

固定床渣油加氢脱金属催化剂制备及失活研究进展

李 灿¹, 展学成¹, 赵瑞玉^{1*}, 赵瑜生², 赵元生², 杨朝合¹, 刘晨光¹

(1. 重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油石油化工研究院, 北京 100195)

摘要:从载体孔结构、载体形貌和活性组分非均匀分布等方面阐述了制备 HDM 催化剂的研究进展,同时从催化剂的金属沉积和积碳两大方面对催化剂失活进行了详细的讨论和评述,并展望了 HDM 催化剂今后的研究重点和方向。

关键词: HDM 催化剂;非均匀分布;失活;金属沉积;积碳

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0018-05

Advances in preparation and deactivation of fixed-bed hydrodemetallization catalysts

LI Can¹, ZHAN Xue-cheng¹, ZHAO Rui-yu^{1*}, ZHAO Yu-sheng², ZHAO Yuan-sheng², YANG Chao-he¹, LIU Chen-guang¹

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, CNPC Key Laboratory of Catalysis, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2. Petrochemical Research Institute, CNPC, Beijing 100195, China)

Abstract: The progress of preparation of hydrodemetallization (HDM) catalysts is reviewed in view of pore structures, shape of catalyst particles and nonuniform distribution of active component of the catalysts. Meanwhile, the catalyst deactivation is also introduced based on the coke and metal deposition of the HDM catalyst. The challenge and development trend in HDM catalyst are proposed as well.

Key words: HDM catalyst; nonuniform distribution; deactivation; metal deposition; coke

随着全球油品重质化、劣质化日趋严峻,如何将重质渣油高效转化成轻质油品,是当今炼油业面临的重大挑战与机遇,也是世界炼油技术发展的主要方向^[1]。渣油的加工方案主要包括脱碳和加氢2种。脱碳技术相比于加氢存在原子利用率低、产品液收率低等缺点。随着原油及成品油价格的攀升,加氢技术路线因其液体收率高、投资回报高等优势,是未来炼油业发展的趋势。

渣油加氢技术主要有固定床、悬浮床、沸腾床和移动床渣油加氢技术。固定床渣油加氢技术是目前比较成熟的技术,也是我国中长期内发展的重点技术,作为渣油加氢技术的核心之一——加氢脱金属(HDM)催化剂,近年来其研究的重点和难点是尽可能地提高容金属和焦炭能力,延长使用寿命。本文中将从 HDM 催化剂的研发和失活两大方面,对近年来的研究工作进行总结和展望。

1 重油加氢催化剂制备研究进展

目前,典型的固定床渣油加氢工艺技术有 RDS/VRDS 工艺、ResidHDS 工艺、RCDUnibon 工艺、Residfining 工艺、S-RHT 工艺等。自国内第一代 FZC 系列渣油加氢处理催化剂问世后,我国又开发出第二代、第三代高效渣油加氢处理系列催化剂,进一步优化了 HDM 催化剂的孔结构和活性组分非均匀分布,增加有效容金属能力^[2]。研究者围绕 HDM 催化剂容金属和焦炭的问题,通过调控不同孔径分布、颗粒形状和活性组分非均匀分布等,开发最优催化剂。

1.1 载体孔结构

不同比表面积和孔径分布的催化剂用途各异^[3]。为有利于大分子分散到颗粒内部,渣油 HDM 催化剂应选择较大孔径或双孔径分布和较低比表面

收稿日期:2014-07-22;修回日期:2014-11-06

基金项目:中石油项目(PRIKY13048);中央高校基本科研业务费专项基金资助(11CX0516A)

作者简介:李灿(1990-),男,硕士生;赵瑞玉(1963-),女,博士,教授,研究方向为重质油组成性质与加氢催化,通讯联系人,0532-86983057, zhaory@upc.edu.cn。

积的载体,金属或积碳沉积于催化剂表面后,仍能保证大分子扩散到催化剂内部。渣油 HDM 催化剂常选用 γ - Al_2O_3 为载体,普通氧化铝载体孔径常 $< 10 \text{ nm}$,需进行孔尺寸调控。氧化铝孔尺寸可通过成型前和成型时调控,主要方法有物理扩孔法、pH 摆动法、水热处理法等。Rana 等^[4]采用碳酸铵和尿素水解法制备较大孔径载体,发现其具有更高的容金属能力,对大分子螯合物有更好的扩散能力。王雅菁等^[5]采用表面活性剂分散炭黑的方法进行扩孔,制备出较大孔且孔径集中分布的氧化铝。上述方法可得到较大孔径载体,但存在机械强度差、热稳定性差等问题,如何更好地调控出较大孔径和阶梯孔分布 Al_2O_3 仍是研究者努力的方向^[6]。

