

# 浆态床渣油加氢催化剂研究进展

许可\*, 侯焕娣, 董明, 李吉广, 陶梦莹, 赵飞  
(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

**摘要:**介绍了近年来国内外浆态床渣油加氢催化剂的研究进展。分别阐述了3种浆态床加氢催化剂(固体粉末催化剂、水溶性和油溶性催化剂)的研究现状,系统分析了影响浆态床渣油加氢催化剂反应活性的重要因素。最后展望了浆态床加氢催化剂的发展前景和仍需解决的技术问题。

**关键词:**浆态床;加氢;催化剂

**中图分类号:**TE624

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)05-0055-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.013

## Research progress of catalysts for residual oil hydrogenation in slurry bed

XU Ke\*, HOU Huan-di, DONG Ming, LI Ji-guang, TAO Meng-ying, ZHAO Fei

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

**Abstract:** This paper introduces the research progress of catalysts for residual oil hydrogenation in slurry bed at home and abroad in recent years. The research status of three kinds of slurry-bed hydrogenation catalysts (solid powder catalysts, water-soluble catalysts and oil-soluble catalysts) has been illustrated. And then the important factors affecting the reactive activity of slurry-bed hydrogenation catalysts have been analyzed systemically. Finally the development prospects of slurry-bed hydrogenation catalysts and the technical problems to be solved are proposed.

**Key words:** slurry bed; hydrogenation; catalysts

近年来,随着石油需求的不断增长和浅层易开采轻质原油储量的日益萎缩,高硫、高金属、高残炭的重劣质原油比例在全球原油供应中呈现逐年上升的趋势。与此同时,随着环保法规的日益严格和产品质量标准的不断升级,要求必须对重油资源进行深度加工,以提高资源利用率,进而改善油品质量<sup>[1-2]</sup>。因此,重质油尤其是渣油的高效转化与利用是目前石油炼制技术研发的热点之一。传统的渣油加工技术可以分为脱碳和加氢2种工艺路线。脱碳路线即焦化工艺存在液体收率低、焦炭产率高和过程污染等缺点。加氢工艺即原料油在催化剂的作用下与氢气发生化学反应的工艺过程,具有液体收率高、过程清洁和产品性质好的优点。因此,加氢工艺是一种实现渣油高效绿色转化的有效途径<sup>[3]</sup>。

按照反应器类型的不同,渣油加氢工艺分为固定床、移动床、沸腾床和浆态床4大类渣油加氢。相比于其他渣油加氢工艺,浆态床渣油加氢工艺具有原料适应性强、渣油转化率高、轻油收率高、工艺简单、操作灵活以及反应器结构简单等优点,具有良好的发展前景<sup>[4]</sup>。加氢催化剂在浆态床渣油加氢反应体系中起着至关重要的作用。催化剂由于颗粒细小,能均匀分散在反应物中,在反应过程中活化氢分子。活化氢分子与封闭稠环烷基和芳基自由基等渣油热裂解中间体反应,抑制该自由基发生缩合、缩聚

反应从而抑制焦炭的生成。因此,制备高分散、高加氢活性的催化剂是浆态床渣油加氢技术开发的核心。

## 1 浆态床渣油加氢催化剂的分类

浆态床渣油加氢工艺采用的催化剂主要有3类:固体粉末催化剂、油溶性催化剂和水溶性催化剂<sup>[5]</sup>。其中固体粉末催化剂分散在原料油中,与氢气同时进入反应器中直接参与反应;而油溶性催化剂和水溶性催化剂是作为催化剂的前驱体加入在原料油中,在反应过程中经过原位硫化形成活性物种金属硫化物,然后参与加氢裂化反应。固体粉末催化剂属于非分散型催化剂,而油溶性催化剂和水溶性催化剂属于分散型催化剂<sup>[2]</sup>。

