

Research in Deactivation of Ebullated-Bed Residue Hydrotreating Catalyst of Micro-Sphere

Huihong Zhu, Hao Jin, Suhua Sun, Guang Yang, Lu Liu, Zhenhui Lv, Jifeng Wang, Tao Yang

Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Dalian Liaoning
Email: zhuhuihong.fshy@sinopec.com

Received: Jun. 29th, 2020; accepted: Jul. 13th, 2020; published: Jul. 20th, 2020

Abstract

Deactivation of the hydrodemetalization catalysts with different run time from the pilot plant of ebullated bed was investigated. The results show there is no effect on the particle size distribution, which indicates high attrition performance and meets the STRONG process requirements. In the initial stage, the deactivated catalysts were mainly caused by coke deposition. In the stable stage, the deactivated catalysts were mainly caused by metal deposition. Coke deposition consists of aliphatic carbon and aromatic carbon of polycyclic aromatic structure. With the run time long, aromatic carbon formed on the catalyst. The metal and coke were uniformly deposited on the catalyst, which showed that the catalyst had a high utilization rate.

Keywords

Micro-Sphere, Ebullated-Bed, Residue Hydrotreating, Deactivated Catalysts

微球形沸腾床渣油加氢催化剂失活研究

朱慧红, 金浩, 孙素华, 杨光, 刘璐, 吕振辉, 王继锋, 杨涛

中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连
Email: zhuhuihong.fshy@sinopec.com

收稿日期: 2020年6月29日; 录用日期: 2020年7月13日; 发布日期: 2020年7月20日

摘要

在沸腾床中试装置上考察了不同运转时间微球形沸腾床渣油加氢催化剂的失活情况。结果表明: 不同运转时间对催化剂粒度没有影响, 说明催化剂具有较高的耐磨性能, 能够满足STRONG沸腾床的使用要求。在初期失活阶段, 催化剂以积炭沉积为主, 稳定阶段催化剂以金属沉积为主。运转后催化剂上积炭包括

着脂肪族积炭和芳香族积炭两种类型,随着运转时间的延长,催化剂上形成芳香族高温碳。金属杂质和积炭在催化剂的外部 and 内部均匀沉积,均穿透了整个催化剂颗粒,提高了催化剂的利用率。

关键词

微球形, 沸腾床, 渣油加氢, 失活催化剂

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

沸腾床渣油加氢技术是劣质(高硫、高残炭、高金属)重质原油深度加工、提高石油资源利用率的有效手段,可处理重金属含量和残炭值较高的劣质原料,兼有裂化和精制功能,并具有反应器内温度均匀,运转周期长,装置操作灵活等优点[1]。

目前,国外在沸腾床渣油加氢技术开发方面已处于工业化技术成熟的水平,主要工艺类型有 H-Oil 和 LC-Fining 两种[2] [3],工业化装置有 26 套。国外催化剂形状为 ϕ 1.0 mm 左右的圆柱条形,主要化学成分为 $\text{MoCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{MoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$,比较有代表性的公司有 Amoco、Chevron、Grace、Texaco、IFP 等[4] [5]。国内中石化抚顺院与广州工程公司联合开发了具有完全自主知识产权的 STRONG 沸腾床渣油加氢技术,催化剂的形状为 0.4~0.5 mm 的微球。该技术已在中石化金陵石化 5 万吨沸腾床渣油加氢示范装置上成功应用[6],验证了技术的可行性和可靠性,为技术的进一步推广奠定了坚实的基础。

沸腾床加氢技术一个显著特征就是催化剂的在线加排,以维持反应器内催化剂的活性不变,从而保证产品质量稳定,运转周期延长。因此,沸腾床渣油加氢工艺中催化剂的平衡活性与催化剂本身活性和催化剂加排量都是息息相关的。在沸腾床渣油加氢处理过程中,催化剂会因生成积炭和金属沉积导致孔道堵塞和活性位被覆盖而逐渐失去活性,同时,金属和积炭在催化剂上的分布情况,可以反映催化剂的容金属能力,因此对失活催化剂的分析研究是十分必要的。本文通过对不同运转时间的微球形沸腾床加氢催化剂进行分析表征,研究其失活情况,探究其失活原因,以此指导催化剂的开发及加排量优化,对沸腾床加氢技术的应用有着重要的意义。

