尾油循环等操作过程中需要重新注入新鲜催化剂,增大了成本,制约了其在重油浆态床加氢反应中的应用<sup>[32]</sup>。

近年来,单原子催化剂因全暴露的金属活性位点、配位结构可调节等优点,在加氢反应中能够高效活

化H<sub>2</sub>,而H<sub>2</sub>的高效活化对于重油浆态床加氢过程至关重要,因此单原子催化剂在重油浆态床加氢反应中表现出较高加氢活性<sup>[33-34]</sup>。此外,作为载体的碳材料具有超大比表面积和亲油疏水性<sup>[35]</sup>,能有效提高催化剂在油相中的分散性和稳定性,抑制颗粒生长和焦炭生成,促进沥青质向沥青油的转化<sup>[36]</sup>。限制单原子催化剂发展的主要因素是碳载体与重油浆态床加氢裂化体系中生成的焦炭混合为一体,难以分离。

SUN等<sup>[37]</sup>以环糊精为碳载前驱体,通过超分子自组装-热解策略合成了Mo-S<sub>4</sub>配位单原子催化剂(Mo单原子催化剂Mo-S<sub>4</sub>-N/C)(图6(a)、图6(b)),发现该催化剂具备高效的H<sub>2</sub>解离性能,表现出优于纳米催化剂的加氢活性(图6(c))。此外,3次循环性能测试中,该催化剂活性几乎无衰减,表现出良好的循环性能。第二壳层N配位结构的引入,可有效降低了活性氢的迁移能垒。密度泛函理论计算表明该双壳层配位调控催化剂具有较低的H<sub>2</sub>吸附解离能,从而进一步降低了溢出氢的迁移能垒,促进了活性氢迁移(图6(d))。



IS为初始态;TS为过渡态;FS为终态。

图 6 Mo-S<sub>4</sub>-N/C 的 Mo K 边 EXAFS 拟合结果(a)、AC-HAADF-STEM 照片(b)、焦炭产率和 TOF<sub>T</sub> (与参比催化剂对比)(c)以及有第二壳层 N 配位与无第二壳层 N 配位催化剂的氢溢流能垒(d)<sup>[37]</sup>

Fig. 6 Mo K-edge EXAFS fitting results (a), AC-HAADF-STEM image (b), coke yields and TOF<sub>T</sub> (compared with reference catalysts) (c) of Mo-S<sub>4</sub>-N/C and hydrogen spillover energy barriers of catalysts with and without second-shell N coordination<sup>[37]</sup>

纳米催化剂和单原子催化剂催化性能对比见表 2。由表 2 可知,相比于纳米催化剂,单原子催化剂具有更高的原子利用率,在催化剂加入量,即 Mo 质量分数相同时,VR 转化率较高,且焦炭

产率极低(< 1%)。较高的 TOF<sub>T</sub> 归因于金属单原子对于 H<sub>2</sub> 的高效活化,同时,碳载体还具有载焦抑焦的作用,也进一步降低了反应体系的焦炭产率。

表 2 纳米催化剂和单原子催化剂催化性能对比

Table 2 Comparison of catalytic performances of nano-catalysts and single-atom catalysts

催化剂	Mo 质量分数 / × 10 <sup>-6</sup>	反应温度 / °C	初始氢压 / MPa	反应时长 / min	焦炭产率 / %	原料转化率 / %	TOF <sub>T</sub> / s <sup>-1</sup>	参考文献
FeZn/SiO <sub>2</sub> -S	400	430	8	180	0.4			[19]
Mo-TEP	100	410	11	180	1.2	≈ 52(VR)		[21]
Mo-A/R	150	430	7	60	≈ 0.5	≈ 90(反应物)	1.52	[22]
O-MN	200	425	7	60	0.51	64.7(VR)	0.35	[24]
Ni <sub>0.5</sub> W <sub>0.5</sub> S <sub>2</sub>	150	420	9.5	120	< 1	45(沥青质)	0.07	[25]

表 2 纳米催化剂和单原子催化剂催化性能对比(续)

Table 2 Comparison of catalytic performances of nano-catalysts and single-atom catalysts (continued)