### 1.1 固体粉末催化剂

固体粉末催化剂主要是廉价的天然矿物或工业废渣,如煤粉、褐煤、赤泥及具有加氢活性的矿石<sup>[6]</sup>。典型的代表工艺有BP公司的VCC工艺、加拿大矿产和能源技术中心的CANMET工艺、委内瑞拉石油公司的HDHPLUS工艺和SOC工艺等。其中VCC工艺采用的催化剂是一种含镍和铁的炼铝工业的废料或褐煤半焦粉末;CANMET工艺所用的催化剂是硫酸亚铁和煤粉或石油焦的混合物;HDHPLUS工艺所用的催化剂是一种质量分数为4%~

5% 的钒和 1% 的镍的天然矿物;SOC 工艺采用的是粒径为 1~200 nm 的钼化合物和炭黑复合物颗粒。

固体粉末催化剂具有成本低、工艺操作简单、裂化率高,还具有一定载焦性能等优点。然而该类型催化剂的缺点也十分明显,即能耗高、用量大,且尾油中含有大量固体颗粒(催化剂和焦炭),处理困难易造成污染。此外,整个工艺体系中存在大量的固体颗粒,不仅容易磨损设备,还会对体系的稳定操作带来不利影响<sup>[7]</sup>。

### 1.2 水溶性催化剂

水溶性催化剂是指含有加氢活性金属元素的无机酸盐(如硝酸镍、硝酸铁、硫酸亚铁等),还包括杂多酸(如磷钼酸、磷钨酸、硅钼酸等)及其铵或碱金属盐(如钼酸铵、钼酸钠)等<sup>[5-6]</sup>。典型的代表工艺有 Chevron 公司的 VRSH 工艺、中国石油大学的 RSHC 工艺和抚顺石油化工研究院的 FRIPP 工艺。其中 VRSH 工艺采用钼酸铵催化剂,而 RSHC 和 FRIPP 工艺则以水溶性钼、铁和镍等金属盐为催化剂。

刘东等<sup>[8]</sup>对水溶性单组分钼、铁和镍催化剂进行研究发现,催化剂在反应过程中的物相组成分别为 NiS(Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>)、MoS<sub>2</sub> 和 Fe<sub>1-x</sub>S,而这些金属硫化物在加氢裂化反应过程中能够促进氢自由基的生成。其中钼系催化剂的加氢抑焦性能最好,镍系催化剂次之,而铁系催化剂最差。管翠诗等<sup>[9]</sup>考察了钼酸铵、硝酸铁水溶性复合催化剂在克拉玛依常渣中的加氢抑焦性能。实验结果表明,在相同的实验条件下,Mo-Fe 水溶性复合催化剂的分散度高于 Mo 和 Fe 单组分催化剂,并且具有更高的加氢抑焦活性。

催化剂水溶液通过高强度的剪切作用乳化分散在油相中,经过脱水后,与氢气进入反应器进行加氢裂化反应。因此水溶性催化剂在原料油中的乳化过程直接决定着催化剂的分散程度,进而影响其加氢抑焦性能。Luo 等<sup>[10]</sup>研究表明,表面活性剂对催化剂分散度的影响明显大于搅拌速率和溶液浓度。催化剂前驱体与渣油之间的表面张力越小,催化剂的乳状液分散度越高,加氢抑焦的性能越好。水溶性催化剂具有成本较低和催化活性高的优点,但也存在催化剂的分散工艺复杂、能耗高的问题。

### 1.3 油溶性催化剂

油溶性催化剂是指催化剂前驱体能够与原料油互溶,经过原位硫化生成催化活性中心金属硫化物,通过其活化氢气以实现加氢裂化的功能。由于催化剂能与渣油和氢气充分接触,因而具有很高的加氢

