

催化剂颗粒的粒径对渣油加氢反应的影响

马飞飞¹ 赵愉生² 胡长禄² 谭青峰² 范建光² 陈建峰¹ 张 焱^{1*}

(1. 北京化工大学 化学工程学院 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029;

2. 中国石油天然气股份有限公司 石油化工研究院, 北京 100195)

摘要: 利用浆态床渣油加氢工艺对不同直径的催化剂颗粒进行活性评价, 评价结果显示催化剂在直径较小或较大时均不利于杂质的脱除。利用 XRD、BET、TG/DSC、TPO、SEM/EDS 等表征手段对催化剂活性及稳定性进行研究, 结果表明在催化剂表面及孔道中, 渣油中沥青、含金属的卟啉结构等大分子生成焦炭、金属硫化物等附聚物以及沉积物是影响催化剂性能的主要原因。综合考虑所有杂质的脱除率可知, 直径为 1.2 mm 时催化剂的总体性能最好。

关键词: 渣油; 加氢; 催化剂; 直径; 催化剂失活

中图分类号: TE65

引 言

能源危机、环保标准的提高, 促使提高原油利用效率及脱除原油中有害杂质的研究成为当前热点, 其中渣油的清洁利用及转化具有重要的经济和环保意义。渣油加氢过程可用来提高石油利用效率, 缓解我国的能源紧张的形势。在渣油加氢工艺中, 催化剂起着不可替代的作用, 徐春明等^[1]的研究发现, 渣油加氢过程中加入催化剂有助于产生烃自由基和活性氢原子, 并使之互相反应, 可以提高渣油转化率、金属脱除率和微量残炭(MCR)的转化率, 降低生焦量。近年来, 随着渣油加氢技术的深入研究, 关于改进渣油加氢工艺的研究报道较多^[2-6], 且多侧重于原料、催化剂组成及载体改性、反应条件等方面, 而围绕相同组成不同形貌催化剂的研究报道却较少。

本文采用不同颗粒度的催化剂进行渣油催化加氢反应, 研究圆柱形催化剂直径大小对渣油催化加氢反应性能的影响, 以及催化剂在反应前后的变化,

并结合多种表征手段研究反应前后催化剂的物理及化学特性, 确定催化剂的最佳形貌。

1 实验部分

1.1 原料

原料为常压和减压渣油的混合物(大连西太平洋石化公司), 具体物性见表 1。催化剂为圆柱形 Ni-Mo 系催化剂(中国石油天然气有限公司石油化工研究院), 直径分别为 0.8、1.0、1.2、1.5、2.5 和 3.2 mm, 分别用 Y-0.8、Y-1.0、Y-1.2、Y-1.5、Y-2.5、Y-3.2 表示。

表 1 实验用原料渣油的性质

Table 1 Properties of the crude oil used as a feedstock for hydroprocessing

物理量	单位	数值	物理量	单位	数值
密度(20℃)	g/cm ³	0.9221	残炭	%	11.3
黏度(100℃)	mm ² /s	106	灰分	%	0.01
w _碳	%	84.4	w _镍	μg/g	25
w _氢	%	10.87	w _钒	μg/g	60
w _硫	%	4.3	w _铁	μg/g	2.4
w _氮	%	4.2	w _钙	μg/g	2
氢碳原子比	1	0.13	w _铜	μg/g	<0.2

1.2 活性评价方法

活性评价试验选用浆态床反应器, 反应器为搅拌釜式浆态床反应器, 气体通过浆液层, 利用机械搅拌使气液固三相充分接触。操作步骤为将 10 g 催化

收稿日期: 2012-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(51174259); 中国石油石油化工研究院委托项目(11-02-05-06); 教育部留学回国人员科研启动基金(LX2011002); 国家“863”计划(2012AA51001); 高等学校博士学科点专项基金(20110010120002)

第一作者: 男, 1987 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: yizhang@mail.buct.edu.cn

剂及渣油 50 g 装入 300 mL 的反应器中,在 H_2 压力为 7 MPa、温度为 230 °C 和 290 °C 下用 CS_2 分别硫化 2 h,然后升温至 370 °C,反应 1 h 后急冷。反应后油品进行硫质量分数、金属质量分数及残炭值测试;催化剂经洗涤、干燥后进行表征测试。

