

重油液相悬浮床加氢装置催化剂的研究分析

潘多峰 徐 刚 阎立军 吴俞稼 宋营来

克拉玛依市先能科创重油开发有限公司 新疆 克拉玛依 834099

摘 要: 随着全球能源需求对重油高效转化的迫切要求,重油液相悬浮床加氢技术成为研究热点,而其中催化剂的配制起着关键作用。本研究聚焦于一种以乙烯裂解焦油为稀释剂的重油液相悬浮床加氢装置催化剂配制方法,详细阐述其配制流程、优势特性以及对加氢反应全过程的影响,为推动重油加工技术进步提供理论与实践支撑。

关键词: 重油液相悬浮床;加氢装置;催化剂

引言

在当今全球能源格局持续变革的大背景下,能源的可持续供应与高效利用成为了焦点议题。重油,作为一种储量可观但性质复杂的能源资源,其深度加工转化对于缓解能源紧张局势、满足日益增长的能源需求具有举足轻重的意义。重油液相悬浮床加氢技术应运而生,凭借独特的工艺优势,为劣质重油的轻质化和清洁化处理开辟了一条极具潜力的途径^[1]。

在这一前沿技术领域,催化剂堪称整个工艺的核心“引擎”,其性能的优劣直接决定了加氢反应的效率、选择性以及产物的质量层级。一款设计精良、性能卓越的催化剂能够精准地驱动加氢、脱硫、脱氮、裂化等诸多关键反应,将大分子、高杂质含量的重油转化为高品质的轻质油品,满足市场对清洁燃料的严苛需求。

然而,长期以来,传统的重油液相悬浮床加氢装置催化剂配制方法陷入了重重困境。一方面,高昂的原料成本使得企业在大规模工业化应用面前望而却步,稀释剂的采购与制备常常消耗大量资金,压缩了利润空间;另一方面,催化剂稀释液在配制与使用过程中频繁出现起沫、沉淀等不稳定现象,不仅严重阻碍稀释液的正常输送,导致管路堵塞、泵体抽空等一系列设备故障,还极大地影响催化剂在反应体系中的均匀分散,进而削弱催化效果,使得反应难以平稳、高效地推进^[2]。

鉴于此,本研究聚焦于创新突破,致力于探索一种全新的、行之有效的重油液相悬浮床加氢装置催化剂配制方法。通过巧妙选用乙烯裂解焦油作为稀释剂,对传统配制工艺进行大刀阔斧的革新,有望从根本上解决现有难题,大幅降低原料成本,确保催化剂稀释液能够顺畅无阻地输送至反应装置,为加氢反应的顺利起航、平稳前行以及圆满收官保驾护航,从而为重油液相悬浮床加氢技术的广泛工业化应用注入澎湃动力,推动能源领域的科技进步与产业升级。

1 重油液相悬浮床加氢催化剂的类型

1.1 水溶性催化剂

以金属盐类为主,如钼酸铵、硝酸镍等。其优势在于可在水相中均匀分散,借助特殊分散技术注入反应体系后能迅速与重油混合,实现分子级接触。在反应初期,可有效抑制自由基聚合反应引发的结焦,促进加氢脱硫、脱氮反应。例如,某工业化装置采用特定配比的水溶性钼镍催化剂,重油原料的硫含量降低80%以上,氮含量降低60%,且反应前期装置压降稳定,证明其良好的初始活性与抑焦功效^[3]。

1.2 油溶性催化剂

涵盖有机金属化合物,像环烷酸镍、二烷基二硫代氨基甲酸钼等。这类催化剂与重油相容性佳,无需复杂分散步骤,可直接溶解于原料油。在加氢裂化反应阶段,能够精准定位重油大分子中的特定化学键,选择性地断裂,提高轻质油收率。实验数据显示,使用优化后的油溶性催化剂,汽油馏分收率相比传统工艺提高15-20个百分点^[4]。

1.3 固体粉末催化剂

通常以活性氧化铝、二氧化硅负载金属活性组分制成。虽然其分散性相对较差,但具有较高的机械强度与热稳定性。在悬浮床反应后期,当体系黏度因轻质组分生成而降低时,固体粉末催化剂能持续发挥加氢、异构化作用,进一步改善产品性质,如提升柴油的十六烷值、降低汽油的烯烃含量^[5]。

2 催化剂配制方法研究

2.1 原料准备与精准计量

本研究选用的催化剂为复合型过渡金属硫化物催化剂,活性组分包含钼(Mo)、镍(Ni),其质量比为3:1,负载于具有高比表面积(约250m²/g)和适宜孔径分布(平均孔径10-12nm)的 γ -氧化铝(γ -Al₂O₃)载体上。在投入配制釜前,对催化剂进行预处理,在450℃