1.2 活性组分非均匀分布

为降低催化剂成本、控制产物分布等,常采用非均匀分布催化剂。典型的催化剂形态分为 4 类:蛋壳、蛋黄、蛋白和均匀型催化剂。HDM 催化剂在运转末期会沉积大量金属及积碳,且金属易沉积在孔口,造成催化剂内部不能充分利用。若活性中心呈蛋黄型分布,使脱金属反应在催化剂内部明显快于催化剂外围,则催化剂容金属能力更高,运转周期更长^[7]。

为得到非均匀分布催化剂,研究者尝试了不同的方法:将浸渍液喷洒到载体表面;采取高黏度浸渍液;载体选用二氧化硅;使用溶剂占据载体的部分孔道;调变浸渍液 pH,加入竞吸剂^[8-9]。前 3 种方法可得到蛋壳型催化剂,后 2 种方法可以得到蛋黄、蛋壳和蛋白型催化剂。刘佳等^[8]通过调节浸渍液 pH,

得到蛋黄型的 NiMo 催化剂。Water 等^[10]观察浸渍过程时发现,浸渍 10 min 后, NO_3 在载体内部均匀分布,说明硝酸根未起到竞争吸附的作用。Li 等^[11]采用占位法和解吸法分别得到 4 种类型的 Co/ SiO_2 。由此可见,制备蛋黄型催化剂的条件比较苛刻,如何更好地控制活性组分集中于催化剂内部仍是研究的难点。

1.3 其他影响因素

考虑到床层压降问题,需合理选取催化剂颗粒形状^[12]。常见颗粒形状包括球形、圆柱形、拉西环、二叶草、三叶草、四叶草等。HDM 催化剂颗粒常采用四叶草或蝶形。针对催化剂初期失活现象,也需对催化剂表面进行改性,降低催化剂表面与极性化合物的相互作用强度,提高催化剂活性及稳定性^[2]。

2 催化剂失活研究机理

原油中大部分金属、大分子胶质、沥青质都存在于渣油中。渣油的性质决定了其加工的难度,对 HDM 催化剂的活性有很大的影响。渣油加氢过程中,沥青质等可造成催化剂结焦失活,而金属沉积可造成催化剂活性位损失而永久性失活。HDM 催化剂失活随运行时间呈 S 型变化,包括初期快速失活、中期稳定失活及末期快速失活 3 个阶段。初期快速失活归于稠环芳烃等大分子沉积到催化剂表面;中期缓慢失活主要是由金属硫化物在催化剂表面沉积所致;末期快速失活归于大量的焦炭和金属沉积后堵塞孔道。

理性。

综上所述,煤炭作为我国的基础能源,从国家能源战略、环保要求、煤炭转化效率方面应将煤制油作为重点产业规范发展,尤其是内蒙古作为我国煤炭资源储量与产量最大的省区,煤制油产业示范工程运行效果良好,但在工业化进程中各企业需要谨慎介入,使煤制油适度、健康、有序地发展下去。

参考文献

- [1] 崔宏宾. 我国煤化工产业发展研究[J]. 现代商贸工业, 2011, (12): 6-7.
- [2] 洪二艳. 煤制油发展现状和前景及面临问题[J]. 当代化工, 2011, (7): 751-753.
- [3] 周亮亮. 中国石油对外依存度背景后信息的思考[J]. 郑州航空工业管理学院学报, 2012, (5): 25-29. ■

(上接第 17 页)

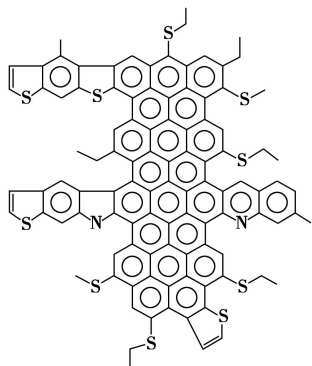
国内煤制油项目目前各项税费多达 12 项,增值税、消费税、营业税、所得税几项同时征收,以伊泰煤制油公司实际情况计算,2013 年各项税费占净利润的比为 168%, 2014 年 1 至 6 月份整体税务占净利润的比为 66.89%。从经济效益测算,煤制油项目在目前油品市场形势及消费税负状态下,保持微利运行,石脑油产品处于亏损状态,产业发展受到严重制约,企业的持续经营能力受到影响。按现行税收政策,项目的税收负担过重,尤其是消费税繁重,企业压力较大。消费税征收的目的在于调节日常必需消费品的使用数量,而煤炭作为大宗工业基础能源,不在消费税调节范围之内,因此,以煤炭为原料生产油品与以地下开采原油生产石油相比,没有征税可比性,值得国家税务部门研究论证其征收的合