油样中硫质量分数采用美国 Ametek 公司产 SPECTRO PHOENIX II 型偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪进行分析;油样中残炭值采用美国 Alcor 公司产 MCRT-160 微量残炭测定仪进行分析;油样中金属质量分数采用惠普公司产 HP4500 Series 300 等离子质谱仪(AES-ICP)进行分析。

1.3 催化剂的表征

采用日本 XRD-6000 型衍射仪进行催化剂组成定性测定;反应后催化剂的积炭采用德国 Netzsch 公司的 STA449C Thermal Analyzer 测定;催化剂比表面积、孔体积和平均孔径用美国 Quantachrome 公司 Quadrasorb SI 进行 BET 测试;催化剂表面形态及元素组成采用日本 JEOL 公司 JSM-6390LV 型扫描电子显微镜及 EDS 分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性分析

催化剂经预硫化后,催化剂中的金属由氧化态变为硫化态,晶体表面的硫在加氢过程中与氢气作用,使得催化剂表面产生配位不饱和的金属物种,即加氢反应的活性中心,该活性中心的存在可大大提高反应速度。图 1 是渣油中硫、残炭、金属脱除率与催化剂直径的关系图,表明渣油中硫、残炭、金属脱除率均随催化剂直径增加而逐渐降低。

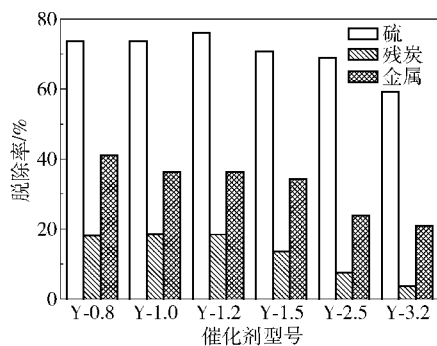


图 1 不同直径催化剂脱硫率、残炭脱除率、金属脱除率

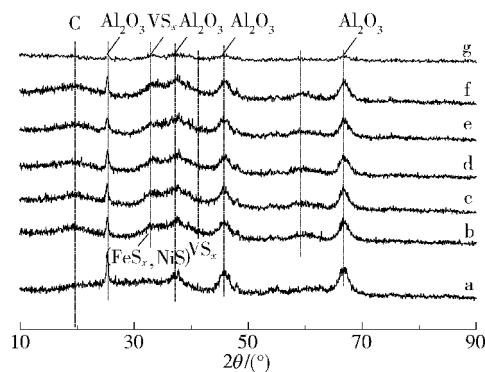
Fig. 1 The removal ratio of sulfur, MCR and metals for catalysts with different diameters

在脱硫方面, Y-1.2 型催化剂脱硫率最高为 76.1%, 直径为 0.8、1.0 和 1.2 mm 的催化剂脱硫

率变化平缓,均大于 73%,当直径大于 1.2 mm 后脱硫率随直径增大而明显降低;在脱残炭方面, Y-1.2 型催化剂脱残率最高为 18.6%,直径为 0.8、1.0 和 1.2 mm 的催化剂 MCR 脱除率变化不大,分别为 18.2%、18.6% 和 18.4%,当直径大于 1.2 mm 后 MCR 脱除率明显降低;在脱金属方面, Y-0.8 型催化剂金属脱除率最高(41%),直径为 1.0 和 1.2 mm 的催化剂金属的脱除率分别为 36.3% 和 36.2%,与之相差较少,当直径大于 1.2 mm 时金属脱除率下降较明显。将脱硫率、MCR 脱除率、脱金属率综合比较表明,直径小于 1.2 mm 的催化剂活性基本相同,当直径大于 1.2 mm 后随直径增大活性降低较为明显,表明只有适当直径(1.2 mm)的催化剂才具有较高的活性。

