

渣油加氢催化剂孔结构与酸性质的协同作用

生青青*, 韩坤鹏, 时一鸣, 朱慧红, 金 浩, 吕振辉, 杨 涛

中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连

收稿日期: 2025年3月24日; 录用日期: 2025年5月6日; 发布日期: 2025年5月14日

摘 要

为提高沸腾床渣油加氢装置的稳定性, 实现渣油高转化率下, 装置的长周期稳定运行, 本文考察了催化剂孔结构及酸性质的变化对生成油稳定性的影响。催化剂的高压釜活性评价结果表明: 1) 在酸含量不变的情况下随着催化剂的比表面积增大, 渣油转化率逐渐提高, 生成油稳定性逐渐降低; 2) 提高催化剂酸含量, 渣油转化率也会逐渐提高, 但生成油稳定性先升高后降低; 3) 催化剂的比表面积增大的同时提高酸含量, 渣油转化率由76.7%提高到83.9%, 生成油稳定性也有所提高。综上, 催化剂的孔结构与酸性性质合理匹配, 相互协同下可以实现渣油高转化的同时, 具有较高的生成油稳定性。

关键词

沸腾床, 渣油加氢, 催化剂孔结构, 催化剂酸性性质, 生成油稳定性

Synergistic Effect between Pore Structure and Acidity of Residual Hydrotreating Catalyst

Qingqing Sheng*, Kunpeng Han, Yiming Shi, Huihong Zhu, Hao Jin, Zhenhui Lyu, Tao Yang

SINOPEC (Dalian) Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian Liaoning

Received: Mar. 24th, 2025; accepted: May 6th, 2025; published: May 14th, 2025

Abstract

In order to improve the stability of the ebullated-bed residue hydrotreating unit and realize the long-term stable operation with high residue conversion rate, the effects of pore structure and acidic properties of the catalyst on the stability of the hydrogenated oil were investigated. The results of evaluation used autoclave showed that: 1) With the increase of the specific surface area of

*通讯作者。

文章引用: 生青青, 韩坤鹏, 时一鸣, 朱慧红, 金浩, 吕振辉, 杨涛. 渣油加氢催化剂孔结构与酸性质的协同作用[J]. 化学工程与技术, 2025, 15(3): 133-139. DOI: 10.12677/hjct.2025.153012

the catalyst, the residue conversion rate increases gradually, and the stability of the hydrogenated oil decreases gradually; 2) With the increase of acid content of catalyst, the conversion rate of residual oil will gradually increase, but the stability of the hydrogenated oil will increase and then decrease; 3) With the increase of the specific surface area of catalyst, the acid content was increased, the conversion rate of residual oil was increased from 76.7% to 83.9%, and the stability of the hydrogenated oil was also improved. In summary, the pore structure and acidic properties of the catalyst match reasonably, which can achieve high residue conversion rate and high stability of the hydrogenated oil.

Keywords

Ebullated-Bed, Residue Hydrotreating, Catalyst Pore Structure, Hydrogenated Oil Stability

Copyright © 2025 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. 引言

近年来随着原油日益劣质化,渣油加氢技术成为炼厂实现重油高效加工的关键技术手段,主要的渣油加氢技术包括固定床、沸腾床、移动床及悬浮床等[1][2],其中沸腾床渣油加氢技术采取催化剂在线置换的方式,大大增加了加工原料的适应性[3],且其反应器内催化剂与反应物全反混的特性,使其具有传热传质效果好的特点,因此可以达到较高的渣油转化率[4][5]。但渣油高转化率的同时往往也会导致生成油稳定性下降,使沉积物过多[6],出现装置堵塞,影响装置稳定运行,甚至造成停工。因此如何在渣油高转化率下提高生成油的稳定性,是现阶段沸腾床渣油加氢技术亟需解决的关键问题。

沸腾床渣油加氢催化剂具有双功能,该催化剂既可以达到良好的加氢能力,也可实现较高的渣油加氢转化水平。贾松松等研究表明沸腾床渣油加氢催化剂孔结构及酸性质的变化,导致渣油转化率提高的同时,生成油稳定性明显下降[7]。本文通过不同原料混合制备孔结构与酸性质相匹配的催化剂,实现了增大渣油转化率的同时,提高生成油稳定性,为后续沸腾床渣油加氢催化剂的性能优化提供基础。

