

柴油加氢脱硫 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂 初期快速失活原因分析

魏亦明^{1*}, 赵基钢¹, 孙进², 郭蓉², 沈本贤¹

(1. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237;
2. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:以工业 FHUDS-5 加氢脱硫催化剂为研究对象, 在实验室固定床反应装置上考察了其在初期阶段的反应活性变化情况。结果表明, 催化剂脱硫活性经 2 h 的快速失活后趋于稳定, 稳定后催化剂脱硫率约为初始脱硫率的 2/3。同时采用 BET、XPS 等仪器表征反应前后的催化剂, 结果表明, 催化剂到达活性稳定阶段后, 比表面积和总孔容减少约 30% 和 33%, 积炭的主要成分为萘、菲等多环芳烃和长链烷烃, 同时催化剂上活性金属流失和氧化可以忽略。表明 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂在使用初期快速失活的主要原因为积炭失活。

关键词:柴油; 加氢脱硫; 失活; 结焦

中图分类号: TE642.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0141-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.036

Early stage deactivation of Mo-Co/Al₂O₃ catalyst for HDS

WEI Yi-ming^{1*}, ZHAO Ji-gang¹, SUN Jin², GUO Rong², SHEN Ben-xian¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China)

Abstract: Early stage of deactivation for hydrogenation desulfurization (HDS) over FHUDS-5 catalyst is carried out in a fixed bed reactor. The results show that desulfurization rate of diesel oil by FHUDS-5 catalyst keeps stable after rapid deactivation of 2 hours. The comparative characterization of fresh and used catalysts indicates that the BET surface area and total pore volume of used catalyst are decreased about 30.21% and 33.30%, respectively. Main components of coke deposition are polycyclic aromatic hydrocarbon and long-chain alkane according to the GC-MS results. The loss and oxidation of active metal in catalyst is negligible, which is not the reason that the desulfurization rate of diesel oil declines sharply. Therefore, early stage deactivation of FHUDS-5 is caused by coke deposition on surface of the catalyst.

Key words: diesel oil; hydrogenation desulfurization; deactivation; coke

随着人们环保意识的增强与环保法律法规要求的不断提高, 以及建设“美丽中国”的内在要求, 汽柴油标准日趋严格, 大量研究通过对加氢催化剂的失活原因及机理分析以求提升催化剂的脱硫性能^[1-3]。加氢催化剂在使用过程中, 经历初期的快速失活、中期的缓慢失活与末期的快速失活 3 个阶段。Beuther 等^[4]经研究发现, 在初始阶段由于催化剂活性过大, 烃类物质热裂化过程中生成的物质经过一系列环化、聚合以及缩合反应生成焦炭, 其在表面上的生成速率极快, 这些焦炭覆盖催化剂上的活性中心, 然后在催化剂表面上达到稳定值, 随着反应时间的延长, 焦炭量增加缓慢^[5]。原料油中的钒、镍等金属沉积在催化剂上也会造成催化剂活性的降

低, 且这种活性损失是不可逆的^[6]。失活的原因主要有积炭和金属中毒, 而对于目前现有加氢催化剂初期失活原因研究对于提升柴油加氢催化剂脱硫性能等更具有现实意义。

本文中所研究的 Mo-Co 型 FHUDS-5 柴油深度加氢脱硫催化剂^[7]由中国石化抚顺石油化工研究院 (FRIPP) 开发, 该催化剂在国内中石化多套柴油加氢装置上应用, 已取得了很好的脱硫效果^[8]。随着原油劣质化程度以及对柴油清洁化要求越来越高, 有必要进一步提升 FHUDS-5 催化剂的脱硫性能。为此, 本文中采用工业 FHUDS-5 加氢脱硫催化剂, 在实验室固定床反应器上考察催化剂的初期活性变化情况, 对加氢脱硫前后的催化剂进行对比

