

渣油加氢脱金属催化剂的积炭分析

刘勇军, 邹瑜

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、热重(TGA)和固体核磁(^{13}C NMR)等方法,研究渣油加氢脱金属过程中积炭在催化剂上的沉积类型、沉积过程及其结构演变.结果表明:催化剂表面上的积炭可明显地分辨为两种不同类型的炭,即致密炭和疏松炭.在整个渣油加氢脱金属过程中,随着反应的进行,积炭结构逐步由富脂肪型炭向芳香型炭转变,积炭的前后沉积模式存在明显的“先快后慢”特征.

关键词: 渣油; 加氢脱金属; 催化剂; 积炭

中图分类号: TE 625.25

文献标志码: A

随着全球原油的重质化和劣质化,重油加工处理量逐年不断增加,其中渣油加氢处理技术正扮演着越来越重要的角色.然而,渣油集中了绝大部分的金属杂质及胶质、沥青质等复杂大分子物质,使得其加氢处理过程中的催化剂迅速失活,成为渣油加氢处理工业发展的一大难题.因此,了解重油工业处理装置上催化剂的失活行为变得越来越紧迫.由于渣油加氢处理的反应条件苛刻,反应过程中易于发生结焦,炭沉积在催化剂表面上易导致催化剂表面积迅速丧失、堵孔、覆盖催化剂表面活性位等,是影响催化剂活性和装置操作的重要因素之一^[1-2].近年来,研究者对此进行了大量的工作,发现渣油加氢处理的结焦量主要与渣油的质量有关,特别是其中的沥青的性质和含量^[3-5].积炭的形成与沉积被认为是一个复杂的过程,并遵循着不同的结焦机理和反映路径^[6-7].催化剂表面上积炭类型存在明显不同,由积炭引起催化剂失活的主要影响因素也有所不同^[8-10].但迄今为止,人们对于催化剂表面上积炭的性质、沉积模型、在反应过程中的结构演变,以及其对催化剂不同功能的影响仍然存在诸多疑问,缺乏清楚的理解.本文对硫化后的新鲜催化剂、工业上运行初期的催化剂及失活后催化剂进行对比研究,初步揭示渣油加氢脱金属催化剂在使用过程中积炭其表面上的沉积方式、沉积过程及其结构演变.

1 实验部分

1.1 催化剂及预处理

所用催化剂为某固定床渣油加氢脱金属工业装置上的 $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,有 DM1CQ 和 DM5CQ 两种型号,分别装填于装置第一、二工艺段.文中取具有代表性的 DM5CQ 催化剂为主要研究对象.所取装置运行初期和失活后的催化剂,在进行分析前均采用索氏抽提的方法经甲苯充分抽提,以除去使用过程中残留在催化剂表面的甲苯可溶组分;而所取新鲜催化剂为购买的氧化态工业催化剂,在使用前按照工艺要求,经预硫化油硫化处理后的催化剂.

1.2 傅里叶红外光谱光谱分析

采用 FT/IR 615 型傅里叶变换红外光谱仪(日本 JASCO 分光公司)测定样品中的有机官能团.样品与 KBr 按 1:300 的比例混合研磨成细粉末,压片成膜测量.实验过程中参数设置:扫描次数为 40 次,扫面速率为 $1.898\ 8\ \text{次}\cdot\text{s}^{-1}$,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$,增益为 8、狭缝为 100 mm,检测器为 MCT/A,扫面范围 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$.

收稿日期: 2013-04-28

通信作者: 刘勇军(1981-),男,讲师,主要从事能源化工与催化的研究. E-mail: yongjunliu@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省教育厅 A 类科技项目(JA12008)

1.3 热重分析

热重分析采用 TG/DTA-6300 型分析仪(日本精工公司),每次取样量为 50 mg,载气为空气,流速为 100 mL · min⁻¹,升温速度为 10 °C · min⁻¹,温度范围为:室温至 950 °C.

1.4 ¹³C 固体核磁分析

采用带有交叉极化/魔角旋转(CP/MAS)技术的 JNM-ECA 400 型固相核磁共振仪(日本 JEOL 电子株式会社)测定样品的固态¹³C NMR 共振谱.将固体样品研磨成粉末,装入直径为 5 mm 的样品管,采用 CP/MAS 技术测定.测定条件:共振频率为 100.53 MHz,扫描次数为 650 次,90°脉冲宽为 5 s,脉冲重复时间为 10.05 s,魔角旋转率为 40.23 kHz.