2.2 催化剂的物相分析

反应前催化剂的主要载体是 Al_2O_3 , 负载的活性元素为 Ni、Mo, 图 2 中表明反应后的催化剂衍射峰较尖锐(如 Al_2O_3 的特征峰), 且反应后的催化剂的衍射峰上出现了多个小杂峰, 经过与 ICPDS 标准谱图卡片对照, 发现反应后的催化剂 2θ 在 32°、37°、42° 处有明显的 NiS_x 、 VS_x 、 FeS_x 等的衍射峰, 表明是渣油中的金属如 Ni、V、Fe 等在反应过程中生成了相应的硫化物。 2θ 在 59° 时出现了 NiV_2S_4 的晶相。Toulhoat 等^[7]曾提到存在 NiV_2S_4 晶相, 认为这主要是由于镍和钒共同沉积在催化剂上生成的, 沉积的形式主要是在垂直方向的沉积。在图 2 中, 2θ 在 20°、44° 处发现了 C 元素的衍射峰, 表明在反应过程中有炭生成, Ancheyta 等^[8]也提出在渣油催化加氢第 1 h 反应过程中会有较多的积炭产生。



a—新鲜催化剂; b—Y-0.8; c—Y-1.0; d—Y-1.2; e—Y-1.5; f—Y-2.5; g—Y-3.2

图 2 不同直径催化剂的 XRD 对比图

Fig. 2 The XRD partens of catalysts with different diameters

由图 2 可知,以上 6 种不同直径的催化剂具备了脱硫、金属和残炭的作用,但是这些杂质的沉积不利于渣油催化反应的进行,易造成催化剂的失活。

2.3 催化剂的积炭分析

2.3.1 热重/差热曲线分析

研究样品在升温过程中质量及热量的变化情况,可分析催化剂表面的积炭情况。因此对反应后的催化剂进行 TG/DSC 分析。图 3 为不同直径催化剂的热重和差热分析结果。图 3 表明,6 种催化剂的热重曲线均有一个明显的失重阶段和 2 个明显的放热峰。由于催化剂预先在实验前在 150 °C 下进行了预处理,除去了催化剂上吸附的水及大部分较轻的组分,因此第 1 个峰温度比文献^[9]中的略高。陈士峰等^[10]的研究表明,在约 950 °C 时催化剂上的硫

元素才会氧化出峰。另外 Ancheyta-Juárez 等^[11]提到反应后的 S 在气相中以 H₂S 形式离开系统,催化剂上残留 S 的量很少,因此该处放热峰为 C 的氧化峰。图 3 中第 1 个放热峰为催化剂中残留组分燃烧放热所致。在 350 ~ 500 °C 区间内有 1 个较大的放热峰,根据上述论述知该峰为催化剂上积炭与氛围气(空气)中的氧气燃烧所致,该段区域为主要失重区域。

2.3.2 失重分析

从表 2 积炭损失表中看出不同催化剂积炭情况不同,同种催化剂不同温度积炭损失不一样。高温下损失(高温型积炭)值越高表明催化剂上难脱除的积炭多,催化剂失活越严重;催化剂上高温损失越少,表明催化剂再生性能越好,较不易失活。从表 2