2. 实验部分

2.1. 催化剂和试剂

试验所用催化剂为中国石化大连石油化工研究院开发的 STRONG 沸腾床渣油加氢系列微球催化剂中的脱金属催化剂。甲苯(分析纯),国药集团化学试剂有限公司产品。乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司产品。

2.2. 失活催化剂处理

分别采集了 4 L 沸腾床热模装置不同运转时间的微球形沸腾床渣油加氢脱金属催化剂(编号 S-1: 1000 h 和 S-2: 3000 h)。用甲苯和乙醇的混合溶剂(体积比 1:1)在索氏脂肪抽提器中对失活样品抽提 40 小时以上,除去样品上吸附少量的可溶性油。失活催化剂在 600℃ 条件下焙烧,以烧除催化剂表面的积炭、硫和氮等物质,得到再生催化剂(编号 SR-1: 1000 h 和 SR-2: 3000 h)。

2.3. 样品分析

催化剂的粒度分布采用丹东百特公司生产的 BT-9300ST 型号激光粒度仪测量。催化剂孔结构性质测试在美国迈克公司生产的 ASAP2420 物理吸附仪上进行。催化剂 XRD 表征在荷兰 Panalytical 公司的 X'Pert Pro 型 X-射线粉末衍射仪上进行。催化剂中金属含量(Ni、V、Fe 等)使用美国 Thermo Fisher 公司的 IRIS Advantage 等离子体光谱分析仪进行检测。催化剂中 C、S 含量采用日本产 EMZA-820V 元素分析仪进行分析。催化剂电子探针分析在日本电子株式会社的 JXA-8230 电子探针显微分析仪上进行。催化剂热重分析在德国耐驰公司的 STA449F3 同步热分析仪上进行。催化剂 ^{13}C 固体核磁表征在美国瓦里安公司的 Varian NMR System 500 MHz 超导核磁共振波谱仪上进行。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂的粒度分布

考察了不同运转时间的脱金属催化剂的粒度分布, 结果如图 1 所示。从图中可以看出, 运转后催化剂粒度范围与其新鲜状态时相比没有太大变化, 说明催化剂具有较高的抗压碎强度和耐磨损强度, 满足 STRONG 沸腾床渣油加氢的使用要求。

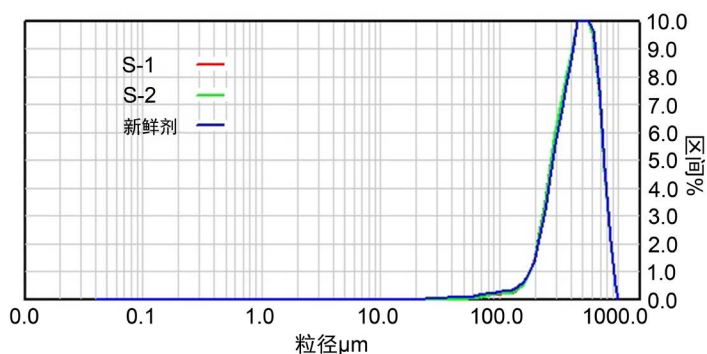


Figure 1. Particle size of catalysts before and after use
图 1. 催化剂运转前后粒度变化

3.2. 催化剂孔容和比表面

考察了不同运转时间对脱金属催化剂的孔容和比表面的影响, 结果见表 1。

Table 1. Losses of pore volume and specific surface before and after use

表 1. 不同运转时间催化剂的性质变化

催化剂编号	S-1	SR-1	S-2	SR-2
孔容损失率, %	65.4	13.9	77.0	72.3
比表面损失率, %	29.2	+31.4	53.8	77.6