抑焦活性,是理想的浆态床渣油加氢催化剂。油溶性催化剂主要包括金属有机酸盐(环烷酸盐、脂肪酸盐、烷基取代的磷酸盐等)、金属有机配合物(羰基化合物、乙酰丙酮化合物和乙腈化合物)和金属季铵盐<sup>[11]</sup>,其中金属元素主要是指钼、铁、镍和钴等 IVB、VB、VIB、VII B 和 VIII 族的过渡金属。典型的代表工艺有 Eni 公司的 EST 工艺和 UOP 公司的 Uniflex<sup>TM</sup> 工艺。其中 EST 工艺采用异辛酸钼催化剂,而 Uniflex<sup>TM</sup> 工艺以铁基纳米催化剂。

任振东等<sup>[12]</sup>考察了二烷基二硫代氨基甲酸钼催化剂在塔河常压渣油、辽河减压渣油和克连减压渣油中的加氢抑焦性能。与无催化剂临氢反应体系相比,3 种渣油在催化加氢反应体系中的生焦率均出现下降,其中塔河常渣的降幅最大。李庶峰等<sup>[13]</sup>在氢气初压为 7.0 MPa,温度为 435℃ 和时间为 1 h 的反应条件下考察了钼酸铵水溶性催化剂和二烷基二硫代氨基甲酸钼油溶性催化剂在克拉玛依常压渣油中的加氢抑焦性能。实验结果显示,当反应的生焦指数为 23.5% 时,油溶性催化剂的加入量(100 μg/g)仅为水溶性催化剂的 1/4,说明油溶性催化剂的分散度高于水溶性催化剂,催化活性更高,反应用量更少。尚猛<sup>[14]</sup>制备了环烷酸钼、环烷酸钴和环烷酸镍 3 种油溶性催化剂,并考察了它们在委内瑞拉-380 号燃料油中的加氢抑焦性能,然后通过多种表征手段研究了催化剂硫化后的晶体结构。实验结果表明,油溶性钼催化剂的硫化程度高于油溶性钴和镍催化剂,使其加氢抑焦活性优于其他 2 种催化剂。硫化后的油溶性钼催化剂主要以 MoS<sub>2</sub> 纳米颗粒的形式存在。

相比于固体颗粒催化剂和水溶性催化剂,油溶性催化剂在分散和加氢抑焦性能方面具有明显的优势,分散度高。首先,油溶性催化剂成功地解决了体系中的分散问题,分散工艺简单、能耗小<sup>[9]</sup>;其次,该类催化剂在反应体系中更易硫化,具有更高的加氢抑焦活性和用量小的特点。目前,油溶性催化剂主要面临着成本问题,但仍将是未来分散型催化剂开发的主要方向,具有很大的应用前景。

## 2 浆态床渣油加氢催化剂反应活性的影响因素

随着浆态床渣油加氢工艺的不断发展和催化剂和反应机理的研究也逐步深入。探究影响催化剂反应活性因素是开发高性能浆态床渣油加氢催化剂的基础。除了固体颗粒催化剂外,浆态床渣油加氢

分散型催化剂均是采用前驱体原位硫化的方式而生成的,即催化剂前驱体均匀分散在原料油中,在反应过程中经过分解硫化生成活性物种金属硫化物,再催化渣油加氢裂化反应<sup>[15]</sup>。这既能提高金属硫化物的分散程度,增大催化剂与反应物的接触机率,又可以避免催化剂装填时因接触空气导致催化活性的下降<sup>[16]</sup>。因此,活性物种金属硫化物是实现渣油加氢抑焦反应的关键,而其催化活性受如下影响:活性金属种类,催化剂前驱体的分散性,硫化条件和催化剂组分复合等。