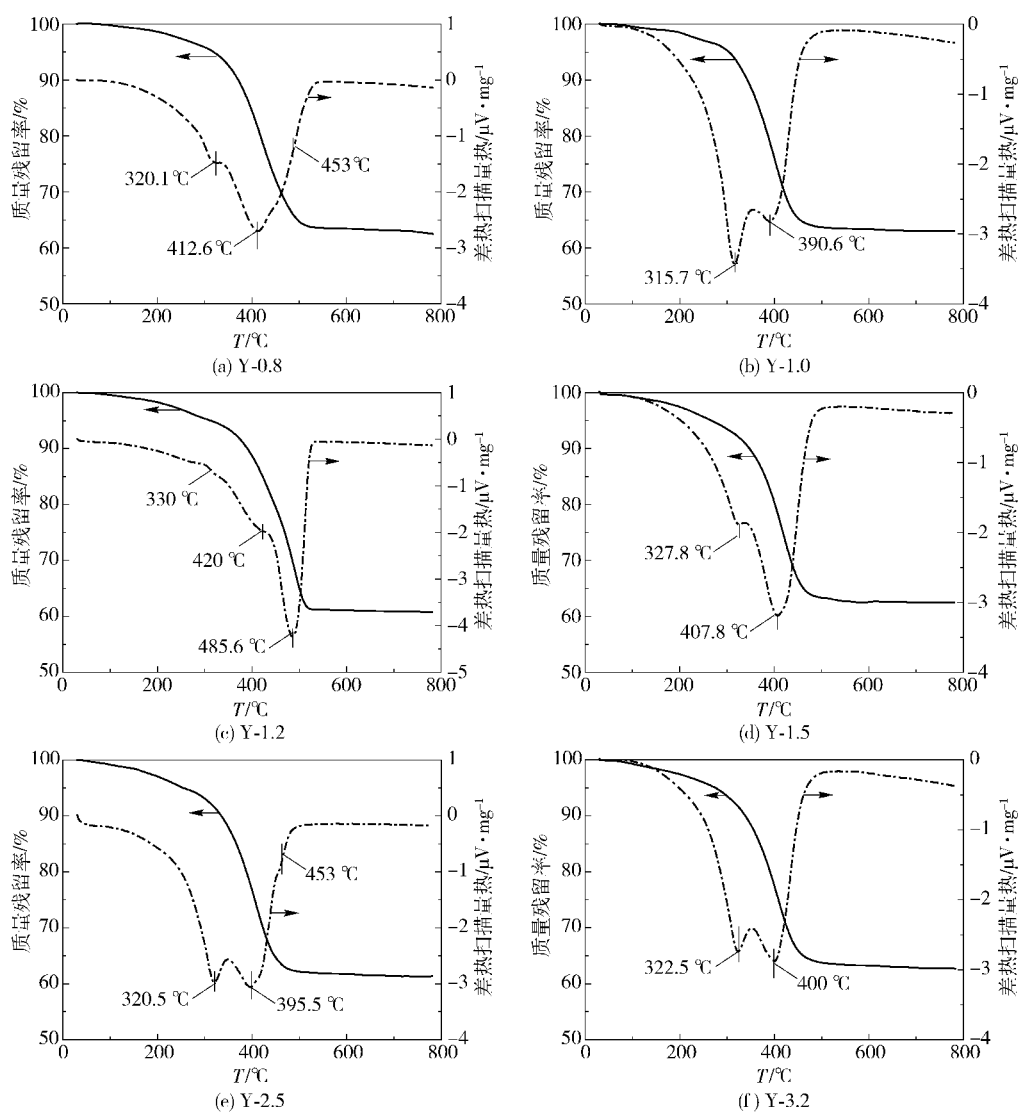


图 3 不同催化剂的热重曲线图

Fig. 3 The TG/DSC curves of different catalysts

可以看到 Y-0.8 催化剂的高温损失最多为 31.8%，表明该催化剂在反应过程积累了较多的高温型积炭，因为在反应初期催化剂上有积炭存在，覆盖了活性位，导致沉积的沥青等组分无法与活性位相互作用，间接促进了更多炭的沉积，造成了先沉积下来的炭进一步成为高温型积炭，低温下更不易脱除，因此在高温型下损失较多；Y-1.2 催化剂的高温损失最少为 21.6%，表明该催化剂上高温型积炭量较少，催化剂稳定性较好，有利于反应的长期运行。

表 2 不同催化剂的失重温度表

Table 2 The peak temperature and weight loss of different catalysts in TG/DSC analysis

催化剂 型号	温度/°C		积炭损失/%	
	初始	结束	低温	高温
Y-0.8	337	520	5.7	31.8
Y-1.0	350	500	12.3	24.6
Y-1.2	332	515	17.6	21.6
Y-1.5	338	500	9.0	28.5
Y-2.5	348	540	11.8	26.9
Y-3.2	352	532	12.0	25.3

2.3.3 高温损失与脱硫率

从图 4 可见脱硫率与高温损失存在一定的对应关系。直径由小变大，脱硫率由小变大再变小，高温损失也随之变化，由大变小再变大。从图 4 可以看出 Y-1.2 催化剂脱硫率最高，且高温损失最少，表明 Y-1.2 催化剂相对于其他直径的催化剂活性较好，既能达到较高的脱除率又能减少积炭的量，而其他催化剂不具有此类特点。

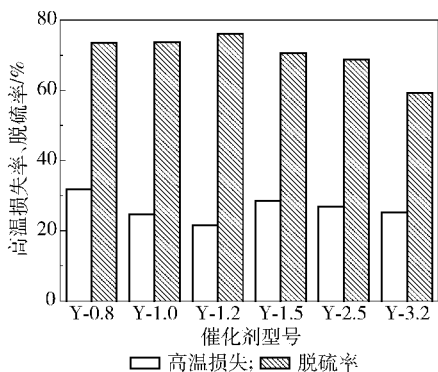


图 4 高温损失与脱硫率示意图

Fig. 4 High-temperature weight losses and desulfurization ratios of different catalysts with different diameters