2.1 结焦失活

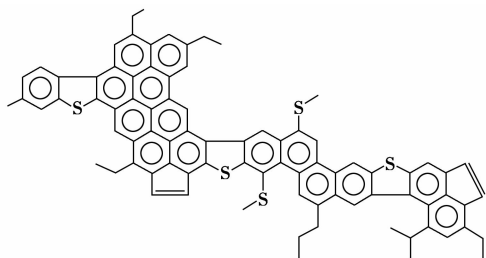
结焦失活是造成催化剂初期失活的主因,对整个加工过程有很大影响。研究者从原料性质、焦炭沉积模式、催化剂及加工工艺条件等多方面进行了研究^[13-14]。通常认为结焦的形成分为 2 个路径:芳香化合物的热力学缩合和催化脱氢反应。催化剂表面生焦会造成催化剂孔容变小、孔径分布降低、催化活性降低等,同时会造成装置运转负荷及能耗增加等。

2.1.1 焦炭类型及分布

研究者^[15-18]对沉积焦炭类型和结构进行了大量研究。陈士锋等^[15]对催化剂上的焦炭进行分析,发现沉积焦炭分为低温型和高温型 2 种,放热温度分别集中在 350℃ 和 480℃。张会成等^[16]对 5 种不同催化剂上的焦炭进行分析,CO₂ 峰值集中在 400℃ 和 470℃ 左右。Ali 等^[18]对加氢失活催化剂进行加速溶剂萃取,将焦炭分为正庚烷-积碳、甲苯-积碳、四氢呋喃-积碳、二氯甲烷积碳。TPO-MS 曲线显示,CO₂ 峰值集中在 350℃ 和 400℃。Sahoo 等^[17]将沉积积碳分为软焦炭和硬焦炭,采用¹³CNMR 对焦炭进行结构分析,发现软焦主要是烷基化单环或二环芳烃及部分多环芳烃;而不溶性硬焦相对具有更高的芳香性。Hauser 等^[19]将焦炭归为 <400℃ 的易转化焦炭和 >400℃ 的难转化焦炭;



(a) 四氢呋喃不溶积碳结构



(b) 甲苯不溶积碳结构

图 1 不同萃取剂下积碳结构
(以 100 个 C 原子计)

加氢反应初期沉积的为难转化焦炭,随着反应时间增加,2 种积碳均有沉积,以难转化焦炭为主。他还通过¹³CNMR 重点研究了催化剂沉积焦炭的结构(见图 1)^[20]。

研究者^[13,21]发现,焦炭在催化剂上沉积位置会影响加氢过程中分子的扩散。Vogelaar 等^[13]采用拉曼光谱研究发现,焦炭在催化剂径向上呈 M 型分布。崔瑞利等^[21]研究渣油加氢脱残炭催化剂失活时,发现其呈 V 形分布。焦炭沉积分布不同的原因与催化剂孔结构有关,孔径越大,大分子越易扩散到催化剂更深处进行反应,积碳沉积的位置越接近中心。因此不同床层的催化剂,其积碳沉积模式也不同。上级床层催化剂积碳沉积对下级床层催化剂有很大影响,在生产中尤其要注意催化剂级配问题。

2.1.2 结焦影响因素

结焦的影响因素很多,包括原油性质、反应条件、催化剂性质等。Vogelaar 等^[13]发现积碳量随反应时间而增加。Richardson 等^[22]发现积碳量随氢压增大而明显降低,并提出可逆积碳模型:焦炭前躯体在催化剂表面上单层均匀吸附,H₂ 在金属组分上解离并迁移,活性相周围的焦炭进行前躯体加氢,加氢活性中心保持裸露状态。