从表中数据可以看出: 微球形沸腾床渣油加氢脱金属催化剂经过运转后, 催化剂的孔容损失较多, 运转时间越长, 损失率也增大, 但增加的幅度减小, 这说明反应初期, 催化剂的孔容损失最多。催化剂的比表面随着运转时间的延长, 损失率从 29.2% 升到 53.8%。将失活催化剂经过焙烧除去可燃杂质后, 催化剂的孔容有所恢复, 其中运转时间较短的 S-1 催化剂孔容损失恢复较多, 这说明在运转 1000 h 内, 催化剂主要以积炭沉积为主, 焙烧后催化剂孔容得到较大恢复。而运转 3000 h 时, 催化剂以金属沉积为主, 孔容恢复较少。催化剂焙烧后, 积炭提供的比表面消失, 导致比表面损失率在数值上有所升高。

3.3. 催化剂的 XRD 表征

对运转后及再生后的加氢脱金属催化剂进行 XRD 分析表征, 进一步了解催化剂的晶型变化和沉积物的变化, 结果如图 2 和图 3 所示。

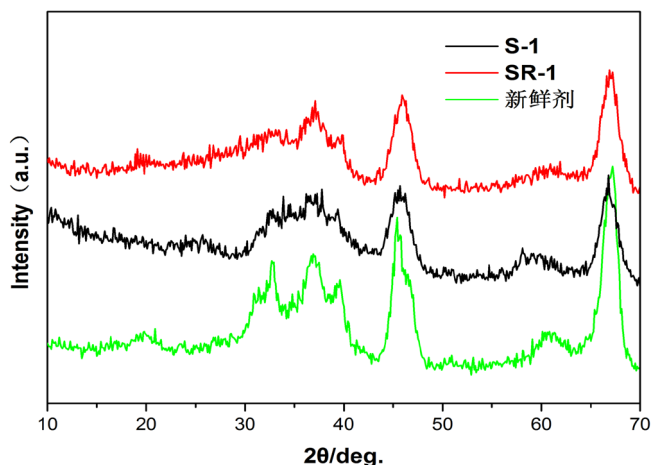


Figure 2. XRD of S-1 catalysts
图 2. S-1 催化剂的 XRD 结果

从图 2 可以看出: 与新鲜剂相比较, 失活剂 S-1 在 2θ 为 25° 处, 出现了归属于积炭的特征衍射峰, 没有出现沉积金属的衍射峰。S-1 再生得到的 SR-1 催化剂在 2θ 为 25° 处的积炭衍射峰消失, 也没有出现沉积金属的衍射峰, 谱图与新鲜剂基本一致。说明催化剂处于初期失活阶段, 积炭含量较高。