通过对图 4 的分析可知，只有 Y-1.2 催化剂才

能将催化剂内外的活性充分发挥出来，而又可以保证积炭量较少，既有利于杂质的脱除，又不因积炭严重而失活。

2.4 催化剂的物理吸附性能分析

2.4.1 比表面积

由图 5 和表 3 可知，反应前催化剂比表面积为 212.173 m²/g，而反应后比表面积最大值为 55.157 m²/g，最小值为 24.488 m²/g，反应后明显低于反应前的催化剂，大约损失 70%~90%。比表面积损失最大的催化剂为 Y-2.5，损失率达 88.5%，反应过程中积炭是导致这种结果的主要原因。

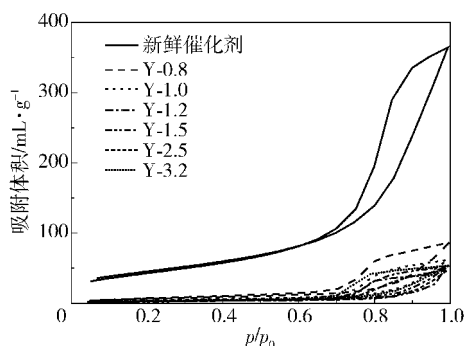


图 5 反应前后的不同直径催化剂吸脱附曲线对比图

Fig. 5 The desorption curves of fresh and used catalysts

表 3 反应前后的不同直径催化剂 BET 对比表

Table 3 Surface area and pore size data for the fresh and used catalysts with different diameters

催化剂型号	比表面/ m ² ·g ⁻¹	孔径/ nm	比表面积 损失率/%	孔径损 失率/%
新鲜催化剂	212.173	12.196	—	—
Y-0.8	55.157	9.592	74.0	21.4
Y-1.0	39.747	9.544	81.3	21.7
Y-1.2	30.753	9.476	85.5	22.3
Y-1.5	34.454	9.576	83.8	21.5
Y-2.5	24.488	9.417	88.5	22.8
Y-3.2	43.553	7.836	79.5	35.7

2.4.2 孔分布

由表 3 和图 6 所知，反应后的催化剂孔分布由较大的孔向较细的孔方向移动，反应前催化剂的孔径分布主要集中在 7.5~17.5 nm 范围内，大于 17.5 nm 的孔约占 25%，但反应后大于 17.5 nm 的孔所占比例与反应前相比少到可以忽略，反应后 2~6 nm 的孔几乎全部损失，20 nm 以上的孔也几乎完全损失。

如图 7 中所示，渣油中的沥青等大分子容易进

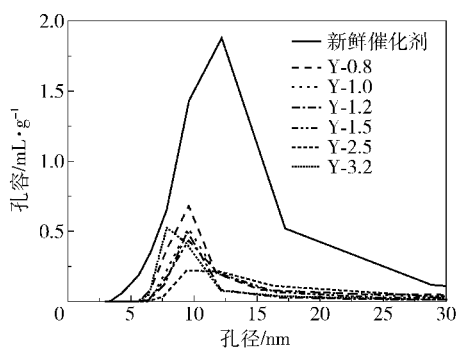


图 6 反应前后的不同直径催化剂孔分布对比图

Fig. 6 The pore size distribution for fresh and used catalysts

入较大的孔 A,随着反应的进行在孔内结焦生炭,导致了 A 被堵塞或部分变成了中等孔 B 或小孔 C、D,随着炭和金属硫化物的沉积,中等孔 B 变成了 C 或 D,小孔变成了更小的孔或消失,而更小的孔被堵塞消失。Ancheyta 等^[12]认为在反应初期,尤其第 1 h,最容易发生结焦而沉积在催化剂表面上,既会覆盖表面的活性中心又会堵塞孔道,使中大孔的孔径变的较小,相应小孔径的孔道变成微孔孔道,阻止了渣油分子在催化剂孔道内部的活性中心上发生反应,使得活性中心被闲置而得不到利用,造成催化剂表

