

浆态床加氢技术的研究进展

陶梦莹*, 侯焕娣, 董明, 李吉广, 权奕

(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加氢技术的研究进展。分别阐述了几种典型的浆态床加氢工艺的技术特征和进展情况, 系统分析了2种浆态床加氢催化剂(固体粉末催化剂和分散型催化剂)的研究现状。最后展望了浆态床加氢技术的发展前景和仍需解决的技术问题。

关键词:浆态床; 加氢工艺; 加氢催化剂

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)05-0034-04

Research progress of slurry bed hydrocracking technology

TAO Meng-ying*, HOU Huan-di, DONG Ming, LI Ji-guang, QUAN Yi

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

Abstract: Research progress of slurry-phase hydrocracking of heavy oil in recent years is introduced. The latest development of several typical technologies of slurry bed hydrocracking has been described based on their technical characteristics. Two kinds of slurry-phase hydrocracking catalysts (solid powder catalysts and homogeneous dispersed catalyst) have been analyzed. The development prospects of slurry bed hydrocracking technology and technical problems needed to be solved are proposed as well.

Key words: slurry bed; hydrocracking technology; hydrocracking catalysts

近年来,原油质量呈现出重质化、劣质化的趋势,原油密度变大,含硫量增加,其他杂质含量(如Fe、Ni、V等)也呈现上升趋势。因此,就全球范围而言,今后炼油厂加工的原油将会是比重大、含硫高、质量差的常规原油和非常规原油^[1]。与此同时,在全球可持续发展,低碳经济的大环境下,21世纪的炼油工业必须同时重视经济效益、节约资源和保护环境,减少物耗、能耗和污染物排放。随着日益严格的环保法规的出台,也对石油产品的质量提出了更高的要求。因此,原油的深度加工和清洁生产工艺必将成为世界炼油技术发展的主要方向^[2]。

浆态床加氢技术是劣质重油/渣油在有氢气、催化剂存在的条件下进行的高温、高压反应。该技术兼有加氢和热加工2种工艺特点。由于其原料适应性强、转化率高等特点,在加工劣质重油方面具有明显优势。因此,近年来浆态床加氢技术受到国内外的广泛关注^[3]。浆态床加氢技术起源于煤液化技术。在20世纪50年代,德国VEBA公司最早开始相关研究,后因操作成本太高,延迟焦化和固定床加氢技术的广泛应用限制了其进一步发展。21世纪以后,原油劣质化加剧,重油产量增加,加工重油利润上升,使得浆态床加氢技术迎来了一个崭新的发展阶段^[4]。

1 浆态床加氢工艺

由于浆态床加氢工艺有望很好地解决劣质原

油/渣油问题,国内外开展了广泛的研究开发工作。目前,世界上有代表性的浆态床加氢工艺有10余种,其中的某些工艺已经进行了工业应用^[5]。

1.1 Veba Oel公司的VCC工艺

VCC工艺^[6-7]是由德国Veba公司在煤焦油加氢技术的基础上开发的。该工艺采用含铁、镍的赤泥焦粉作为催化剂,在440~485℃和氢压15~27 MPa的反应条件下,与原料油混合,上流一次通过反应器完成转化,分离残余物后全部产物进入固定床加氢反应器。反应催化剂的加入量在质量分数5%左右,>524℃渣油的单程转化率超过95%,沥青质转化率超过90%,液收高,产物性质良好。由于该工艺不使用含金属的催化剂,因此反应器器壁、管线从未出现过污垢。且反应器内部构造简单,没有内构件,没有液体循环泵。1988年,Veba公司建立了20万t/a的工业示范装置。该工艺缺点在于操作压力高,催化剂加入量大。BP公司于2001年收购了该项技术,并进行了改进。

1.2 Intevp公司的HDH/HDHPLUS工艺

HDH工艺^[8-9]是20世纪80年代由委内瑞拉Intevp公司开发的。该工艺采用一种廉价的天然矿石,经过粉碎和研磨后直接作为催化剂。催化剂加入量为质量分数2%~5%,反应温度为420~480℃,反应压力为7~14 MPa,500℃时的单程转化

率为90%。但由于该工艺虽然采用廉价的催化剂,但需要量大,且催化剂矿石只能在委内瑞拉开采得到。此外,分离固体催化剂和未转化的底油的分离系统要求很复杂。2004—2006年,Intevap、Veba与法国Axens公司合作,开发了HDHPLUS工艺,改进后的工艺可处理含硫、金属、沥青质原料,原料油转化率85%~92%,产品为超低硫的柴油和喷气燃料,残渣量大幅减少。计划于委内瑞拉的Puerto LaCruz炼油厂和Palito炼油厂投产2套大型工业装置,投产时间为2016年。