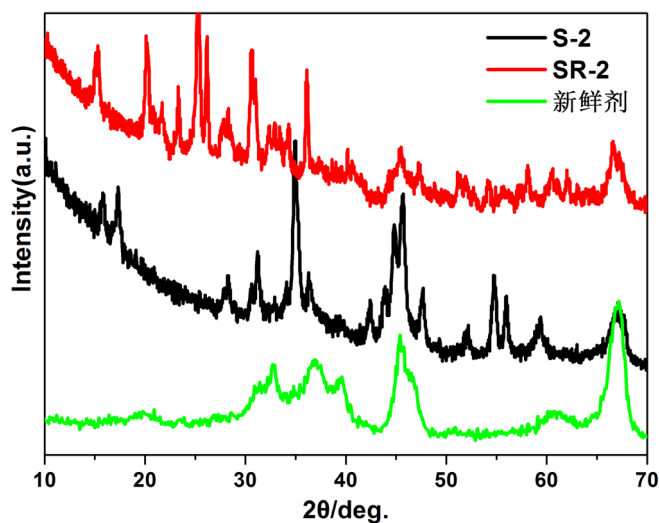


Figure 3. XRD of S-2 catalysts
图 3. S-2 催化剂的 XRD 结果

从图 3 可以看出: 与新鲜剂相比较, 失活剂 S-2 上则出现了较为明显的金属硫化物衍射峰, 当 2θ 在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 时, 催化剂上出现了归属于 $\text{Ni}_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体的衍射峰; 当 2θ 为 32° 和 35° 时, 催化剂上出现了归属于 NiS_x 和 VS_x 晶体的衍射峰; 当 2θ 为 $40^\circ\sim 60^\circ$ 时, 催化剂上出现了归属于 NiV_2S_4 晶体的衍射峰[7]。S-2 再生后得到 SR-2, 催化剂上金属化合物的衍射峰仍较为明显, 在 2θ 为 35° 附近出现了归属于 V_2O_5

的晶相衍射峰；当 2θ 为 $20^\circ\sim 40^\circ$ 时，催化剂上出现了归属于 NiMoO_4 晶体的衍射峰[7]。说明随着反应时间的延长，催化剂上金属沉积量随之增加，并且在催化剂上发生了聚集，造成催化剂活性降低。

3.4. 催化剂的元素分析

考察不同运转时间对脱金属催化剂的沉积积炭和金属的影响，结果见表 2。

Table 2. Element contents of sediment on catalysts

表 2. 不同运转时间催化剂上杂质元素含量

催化剂 以新鲜催化剂计/g	S-1	S-2
C/g	0.339	0.121
S/g	0.090	0.460
V/g	0.035	0.432
Ni/g	0.021	0.102

从表 2 数据可以看出：运转后的脱金属催化剂上沉积了碳和金属，且运转时间较短的 S-1 催化剂积炭含量较高，硫含量相对较低，金属沉积量较少，这说明催化剂仍处于初期失活阶段，其失活主要是由积炭沉积引起的。而运转时间较长的 S-2 催化剂上积炭含量明显降低，硫含量升高，金属沉积量显著增加，说明催化剂的运转已经经过初期失活阶段，其失活主要是由金属沉积引起的。

3.5. 催化剂的电子探针分析

采用电子探针技术对不同运转时间的催化剂 S-1 和 S-2 上沉积的金属杂质和碳等元素进行了分析，图 4 为催化剂颗粒截面的电子探针取点图，分析结果见图 5。由图可知，运转时间较短的 S-1 催化剂，碳、镍和钒等杂质在催化剂的外部 and 内部均匀沉积，而运转时间较长的 S-2 催化剂，碳、镍和钒等杂质仍然在催化剂的外部 and 内部均匀沉积，穿透了整个催化剂颗粒，说明催化剂具有较高的利用率。