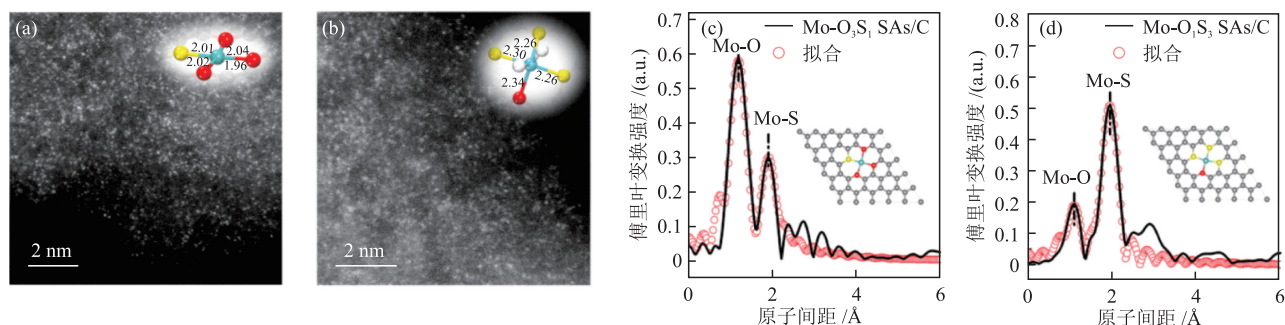
催化剂	Mo 质量分数 / $\times 10^{-6}$	反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	初始氢压 /MPa	反应时长 /min	焦炭产率 /%	原料转化率 /%	$\text{TOF}_T / \text{s}^{-1}$	参考文献
$\text{Co}_{0.2}\text{W}_{0.8}$	360	425	10	180	1.3	41.2(沥青质)	0.076	[26]
$(\text{DODA})_6\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$	500	430	7	60	1.14	70(VR)	0.68	[27]
FeMoS	2000	425	9	130	1.7	69.7(VR)	0.081	[30]
Mo-S <sub>4</sub> -N/C	200	425	7	60	0.6	61(VR)	0.46	[37]
Mo-O <sub>1</sub> S <sub>3</sub> SAs/C	200	425	7	60	0.6	65(VR)	0.35	[38]
MoCo DACs/C	200	425	7	60	0.55	76(VR)	0.76	[39]
Mo SAs-MoS <sub>2</sub>	200	425	7	60	0.6	66(VR)	0.39	[40]

## 2 单原子催化剂原子尺度的调控策略

### 2.1 配位结构调控

单原子催化剂的局域配位环境在很大程度上决定着其加氢活性和稳定性<sup>[38]</sup>。SUN 等<sup>[39]</sup>通过热解-硫化策略设计合成了具有 Mo-O<sub>3</sub>S<sub>1</sub> 配位构型的单原子活性位点(图 7(a)、图 7(c)),通过“聚合-热解-原位硫化”策略实现了 Mo 单原子催化剂的配位结构重构。在加氢反应过程中,与 Mo 配位的 O 逐渐被 S 取代,从而发生配位原子的 O/S 交换过程,Mo 配位结构由

Mo-O<sub>3</sub>S<sub>1</sub> 重构为 Mo-O<sub>1</sub>S<sub>3</sub>(图 7(b)、图 7(d))。理论计算表明,配位结构的动态演变过程中,单原子活性位点在载体表面发生形变,有效促进了 H<sub>2</sub> 均裂活化为氢自由基物种。动态演变后的 Mo-O<sub>1</sub>S<sub>3</sub> 位点具有较低的 d 带中心,表明氢自由基更容易发生扩散,促进了加氢反应。配位结构动态调控有效提升了单原子 Mo 催化剂催化性能,焦炭产率降至 0.6%,TOF<sub>T</sub> 达到 0.35 s<sup>-1</sup>。LIU 等<sup>[40]</sup>研发了碳载 Mo 单原子催化剂,模拟了重油浆态床加氢反应中的脱硫反应,发现通过调控 Mo 与 N、S 的配位,可提升二苯并噻吩的水解脱硫活性。



分图(a)和图(b)中的数据为键长(Å)。

图 7 Mo-O<sub>3</sub>S<sub>1</sub> SAs/C (a)和 Mo-O<sub>1</sub>S<sub>3</sub> SAs/C (b)的 AC-HAADF-STEM 照片以及 Mo-O<sub>3</sub>S<sub>1</sub> SAs/C (c)和 Mo-O<sub>1</sub>S<sub>3</sub> SAs/C (d)的 EXAFS 配位拟合曲线<sup>[39]</sup>