## 2.1 活性金属的种类

活性金属的种类是影响催化剂加氢抑焦性能的决定性因素,常见的浆态床渣油加氢催化剂中的活性金属包括钼、镍、铁和钴等过渡金属元素。Panariti等<sup>[17]</sup>对环烷酸钼、环烷酸铁、环烷酸镍和树脂酸钴等油溶性催化剂进行研究发现,钼系催化剂的加氢抑焦活性和液体产率均高于其他油溶性金属催化剂。不同金属油溶性催化剂前驱体的活性顺序为:钼 > 镍 > 钴 > 铁。尽管铁系催化剂存在活性偏低的缺点,但由于成本低廉,仍是重要的浆态床渣油加氢工业研究催化剂。导致铁系催化剂活性偏低的主要原因可能是:①硫化铁的分散度低于硫化钼,易发生团聚现象;②硫化钼的加氢能力高于硫化铁。Curtis等<sup>[18]</sup>对活性物种硫化钼研究发现,硫化钼是通过硫空位活化氢分子来实现催化加氢的功能。与钼相连的硫原子活泼,容易脱附形成硫空位,然后吸附一定的硫化氢,弱化 H—S 键,产生氢自由基。而氢自由基可以封闭热裂解产生的稠环烷基和芳基自由基等渣油热裂解中间体,抑制该自由基发生缩合。翁斯灏等<sup>[19]</sup>研究发现硫化铁中,与铁相连的硫原子不活泼,不易脱附形成硫空位,是其加氢活性低的原因。如果能提高硫化铁的分散度和硫空位数量,则增大活性中心与反应物分子的接触几率,同时提高催化剂的活化氢能力,从而强化抑焦反应,提高铁系催化剂的实用性。

## 2.2 催化剂前驱体的分散性

对于分散型催化剂来说,活性物种金属硫化物是经过催化剂前驱体分解成金属氧化物中间体,氧化物中间体再硫化而形成的<sup>[20]</sup>。Panariti等<sup>[17]</sup>认为尽管催化剂前驱体中的有机官能团对催化剂活性无直接影响,但会对催化剂前驱体的分解硫化过程产生直接影响,进而决定了金属硫化物的分散程度。硫化物的粒径正是影响催化剂反应活性的关键因素之一。如果通过选择特定结构的机油前驱体,或者

引入溶剂来调节催化剂前驱体的硫化分解性能,来降低催化剂中金属硫化物的尺寸,提高加氢抑焦反应活性<sup>[15]</sup>。

## 2.3 催化剂的硫化条件

浆态床渣油加氢催化剂采用原位硫化方式生成非化学计量的金属硫化物活性物种。所得催化剂具有粒径小和分散度高的特点。其中硫化钼通常以 MoS<sub>2</sub> 的形式存在,硫化铁以 Fe<sub>1-x</sub>S (0 < x < 1) 的形式存在,而硫化镍则是以 NiS、NiS<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>、Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub> 和 Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub> 等硫化物形式存在<sup>[21-23]</sup>。金属硫化物中的硫空位对其加氢抑焦性能的发挥至关重要,催化剂的硫化条件会直接影响硫化物结构组成,而影响催化剂的加氢抑焦活性。对钼系催化剂来说,主要是硫化温度和硫化氢分压,其中硫化温度可以控制金属的硫化程度,而硫化氢分压可以影响生成的金属硫化物的结构组成<sup>[24-25]</sup>。除了硫化温度和硫化氢分压外,硫化时间也是影响金属硫化物生成的关键因素。刘东等<sup>[26]</sup>考察了硫化时间对镍系催化剂加氢抑焦性能的影响,研究表明,随着硫化时间的延长,硫化镍的结构组成会发生变化,加氢性能则不断提高;当硫化时间大于 3 h 时加氢性能变化不明显。

## 2.4 催化剂组分复合

常用的浆态床渣油加氢催化剂体系中,钼系催化剂的加氢性能最好,但是成本偏高;而铁镍系催化剂的价格低廉,但加氢活性偏低。Tailleur<sup>[27]</sup>对环烷酸金属盐复合浆态床渣油加氢催化剂的研究发现,金属镍和钼间存在轻微的协同催化作用。沈瑞华等<sup>[28]</sup>以辽河减压渣油为原料,考察了二烷基二硫代氨基甲酸钼、环烷酸铁和环烷酸镍的单组分及多组分复合催化剂的加氢抑焦性能。研究表明,双组分催化剂的催化活性和分散度均高于单组分催化剂。尤其是当钼/铁(或钼/镍)的质量比为 3:2 时,催化活性显著提高,说明金属间的协同效应最强。