表征,探寻催化剂初期失活原因,以期为减小 Mo-Co/Al₂O₃ 柴油加氢脱硫催化剂初期活性损失幅度提供建议。

1 实验部分

1.1 原料、试剂与仪器

FHUDS-5 催化剂由中国石化抚顺石油化工研究院提供(载体为 γ -Al₂O₃,活性组分为 Mo-Co)。该催化剂为粉色条状固体,堆密度为 0.8 g/cm³。

航空煤油、直馏柴油、裂化柴油、焦化柴油取自中国石化上海石油化工股份有限公司装置,其基本性质如表 1 所示。柴油加氢脱硫反应中原料油由直馏柴油、催化裂化柴油和焦化柴油按照不同比例调配而成。原料油 F1 调配比例为 V(直馏):V(裂化):V(焦化) = 60:20:20,硫质量含量为 6 000 $\mu\text{g/g}$;原料油 F2 为 V(直馏):V(裂化):V(焦化) = 20:20:60,硫质量含量为 12 000 $\mu\text{g/g}$ 。在给定的工艺条件下对催化剂进行加氢脱硫性能评价。

表 1 柴油的基本性质

种类	密度(20℃)/ (g·cm ⁻³)	馏程 (IBP/FBP)/℃	w(硫)/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	w(氮)/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
直馏柴油	0.7851	140/268	968.23	50
催化裂化柴油	0.9251	187/391	2778.67	288
焦化柴油	0.8708	195/406	18520	74

催化剂的 BET 比表面积和孔结构等物理参数采用物理吸附仪(ASAP 2020 型)测定,样品在 573 K 下真空干燥 5 h,在 77 K 下 N₂ 吸脱附。催化剂的微观形貌采用 SEM(NOVA NanoSEM450 型)分析;催化剂表面活性金属 Mo、Co 等含量采用 ICP-AES(710ES 型)进行测定;催化剂上积炭含量测定在 TGA(209 F1 Libra 型)测试仪上进行;催化剂积炭成分分析采用气相色谱/质谱联用仪(GC-MS)(Agilent 7890A)测定;催化剂上活性金属价态组成用光电子能谱仪(Multilab 2000 型)测定。

1.2 催化剂活性评价

柴油加氢脱硫 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂的脱硫活性采用中国石化抚顺石油化工研究院生产的 MRAP-002 型自动控制微型反应装置进行评定。反应条件:温度 340~360℃,压力 2.9 MPa,体积空速 1.7 h⁻¹,氢油体积比为 300。取催化剂与石英砂共 17 mL 混合均匀置于内径为 10 mm 的固定床反应装置恒温段内,其余两端非恒温部分用石英砂装填。

催化剂采用 CS₂ 质量分数为 2% 的航空煤油为硫化油进行预硫化,在同样工艺条件下,从室温 3℃/min 升至 110℃,恒温 1.5 h 后以 1℃/min 升至 230℃,恒定 4 h,再以 1℃/min 升至 320℃,恒温 4 h,硫化结束。然后以 20℃/h 升温至 340℃,切换成原料油,反应 8 h。每隔 15 min 取样。

原料油与精制油的硫含量按照 SH/T 0689—2000,采用美国 ANTEK 公司 9000s 型硫、氮荧光分析仪测定。催化剂的活性用原料油的脱硫率(X_s)作为指标进行评价:

$$X_s(\%) = [(\varphi_{os} - \varphi_s) / \varphi_{os}] \times 100\%$$

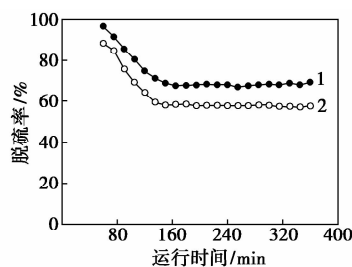
式中, φ_{os} 为原料油中硫的质量分数; φ_s 为精制油中硫的质量分数。