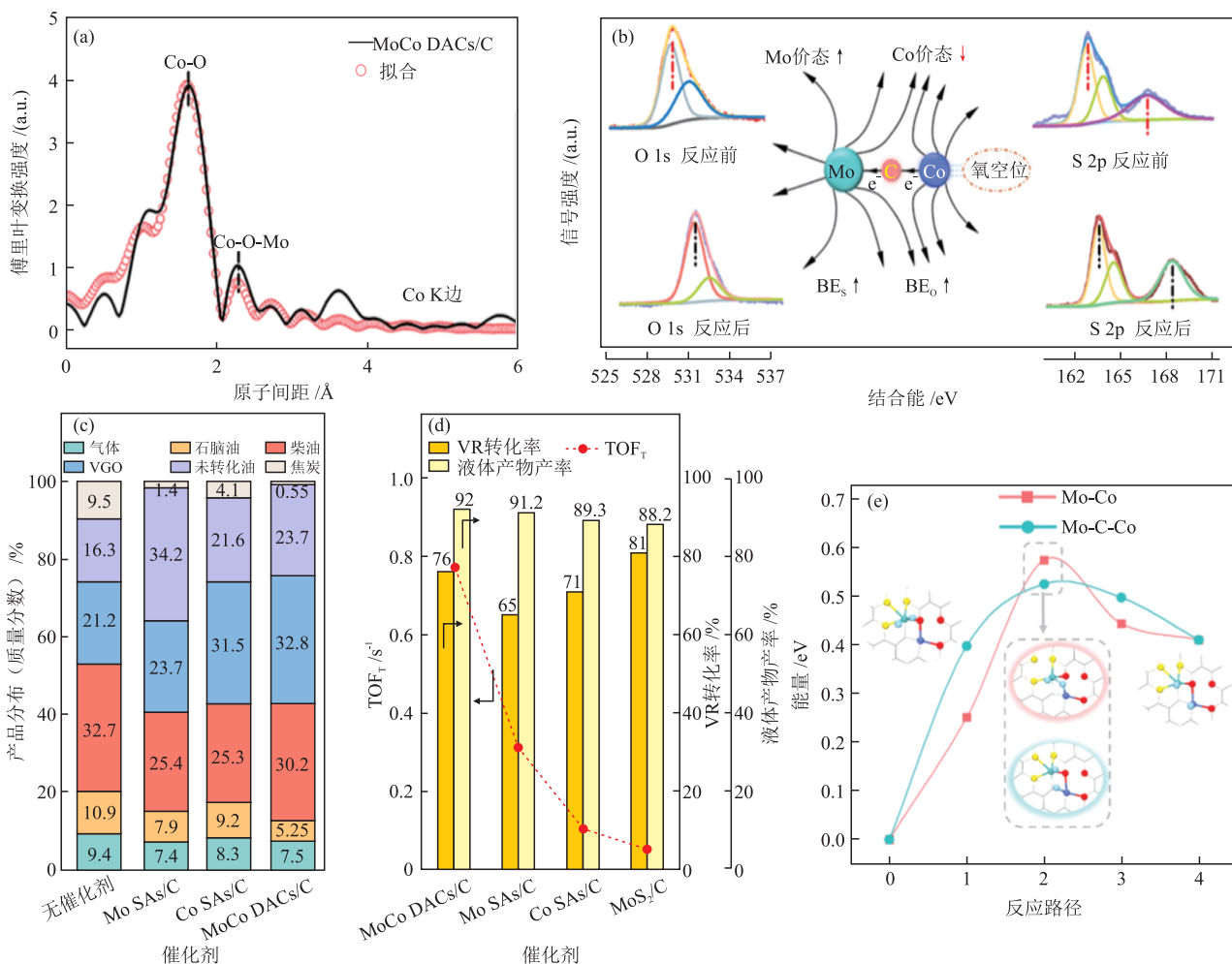
Fig. 7 AC-HAADF-STEM images of Mo-O<sub>3</sub>S<sub>1</sub> SAs/C (a) and Mo-O<sub>1</sub>S<sub>3</sub> SAs/C (b) and EXAFS fitting curves of Mo-O<sub>3</sub>S<sub>1</sub> SAs/C (c) and Mo-O<sub>1</sub>S<sub>3</sub> SAs/C (d)<sup>[39]</sup>