加氢原料对催化剂的结焦失活影响很大,渣油各族组成对积碳的贡献不同。Hauser 等^[23]发现加氢后的原料比常压渣油产生的焦炭更多,这与脱金属后油品的体相芳香结构有关。他进一步研究^[24]发现,沥青质难转化部分越高,形成的焦炭越多。崔瑞利等^[14]研究发现氮化物与积碳的形成有关,含氮化合物更易吸附于酸性位上形成积碳。综上所述,反应条件和渣油的性质与催化剂积碳密切相关,如何更好地关联渣油的性质与结焦的关系将是以后研究的重点,也将对实际生产有重大指导意义。

2.2 金属失活

重油中微量金属包括镍、钒、铁、铜、钙等,其中镍钒渣对渣油加氢催化剂活性影响较大。金属脱除后会在催化剂表面沉积,堵塞孔道,且不能通过再生除去,导致催化剂永久失活。研究金属脱除机理和规律对优化催化剂有重要指导意义^[25]。

2.2.1 金属存在形态及加氢机理

渣油中金属可以分为卟啉(TPP)和非卟啉化合物,目前研究较多的为金属卟啉化合物。钒卟啉化合物中钒为 4 价,以(VO)²⁺形式存在,V⁴⁺处在在大环平面中央位置向上凸起约 0.53 Å,呈四面锥体

结构;镍卟啉中的 Ni^{2+} 位于大环形平面中央,典型结构如图2。从结构上看,钒卟啉极性大于镍卟啉,且含孤对电子,易吸附于金属阴离子空穴,更易脱除。

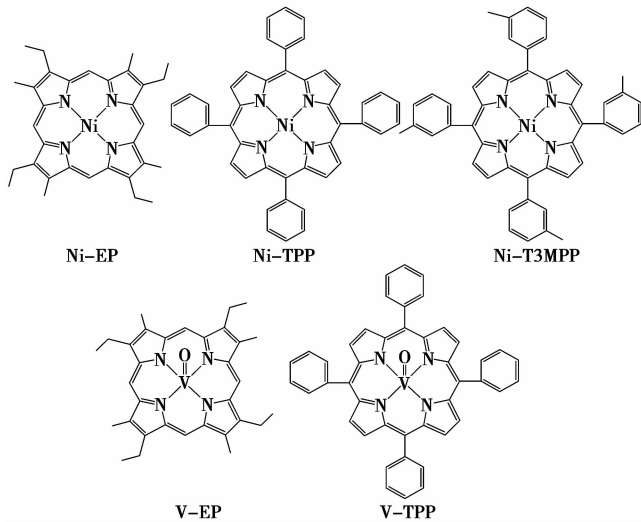


图2 镍钒卟啉的典型结构

要考察金属卟啉化合物在催化剂上的沉积,就需要研究其加氢反应历程及产生的中间产物。以镍卟啉为例,通过色质联机等方法可检测到中间产物

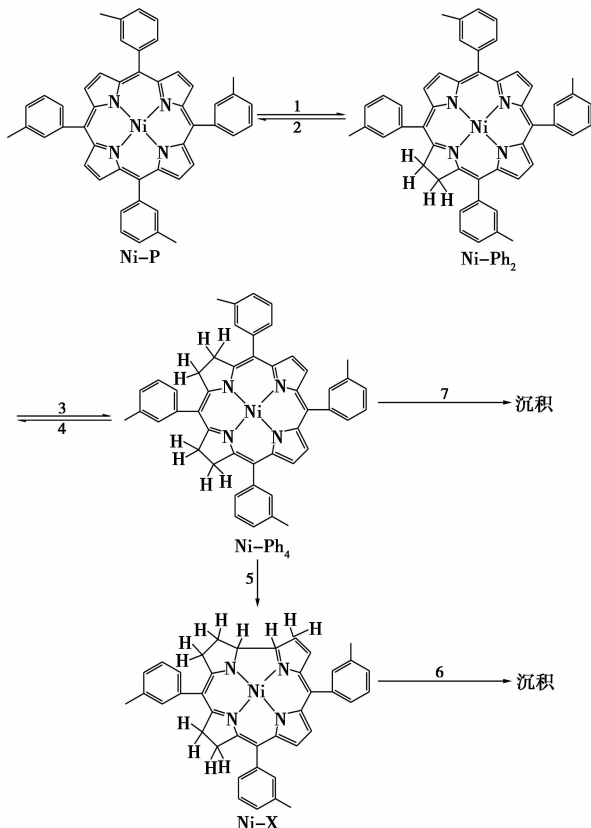


图3 Ni-T3MPP 反应历程

如二氢卟啉($\text{Ni}-\text{PH}_2$)、四氢卟啉($\text{Ni}-\text{PH}_4$)、 $\text{Ni}-\text{X}$ 等,其反应历程如图3所示。对于常用的硫化态催化剂,卟啉化合物倾向于直接脱除金属反应。