氮气氛围下焙烧2h,以去除表面吸附杂质及活化活性组分,确保催化性能达到最佳状态。本研究根据加氢装置的处理规模及工艺要求,精确计算所需催化剂的质量,误差控制在 $\pm 0.5\%$ 以内。同时,选取来自石化企业副产物的乙烯裂解焦油,经分析其芳烃含量约为60%,杂原子(氧、氮、硫)含量约为10%,具备作为稀释剂的良好化学基础。且依据预定配比准确称取乙烯裂解焦油,其质量与催化剂质量比为1.5:1^[6-8]。

2.2 分步混合与精细调控

将预处理后的催化剂加入到机械搅拌装置、温控系统以及惰性气体保护罩的1000L不锈钢配制釜中,开启搅拌,初始转速设定为150r/min,确保催化剂在釜底均匀分散,避免团聚。同时采用分次添加的方式加入乙烯裂解焦油,首次加入量为总焦油用量的20%,缓慢滴加,滴加时间控制在10min左右,同时密切观察釜内物料状态,确保焦油与催化剂初步混合均匀,无明显结块现象。之后,每隔15min加入剩余焦油的20%,每次添加后将搅拌转速提升至200r/min,持续搅拌5min,使物料充分接触融合。待全部焦油加入完毕后,将搅拌转速稳定在250r/min,继续搅拌90min,直至形成均一、稳定的催化剂稀释液,整个过程中配制釜内温度通过温控系统维持在75-80℃,防止温度波动影响混合效果及原料活性^[9]。

2.3 安全输送与实时监测

催化剂稀释液通过专门设计的催化剂输送管路输送至悬浮床加氢装置,该管路采用耐高压、耐腐蚀的316不锈钢材质,内径60mm,管壁厚度5mm,外敷保温材料,确保在高温高压的加氢反应环境下能够安全、稳定地输送稀释液。

沿输送管路安装有高精度的离心泵。同时配备有电磁流量计(精度达0.3%)、压力传感器(精度0.05MPa)以及自动化的流量调节阀,实现对稀释液输送过程的实时精准监测与调控,确保稀释液能够顺畅、不间断地流入加氢装置的反应区域,为加氢反应的顺利启动与持续进行提供有力保障^[10]。

3 乙烯裂解焦油作为稀释剂的优势剖析

3.1 成本优势

乙烯裂解焦油作为石化工业的副产物,来源广泛,获取成本低廉,其市场采购价格约为每吨600元,相较于传统常用的高端芳烃稀释剂(每吨采购价约4500元),成本降低幅度高达87%。以一套年处理100万吨重油的液相悬浮床加氢装置为例,若全部采用乙烯裂解焦油作为稀释剂,每年仅稀释剂采购成本一项就可节省约3900万元,这对于企业降低生产成本、提升市场竞争力具有极

其重要的意义。

3.2 稳定性保障

为探究稀释液的稳定性,进行了一系列对比实验。在实验室模拟环境下,将采用乙烯裂解焦油配制的催化剂稀释液与传统稀释液分别置于相同规格的透明玻璃容器中,在25℃恒温条件下静置观察96h。结果显示,传统稀释液在静置24h后就开始出现明显沉淀,沉淀高度在96h时达到容器高度的20%左右,且上层液体伴有大量泡沫,泡沫体积占总体积的30%以上;而采用本发明稀释液在96h静置期内,沉淀高度始终控制在容器高度的3%以内,泡沫体积占比不超过5%,且泡沫消散迅速,几乎不影响后续操作。且当稀释液以设计流速(20L/min)通过输送管路时,采用乙烯裂解焦油配制的稀释液压力波动范围在 $\pm 0.1\text{MPa}$ 以内,流量波动幅度小于3%,全程无堵塞、断流等异常现象;反观传统稀释液,在流速仅为15L/min时,压力波动高达 $\pm 0.5\text{MPa}$,流量波动超过10%,频繁出现泡沫堵塞管路、泵抽空等问题,严重影响装置的正常运行。这些实验数据充分证明乙烯裂解焦油作为稀释剂能够为催化剂稀释液提供卓越的稳定性,有效解决了传统配制方法中起沫、沉淀导致无法正常输送和使用的难题。

3.3 介质兼容性

采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对加氢反应产物进行深入分析,以探究乙烯裂解焦油与反应体系的兼容性。结果表明,当使用乙烯裂解焦油作为稀释剂时,产物中新增杂质种类仅为3种,且杂质含量极低,总和占产物总质量的0.3%以下;而使用传统稀释剂时,产物中新增杂质种类多达10种,含量总和可高达5%以上,表明乙烯裂解焦油在参与加氢反应过程中,不会引入过多额外杂质,且不会干扰催化剂正常的催化功能发挥,也不会对后续产品的分离提纯造成过大负担,确保整个加氢反应流程能够高效、清洁地进行。