2 结果与讨论

2.1 工业装置上渣油加氢脱金属催化剂的失活趋势

对于某固定床渣油加氢脱金属工业装置,随着装置的运行,不得不逐步提高反应器的温度以弥补催化剂活性的丧失,维持稳定的加氢处理性能.其操作温度运行趋势,如图 1 所示.从图 1 可知:催化剂活性的丧失经历了 3 个明显不同的阶段.

- 1) 装置运行初期的催化剂快速失活阶段.此过程在装置开始运行后的数百小时内完成.
- 2) 装置运行中期的准稳定阶段.此期间运行时间较长,反应温度逐步提高,但相对变化较少,催化剂失活较为缓慢.
- 3) 装置运行末期.催化剂再次经历一个快速失活阶段.

此处,由于金属沉积和积炭共同造成的失活原因及其累计效应,导致催化剂在运行末期的有效活性中心数(密度)或有效反应表面和反应孔大小都降低到很低的水平,此时,即使提高反应温度也不足以弥补所造成的活性损失及扩散阻力,装置被迫停工更换新剂.

2.2 催化剂表面积炭的红外光谱分析

分别取新鲜催化剂、装置上运行初期的催化剂,以及失活后的催化剂进行傅里叶变换红外光谱分析,结果如图 2 所示.

从图 2 可知:3 500 cm⁻¹处均有一个较宽的红外吸收峰,可归属为催化剂表面上吸附的水分和 Al₂O₃ 载体上—OH 基团的振动峰.在使用后的催化剂样品上可以观察到 2 965,2 925 cm⁻¹处峰,应为脂肪链链上 CH₂ 和 CH₃ 伸缩振动峰,此峰在新鲜催化剂上不曾出现.这是催化剂表面积炭中存在部分饱和碳结构的体现,此类炭结构疏松,易于燃烧或进一步反应.

从图 2 还可知:运行初期的催化剂,其谱图上 1 750~1 650 cm⁻¹处的红外吸收峰主要为 C=O 振动峰,1 630~1 500 cm⁻¹处则归属为积炭多环芳烃的 C=C 共轭结构振动峰;而失活后的催化剂在此处的峰变宽并且多刺而复杂,这是其表面上积炭大量沉积,且积炭中富集的杂原子大多与芳环上碳相键合的结果.

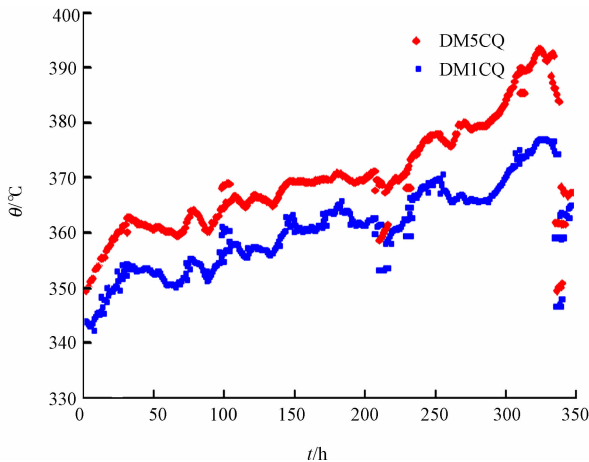


图 1 装置运行过程中的温度变化
Fig.1 Temperature trend of HDM catalyst in the industrial residue hydrotreating plant

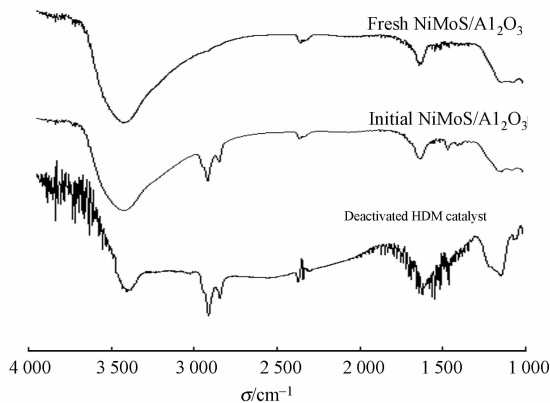


图 2 催化剂的 FT-IR 光谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of catalysts

2.3 催化剂表面积炭的类型

在空气气氛中,对使用前后的催化剂进行热重分析,结果如图 3 所示.从图 3(b)可知:新鲜催化剂在 180 °C 处的小峰为硫化后催化剂氧化脱硫的失重峰,此峰在使用后催化剂中亦有体现.