2. 实验部分

2.1. 催化剂制备

采用 FRIPP 自主研发的条型渣油加氢催化剂制备工艺,制备了以 Mo-Ni 为活性金属的系列条形催化剂样品。

2.2. 催化剂评价

催化剂评价在间歇式高压反应釜上进行,工艺条件见表 1。

Table 1. Evaluation condition

表 1. 催化剂评价条件

反应温度, °C	420
反应压力, MPa	15

续表

反应时间, h	1
油剂体积比	13:1

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂孔结构对生成油性质的影响

采用不同孔结构及酸性质的拟薄水铝石作为主要原料, FRIPP 自主研发的圆柱形载体成型工艺制备氧化铝载体, 再浸渍相同含量活性金属, 制得酸含量相同, 孔结构不同的催化剂 C-1#、C-2#和 C-3#, 其孔结构及活性金属性质如表 2 和图 1 所示。

Table 2. Pore structure of catalyst
表 2. 催化剂孔结构

项目	C-1#	C-2#	C-3#
孔容, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	基准	基准 + 0.20	基准 + 0.35
比表面积, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	基准	基准 + 20	基准 + 35
可几孔径, nm	基准	基准 + 0.5	基准 + 1.5
活性金属分散度, %	基准	基准 + 0.7	基准 + 1.1

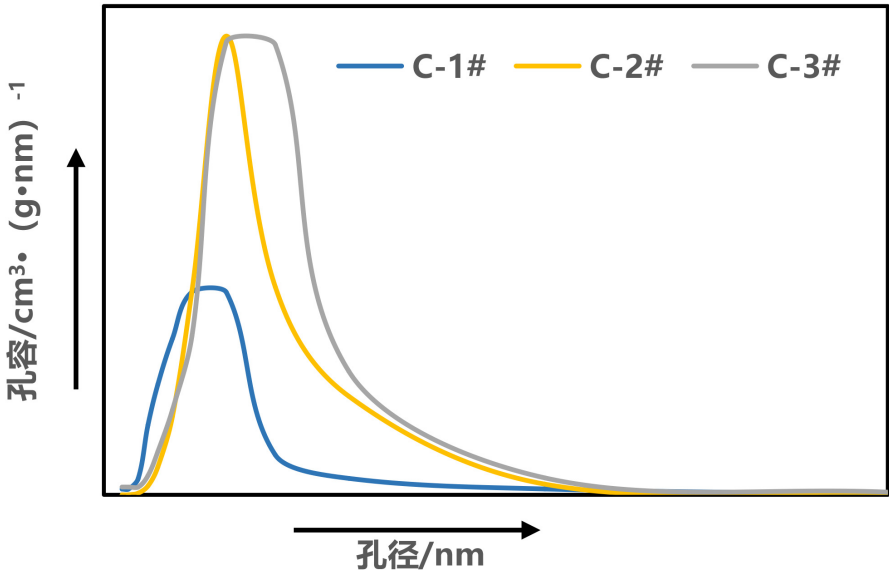


Figure 1. Pore size distribution of catalysts with different pore structures
图 1. 不同孔结构催化剂的孔径分布图

以减压渣油为原料(性质见表 3), 采用高压釜对上述催化剂进行活性评价, 用(胶质 + 芳香分)的质量分数与(沥青质 + 饱和分)质量分数的比值 A 来预测油品体系的稳定性, 考察了不同孔结构的催化剂对渣油转化率及生成油稳定性的影响(见图 2)。从图中可以看出, 随着催化剂比表面积的增大, 其 $>540^{\circ}\text{C}$ 渣油转化率逐渐增加, 生成油的稳定性系数逐渐降低。这是由于随着催化剂比表面积的增大, 活性金属分散性更好, 加氢活性相对增加, 其对渣油的转化能力相对变强, 进一步导致生成油稳定性降低[8]。

Table 3. Properties of feedstock
表 3. 原料油性质

残炭, %	21.36
ω (非金属), %	
C	83.22
H	9.89
S	4.94
N	0.38
ω (金属)/(ug.g ⁻¹)	
Ni	68
V	170
四组分, %	
饱和分	9.1
芳香分	61.4
胶质	23.7
沥青质	5.8
>540℃渣油收率, %	79.8