1.3 Headwater公司的(HCAT/HC)₃工艺

(HC)₃工艺^[10-11]最早由加拿大Alberta公司开发,后由Headwater公司持有专利,并改名为(HCAT/HC)₃。该工艺采用油溶性的,含多羰基铁、钼等有机金属的化合物添加剂作为催化剂。该添加剂可以阻止焦炭前驱体的聚结。反应在420~480℃,氢压7~15 MPa,液时空速0.2~2.0 h⁻¹的条件下进行,反应转化率为60%~98%。该工艺也可以在低转化率下运行,用于重油的减黏改质,方便黏度较大的重油的管道运输。该工艺已于20世纪90年代初建成中型装置进行试验。西北改质公司计划在Alberta建造一座重油改质装置,其中部分装置设计将采用此项技术。

1.4 Asahi公司的SOC工艺

SOC工艺^[12-13]是由日本Asahi公司开发的,该反应使用高度分散的超细粉体和过渡金属化合物作为催化剂,主要成分有钼化合物和炭黑,其中钼化合物起到加氢作用,而炭黑则可以很好地抑制结焦。催化剂加入量以钼计为10~180 μg/g,炭黑加入量为质量分数0.5%~1.0%。反应在470~480℃和氢压20~22 MPa的条件下进行,原料油一次通过管式反应器,反应时间短,一次通过转化率超过90%,而结焦率仅为1%。由于该工艺需要较高的反应压力和相对较高的设备投资成本,目前该工艺的示范装置已拆除。

1.5 Chevron公司的VRSH工艺

VRSH工艺^[14-15]是Chevron公司开发的用于重油改质的新工艺,可将重油深度转化为主要成分是汽油、柴油和喷气燃料的混合油。反应在410~450℃和氢压14~21 MPa的条件下进行,重油或减压渣油与含钼酸铵的催化剂混合后依次进入3台串联反应器进行循环反应,反应过程中少量催化剂通过侧线连续分离,再活化后返回使用。该工艺通过多步反应/分离步骤,对原料油中不同的轻重组分进

行了分步转化,实现了重油加氢的连续操作。其转化率高,>524℃渣油的转化率超过90%。该工艺从2010年开始在密西西比州的Pascagoula炼厂建设3500桶/d的工业示范装置,用以试验重质油改质工艺的技术和经济可行性。目前,中国海洋石油总公司下属中海石油炼化有限责任公司(COPL)正与Chevron合作,共同推进该技术的工业化以及全球市场推介。

1.6 UOP公司的Uniflex™工艺

Uniflex™工艺^[16-17]的前身是加拿大矿产和能源技术中心在20世纪70年代中期开发的CANMET工艺,最初是用于油砂沥青改质。2007年UOP收购了该项工艺,并结合UOP的固定床加氢技术,形成了Uniflex™工艺。该工艺在430~470℃,氢压10~15 MPa,液时空速0.3~1.0 h⁻¹的条件下进行,氢油比为800~2000。重油或渣油与原料油混合,加热后和热的循环氢一起进入浆态床反应器底部进行反应,反应后的产物依次经过热高分、冷高分和汽提塔,气体循环使用,液体分馏后得到馏分油,部分减压重瓦斯油循环返回浆态床反应器进一步转化,残渣约占进料的10%。工艺采用铁系分散型催化剂,催化剂的加入量为质量分数0.5%~5.0%。该项工艺已于2012年许可给巴基斯坦国家炼油公司,计划2016年投产,规模不详。

1.7 ENI公司的EST工艺

意大利Eni公司于1988年开始研发EST工艺^[18-19]。2000年,该公司在San Donato建设了加工量为2.5 kg/h的连续中试装置。2005年底在意大利南部的Taranto炼厂建设的6万t/a的工业示范装置开始运转,加工过多种减渣,最长运行周期为6个月,验证了技术的可信性。2013年在意大利Sannazzaro炼厂建设的100万t/a的EST装置是世界上第一个实现工业化的渣油浆态床加氢裂化装置。EST工艺的反应温度为400~425℃,反应压力为16~20 MPa,液时空速为0.3 h⁻¹。重油与钼系催化剂、氢气混合进入浆态床底部,在反应器中,钼系催化剂在线转化为纳米级MOS₂进行加氢转化反应,反应后的产物进分离系统。催化剂和未转化油大部分循环返回反应器,约2%的尾渣外排,确保长周期运行。通过多次的循环反应使体系达到稳态,并使原料得到完全转化。最初的设计方案中还有尾油溶剂脱沥青单元,反应过程优化后被取消。该工艺原料适应性强,可处理常规原油的渣油、超重原油、沥青等,且加氢改质的效果很好,原料转化率