观活性下降。

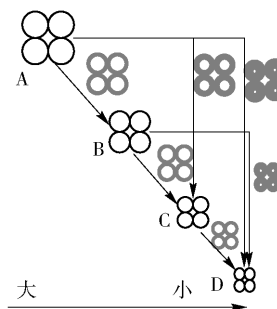


图 7 反应过程中孔变化示意图

Fig. 7 Schematic illustration of the changes in the pores of the catalysts during reaction

2.5 催化剂的表面形貌分析

为了更直接地考察催化剂在反应前后的形貌变化,利用扫描电镜对反应前后的催化剂进行了分析,结果如图 8 所示。

由图 8 中 5 幅相同放大倍数的电镜照片可以看出,不同直径的催化剂反应后表面形貌特征存在明显不同。图 8(a)为反应前的催化剂,颗粒较小且表面较粗糙,有利于反应物的吸附,有很多大大小小的孔,有利于反应物在催化剂上的扩散,对于提高反应转化率较为有利;图 8(b)~(d)为反应后的催化

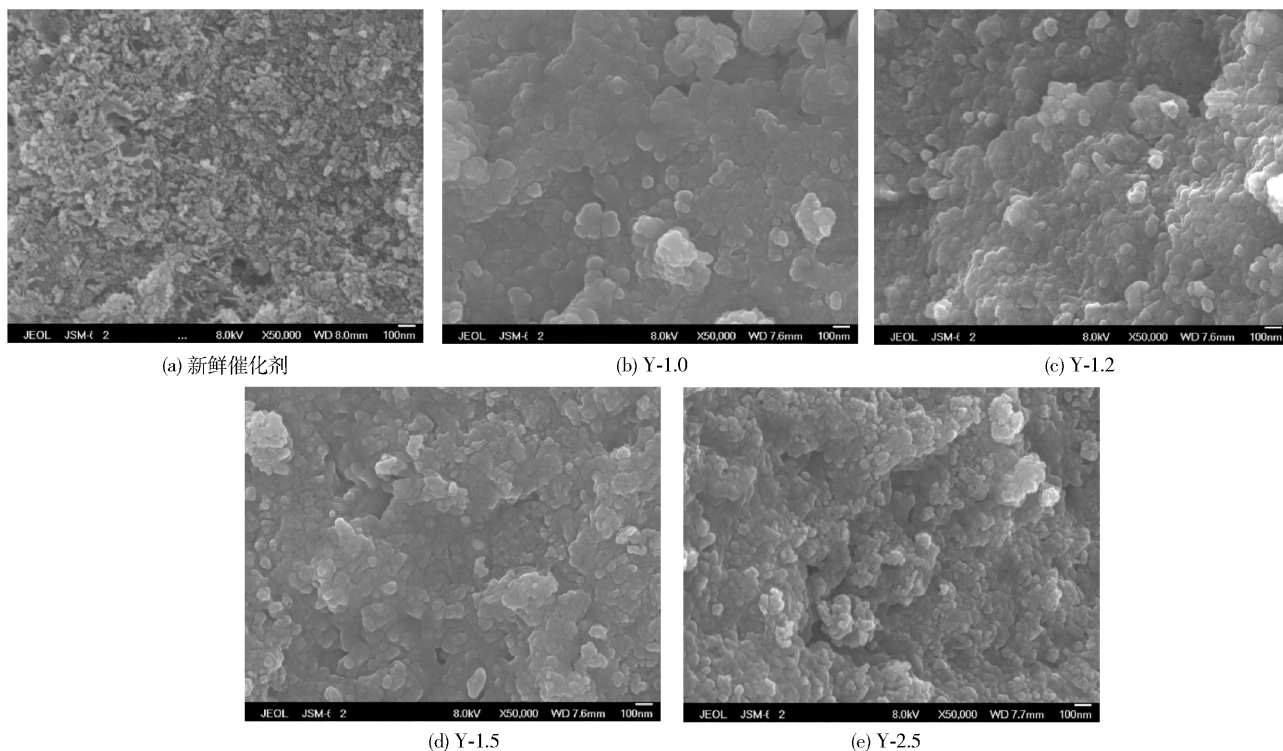


图 8 反应前后催化剂扫描电镜图

Fig. 8 SEM images of fresh catalyst and spend catalysts

剂,颗粒呈圆球形,直径相对反应前催化剂大,且有附聚物存在,催化剂表面比较光滑,说明有积炭等物质附着在了催化剂的颗粒上,使颗粒变大。

图 8(b)为 Y-1.0 催化剂,颗粒变大,且发生团聚,催化剂表面部分区域发生板结,既会阻止反应物与表面活性位接触,又会造成部分孔道被堵塞,导致催化剂活性下降;图 8(c)为 Y-1.2 催化剂,颗粒团聚比较少,催化剂颗粒分散度较高,有利于反应的进一步进行;对于 Y-1.5 催化剂,催化剂表面颗粒发生团聚、有板结状,说明在反应过程中催化剂颗粒被渣油中的一些大分子物质胶连在一起,由于反应放热而生焦,使颗粒结块较为严重;对于 Y-2.5 催化剂,催化剂表面同样有团聚现象,许多小颗粒团聚在一起形成球状,但颗粒较其他催化剂较小,催化剂上有许多孔道,结合其他表征手段知该催化剂上反应效率较低,沉积物较少,因此不予考虑。

对反应前后的催化剂进行 SEM 分析对比,发现反应后的催化剂颗粒变大,且颗粒周围出现附聚物,催化剂表面颗粒间存在粘连现象,使表面变得更加光滑,催化剂表面有板结现象,表明在反应过程中,反应生成的焦油物、积炭及高沸点的杂质等附着在了催化剂的表面上,这些大分子物质会覆盖催化剂活性中心,堵塞催化剂孔道,使催化剂的表面活性降低,不利于反应的长期稳定运行。通过 SEM 对比还可以发现,直径较小的催化剂团聚效果较明显,直径较大的催化剂颗粒间板结程度较高,二者均不利于反应的长期稳定运行,直径适中的 Y-1.2 催化剂颗粒损失较少,对反应的长期稳定运行较为有利。