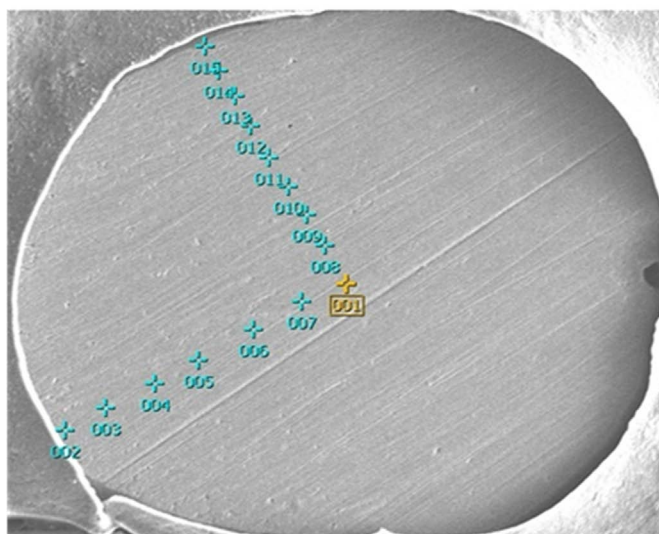


Figure 4. Electron probe microanalysis sampling points on catalysts

图 4. 电子探针取点图

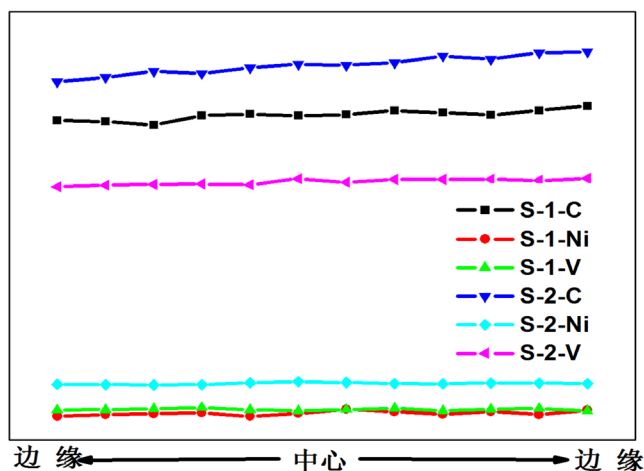


Figure 5. Element contents distribution on catalysts
图 5. 金属和元素在催化剂上的分布

3.6. 催化剂碳分析

3.6.1. 催化剂的热重分析

对不同运转时间的脱金属催化剂上的积炭进行了热重分析, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, S-1 催化剂在 410°C 有明显的放热峰, 这是由低温型积炭引起的。而运转时间较长的 S-2 催化剂在 430°C 和 600°C 有两个放热峰, 这分别是由低温型积炭和高温型积炭燃烧引起的, 说明脱金属催化剂上存在着低温型和高温型两种类型积炭。随着运转时间的延长, 催化剂的积炭向高温型转变。

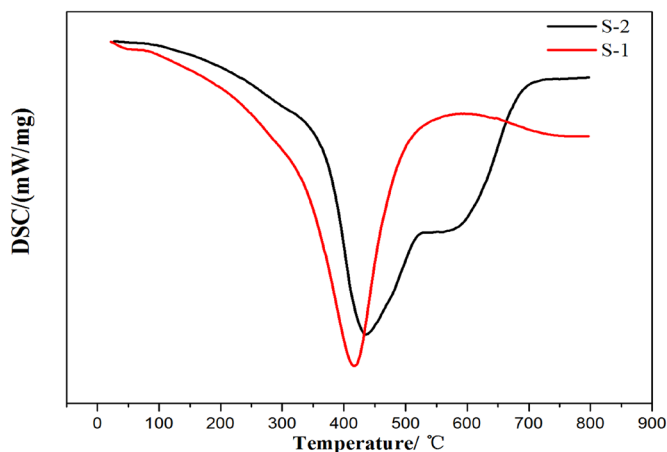


Figure 6. Exothermic profiles of catalysts
图 6. 不同运转时间脱金属催化剂的放热曲线

3.6.2. 催化剂的 ^{13}C 固体核磁表征

采用 ^{13}C 固体核磁技术对不同运转时间的脱金属催化剂进行表征分析, 如图 7 所示。核磁碳谱能够提供催化剂上积炭的类型和结构等信息, 能够直接确定催化剂积炭中脂肪族碳和芳香族碳的分布。从图 7 中可以看出, 运转后脱金属催化剂分别在 $\delta = 25 \text{ ppm}$ 和 $\delta = 125 \text{ ppm}$ 处出现强的吸收峰。其中 $\delta = 25 \text{ ppm}$ 处的吸收峰归属于脂肪族碳, $\delta = 125 \text{ ppm}$ 处的吸收峰归属于芳香族碳[8]。脱金属催化剂经过长周期运转, S-2 催化剂其芳香族碳的吸收峰逐渐增强, 脂肪族碳的吸收峰逐渐减弱。从上述表征结果中可以看出, 在