运行初期的催化剂,在图 3(a)中可以看到一个明显的失质量过程,在图 3(b)中则表现为 280~530 °C 处一个大而宽的峰,这主要是沉积在催化剂上的积炭氧化失重的结果.同时,还可以发现在稍低温度处有些小肩峰存在,可见此峰还表达了其他一些杂原子(如 S, N 等)的氧化燃烧失质量.

失活后的催化剂失重情况比较复杂.从图 3(b)可知:在 280~500 °C 和 500~680 °C 处出现两个明显的失重峰.结合前面的分析,可以将催化剂表面上的积炭分为两种类型:1) 致密炭,氧化燃烧在 500~680 °C 处;2) 疏松炭,氧化燃烧在 280~500 °C 处.致密炭很可能主要由一些具有紧密结构的炭组成,这种炭难以可逆加氢,为浓缩的芳香碳簇;而疏松炭主要是一些富含氢的多孔和疏松结构的炭,这种炭很可能是一种介于焦炭前驱物和焦炭之间的中间相炭物质^[11-12].从图 3(b)中还可以发现:在初结焦阶段以疏松炭形成为主.

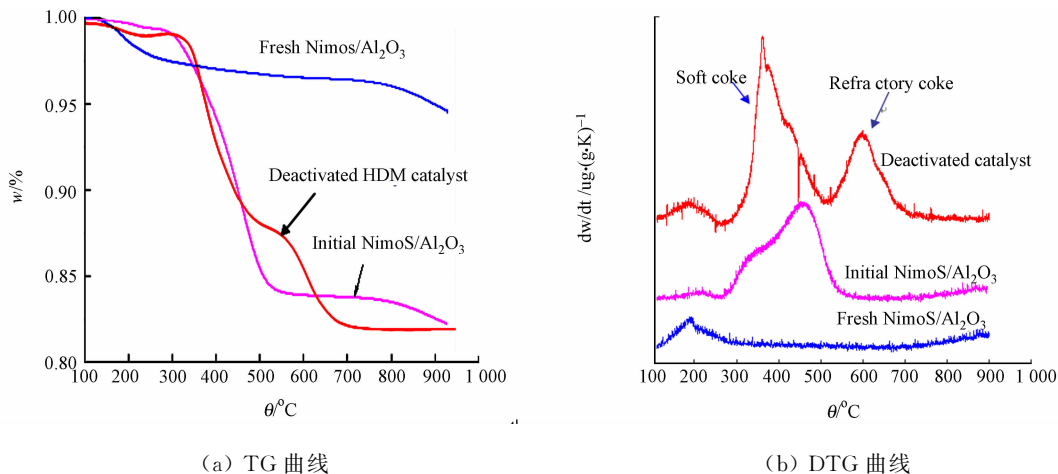


图 3 催化剂的热重分析

Fig. 3 TG analysis of catalysts

此外,从图 3 各样品的失去的质量分数还可以发现,工业装置上运行初期的催化剂由积炭燃烧引起的失质量并不比失活后的催化剂相差太多.结合之前的分析可以看出,催化剂上积炭的沉积可能在反应初期已经较为严重,随着反应时间的延长,积炭总重量并未显著增加,而是发生了炭结构的转化.即其中部分积炭逐步朝着更紧密的类石墨结构转化,而另一部分疏松结构的外围积炭则在高氢压的环境下被加氢脱除,这样就与新沉积在催化剂上的积炭形成了一种总量上的基本平衡.从前面的分析可以看出,积炭的沉积模式总体存在明显的“先快后慢”特征.

2.4 催化剂表面积炭的结构

固体 CP/MAS 的 ^{13}C NMR 被认为是近年来研究催化剂表面上积炭结构最有效的手段之一.它在检测过程中不损害样品的碳结构,而且还可以给出不同结构单元碳的核磁信号,用于积炭内部结构的分析和定量^[13-15].取工业装置上运行初期和失活后的催化剂进行固体 CP/MAS 的 ^{13}C NMR 测定,结果如图 4 所示.图 4 中: $C_{\text{al,p}}$ 为脂肪族碳; $C_{\text{al,s}}$ 为仲芳碳; $C_{\text{ar,q}}$ 为季芳碳; $C_{\text{ar,t}}$ 为叔芳碳; $C_{\text{ar,X}}$ 为芳香碳; $C_{\text{ar,b3+b2}}$ 为在稠环桥头位置碳.