### 2.2 双原子位点协同调控

双原子位点协同调控弥补了单原子位点的反应局限性,使催化剂在复杂催化反应中展现出更好的加氢活性和产物选择性<sup>[41]</sup>。SUN 等<sup>[42]</sup>采用“自组装-热解-重构”策略合成了 Mo/Co 双原子催化剂,进一步提高了催化剂重油浆态床加氢催化性能,并提出了氧空位诱导内建电场调控促进氢溢流的新机制,具体见图 8。

理论及实验研究表明,反应过程中双原子位点的原位重构引发了氧空位生成,使 Mo 位点与 Co 位点之间的电荷不对称,进而形成了内建电场,从而

促进了活性氢从 Mo 位点活化后向 Co 位点的溢流,其中氧空位的形成促进了双原子位点对大分子含硫化合物的吸附和活化,提升了催化剂加氢活性。由图 8(c)、图 8(d)可知,相比于单原子催化剂,双原子位点催化剂的焦炭产率显著降低,TOF<sub>T</sub>、VR 转化率和液体产物产率都有了明显的提升。密度泛函理论计算表明,氧空位的形成导致 Mo 和 Co 之间 Bader 电荷产生差异,所形成的内建电场有利于带正电荷的 H 扩散(图 8(e)),该电子调控策略也为多功能催化剂设计提供了理论依据。



图(b)中, BE为结合能。

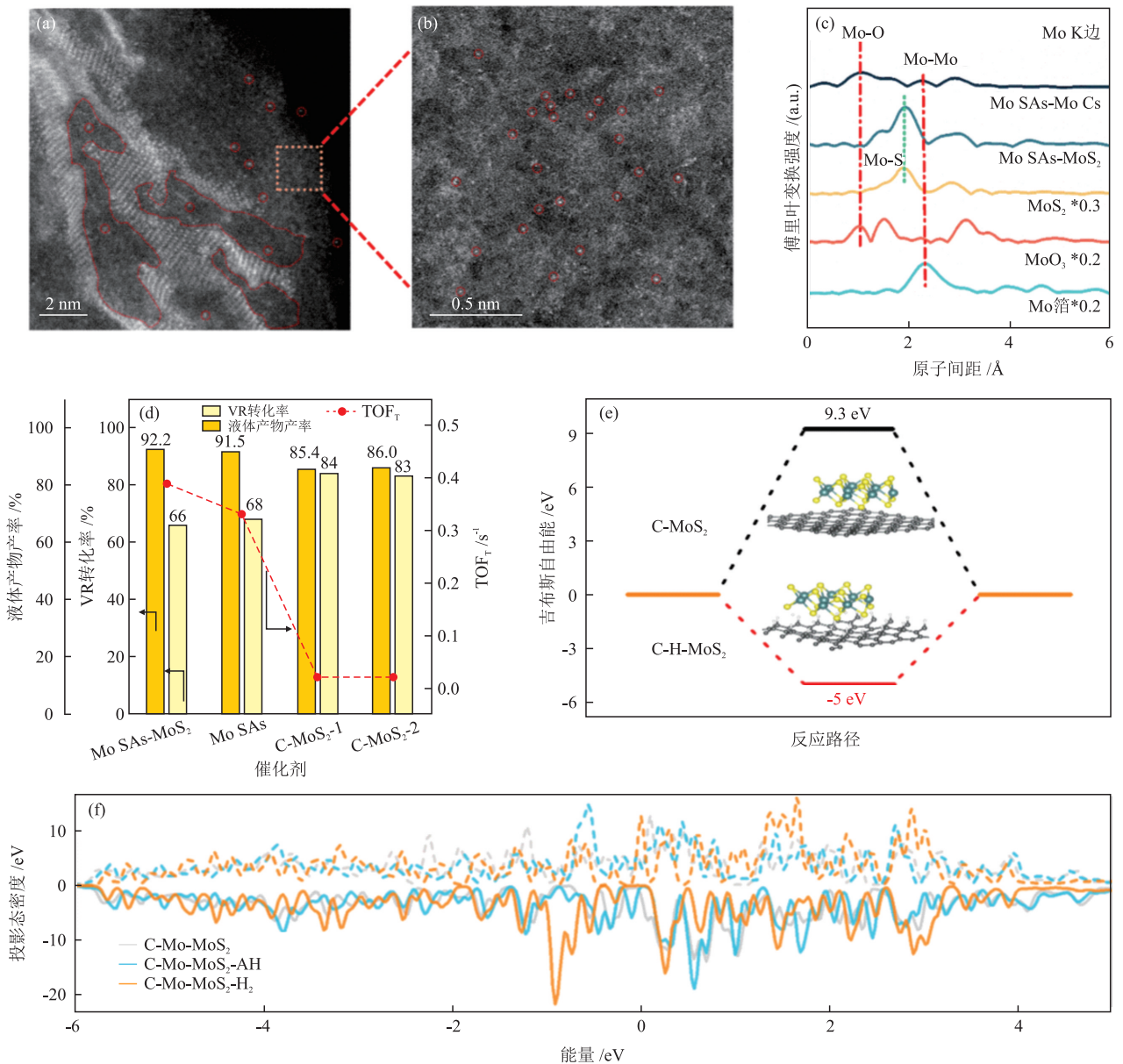
图 8 MoCo 双原子位点催化剂的 Co K 边的拟合曲线(a)、XPS 谱图(b)和催化性能((c)和(d))以及重油大分子在两种路径上的加氢能垒(e)<sup>[42]</sup>  
 Fig. 8 Co K-edge fitting curves (a), XPS spectra (b) and catalytic performances ((c) and (d)) of MoCo dual-atomic site catalysts and hydrogenation energy barriers of heavy oil on two pathways (e)<sup>[42]</sup>