对硫化以及反应后的催化剂由反应器卸出后,采用溶剂正己烷,按体积比为 1:3 的比例清洗 4 次,并在 110℃ 的烘箱中干燥 4 h,待分析表征用。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

在实验室固定床反应器上考察了 Mo-Co/Al₂O₃ 柴油加氢脱硫催化剂反应活性变化,结果见图 1。



1—进料 F1; 2—进料 F2

图 1 柴油加氢脱硫反应时间与脱硫率曲线

由图 1 可知,随着加氢脱硫反应的进行,2 种不同硫含量的进料对于加氢脱硫率的变化趋势基本一致,初期随反应时间延长,加氢脱硫率迅速下降,在反应 2 h 后,催化剂的加氢脱硫率已经达到稳定。在反应开始至 2 h,以 F1 和 F2 为进料的催化剂的加氢反应脱硫率分别由 97%、89% 降至 69%、58%,加氢脱硫催化剂的催化脱硫率下降了约 1/3。表明工业上所使用的 FHUDS-5 催化剂在经历加氢脱硫反应过程的初期达稳定时,催化剂的脱硫活性约为初始脱硫活性的 2/3。

2.2 催化剂表征

新鲜、预硫化以及反应后的催化剂(反应后催化剂为对原料油 F2 进行加氢脱硫反应后的催化剂,

下同)的SEM照片如图2所示。由图2可见,新鲜及预硫化催化剂中孔道较为丰富,未有堵塞现象,并且预硫化后 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂表面的活性组分分布相对均匀;而反应后催化剂表面覆盖了一层明显的积炭,孔道数量减少,活性组分分布较差。

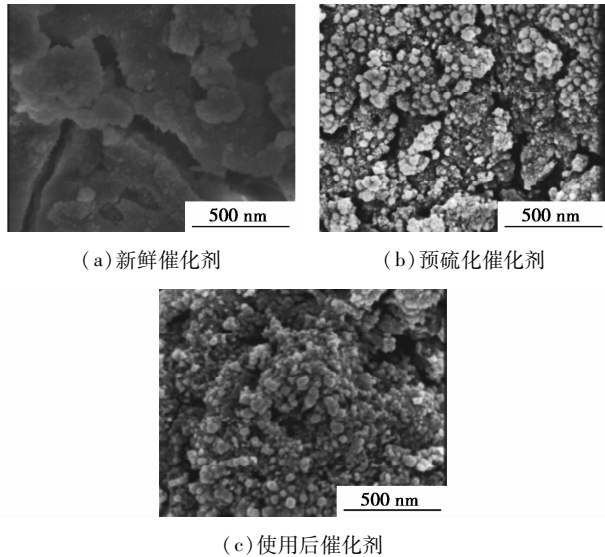


图2 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂的SEM照片

新鲜、预硫化以及反应后的催化剂的比表面积、孔容及平均孔径的数值见表2。可以看出,新鲜催化剂经预硫化后比表面积降低,平均孔径有所增大,说明预硫化过程会改变催化剂的结构。反应后催化剂的比表面积由硫化后催化剂的 103 m²/g 减少至 72.48 m²/g,总孔容由 0.196 1 m³/g 减少至 0.130 8 m³/g,反应后催化剂孔直径损失较大,反应初期的积炭和孔道堵塞是导致这种结果的主要原因。

表2 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂的孔结构参数

名称	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)				孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)		平均孔径 (4V/A)/Å	
	S _{BET}	S _{LANGUIR}	S _{单点}	S _{BJH}	V _{单点}	V _{BJH}	D _{LANGUIR}	D _{BJH}
新鲜	148.16	232.88	142.09	170.44	0.2981	0.2919	80.49	68.51
预硫化	103.86	162.72	99.76	131.65	0.1971	0.1961	75.92	73.02
使用	72.48	114.92	75.96	68.82	0.1364	0.1308	75.29	68.88