目前双组分复合催化剂主要通过 2 种金属前驱体直接混合硫化制备而成<sup>[28-29]</sup>。Song 等<sup>[30]</sup>研究了分子中含有双金属催化剂的前驱体的结构与性质,并将其应用于加氢反应。研究表明,具有化学结合作用的双金属催化剂前驱体的加氢性能高于直接混合而成的催化剂前驱体。目前关于复合催化剂中不同金属间的协同效应的作用机理尚未弄清。多金属复合催化剂不但能降低钼系催化剂的用量和催化剂成本,而且能保持较高的加氢活性,具有良好的工业应用前景。

### 3 结论和展望

浆态床渣油加氢技术是实现重劣质原油清洁高效转化的关键技术,代表了当今炼油工业的先进水平,具有广阔的应用前景。渣油的性质和工艺的特殊性要求催化剂同时具有良好的分散和加氢抑焦性能,因此开发高性能催化剂是实现浆态床渣油加工技术工业应用的核心环节。综合国内外浆态床加氢催化剂的研发历程和未来的研究发展趋势可归纳为如下几个方面。

(1) 低成本高活性催化剂的开发。钼系催化剂因催化活性高,是目前研究最广泛的催化剂,但成本较高,是影响浆态床加氢技术竞争力的重要因素。如何制备高分散性的单组分或者复合催化剂,使其在保持高催化活性的情况下,减少金属钼的用量,是降低催化剂成本的一个重要研究方向。

(2) 新型催化剂表征技术的开发。分散型浆态床加氢催化剂均采用在反应过程中原位硫化产生活性物种。开发一系列新型特别是原位催化表征技术有助于研究催化剂的硫化过程,并理清催化剂结构与催化活性之间的构效关系,为开发具有高加氢抑焦性能的催化剂提供理论基础。

(3) 催化剂的循环与回收。开发催化剂的循环与回收技术不仅能降低催化剂的使用成本,还避免了因排放导致的环境污染问题。如何简化回收工序,同时保持高收率是催化剂循环回收的一个重要研究方向。

### 参考文献

[1] 吴青. 悬浮床加氢裂化一劣质重油直接深度高效转化技术[J]. 炼油技术与工程, 2014, 44(2): 1-9.

[2] 陶梦莹, 侯焕娣, 董明, 等. 浆态床加氢技术的研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(5): 34-37.

[3] 李庄晶. 委内瑞拉重油悬浮床加氢减压尾油处理及利用[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2011.

[4] 张庆军, 刘文洁, 王鑫, 等. 国外渣油加氢技术研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(8): 2988-3002.

[5] 崔敏, 吴乐乐, 李传. 渣油悬浮床加氢用催化剂的研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2013, 14(4): 38-42.

[6] 刘东, 韩彬, 崔文龙. 重油加氢分散型催化剂的研究现状与进展[J]. 石油学报: 石油加工, 2010, 26(S1): 124-130.

[7] 王雷. 渣油加氢催化剂的研究和应用[J]. 辽宁化工, 2005, 34(2): 71-77.

[8] 刘东, 邓文安, 周家顺, 等. 水溶性分散型加氢催化剂催化作用的研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(4): 461-465.

[9] 管翠诗, 王宗贤, 郭爱军, 等. 悬浮床加氢裂化水溶性催化剂的筛选与表征[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(5): 434-438.

[10] Luo H, Deng W, Gao J, *et al.* Dispersion of water-soluble catalyst and its influence on the slurry-phase hydrocracking of residue[J].

Energy & Fuels, 2011, 25: 1161-1167.