### 2.3 单原子与 MoS<sub>2</sub> 耦合活性位调控

单原子与 MoS<sub>2</sub> 耦合可在 MoS<sub>2</sub> 的层状结构中引入独特的电子调控效应, 改变边缘 S 位点、Mo 位点的吸附能垒, 从而提升催化剂催化活性<sup>[43]</sup>。SUN 等<sup>[44]</sup> 采用“封装-热解-刻蚀-原位硫化”策略, 以沥青质为碳载前驱体, 合成了具有单原子 Mo 和 MoS<sub>2</sub> 协同耦合活性位点的重油浆态床加氢裂化催化剂 (图 9(a)~图 9(c)), 发现该催化剂表现出优异的加氢活性, 且液体产物产率、VR 转化率和 TOF<sub>T</sub> 均高于参比单原子 Mo 催化剂和碳载 MoS<sub>2</sub> 催化剂 (图 9(d))。单原子 Mo 对于 H<sub>2</sub> 的快速吸附解离以及后续活性氢向载体表面的溢流提高了载体上的局域氢浓度, 避免了 MoS<sub>2</sub> 过度团聚 (图 9(e))。碳载体上存在 H 物种时, MoS<sub>2</sub> 具有更低的吉布斯自由能。理论计算进一步表明, 单原子 Mo 和 MoS<sub>2</sub> 耦合催化剂表现出较高的 H<sub>2</sub> 活化性能和促进大分子吸附性能

(图 9(f))。此外, 单原子 Mo 与 MoS<sub>2</sub> 耦合减小了活性位点与反应物中间体的空间位阻, 促进了中间体吸附活化。

重油浆态床加氢裂化催化剂原子尺度调控策略和机理分析见表 3, 包括配位结构调控、双原子位点协同调控以及单原子与 MoS<sub>2</sub> 耦合调控等。由表 3 可知, 配位结构调控的机理为针对反应物/中间体的吸/脱附调控催化剂的局域电子结构; 双原子位点协同调控的机理为促进活性氢转移, 构建双金属活性中心; 单原子与 MoS<sub>2</sub> 耦合调控机理为单原子 Mo 与 MoS<sub>2</sub> 耦合减小催化剂与反应物的空间位阻, 促进 H<sub>2</sub> 吸附解离和大分子吸附加氢。然而, 重油浆态床加氢过程仍面临需高温高压、催化剂生命周期短等问题。针对以上问题, 可以从原子尺度进一步调控催化剂组成和结构, 以实现在较低温度下重油高效加氢裂化, 并提升催化剂稳定性。



C-MoS<sub>2</sub>-1、C-MoS<sub>2</sub>-2为碳载二硫化钼催化剂。

图9 Mo SAs-MoS<sub>2</sub>的AC-HAADF-STEM照片(a)和(b)、Mo SAs-MoS<sub>2</sub>及其参比催化剂的EXAFS谱图(c)和催化性能(d)、C-MoS<sub>2</sub>基底吸附活性H与不吸附活性H的吉布斯自由能对比(e)以及Mo SAs-MoS<sub>2</sub>吸附H<sub>2</sub>和吸附蒽后的投影态密度对比(f)<sup>[44]</sup>