>99%, CCR 脱除率 >97%, 加氢脱金属率 >99%, 脱硫率 >80%, 脱氮率 >35%。工艺采用尾油 + 催化剂循环方案, 催化剂消耗低, 没有燃料油或焦炭产物。

1.8 国产工艺

抚顺研究院是国内最早研究浆态床加氢工艺和催化剂的单位。其工艺将重油和催化剂混合, 加热后进入浆态床反应器, 在 380 ~ 460℃, 氢压 10 ~ 15 MPa 条件下进行反应。反应所用的催化剂是一种水溶性、无载体、分散型催化剂, 含 2% ~ 15% Mo, 0.1% ~ 2% Ni, 0.1% ~ 3% P (均为质量分数), 催化剂加入量为 150 ~ 1 500 μg/g^[20]。

中国石油大学(华东)与中国石油天然气总公司合作开发的浆态床渣油加氢技术于 2004 年在抚顺石油三厂建成 5 万 t/a 工业试验装置。装置由反应系统、常减压分馏系统、催化剂硫化分散系统组成。采用新型的环流反应器技术, 转化率高, 产品质量好。

2 浆态床加氢催化剂

随着浆态床加氢工艺的不断发展和用于浆态床加氢过程的催化剂也被各国广泛研究。由于浆态床加氢主要处理的是劣质和复杂的原油, 因此对催化剂的要求也更加苛刻。目前, 已有多种和浆态床加氢工艺配套的催化剂。总体来说, 浆态床加氢催化剂主要经历了 2 个发展阶段, 即不均匀的固体粉末催化剂和均匀分散的催化剂, 而均匀分散的催化剂又可以分为水溶性分散型催化剂和油溶性分散型催化剂 2 种。这 2 种催化剂在反应过程中都是以金属微粒及其硫化物的形态存在的。其催化活性金属可以是 IVB、VB、VIB、VIIB 和 VIII 族的过渡金属, 但常见的是 Fe、Ni 和 Mo。可以说, 催化剂性能的好坏直接影响了浆态床加氢工艺的成败^[21]。

2.1 固体粉末催化剂

早期的浆态床加氢技术大都选用固体粉末催化剂, 反应一般在较高温度下进行, 从而得到较高的转化率。催化剂多采用比较廉价的天然矿物、工业废渣等。比较典型的固体粉末催化剂如 VCC 工艺使用的赤泥焦炭, HDH 工艺使用的含 Ni、V 的天然矿石, SOC 工艺使用的钼化合物和炭黑, CANMET 工艺使用的硫酸铁、煤粉等。该种催化剂的优点是价格便宜, 工艺过程允许生焦, 高温下可得到较高转化率。缺点是固体粉末会留在未转化残渣中, 难以处理, 严重污染环境; 催化剂活性低, 用量大, 有些催化

剂还受到产地的限制; 对固体粉末会造成设备磨损, 对设备要求高等, 因此虽然使用该种催化剂的浆态床加氢技术在 20 世纪 90 年代前后形成了 20 万 ~ 75 万 t/a 的工业/半工业化装置^[22], 但在 90 年代后期未能得到进一步地推广。随着分散型催化剂的快速发展, 受制于固体粉末催化剂本身的局限性, 这项技术想要真正实现工业化难度比较大。

2.2 分散型催化剂

分散型催化剂是分散在重油中的粒径非常小(亚微米级)的金属硫化物颗粒, 由于催化剂在重油中分散度高, 催化剂颗粒活化氢和饱和大分子自由基的能力大大增强, 所以分散型催化剂能更好地抑制焦炭生成。

2.2.1 水溶性催化剂

常见的水溶性催化剂主要有硫酸系列和硝酸系列的无机酸盐, 如 FeSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 还有杂多酸(磷钼酸、磷钨酸、磷钒酸、硅钼酸、硅钨酸、硅钒酸、硫代钼酸)及其铵盐或碱金属盐等^[23]。