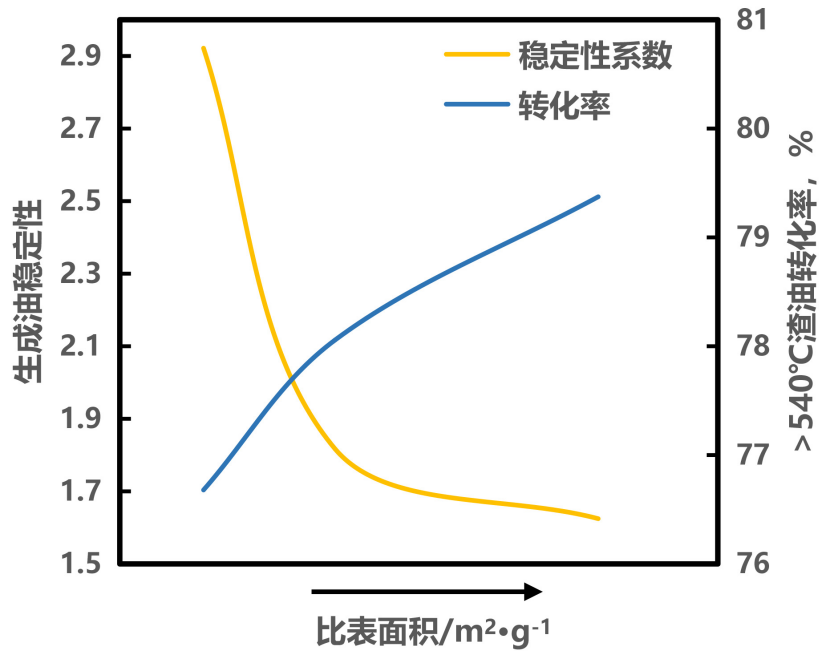


Figure 2. Effect of the pore structure on the residue conversion rate and stability of hydrogenated oil
图 2. 孔结构与渣油转化率和生成油稳定性的关系

3.2. 催化剂酸性质对生成油性质的影响

在 C-2#催化剂制备载体过程中引入少量杂原子，再浸渍相同含量活性金属，制得酸含量不同，孔结构相同的催化剂 C-4#和 C-5#，其酸含量如表 4 所示。

Table 4. Acidic properties of catalyst
表 4. 催化剂酸性质

项目	C-2#	C-4#	C-5#
酸含量, mmol·g ⁻¹	基准	基准 + 0.10	基准 + 0.25

以减压渣油为原料(性质见表 3), 采用高压釜对催化剂 C-4#和 C-5#进行活性评价, 与催化剂 C-2#的评价结果比较, 考察了不同酸含量的催化剂对渣油加氢转化率及生成油稳定性的影响(见图 3)。从图中可以看出, 随着催化剂酸含量的增大, 其>540℃渣油转化率逐渐增加, 生成油的稳定性系数先增大后减小。这是由于随着酸含量的增加, 催化剂的活性提高, >540℃渣油转化率逐渐增加, 但适当的提高酸性可以促进芳香烃的产生, 提高生成油稳定性, 当酸性过强时, 则促进了结焦反应, 导致生成油的稳定性下降 [8] [9]。

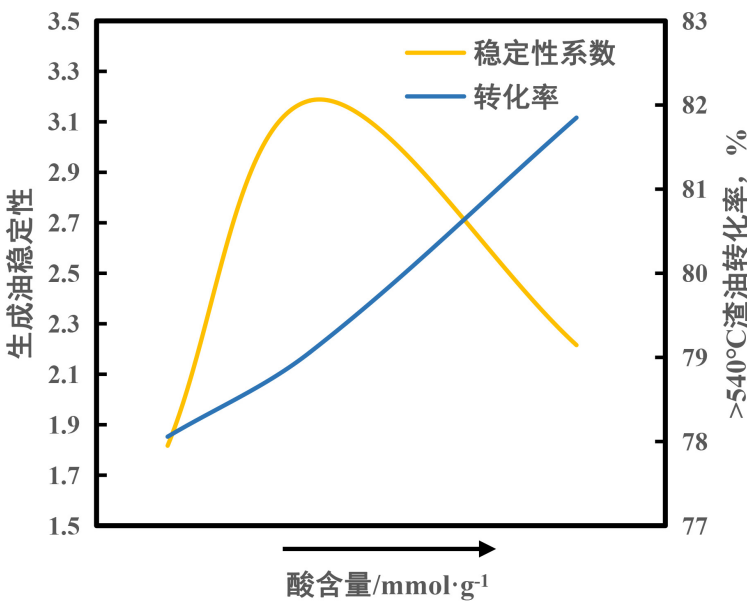


Figure 3. Effect of the acidic properties on the residue conversion rate and stability of hydrogenated oil
图 3. 酸性质与渣油转化率和生成油稳定性的关系