Fig. 9 AC-HAADF-STEM images of Mo SAs-MoS<sub>2</sub> (a) and (b), EXAFS spectra (c) and catalytic performances (d) of Mo SAs-MoS<sub>2</sub> and reference catalysts, comparison of Gibbs free energies between adsorbed active H and non-adsorbed active H on C-MoS<sub>2</sub> substrates (e) and pDOS comparison of Mo SAs-MoS<sub>2</sub> after H<sub>2</sub> adsorption and anthracene adsorption (f)<sup>[44]</sup>

表3 重油浆态床加氢裂化催化剂原子尺度调控策略和机理分析

Table 3 Atomic-scale design strategies and mechanism analysis of heavy oil slurry phase hydrocracking catalysts

原子尺度调控策略	机理分析
配位结构调控	调控中心金属原子的局域电子结构,优化反应物/中间体的吸/脱附
双原子位点协同调控	构建双金属活性中心,促进电荷转移,极大促进活性氢从活化位点向反应位点的溢流
单原子与MoS <sub>2</sub> 耦合调控	结合单原子与MoS <sub>2</sub> 位点的优势,促进H <sub>2</sub> 吸附解离和大分子吸附加氢

### 3 结语与展望

本文综述了近年来重油浆态床加氢裂化催化

剂(负载型纳米催化剂、非负载型纳米催化剂和单原子催化剂)的研究进展,分析了各类催化剂的结构和催化性能,并从原子尺度提出了重油浆态床加

氢裂化催化剂的设计策略:配位结构调控、双原子位点协同调控和单原子与 $\text{MoS}_2$ 耦合调控。单原子催化剂作为一种新兴的催化体系,为在原子尺度上精确构建重油浆态床加氢裂化催化剂的活性位点结构,并建立其与催化性能之间清晰的构效关系,提供了重要的研究手段。

单原子催化剂在重油浆态床加氢反应中应用可重点关注以下方面:(1)结构稳定性与可控合成。如何在高温高压等复杂反应环境中保持单原子活性位分散,对于提高催化剂加氢活性和稳定性至关重要,因此亟需探索金属活性位与载体的强相互作用机制,提出单原子催化剂的稳定策略。通过增强金属-载体界面相互作用、构建核壳封装结构等策略,提高金属单原子在苛刻条件下的抗迁移和抗聚集能力。(2)催化反应机理探究。在重油浆态床加氢反应中,单原子活性位点的结构变化、反应物和 $\text{H}_2$ 与催化剂的作用方式等需要借助原位或准原位表征手段进行动态追踪与结构解析,揭示加氢作用和反应机理。(3)放大制备与循环回收。目前研究多数局限于实验室规模,缺乏对单原子催化剂在中试放大、催化剂回收循环等方面的验证。(4)人工智能驱动的催化剂筛选与设计。基于密度泛函理论数据库构建机器学习模型,有望加速多金属、多配位单原子催化剂的高通量筛选与理性设计。未来研究应聚焦于阐明活性位结构-性能关系,开发高稳定性单原子催化剂的制备方法,并推动其向规模化应用发展。