2.2.2 金属沉积及其影响因素

渣油加氢过程中,不同金属在催化剂上脱除速率各异,其沉积存在一定的规律。Rana 等^[26]发现失活催化剂上的钒、铁主要分布于外层,镍在内外均有沉积。Vogelaar 等^[27]发现催化剂的效率因子越大,金属钒越易沉积到催化剂内部。Torres-Mancera 等^[28]发现沉积的钒呈U形分布,多数金属倾向于沉积在催化剂介孔中。加氢脱金属反应的影响因素很多,包括催化剂、反应温度和氢压等。Rana 等^[26]研究发现,金属沉积量是反应时间的函数。近年来研究者^[29-30]发现 H_2S 对金属卟啉的加氢反应有明显的促进作用,并提出促进机理:金属卟啉化合物吸附于催化剂饱和位;金属卟啉化合物进行氢解或加氢反应;金属-氮键在催化剂阴离子空位上加氢断裂,脱除金属。硫化氢对前两步加氢反应有促进作用。此外,加入溶剂也影响加氢脱金属反应,通常认为添加剂作用为稀释效应和氢转移效应,关于 H_2S 及添加剂的促进作用有待研究者进一步研究。

3 结语

综上,研究者对 HDM 催化剂制备及失活研究取得了长足的进展。针对 HDM 催化剂易失活的问题,为提高载体容金属和积碳能力,对 HDM 催化剂的开发仍集中于如何制备出较大孔径或双孔径分布的载体。而活性组分非均匀分布对积碳和金属沉积的影响研究相对较少,通过控制活性组分在催化剂表面的分布来控制焦炭及金属在催化剂表面沉积的位置可能是以后努力的方向。

目前催化剂失活影响因素的研究仍主要集中于原料、催化剂、反应温度、氢压等方面。近年来研究者着重研究渣油中金属化合物和沥青质在加氢过程中结构的变化对催化剂活性的影响,探索原料性质与催化剂结焦和金属沉积之间的定性和定量关系。总之,为提高我国渣油加氢处理的能力,渣油加氢技术仍是当今研究的热点,而对脱金属活性高、容金属及积碳能力强的催化剂的开发仍需研究者进一步探索。