20 世纪 90 年代以来, 国外的 Chevron 公司, 国内的中国石化抚顺石油化工研究院、中国石油大学等单位都开发出了一系列水溶性催化剂^[24]。以水溶性催化剂为催化体系的浆态床加氢工艺过程中, 催化剂主要是以金属硫化物起催化作用的。可制备成水溶性催化剂的活性金属很多, 其中以钼系催化剂研究最多, 应用最广。不同催化剂活化氢饱和大分子自由基抑制缩合生焦的能力不同, 催化剂的性能也有所差别。

此外, 研究人员发现, 在催化剂中引入 2 种或 2 种以上的金属能够更好地提高催化剂活性, 抑制生焦的能力也有所增强。贾丽等^[25]对 Mo、Ni 双金属及 Mo、Ni、Co、W 多金属催化剂进行研究发现, 多金属催化剂具有较高的加氢活性和抑焦性能。用实验室制备的催化剂处理劣质辽河常渣和沙中减渣, 单程通过得到的 < 500℃ 的馏分油收率分别为 70% ~ 80% 和 60% ~ 70%, 过程生焦量可以控制在 1% 以下。

2.2.2 油溶性催化剂

所谓油溶性催化剂是以能溶于渣油中的有机金属化合物为催化剂。由于催化剂可均匀分散在渣油中, 与渣油及氢气充分接触, 因而可以有效地抑制生焦。研究表明, 相较于含有相同金属元素的水溶性催化剂和固体粉末催化剂, 油溶性催化剂具有更高的加氢抑焦活性, 是比较理想的催化剂^[26], 因此是目前浆态床加氢催化剂领域的研究热点之一。很多

工艺都采用了油溶性催化剂,如 ENI 公司 EST 工艺使用的油溶性有机钼系催化剂,UOP 公司 Uniflex™ 工艺使用的铁基纳米催化剂等。

常用的油溶性催化剂主要类型为第 IV ~ VIII 族中的金属如钴、钼、镍、钒、铁等有机酸盐类或金属有机化合物。尚猛等^[27]将 Co、Mo、Ni 3 种自制的油溶性催化剂用于渣油浆态床加氢反应,并通过 SEM、XRD、粒度分析等多种手段表征催化剂硫化后的性质,结果表明,油溶性 Mo 催化剂比另外 2 种催化剂更容易硫化,且加氢活性最高。硫化后的 Mo 催化剂颗粒数目多,以微晶状态的 MoS₂ 晶体形式存在。同样有研究表明,当金属催化剂的混合物用于渣油加氢裂化时,不同的金属之间产生了轻微的协同效应,即多金属催化剂的加氢活性要比单金属单纯加和要大^[28]。

3 结语与展望

随着石油产品需求量的增加,原油重质化问题的加剧以及环保要求的日益严格,浆态床加氢技术作为一种新技术已经吸引了世界各国的高度重视。可以预测,浆态床加氢技术以其特有的技术优势将在解决石油产品供应和需求的方面占有重要的地位。纵观国内外浆态床加氢技术的发展,有如下几个技术因素仍需更好地解决。

(1) 新型催化剂的开发。油溶性催化剂,尤其是钼系催化剂的催化效果好,但成本太高,因此开发具有好的分散性能的催化剂,提高催化剂的加氢活性,以及催化剂的循环和回收就成了发展浆态床加氢技术的核心部分。

(2) 有效地控制反应温度、反应压力、催化剂浓度等,在保证长周期运转的同时,解决反应生焦的问题。

(3) 尾油的处理和环境保护问题。较新的浆态床加氢技术虽然不像早期的工艺会产生大量含固体的残渣,但仍然会有小部分尾油外甩,如何处理这部分尾油,避免环境污染,也是一个值得研究的问题。

(4) 高温、高压条件下,流体中含有的固体颗粒对设备(如泵)的要求更加苛刻,也将成为一个很大的挑战。

参考文献

[1] 任文坡,李雪静.渣油加氢技术应用现状及发展前景[J].化工进展,2013,32(5):1006-1013.
[2] 李浩,范传宏,刘凯祥.渣油加氢工艺及工程技术探讨[J].石

油炼制与化工,2012,43(6):31-39.