### 参考文献

- [1] 王能全. “双碳”目标下的中国石油安全风险识别及对策[J]. 国际石油经济, 2025, 33(3): 1-10.  
WANG N Q. Risk identification and countermeasures for China's petroleum security under the “dual carbon goals” [J]. International Petroleum Economy, 2025, 33(3): 1-10.
- [2] PHAM D D, NGUYEN T M, HO T H, et al. Advancing hydrodesulfurization in heavy oil: Recent developments, challenges, and future prospects [J]. Fuel, 2024, 372: 132082.
- [3] AL-ATTAS T A, ALI S A, ZAHIR M H, et al. Recent advances in heavy oil upgrading using dispersed catalysts [J]. Energy & Fuels, 2019, 33(9): 7917-7949.
- [4] 徐广通, 刘超文, 邱丽美. 基于构效关系研究的石油炼制与化工催化剂表征技术进展[J]. 石油学报(石油加工), 2024, 40(4): 841-861.  
XU G T, LIU C W, QIU L M. Advances in characterization techniques for petroleum refining and chemical catalysts based on structure-activity relationship studies [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2024, 40(4): 841-861.
- [5] 谢志翔, 李吉广. 浆态床渣油加氢技术进展[J]. 低碳化学与化工, 2025, 50(2): 78-87.  
XIE Z X, LI J G. Research progress on slurry bed residue hydrocracking technology [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2025, 50(2): 78-87.
- [6] GAWANDE M B, ARIGA K, YAMAUCHI Y. Single-atom catalysts [J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(8): 2100436.
- [7] PHAM P T H, PHAM C Q, DAM T T, et al. A comprehensive review of catalyst deactivation and regeneration in heavy oil hydroprocessing [J]. Fuel Processing Technology, 2025, 267: 108170.
- [8] AL-MARSHED A, HART A, LEEKE G, et al. Effectiveness of different transition metal dispersed catalysts for in situ heavy oil upgrading [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(43): 10645-10655.
- [9] WANG X P, MA H J, WANG D G, et al. Slurry-phase hydrogenation of different asphaltenes to liquid fuels on dispersed  $\text{MoS}_2$  nanocatalysts [J]. ACS Omega, 2023, 8(18): 16384-16394.
- [10] DUAN Y J, LIU Y L, CHEN Z J, et al. Amorphous molybdenum sulfide nanocatalysts simultaneously realizing efficient upgrading of residue and synergistic synthesis of 2D  $\text{MoS}_2$  nanosheets/carbon hierarchical structures [J]. Green Chemistry, 2020, 22(1): 44-53.
- [11] ZHAO R, WANG Q, YAO Y C, et al. Pd single atoms guided proton transfer along an interfacial hydrogen bond network for efficient electrochemical hydrogenation [J]. Science Advances, 2025, 11(32): eadu1602.
- [12] PAN Y, ZHANG X, SUN G X, et al. Single-atom-alloy catalysts for enhanced hydrogenation reaction process: Mechanism, regulation strategy, and design principle [J]. ACS Catalysis, 2025, 15(5): 3674-3698.
- [13] LU X J, WU J Z, HE X Y, et al. Ordered single active sites for cascade hydrogenation and hydroformylation reactions [J]. Nature Catalysis, 2025, 8(6): 536-547.
- [14] SUN Z X, ZHOU C K, CHEN Z J, et al. Decoupling activity-selectivity trade-off in photothermal catalytic  $\text{CO}_2$  hydrogenation: A hydrogen spillover-assisted dual-site synergy mechanism [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, 64(34): e202508090.
- [15] LI M, SUN G X, WANG Z D, et al. Structural design of single-atom catalysts for enhancing petrochemical catalytic reaction process [J]. Advanced Materials, 2024, 36(25): 2313661.
- [16] WANG Y F, LU J M, ZHANG W L, et al. Insights into reaction mechanism of slurry phase hydrocracking of heavy oil via compositional analysis of individual hydrocarbons [J]. Chemical Engineering Science, 2025, 314: 121789.
- [17] FENG W W, QIAN Y G, WANG T H, et al. Impacts of support properties on the vacuum residue slurry-phase hydrocracking performance of Mo catalysts [J]. Petroleum Science, 2023, 20(4): 2575-2584.
- [18] MA Y D, LIANG R G, WU W Q, et al. Enhancing the