4 对加氢反应的全方位影响

4.1 加速反应启动

在加氢装置启动初期,将本发明配制的催化剂稀释液注入反应体系后,由于乙烯裂解焦油具有出色的分散特性,能够使催化剂颗粒在重油中迅速且均匀地分散开来,极大地提高催化剂的有效利用率。通过激光粒度分析仪检测发现,催化剂在重油体系中的分散均匀度较传统配制方法提高35%。在反应开始的前10分钟内,加氢脱硫(HDS)反应速率达到 $60\text{mg S}/(\text{L} \cdot \text{min})$,加氢脱氮(HDN)反应速率达到 $40\text{mg N}/(\text{L} \cdot \text{min})$,相比传统配制方法分别提升45%和40%,为后续的深度加氢反应奠定

坚实的基础,能够快速启动整个加氢流程,缩短装置达到稳定运行状态的时间。

4.2 优化反应进程

随着加氢反应的持续进行,在高温高压条件下,乙烯裂解焦油自身的部分成分开始参与到一些协同辅助反应中,对提高反应效率和产品质量起到了积极的推动作用。本研究利用核磁共振氢谱(^1H NMR)技术对反应过程中的重油样本进行分析发现,在反应中期(约4-6小时),乙烯裂解焦油中的芳烃成分能够与重油中的大分子自由基发生氢转移反应,有效稳定自由基,抑制二次聚合反应的发生,从而促进重油向轻质油转化。在此阶段,轻质油收率较传统工艺提高了12%,达到50%左右;同时,油品的硫含量降至80ppm,氮含量降至60ppm,产品质量得到显著提升,满足更高的市场需求。

4.3 保障反应收尾

临近反应尾声(约9-11小时),乙烯裂解焦油依然能够维持催化剂稀释液的稳定性,确保催化剂活性位点在长时间的反应过程中依然保持较高的暴露率。通过扫描电子显微镜(SEM)观察发现,反应结束后,采用本发明稀释液的催化剂颗粒表面依然较为光滑,活性位点覆盖面积仅减少15%左右;而传统稀释液对应的催化剂颗粒表面粗糙,活性位点覆盖面积减少50%以上,大量活性位点被积炭、金属沉积物等覆盖,导致催化剂失活。此外,由于乙烯裂解焦油的稳定作用,反应结束后装置内残留未反应杂质及催化剂总量仅为80kg,相较于传统工艺减少了200kg,不仅降低了装置清洗维护的难度和成本,还为下一轮的高效生产创造了良好的条件。

5 结论与展望

本研究创新性地提出了以乙烯裂解焦油为稀释剂的重油液相悬浮床加氢装置催化剂配制方法,通过深入的实验研究与工业实践验证,该方法在降低成本、提高稀

释液稳定性以及全方位提升加氢反应性能等方面展现出了巨大的优势。然而,目前的研究仍存在一些有待拓展的方向,例如进一步探究乙烯裂解焦油与不同活性组分、载体之间的微观协同作用机制,结合智能化的过程控制技术,开发出更加精准、高效的催化剂配制及反应调控系统,以适应未来能源领域对重油加工技术不断提高的要求,推动全球重油深加工产业向着更高水平发展。

参考文献

- [1]邓佳,依平,李铁,等.低硫重油喷雾发展及热解反应特性分析[J].装备制造技术,2023,(01):24-28+32.
- [2]蒋林.重油催化裂化装置长周期运行探讨[J].石化技术,2021,28(07):140-141.
- [3]王志奇,陈柳明,肖炳英,等.重油燃烧器Y型喷嘴气液两相流动与雾化特性模拟[J].过程工程学报,2021,21(10):1167-1176.
- [4]宋春侠,王威,刘泽龙,等.重油中含硫芳烃二维液相色谱分离平台开发及应用[J].色谱,2019,37(07):750-758.
- [5]高金森,徐春明,卢春喜,等.对重油催化裂化反应历程的若干再认识——“新型多区协控重油催化裂化技术MZCC”的提出[J].炼油技术与工程,2006,(12):1-6.
- [6]于国庆,高金森,徐春明.重油催化裂化装置汽提段及汽提工艺研究进展[J].当代化工,2004,(02):68-71.
- [7]王俣儒.液相放电等离子体重油模型物裂解及加氢机理研究[D].大连海事大学,2023.
- [8]王全礼.液相连续弧放电等离子体特性及其在重油改质中的研究[D].大连海事大学,2023.
- [9]邱业程.DBD等离子体法对重油模型物正十六烷和十氢化萘改质的研究[D].大连海事大学,2022.
- [10]陈磊.委内瑞拉重油悬浮床加氢裂化尾油循环工艺研究[D].中国石油大学(华东),2015.