从图 4 可以看出:两个特征明显的大峰和两个高位移处的小峰.在化学位移(δ)为 0~100 处的峰主要为包含 $C_{\text{al,s}}$ 和 $C_{\text{al,p}}$ 的脂肪烃碳;而在 100~280 处的峰主要归属于多环结构的芳香型碳和含有杂原子的芳香型碳,如 $C_{\text{ar,q}}$, $C_{\text{ar,t}}$ 和 $C_{\text{ar,X}}$.

图 4 表明:运转初期和失活后催化剂的表面积炭均由脂肪型碳和芳香型碳组成,但结构比例不同.可以看出,失活后催化剂表面上积炭的结构组成中,芳香型碳的比率远高于运行初期的催化剂.这表明,在装置运行过程中,随着反应的进行积炭的结构由富脂肪型碳向芳香型碳转变.前者是疏松炭的主要组成部分,而后者是致密炭的主要来源.

从图 4 可知:在高位移处($\delta=214.28$)的芳香碳($C_{\text{ar,X}}$)峰,是反应后期难以脱除的 N, S, O 等进一步

浓缩在炭结构中的结果，这在反应初期催化剂表面的积炭中难以见到。这可能是由于 N,S 等杂原子在软炭的较松散结构中于渣油加氢处理的条件下易于氢解而难以富集，而在硬炭的结构中其被紧密包围难以反应，表现出倾向于浓缩在硬炭中。另外，在失活后催化剂表面积炭中，化学位移 δ 为 150~170 范围处的季芳碳($C_{ar,q}$)明显减少，而邻近低位移处的叔芳碳($C_{ar,t}$)相对增加，这表明在高氢压的环境下随着反应的进行催化剂表明部分季芳碳被加氢裂解成为叔芳碳。

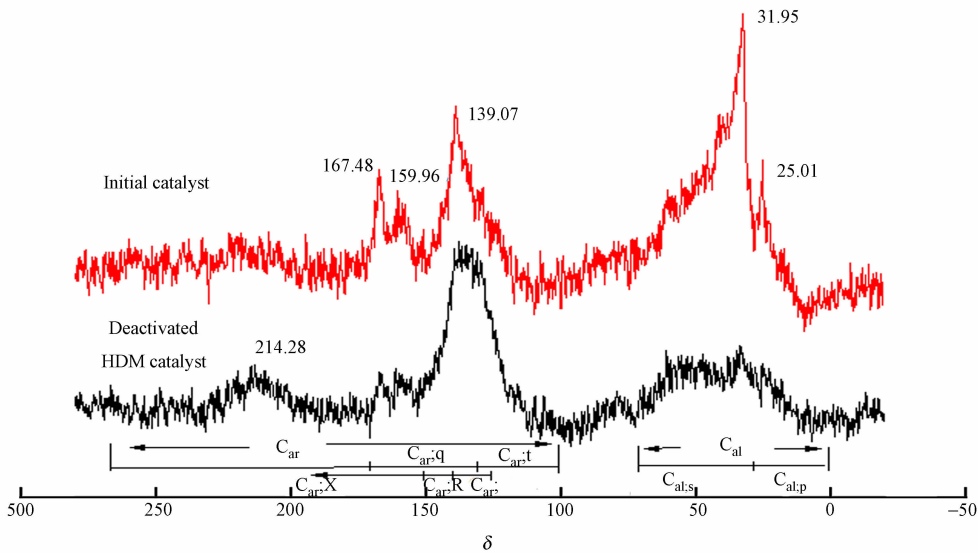


图 4 催化剂的固态¹³C NMR 谱图

Fig. 4 Solid state ¹³C NMR spectra of HDM catalysts

加氢脱金属与加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)催化剂非常相似，均具有加氢和裂解功能，其活性的高低对表面积炭的结构演变有明显的影响。对渣油加氢处理过程中 HDM,HDS,HDN 催化剂的表面积炭情况进行比较^[9,16]，可以发现，HDM 催化剂相对较弱的加氢活性使得其对表面积炭前驱物中芳香结构的加氢能力有限，从而导致其表面积炭具有较高的芳碳率(C_{ar}/C)和浓缩度($C_{ar,b3+b2}/C_{ar}$)；而相对较强的裂解能力可将较多的季芳碳加氢裂解成为叔芳碳，因此其表面积炭表现出较高的外围取代度($C_{ar,t}/C_{ar,t} + C_{ar,q}$)。

3 结论

通过 FT-IR,TGA 和固体¹³C NMR 比较分析发现，渣油加氢脱金属催化剂表面上的积炭可明显地分辨为两种不同类型的炭：致密炭和疏松炭。前者主要由具有紧密结构的芳香型碳组成；而后者主要是一些富氢的多孔和疏松结构的炭，这种炭很可能是一种介于焦炭前驱物和焦炭之间的中间相炭物质。