为进一步了解反应后催化剂孔分布变化原因,对新鲜、预硫化以及反应后的催化剂在氧气氛围下进行了热重对比分析,结果如图3所示。

图3、表3分别为新鲜、预硫化及反应后催化剂的TGA曲线及TGA分析,位于300~720℃的热失重为积炭物种的热失重,该区域分为300~550℃对应的积炭和550~720℃对应的积炭,新鲜催化剂在

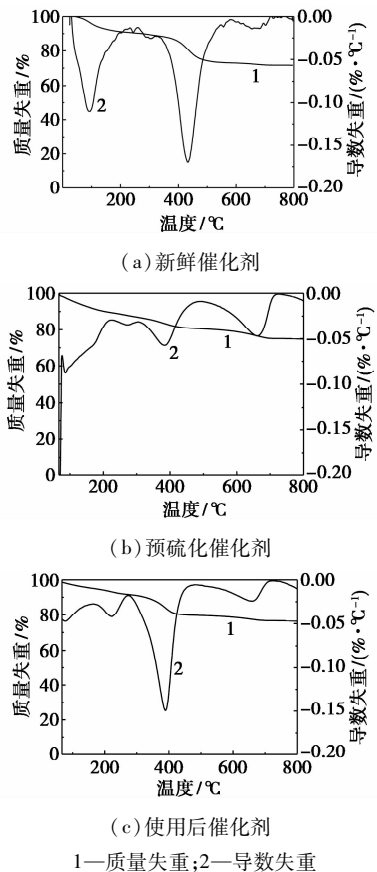


图3 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂样品的TGA曲线

表3 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂样品的TGA分析

名称	温度/℃	比例/%
新鲜催化剂	< 320	40.17
	323 ~ 548	55.13
	548 ~ 718	4.60
预硫化催化剂	< 304	52.2
	304 ~ 490	24.97
	490 ~ 725	21.72
使用后催化剂	< 273	35.26
	273 ~ 483	50.42
	483 ~ 723	12.89

323~548℃的失重约为55%,主要为氧化态活性金属的失重,在548~718℃没有明显的失重峰出现;预硫化后催化剂在323~548℃没有明显的失重峰出现,但使用后催化剂失重峰的峰温是400℃,催化剂失重为50.42%。说明反应后 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂上积炭主要是300~550℃对应的积炭^[9-10]。

从表4中的元素分析可以发现,Mo的质量分数由13%下降至12%,Co元素的含量未发生明显变化,铁元素含量增加很可能是反应器壁上的微

量铁进入反应原料油后被催化剂吸附所致,含量极小。

表 4 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂中元素质量分数 %

名称	Co	Mo	Fe
新鲜催化剂	2.9	14	0.038
预硫化催化剂	2.6	13	0.044
使用后催化剂	2.6	12	0.110

通过 XPS 分析考察硫化态活性组分被氧化情况,结果如图 4 所示。得出反应前后被氧化硫与 -2 价硫^[11-13]的比例由 20.61% 升至 48.38%,考虑到催化剂从装置中取出未隔离空气可能导致部分被氧化,氧化程度并不严重,不足以引起催化剂的快速失活,进一步证明催化剂使用初期活性快速下降的原因因为结焦覆盖表面的活性中心。