渣油加氢反应过程中, 催化剂上积炭的性质发生了改变。随着运转时间的延长, 脂肪族碳逐渐减少, 积炭的芳香性逐渐增强, 也就是稠环芳烃结构积炭的石墨化倾向逐渐增强, 这与热重的结果是一致的。

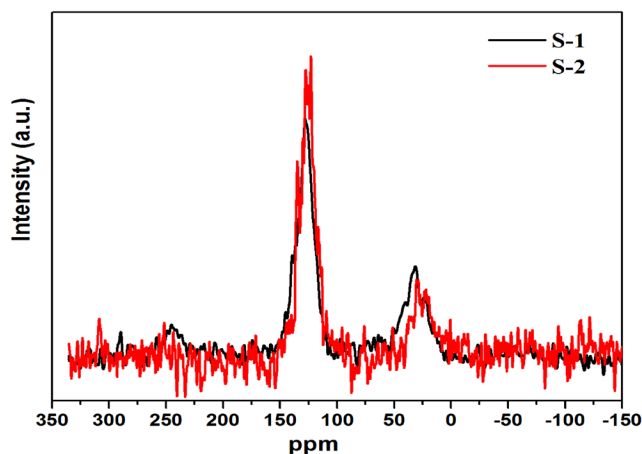


Figure 7. ^{13}C NMR of catalysts
图 7. 不同运转时间脱金属催化剂的 ^{13}C 核磁共振

4. 结束语

- 1) 微球形沸腾床渣油加氢催化剂具有较高的耐磨性能, 能够满足 STRONG 沸腾床的使用要求。
- 2) 前期失活阶段, 催化剂以积炭沉积为主。稳定失活阶段, 催化剂以金属沉积为主。随着运转时间的延长, 催化剂沉积金属量逐渐增加, 催化剂的比表面和孔容损失率增大。
- 3) 微球形沸腾床渣油脱金属催化剂减少了内扩散距离, 金属杂质和积炭在催化剂的外部 and 内部均匀沉积, 均穿透了整个催化剂颗粒, 提高了催化剂的利用率。
- 4) 运转后催化剂上积炭包括脂肪族积炭和芳香族积炭两种类型, 随着运转时间的延长, 催化剂形成芳香族高温碳。

参考文献

- [1] Schweitze, J.-M. and Kressmann, S. (2004) Ebullated Bed Reactor Modeling for Residue Conversion. *Chemical Engineering Science*, **59**, 5637-5645. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.08.018>
- [2] Martinez, J., Sanchez, J.L., Ancheyta, J. and Ruiz, R.S. (2010) A Review of Process Aspects and Modeling of Ebullated Bed Reactors for Hydrocracking of Heavy Oils. *Catalysis Review*, **52**, 60-105. <https://doi.org/10.1080/01614940903238858>
- [3] Baldassari, M. and Mukherjee, U. (2015) Maximum Value Addition with LC-MAX and VRSH Technologies. *American Fuel & Petrochemical Manufacturers*, **3**, 22-24.
- [4] Ketjeu, N. (2011) Introduces New Catalysts for Residue Hydrotreating. *Focus on Catalysts*, **4**, 5.
- [5] Stoop, F. and Kraus, L. (2001) Residhydrotreating. *Catalysts Courier*, **47**, 8-12.
- [6] 刘汪辉, 姜来, 刘海涛, 潘赟, 夏民. STRONG 沸腾床示范装置工业应用[J]. 当代化工, 2017, 46(9): 1894-1896.
- [7] 刘勇军, 刘晨光. 渣油加氢脱金属过程中催化剂表面的金属沉积[J]. 工业催化, 2009(17): 247-249.
- [8] Callejas, M.A., Martínez, M.T., Blasco, T. and Sastre, E. (2001) Coke Characterisation in Aged Residue Hydrotreating Catalysts by Solid-State ^{13}C -NMR Spectroscopy and Temperature-Programmed Oxidation. *Applied Catalysis A: General*, **218**, 181-188. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00640-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00640-8)