- [3] 吴青.悬浮床加氢裂化——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.
[4] 刘元东,郝亮,温朗友,等.浆态床重油改质技术新进展[J].化工进展,2010,29(9):1589-1596.
[5] Zhang S Y, Liu D, Deng W A, *et al.* A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology [J]. *Energ Fuel*, 2007, 21(6): 3057-3062.
[6] Graeser U, Eschet G, Holighaus R. Veba-Combi—Cracking, A proven technology for high conversion of heavy bottoms, 1986 Proceedings of the refining department [C]. San Diego, USA, 1986: 169-199.
[7] Dohler W, Kretschmar D K, Merz L, *et al.* A technology for upgrading of heavy oils and bimmen [J]. *Div Petrol Chem ACS*, 1987, 32(2): 484-489.
[8] Drago G, Gultian J, Krasuk J. The development of HDH process, a refiner's tool for residual upgrading [J]. *Div petrol Chem ACS*, 1990, 35(4): 584-592.
[9] Solari R B. HDH hydroemeking as an alternative for high conversion of the bottom of the barrel [C]. NPRA Annual Meeting, San Antonio, USA, 1990.
[10] Lou R K. (HC)₃ process-A slurry hydrocracking technology designed to convert bottoms and heavy oils [C]. The 7th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sand, Beijing, China, 1998.
[11] Lott R K, Lee L K. Hydroprocessing method and system for upgrading heavy oil using a colloidal or molecular catalyst: US, 20050241993 [P] 2005-11-03.
[12] Seko M, Ohtake N. Super oil cracking (SOC) process [C]. AIChE Spring Meeting, Houston, USA, 1989.
[13] Seko M, Kato K, Shohji Y. Superoil cracking (SOC) processing for upgrading vacuum residues [C]. NPRA Annual Meeting, San Antonio, USA, 1988.
[14] Farshid D, Renolds B. Integrated in line pretreatment and heavy oil upgrading process: US, 2007/0138058A1 [P]. 2007-06-21.
[15] Farshid D, Renolds B. Process for upgrading heavy oil using n highly active slurry catalyst composition: US, 2007/0138055A1 [P]. 2007-06-21.
[16] Benham N K, Pruden B B. Canmet residuum hydnaemeking advances through control of polar aromatics [C]. NPRA Annual Meeting, San Antonio, USA, 1996.
[17] Dan G, Mark V W, Paul Z, *et al.* Upgrading residues to maximize distillate yields with the UOP Uniflex™ process [C]. NPRA Annual Meeting, San Antonio, USA, 2009.
[18] Montanari R, Rosi S, Panariti N, *et al.* Convert heaviest crude & bitumen extra-clean fuels via EST-Eni slurry technology [C]. NPRA Annual Meeting, San Antonio, USA, 2003.
[19] Marehionna M, Delbianco A, Panariti N, *et al.* Process for the conversion of heavy charges such as heavy crude oils and distillation residues: US, 2003/0089636A1 [P]. 2003-05-15.

CH₄ 的吸附量分别为 8.61、1.05 mmol/g, 在相同吸附条件下, 2 种气体在 Mg-MOF-74 上的吸附量明显高于 13X。Llewellyn 等^[6]合成的 MIL-100、MIL-101 在 298 K、5 MPa 条件下对 CO₂ 的吸附量分别达到了 18、40 mmol/g。Llewellyn 等^[7]也研究了水对 MIL-53 吸附性能的影响, 在水分存在时, MIL-53 会出现“呼吸现象”, 且在 1.2 MPa 时 CO₂ 的吸附量为 7.7 mmol/g。但是, 由于 MOF 材料有一定的生产规模, 且体积较大, 化学和水热稳定性不易控制, 因此制备工艺需要进一步地研究和改良^[5]。

1.2 低 Si/Al 分子筛(5A、13X)

分子筛以其具有规整的孔道结构、均匀一致的孔分布、较高的比表面积和吸附容量以及可调变的表面性质得到了广泛的应用。其中 13X、5A 分子筛可以有效分离 CH₄ 与 CO₂。李云东^[8]通过实验得出, 硅铝比为 1 的 13X 和 5A 2 种硅铝酸盐分子筛对 CO₂ 有较大的亲和力, 在低压区吸附量分别约为 4.4、2.5 mmol/g, CH₄ 的吸附量分别为 0.66、0.58 mmol/g。Silva 等^[9]在分离 CO₂/CH₄ 体积比为 1:1 的混合物时, 吸附操作条件为 313 K、0.37 MPa, CO₂、CH₄ 的吸附量分别为 4.7、0.4 mmol/g, CO₂/CH₄ 体积比为 1:3 时, CO₂、CH₄ 的吸附量分别为 4.0、0.84 mmol/g。孔祥明等^[10]在 298 K、100 kPa 条件下, 利用商业 13X-APG 吸附, CO₂ 吸附量达到 5 mmol/g, CH₄ 吸附量为 0.7 mmol/g, 分离选择系数高达 9.15。但是红外光谱结果表明, 5A 和 13X 分子筛上吸附的部分 CO₂ 可以与吸附剂发生强相互作用, 形成二齿或螯合状态的含碳物种, 使吸附剂的活性位减少, 因此 5A 和 13X 分子筛经过 1 次使用后, 性能可能无法通过抽真空法复原, 这个现象说明 5A 和 13X 分子筛的再生性能还有待加强, 可能还