3.3. 催化剂孔结构与酸性质协同作用对生成油性质的影响

在 C-4#催化剂制备过程中, 降低焙烧温度, 适当提高催化剂的比表面积, 再浸渍相同含量活性金属, 制得催化剂 C-6#, 其孔结构和酸含量如表 5 和图 4 所示。

Table 5. Properties of catalyst
表 5. 催化剂性质

项目	C-1#	C-4#	C-6#
孔容, cm ³ ·g ⁻¹	基准	基准 + 0.20	基准 + 0.25
比表面积, m ² ·g ⁻¹	基准	基准 + 20	基准 + 35
可几孔径, nm	基准	基准 + 0.5	基准 + 0.5
酸含量, mmol·g ⁻¹	基准	基准 + 0.10	基准 + 0.25

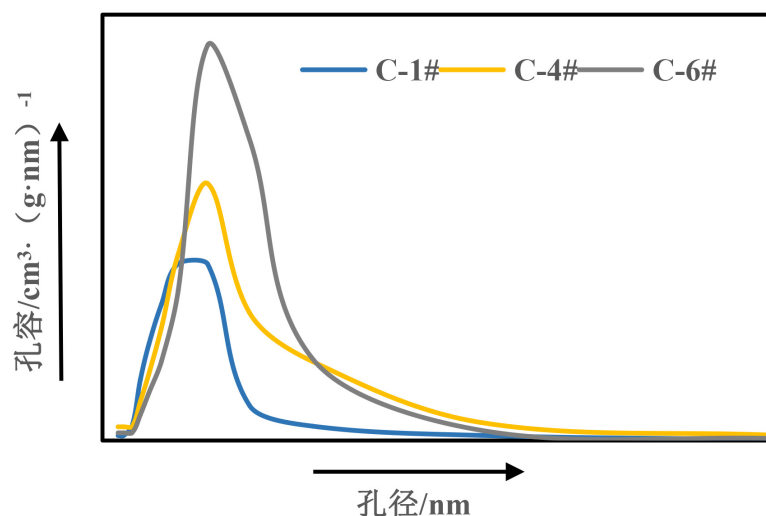


Figure 4. Pore size distribution of catalysts with different pore structures

图 4. 不同孔结构催化剂的孔径分布图

以减压渣油为原料(性质见表 3), 采用高压釜对催化剂 C-6#进行活性评价, 并与催化剂 C-1#和 C-4#的评价结果比较(见图 5)。从图中可以看出, 三种催化剂评价结果显示生成油的稳定性系数随着 $>540^{\circ}\text{C}$ 渣油转化率的升高而逐渐增大, 说明催化剂孔结构与酸性质合理匹配, 协同作用下实现了渣油高转化率下, 仍然保持生成油的高稳定性。

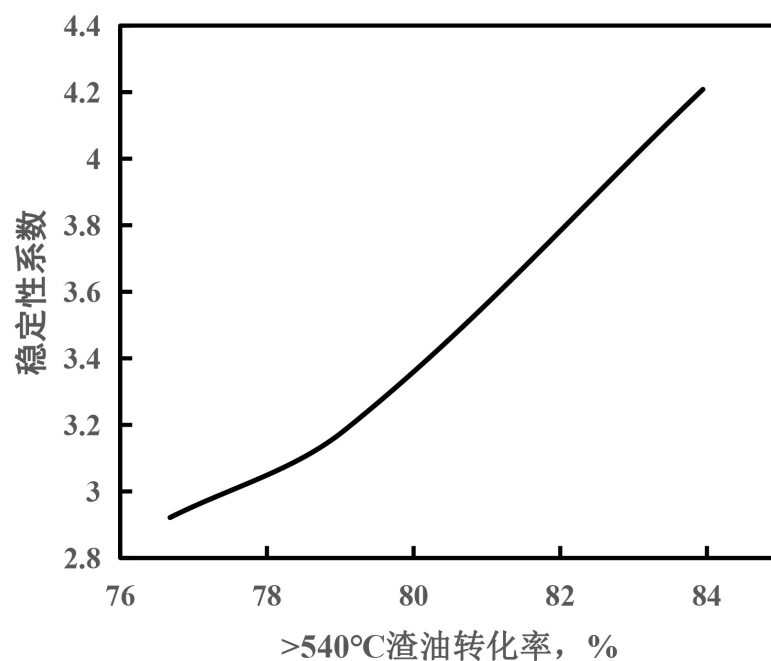


Figure 5. The relationship between residue conversion and the stability of the hydrogenated oil