参考文献

[1] 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.
- [2] 胡大为,杨清河,戴立顺,等. 第三代渣油加氢 RHT 系列催化剂的开发及应用[J]. 石油炼制与化工,2013,44(1):11-15.
- [3] Rana M S, Sámano V, Ancheyta J, *et al.* A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua[J]. *Fuel*,2007,86(9):1216-1231.
- [4] Rana M S, Ancheyta J, Maity S K, *et al.* Characteristics of Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts[J]. *Catalysis Today*,2005,104(1):86-93.
- [5] 王雅菁,兰学芳,张孔远,等. 炭黑分散法制备双重孔分布的 γ - Al_2O_3 载体[J]. 化工进展,2012,31(3):598-603.
- [6] Badoga S, Sharma R V, Dalai A K, *et al.* Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalyst with EDTA[J]. *Fuel*,2014,128:30-38.
- [7] 聂红,杨清河,戴立顺,等. 重油高效转化关键技术的开发及应用[J]. 石油炼制与化工,2012,43(1):1-6.
- [8] 刘佳,胡大为,杨清河,等. 活性组分非均匀分布的渣油加氢脱金属催化剂的制备及性能考察[J]. 石油炼制与化工,2011,42(7):21-27.
- [9] Zhuang Y Q, Claeys M, Van Steen E. Novel synthesis route for egg-shell, egg-white and egg-yolk type of cobalt on silica catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*,2006,301(1):138-142.
- [10] Van de Water A, Water L G a V D, Bergwerff J A, *et al.* Insights into the preparation of supported catalysts: A spatially resolved raman and UV-Vis spectroscopic study into the drying process of CoMo/ γ - Al_2O_3 catalyst bodies[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*,2005,109(30):14513-14522.
- [11] Li J, Ding Y, Li X, *et al.* New method for the preparation of nonuniform distributed Co/SiO₂ catalysts[J]. *Chemical Communications*,2008,(45):5954-5956.
- [12] Ancheyta J, Rana M S, Furimsky E. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial[J]. *Catalysis Today*,2005,109(1/2/3/4):3-15.
- [13] Vogelaar B M, Van Langeveld A D, Eijsbouts S, *et al.* Analysis of coke deposition profiles in commercial spent hydroprocessing catalysts using Raman spectroscopy[J]. *Fuel*,2007,86(7/8):1122-1129.
- [14] 崔瑞利,赵愉生,薛鹏,等. 固定床渣油加氢处理装置催化剂积炭分析与表征[J]. 石油炼制与化工,2012,43(1):45-48.
- [15] 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,(3):8-12.
- [16] 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.
- [17] Sahoo S K, Ray S S, Singh I D. Structural characterization of coke on spent hydroprocessing catalysts used for processing of vacuum gas oils[J]. *Applied Catalysis A: General*,2004,278(1):83-91.
- [18] Ali F A, Hauser A, Abdullah H A, *et al.* Accelerated solvent extraction of spent hydrotreating catalysts: A study on oil and coke fractions[J]. *Energy & Fuels*,2005,20(1):45-53.
- [19] Hauser A, Marafi A, Almutairi A, *et al.* Comparative study of hydrodemetallization (HDM) catalyst aging by boscan feed and kuwait atmospheric residue [J]. *Energy & Fuels*,2008,22(5):2925-2932.
- [20] Hauser A, Stanislaus A, Marafi A, *et al.* Initial coke deposition on hydrotreating catalysts. Part II. Structure elucidation of initial coke on hydrodemetallation catalysts[J]. *Fuel*,2005,84(2/3):259-269.
- [21] 崔瑞利,赵愉生,于双林,等. 渣油加氢脱残炭催化剂的失活研究[J]. 石油化工,2013,42(4):411-414.
- [22] Richardson S M, Nagaishi H, Gray M R. Initial coke deposition on a NiMo/ γ - Al_2O_3 bitumen hydroprocessing catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,1996,35(11):3940-3950.
- [23] Hauser A, Marafi A, Stanislaus A, *et al.* Relation between feed quality and coke formation in a three-stage atmospheric residue desulfurization (ARDS) process [J]. *Energy & Fuels*,2005,19(2):544-553.
- [24] Hauser A, Bahzad D, Stanislaus A, *et al.* Thermogravimetric analysis studies on the thermal stability of asphaltenes: Pyrolysis behavior of heavy oil asphaltenes [J]. *Energy & Fuels*,2007,22(1):449-454.
- [25] 刘勇军,付庆涛,刘晨光. 渣油加氢脱金属反应机理的研究进展[J]. 化工进展,2009,28(9):1546-1552.
- [26] Rana M S, Ancheyta J, Sahoo S K, *et al.* Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Maya crude oil[J]. *Catalysis Today*,2014,220/221/222:97-105.
- [27] Vogelaar B M, Eijsbouts S, Bergwerff J A, *et al.* Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice[J]. *Catalysis Today*,2010,154(3/4):256-263.
- [28] Torres-Mancera P, Rayo P, Ancheyta J, *et al.* Catalyst deactivation pattern along a residue hydrotreating bench-scale reactor[J]. *Catalysis Today*,2014,220/221/222:153-158.
- [29] Rana M S, Ancheyta J, Rayo P, *et al.* Heavy oil hydroprocessing over supported NiMo sulfided catalyst: An inhibition effect by added H₂S[J]. *Fuel*,2007,86(9):1263-1269.
- [30] 刘勇军,刘晨光. 硫化氢对渣油加氢脱金属的影响[J]. 石油学报:石油加工,2010,26(3):389-393. ■

SABIC 连续第 5 年在中国荣膺“杰出雇主”

沙特基础工业公司(SABIC)2014年12月16日宣布在中国荣膺“2015年度杰出雇主”称号,这是公司连续第5年成功获得该项认证。在15日举行的颁奖晚宴上,全球认证评选最佳雇主的权威独立研究基金会——杰出雇主调研机

构(Top Employer Institute)向SABIC颁发了这一专属认证。同时SABIC作为全球最大的石化公司之一,还获得了“2015年度亚太地区杰出雇主”专属认证,并在印度、日本、韩国及新加坡分别获得了“2015年度杰出雇主”认证。(张璐)