不适合直接成为产业化沼气净化的吸附剂^[11]。

1.3 高 Si/Al 分子筛(ZSM-5、β、Y 型)

ZSM-5 以及 NaY 等虽然属于硅铝酸盐质的沸石分子筛, 但是其含铝量较小, 硅含量是铝含量的 50 倍, 因此该类高 Si/Al 分子筛对 CO₂ 的吸附优势不明显, 呈现出了与硅质吸附剂 MCM-41、SBA-15 较为相近的吸附行为特征, 由于铝的存在其 CO₂ 吸附性能又优于硅质吸附剂^[8]。徐晓亮等^[12]采用体积法在 273、303 K 温度下对 CO₂、CH₄ 和 N₂ 在不同 Si/Al 的 β 沸石上的吸附分离性能进行了研究, 实验结果表明, 随着 Si/Al 的减小, CO₂ 的吸附量增加, 而 Si/Al 对 CH₄ 和 N₂ 的吸附量的影响较小, CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 的吸附选择性显著增加, 说明较低 Si/Al 的 β 沸石有利于分离 CO₂。

1.4 活性炭

活性炭用途广泛, 常被用作催化剂或者催化剂载体、气体分离以及废水处理, 许多学者将其应用到 CO₂/CH₄ 吸附分离方面。李通等^[13]以煤质活性炭为基础吸附剂, 考察酸碱改性和氧化改性对活性炭 CO₂/CH₄ 吸附性能的影响, 其中 H₂O₂ 和 NH₃·H₂O 改性后活性炭吸附能力具有较明显的增强, 其 CO₂ 吸附量分别增加到 67.56、75.53 mL/g, 分别增加了 137% 和 166%, 其 CO₂/CH₄ 分离因子分别增加至 5.87 和 6.30, 分别提高了 25% 和 34%。Ning 等^[14]以微波椰壳活性炭为载体, 进行金属浸渍制得 K₂CO₃/MAC 系列吸附剂, 由于改性后介孔的增加以及 K₂O 的作用, 使得 CO₂ 的吸附量大大提高, 在室温下分离因子达到了 7.42。与 13X、5A 等沸石分子筛相比, 活性炭吸附选择 CO₂ 的性能较低, 它的优势在于吸附容量大、耐水性好、价格低廉并且可根据需要制作成块状、球状、纤维状等多种形状, 仍然

(上接第 37 页)

- [20] Li Y, Wang J, Jiang L, et al. Hydrocracking of heavy oil and residuum with a dispersing-type catalyst: US, 6004454 [P]. 1999-12-21.
- [21] 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.
- [22] 元生, 王军, 王仙体, 等. 渣油悬浮床加氢裂化技术进展和现状[J]. 石油化工动态, 1998, 6(6): 43-50.
- [23] 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, (s1): 124-128.
- [24] 周家顺, 刘东, 梁士昌, 等. 渣油悬浮床加氢裂化催化剂的研究

[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2000, 24(3): 26-29.

- [25] 贾丽, 黎元生, 张忠清, 等. 多金属分散催化剂渣油加氢研究[J]. 工业催化, 2001, 9(1): 30-33.
- [26] 李传, 尚猛, 邓文安, 等. 分散型环烷酸钴催化剂的制备及其在重油悬浮床加氢裂化中的应用[J]. 石油化工, 2011, 40(5): 506-510.
- [27] 尚猛, 李传, 邓文安, 等. 渣油悬浮床加氢裂化油溶性催化剂的性能[J]. 石油学报, 2011, 27(3): 361-366.
- [28] Shen R, Zhao H, Liu C, et al. Hydrocracking of Liaohe vacuum residue on bimetallic oil-soluble catalysts[J]. Pet Process Petrochem, 1998, 29(11): 10-12. ■