- activity of  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  bifunctional catalysts for suspended-bed hydrocracking of heavy oils by doping with Zr atoms [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 39: 126-134.
- [19] WANG J B, YAN J T, CUI Q Y, et al. Effect of  $\text{SiO}_2$  support particle sizes on the performance of FeZn catalysts in VR slurry-phase hydrocracking [J]. *Catalysis Today*, 2025, 449: 115183.
- [20] RAWAT A, DHAKLA S, MAITY S K, et al. Mechanistic insight into the coke formation tendency during upgradation of crude oil in slurry phase batch reactor using  $\text{MoS}_2$  and its various oil soluble catalysts [J]. *Fuel*, 2024, 359: 130433.
- [21] KANG K H, NGUYEN N T, PHAM D V, et al. Ligand structure effect in oil-soluble phosphorus-containing molybdenum precursors for slurry-phase hydrocracking of heavy oil [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 402: 194-207.
- [22] YANG T, ZHANG S J, ZHU Y H, et al. An oil-soluble precursor with strong feedstock adaptability and excellent product selectivity for heavy oil hydrocracking [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 19: 593-605.
- [23] ZHANG X N, CHEN B N, WANG J W, et al. Review of molybdenum disulfide research in slurry bed heavy oil hydrogenation [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(21): 18400-18407.
- [24] LIU B, LV H Y, CUI X X, et al. Preparation of presulfided oil-soluble NiMo catalyst for slurry bed hydrocracking of vacuum residue [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155166.
- [25] HWANG Y H, LEE Y K. Structure and activity of unsupported NiWS<sub>2</sub> catalysts for slurry phase hydrocracking of vacuum residue: XAFS studies [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 403: 131-140.
- [26] LEE D, KIM K D, LEE Y K. Highly active and stable CoWS<sub>2</sub> catalysts in slurry phase hydrocracking of vacuum residue: XAFS studies [J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 421: 145-155.
- [27] CHEN Y F, LU Y K, GUAN Z K, et al. Ultrafine Co-MoS<sub>2</sub> monolayer catalyst derived from oil-soluble single-molecule polyoxometalates for slurry phase hydrocracking [J]. *Fuel*, 2022, 315: 123134.
- [28] RAWAT A, DHAKLA S, MAITY S K, et al. An inclusive experimental and kinetic understanding of the slurry phase hydroprocessing of crude oil with an active dispersed catalyst to obtain refined fuel [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 184: 106834.
- [29] WEI W K, HOU H D, ZHAO Y, et al. A novel preparation strategy for an oil-soluble catalyst in slurry phase hydrocracking: Synergistic effect and electronic regulation of Fe on MoS<sub>2</sub> [J]. *Fuel*, 2024, 374: 132465.
- [30] RAWAT A, DHAKLA S, TYAGI L, et al. Direct slurry-phase hydrocracking of crude oil using trimetallic nanocatalyst [J]. *Fuel*, 2022, 330: 125448.
- [31] MA Y D, WU W Q, ZHANG J Y, et al. Slurry-phase hydrocracking of heavy oil with bifunctional catalysts in situ generated from oil-soluble ionic liquid and mixed metal oxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(38): 15459-15468.
- [32] NGUYEN M T, NGUYEN N T, CHO J, et al. A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 43: 1-12.
- [33] ZHANG H B, LIU G G, SHI L, et al. Single-atom catalysts: Emerging multifunctional materials in heterogeneous catalysis [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(1): 1701343.
- [34] LIU J Y. Catalysis by supported single metal atoms [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 34-59.
- [35] 和玉光, 郝思嘉, 杨程. 石墨烯及其复合材料吸油性能研究进展[J]. *化学研究*, 2022, 33(1): 9-25.
- HE Y G, HAO S J, YANG C. Research progress of graphene and its composites for oil absorption [J]. *Chemical Research*, 2022, 33(1): 9-25.
- [36] KIM K D, LEE Y K. Beneficial roles of carbon black additives in slurry phase hydrocracking of vacuum residue [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 607: 117837.
- [37] SUN G X, LIU S H, SHI H F, et al. Structural design and electronic regulation of atomically dispersed Mo-S<sub>4</sub> sites by second shell N species reconfiguration for intensifying hydrogen spillover [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 156679.
- [38] TAN H Y, WANG J L, LIN S C, et al. Dynamic coordination structure evolutions of atomically dispersed metal catalysts for electrocatalytic reactions [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10(4): 2202050.
- [39] SUN G X, LIU D Y, LI M, et al. Atomic coordination structural dynamic evolution of single-atom Mo catalyst for promoting H<sub>2</sub> activation in slurry phase hydrocracking [J]. *Science Bulletin*, 2023, 68(5): 503-515.
- [40] LIU B, LV H Y, TIAN F Y, et al. Fabrication of a single-atom Mo catalyst for significantly enhanced hydrodesulfurization activity of dibenzothiophene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159747.
- [41] GU K X, LIN S. Sustained hydrogen spillover on Pt/Cu(111) single-atom alloy: Dynamic insights into gas-induced chemical processes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(47): e202312796.
- [42] SUN G X, LIU D Y, SHI H F, et al. Oxygen-vacancy-induced built-in electric field across MoCo dual-atomic site catalyst for promoting hydrogen spillover in hydrocracking and hydrodesulfurization [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(5): 3208-3217.
- [43] CHEN Y F, LU Y K, GUAN Z K. Ultrafine Co-MoS<sub>2</sub> monolayer catalyst derived from oil-soluble single-molecule polyoxometalates for slurry phase hydrocracking [J]. *Fuel*, 2022, 315: 123134.
- [44] SUN G X, XUE P, YUE C L, et al. Spontaneous generation of an atomically dispersed Mo and MoS<sub>2</sub> coupling catalyst via reaction induction transformation for enhancing local hydrogen concentration in hydrogenation [J]. *EES Catalysis*, 2025, 3: 1145-1154.