综上,只有直径适中的催化剂才能充分发挥催化剂的内外活性,且内外活性组分分布比较适中,既有利于渣油分子的扩散,又不致于使表面失活太严重。结合热重分析及 SEM 分析可知 Y-1.2 催化剂较符合上述要求,Gray 等^[13]提出催化剂孔径与孔容因受反应过程生成的焦炭等物质影响而变小,不利于反应的进一步发生。

从传质上讲,一是直径较小时($< 1.2\text{ mm}$),催化剂颗粒的外表面积较小,外表面上的活性位较少,反应初期渣油中大分子沥青质、含金属卟啉化合物等物质易将催化剂包裹住,与催化剂表面的活性位发生反应;但脱硫、裂化放热量较大,催化剂表面产生大量的芳烃自由基,由于活性氢原子的数量不足够多,而引起芳烃自由基过剩而发生相互缩合,在催化剂表面易发生生焦反应生成焦炭^[14],造成催化剂

孔径变小,孔容降低。由于催化剂直径较小,渣油分子与催化剂内部活性位间扩散阻力较小,渣油分子易接近内部活性位,造成内部活性位较早发生反应;反应后的焦油类及金属硫化物等物质在原地沉积,易覆盖催化剂内表面活性位,堵塞催化剂孔口,反而会增加加氢过程中的扩散阻力,一定程度上阻止渣油中的其它分子继续扩散到催化剂内层进行反应,催化剂的催化活性受到抑制,因而脱除率较低。二是直径较大时($> 1.5\text{ mm}$),催化剂颗粒外表面积较大可以充分发挥其催化活性;但由于在反应过程中渣油中的分子进入催化剂孔道的能力有限,导致催化剂内部的活性中心无法与渣油分子接触,而无法发挥其应有的催化活性,造成了催化剂的表观活性降低,因此表现为直径越大,脱除率越低。只有在催化剂的直径为 1.2 mm 时,在反应中催化剂性能得到充分发挥,表现为催化剂的效率最高,脱除率较高。

3 结论

反应后的催化剂表面存在大量焦炭及金属硫化物,催化剂颗粒的粒径对反应性能影响明显。结合活性评价结果得出只有直径为 1.2 mm 的催化剂(Y-1.2)能够在反应速率与结焦速率中找到一个平衡点,在生焦量较低的同时能够有效脱除渣油中的各种杂质,有利于渣油加氢反应的长期稳定运行。

参考文献:

- [1] 徐春明,林世雄. 渣油加氢裂化反应机理的研究[J]. 石油炼制与化工, 1995, 26(9): 52-57.
Xu C M, Lin S X. Study on reaction mechanism of residua hydrocracking[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1995, 26(9): 52-57. (in Chinese)
- [2] 孙昱东. 原料组成对渣油加氢转化性能及催化剂性质的影响[D]. 上海:华东理工大学, 2011.
Sun Y D. Influence of residue composition on hydrotreating reaction performance and properties of catalyst[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2011. (in Chinese)
- [3] 孙昱东,杨朝合,山红红,等. 不同来源渣油加氢反应性能的对比[J]. 石油学报, 2011, 27(1): 32-36.
Sun Y D, Yang C H, Shan H H, et al. Hydrotreating reaction performance of different residua[J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 27(1): 32-36. (in Chinese)
- [4] Luo H, Deng W A, Gao J 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.
- [5] Liu D, Guo A J, Ma K J, et al. Investigation on dispersed catalyst for slurry bed hydroprocessing of heavy oil [J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2006, 4: 55–59.
- [6] Lan L, Ge S H, Liu K H, et al. Synthesis of Ni₂P promoted trimetallic NiMoW/ γ -Al₂O₃ catalysts for diesel oil hydrotreatment [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, 20: 117–122.
- [7] Toulhoat H, Szymanski R, Plumail J C. Interrelations between initial pore structure, morphology and distribution of accumulated deposits, and lifetimes of hydrodemetallisation catalysts [J]. *Catalysis Today*, 1990, 7(4): 531–568.
- [8] Ancheyta J, Betancourt G, Centeno G, et al. Catalyst deactivation during hydroprocessing of maya heavy crude oil: (II) effect of temperature during time-on-stream [J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17: 462–467.
- [9] 张会成, 马波, 李景斌, 等. 渣油加氢处理催化剂积炭分析 [J]. *当代化工*, 2008, 37(3): 277–282.
Zhang H C, Ma B, Li J B, et al. Analysis of coke on spent catalysts used of residue hydrotreating process [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2008, 37(3): 277–282. (in Chinese)
- [10] 陈士峰, 陈海, 杨朝合. 渣油加氢转化过程结焦催化剂的表征 [J]. *石油学报*, 2002, 18(3): 8–12.
Chen S F, Chen H, Yang C H. Characterization of coked catalyst for residual hydroconversion process [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2002, 18(3): 8–12. (in Chinese)
- [11] Ancheyta-Juárez J, Betancourt-Rivera G, Marroquín-Sánchez G, et al. An exploratory study for obtaining synthetic crudes from heavy crude oils via hydrotreating [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15: 120–127.
- [12] Ancheyta J, Betancourt G, Centeno G, et al. Catalyst deactivation during hydroprocessing of maya heavy crude oil: 1. evaluation at constant operating conditions [J]. *Energy & Fuels*, 2002, 16: 1438–1443.
- [13] Gray M R, Zhao Y X, McKnight C M, et al. Coking of hydroprocessing catalyst by residue fractions of bitumen [J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13: 1037–1045.
- [14] 陈士峰, 杨朝合. 渣油加氢转化催化剂初期结焦规律的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2001, 29(5): 8–12.
Chen S F, Yang C H. Studies of initial coke formation on residual hydroconversion catalyst [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, 29(5): 8–12. (in Chinese)

Hydrogenation activity and deactivation of hydroprocessing catalysts with different diameters

MA FeiFei¹ ZHAO YuSheng² HU ChangLu² TAN QingFeng²
FAN JianGuang² CHEN JianFeng¹ ZHANG Yi¹

(1. State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, College of Chemical Engineering,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Petrochemicals Research Institute, PetroChina Company Limited, Beijing 100195, China)

Abstract: The activities of residue hydroprocessing catalysts with different particle diameters have been evaluated in a slurry bed. And the XRD, BET, TG/DSC, TPO, SEM/EDS were used to characterized its catalytic activity and stability. The results showed that the total activity of a catalyst with particle diameter of 1.2 mm was much better than those of catalysts with larger or smaller particle diameters. Many deposits were found on the catalyst surface, such as asphalt, metalloporphyrins, coke and metal sulfides. These can cover the active sites and reduce the catalytic activity, which results in a decrease in the extent of removal of impurities.

Key words: residue; hydroprocessing; catalyst; diameter; catalyst deactivation