[11] Bianco A D, Panariti N, Carlo S D, *et al.* Thermocatalytic hydroconversion of heavy petroleum cuts with dispersed catalyst[J]. Applied Catalysis A General, 1993, 94(1): 1-16.

[12] 任振东, 石斌, 杨江朝, 等. 塔河常渣在油溶性钼催化剂下的加氢裂化[J]. 石化技术与应用, 2006, 24(3): 202-204.

[13] 李庶峰, 沐宝权, 文萍, 等. 油溶性分散型催化剂在重油加氢裂化中的应用[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(9): 22-25.

[14] 尚猛. 油溶性催化剂和助剂在渣油悬浮床加氢裂化中的研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2010.

[15] Anderson R R, Bockrath B C. Effect of sulphur on coal liquefaction in the presence of dispersed iron or molybdenum catalysts[J]. Fuel, 1984, 63(3): 329-333.

[16] 王保伟, 蒋民宏, 丁国忠, 等. 钼基加氢催化剂硫化研究进展[J]. 工业催化, 2012, 20(9): 13-19.

[17] Panariti N, Bianco A D, Piero G D, *et al.* Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts Part I. Catalysts activity and selectivity[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 204(2): 203-213.

[18] Curtis C W, Pellegrino J L. Activity and selectivity of molybdenum catalysts in coal liquefaction reactions[J]. Prep Am Chem Soc, Div Fuel Chem, 1988, 33(1): 376-383.

[19] 翁斯灏, 吴幼青, 高晋生, 等. 煤加氢液化铁催化剂的穆斯堡尔谱研究: I 铁硫化物在加氢反应中的转化及活性机理[J]. 燃料化学学报, 1990, 18(2): 97-102.

[20] Liu C, Zhou J, Que G, *et al.* Hydrocracking of Gudao residue with dispersed-phase Mo catalyst[J]. Fuel, 1994, 73(9): 1544-1550.

[21] Herrick D E, Tierney J W, Wender I, *et al.* Activity and characterization of coprocessing catalysts produced from an iron pentacarbonyl precursor[J]. Energy & Fuels, 1990, 43(3): 231-236.

[22] Rankel L A. Hydrocracking vacuum residue with Ni-W bifunctional slurry catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 37(2): 146-150.

[23] 刘东, 张丙华, 邓文安, 等. 渣油悬浮床加氢裂化反应过程中 Ni 催化剂的形态与活性[J]. 石油学报: 石油加工, 2008, 24(2): 146-150.

[24] Raybaud P, Hanfner J, Kresse G, *et al.* Ab initio study of the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S/MoS<sub>2</sub> gas-solid interface: The nature of the catalytically active sites[J]. Journal Catalysis, 2000, 189(1): 129-146.

[25] Lauritsen J V, Helveg S. Atomic-scale structure of Co-Mo-S nanoclusters in hydro treating catalysts[J]. Journal Catalysis, 2001, 197(1): 1-5.

[26] 刘东, 张数义, 崔文龙, 等. 硫化条件对水溶性 Ni 催化剂抑焦活性的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2009, 22(3): 42-45.

[27] Tailleux R G. Effect of recycling the unconverted residue on a hydrocracking catalyst operating in an ebullated bed reactor[J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88(8): 779-785.

[28] 沈瑞华, 赵会吉, 刘晨光, 等. 用油溶性双金属催化剂加氢裂化处理辽河减压渣油[J]. 石油炼制与化工, 1998, 29(11): 10-12.

[29] Fixari B, Peureux S, Elmouchino J, *et al.* New development in deep hydroconversion of heavy oil residues with dispersed catalysts. I Effect of Metals and Experimental Conditions[J]. Energy & Fuels, 1994, 8(3): 588-592.

[30] Song C, Parfitt D S, Schobert H H. Bimetallic dispersed catalysts from molecular precursors containing Mo-Co-S for coal liquefaction[J]. Energy & Fuels, 2002, 8(2): 313-319. ■