图 5. 渣油转化率与生成油稳定性的关系

进一步分析了三种生成油的组成(图 6), 结果表明生成油稳定性的提高主要是由于芳香分的占比增加, 这是由于适度酸性促进了芳香烃的产生, 提高了生成油的稳定性。

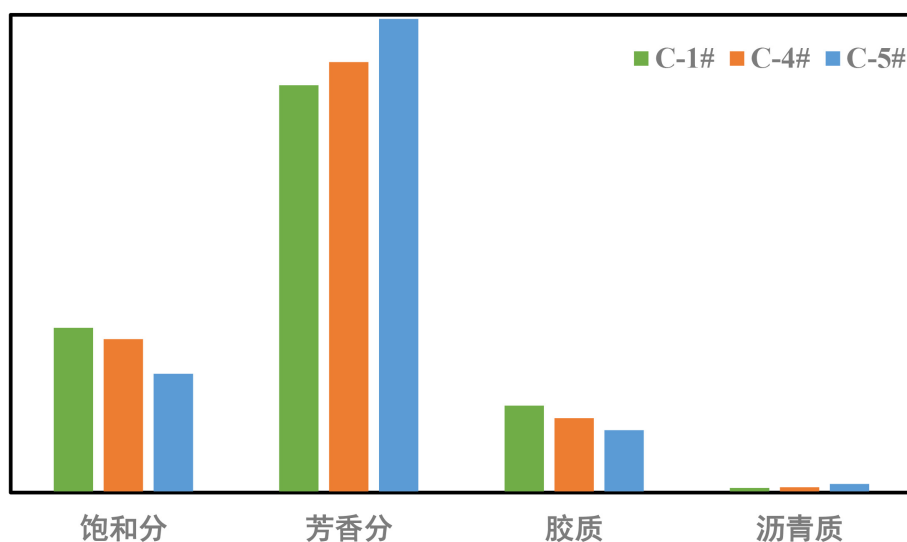


Figure 6. The components of hydrogenated oil

图 6. 不同催化剂评价后的生成油组成

4. 结论

(1) 催化剂孔结构和酸性质对渣油加氢生成油的稳定性有较大影响。增加催化剂的比表面积或酸含量，都可以提高催化剂活性，进一步提高渣油转化率。

(2) 调节孔结构或酸性质单一因素，在增加渣油转化率的同时，均会造成生成油稳定性变差。只有合理匹配渣油加氢催化剂的孔结构与酸性质，在两者的协同作用下，可以实现提高渣油转化率的同时增加生成油的稳定性。

(3) 针对不同炼厂对生成油的性质要求，催化剂应具有针对性的孔结构和酸性质，以确保装置的稳定运行。

参考文献

- [1] 姚国欣. 渣油深度转化技术工业应用的现状、进展和前景[J]. 石油技术与应用, 2012, 30(1): 1-12.
- [2] 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.
- [3] 邵志才. 沸腾床渣油加氢工艺及其在炼油结构转型中的作用[J]. 石油炼制与化工, 2023, 54(6): 133-138.
- [4] Martínez, J., Sánchez, J.L., Ancheyta, J., *et al.* (2010) A Review of Process Aspects and Modeling of Ebullated Bed Reactors for Hydrocracking of Heavy Oils. *Catalysis Review*, **52**, 60-105. <https://doi.org/10.1080/01614940903238858>
- [5] 朱慧红, 孙素华, 金浩, 等. 沸腾床渣油加氢转化影响因素考察[J]. 炼油技术与工程, 2016, 46(7): 12-15.
- [6] 祁兴维, 金浩, 刘璐, 等. 沸腾床渣油加氢沉积物生成影响因素研究[J]. 炼油技术与工程, 2019, 49(7): 20-23.
- [7] 贾松松, 生青青, 时一鸣, 等. 渣油加氢生成油沉积物含量影响因素研究[J]. 当代化工, 2023, 52(2): 334-337.
- [8] 王爽, 丁巍, 赵德智, 等. 渣油加氢催化剂酸性、孔结构及分散度对催化活性的影响[J]. 化工进展, 2015, 34(9): 3317-3322.
- [9] 于泰莅, 蔡勤杰, 张素平. 不同载体负载的 Ni 基加氢催化剂对生物油加氢裂化制备芳香烃的影响研究[J]. 可再生能源, 2022, 40(6): 711-718.