在整个渣油加氢脱金属过程中，积炭的沉积模式存在明显的“先快后慢”特征，且随着反应的进行催化剂上积炭的结构逐步由富脂肪型碳向芳香型碳转变。与渣油加氢脱硫、加氢脱氮催化剂的表面积炭相比较，渣油加氢脱金属催化剂由于具有相对较弱加氢活性和较强的裂解能力，其表面积炭表现出较高的芳碳率、浓缩度和外围取代度。

参考文献：

[1] ZHOROV Y M,OSTRER L A. Coke deposition and deactivation of catalysts[J]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils,1991,26(5/6):226-229.

[2] WOLF E E,ALFANI F. Catalysts deactivation by coking[J]. Catalysis Reviews,1982,24(3):329-371.

[3] ABSI-HALABI M,STANISLAUS A,TRIMM D L. Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils[J]. Applied Catalysis,1991,72(2):193-215.

[4] MUEGGE B,MASSOTH F E,CALVIN H B,et al. Comparison of hydrotreating catalyst deactivation by coking with vacuum gas oil vs anthracene[J]. Studies in Surface Science and Catalysis,1991,68:297-304.

- [5] MURRAY R. Measurement of the effect of participation in a medical humanities group on the practice of physiotherapists[J]. *Physiotherapy*, 1997, 83(7): 359-360.
- [6] GENTZIS T, RAHIMI P M. A Microscopic approach to determine the origin and mechanism of coke formation in fractionation towers[J]. *Fuel*, 2003, 82(12): 1531-1540.
- [7] SRINIVASAN N S, MCKNIGHT C A. Mechanism of coke formation from hydrocracked athabasca residuum[J]. *Fuel*, 1994, 73(9): 1511-1517.
- [8] GUALDA G, KASZTELAN S. Initial deactivation of residue hydrodemetallization catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161(1): 319-337.
- [9] HAUSER A, STANISLAUS A, MARAFI A, et al. Initial coke deposition on hydrotreating catalysts part II structure elucidation of initial coke on hydrodemetallization catalysts[J]. *Fuel*, 2005, 84(2/3): 259-269.
- [10] RICHARDSON S M, NAGAISHI H, GRAY M R. Initial coke deposition on a NiMo/Al₂O₃ bitumen hydroprocessing catalyst[J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 1996, 35(11): 3940-3950.
- [11] FURIMSKY E, MASSOTH F E. Regeneration of hydroprocessing catalysts[J]. *Catalysis Today*, 1993, 17(4): 537-659.
- [12] 陈士锋, 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: 石油加工*, 2002, 18(3): 8-12.
- [13] FONSECA A, ZEUTHEN P, NAGY J B. ¹³C NMR quantitative analysis of catalyst carbon deposits[J]. *Fuel*, 1996, 75(12): 1363-1376.
- [14] FONSECA A, ZEUTHEN P, NAGY J B. Assignment of an average chemical structure to catalyst carbon deposits on the basis of quantitative ¹³C NMR spectra[J]. *Fuel*, 1996, 75(12): 1413-1423.
- [15] RICHARDSON B R, HAW J F. Spin dynamics in the analysis of carbonaceous deposits on zeolite catalysts by carbon-13 nuclear magnetic resonance with cross polarization and magic-angle spinning[J]. *Analytical Chemistry*, 1989, 61(17): 1821-1825.
- [16] MARAFI A, HAUSER A, STANISLAUS A. Deactivation patterns of Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ and Ni-MoP/Al₂O₃ catalysts in atmospheric residue hydrodesulphurization[J]. *Catalysis Today*, 2007, 125(3/4): 192-202.

Analysis of the Coking of Residue Hydrodemetallization Catalyst

LIU Yong-jun, ZOU Yu

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The structural evolution, deposition type and pattern of coke on residue hydrodemetallization catalyst were studied by FT-IR, TGA and ¹³C NMR. The results showed that two types of cokes on the surface of catalysts were observed definitely: refractory coke and soft coke. The comparative study of fresh and used catalysts showed that the aliphatic structures of coke are gradually translated into aromatic structures with increasing catalyst age. The coke deposition, during entire hydroprocessing period, is characterized by “growing fast at the beginning and then getting slow”.

Keywords: residue; hydrodemetallization; catalyst; coke deposition

(责任编辑: 陈志贤 英文审校: 刘源岗)