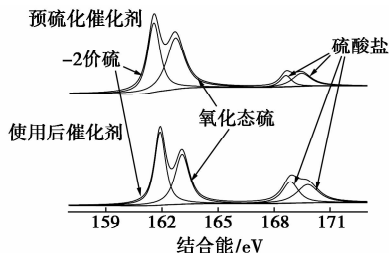


图 4 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂的 S_{2p} XPS 拟合谱

2.3 失活原因讨论与分析

通过对反应前后的 Mo-Co 型 FHUDES-5 柴油加氢脱硫催化剂进行表征分析发现,反应后 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂表面孔道部分被积炭堵塞,BET 分析可以看出,使用后 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂比表面积和总孔容分别减少了 30% 和 33%,TGA 分析指出,使用后 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂在对应积炭燃烧的 273 ~ 483℃ 区间内对应积炭燃烧失重比例变大,占总失重 50.42%。上述结论证明 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂在柴油加氢脱硫反应初期存在积炭现象,且积炭对 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂表面结构进而对反应活性产生显著影响。为进一步研究积炭的组成,GC-MS 发现 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂上主要沉积物为萘、菲等多环芳烃和十三、十四烷等长链烷烃。

同时考察了 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂上 Mo、Co 等催化剂活性组分流失对催化剂反应活性的影响,分析发现,使用后 Mo-Co/Al₂O₃ 催化剂上活性金属未发生明显变化,同时 XPS 分析表明,Mo-Co-S 活性组分被氧化情况并不明显,不足以引起催化剂活性的快速下降。

3 结论

以工业 Mo-Co 型 FHUDES-5 柴油加氢脱硫催化剂为研究对象,在实验室固定床反应器上考察其在初期阶段的活性变化情况。结果表明,形成积炭、有机物沉积在催化剂表面及堵塞孔道是 Mo-Co 型 FHUDES-5 柴油加氢脱硫催化剂初期活性快速下降的主要原因。积炭的组分主要是萘、菲等多环芳烃和长链烷烃,金属活性组分的流失并不明显,不是初期失活的主要原因。可通过降低原料油中稠环芳烃和多环芳烃含量来减少积炭生成。

参考文献

- [1] Bertholomew C H. Mechanisms of catalyst deactivation [J]. Appl Catal A: Gen, 2001, 212(1/2): 17-60.
- [2] Furimsky, Edward, Massoth. Deactivation of hydroprocessing catalysts [J]. Catal Today, 1999, 52(4): 381-495.
- [3] Maity S K, Ancheyta J, Alonso F. Hydrodesulfurization activity of used hydrotreating catalysts [J]. Fuel Processing Technology, 2013, (106): 453-459.
- [4] Beuther H, Larson O, Perrotta. The mechanism of coke formation on catalysts [J]. Studied in Surface Science and Catalysis, 1980, (6): 271-282.
- [5] Esmond, Newson. Catalyst deactivation due to pore-plugging by reaction products [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1975 (14): 28-33.
- [6] 李承烈. 催化剂失活 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 73-77.
- [7] 宋永一, 丁贺, 郭蓉. 生产超低硫柴油的 FHUDES-5 催化剂反应性能及其工业应用 [J]. 石油炼制与化工, 2003, 44(2): 14-17.
- [8] 于森, 宋永一, 郭蓉. FHUDES-5 柴油深度加氢脱硫催化剂国外工业应用分析 [J]. 当代化工, 2013, 42(8): 1140-1143.
- [9] Begon V, Warrington S B, Megaritis A. Composition of carbonaceous deposits and catalysts deactivation in the early stages of the hydrocracking of a coal extract [J]. Fuel, 1999 (5): 681-688.
- [10] Qiu L M, Xu G T. Peak overlaps and corresponding solution in the X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrodesulfurization catalysts [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(11): 3413-3417.
- [11] Gandubert A D, Krebs E, Legens C. Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: A combined theoretical and experimental study [J]. Catal Today, 2008, 130(1): 149-159.
- [12] Sun M Y, Bürgi T, Cattaneo R. TPS, XPS, QEXAFS, and XANES investigation of the sulfidation of NiW/Al₂O₃-F catalysts [J]. J Catal, 2001, 201(2): 258-269.
- [13] Nagai M, Irisawa A, Omi S. XPS study of the deactivation and sulfiding of nitride molybdena-alumina catalyst during the hydrodesulfurization of debenzothiophene [J]. J Phys Chem B, 1998, 102(39): 7619-7626. ■