

文章编号: 0253-2409(2005)01-0101-06

原料油中氮、硫体积分数及反应压力对加氢裂化催化剂积炭的影响

张喜文¹, 马波², 凌凤香¹

(1. 中国石油化工集团公司抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001; 2. 辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001)

摘要: 在高压连续流动微型反应器上对加氢裂化催化剂进行催速老化实验, 用元素分析、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、X-光电子能谱 (XPS)、热重/微商热重 (TG/DTG) 等手段考察了不同体积分数的噻吩、吡啶和操作压力对催化剂积炭行为的影响。结果发现: 原料中吡啶和噻吩体积分数分别高于 0.1% 和 0.6% 时, 会导致催化剂积炭明显增加。含吡啶的原料在进行加氢裂化时生成的积炭, 主要集中在微孔 (<6 nm) 中, 并会削弱催化剂的酸性中心, 尤其是强酸中心。含噻吩原料加氢裂化生成的积炭, 存在于不同孔径的孔中, 在催化剂表面形成少量机械孔。原料中噻吩体积分数低于 0.6% 时, 噻吩中的硫可以提高催化剂的硫化度使积炭减缓。相同体积分数的吡啶对催化剂积炭的贡献大于噻吩, 催化剂比表面积降低更多。提高压力可以显著地降低催化剂的积炭量, 减缓比表面的降低, 减少酸中心数目的损失, 导致微孔 (<6 nm) 中积炭增多, 积炭中石墨型积炭的相对比例增大。

关键词: 加氢裂化催化剂; 吡啶; 噻吩; 压力; 积炭

中图分类号: TE 624.9 文献标识码: A

积炭一般认为是催化剂失活的主要原因, 它与原料油的性质关系密切, 已有许多报道涉及该方面内容^[1-4]。作者也曾对不同结构的烷烃、烯烃和芳烃在加氢裂化催化剂上的积炭行为进行了研究, 发现烃类的结构不仅与催化剂的积炭相关, 而且对积炭催化剂的其它物化性能也有较明显的影响^[5,6]。

作者在实际工作中发现, 原料油中硫、氮体积分数和反应压力与加氢裂化催化剂上积炭的关系密切。本文在高压连续流动微型反应器上对催化剂进行催速失活, 并用元素分析、FTIR、XPS、TG/DTG 等手段考察了不同体积分数的噻吩、吡啶对甲苯在加氢裂化催化剂上积炭行为及对积炭催化剂的酸强度分布、孔性质和金属分散情况的影响, 并研究了不同操作压力下催化剂的积炭行为。

1 实验部分

1.1 试剂 硫化油: 由正庚烷和二硫化碳混合而成, $C_7H_{16} : CS_2$ (体积比) = 98: 2。原料油: 甲苯, 对二甲苯和苯乙烯, $C_8H_{10} : C_8H_8$ (体积比) = 80: 20。

1.2 催化剂制备及操作评价条件 催化剂的制备和催速老化实验见文献 [6]。催速老化实验时, 根据实验要求在原料油中加入一定量的吡啶或噻吩; 或调节实验压力。

1.3 催化剂表征 催化剂积炭质量分数测定、酸度测定和微商热重实验见文献 [5, 6]; XPS 测定是在

岛津 ESCA-750 型 X-光电子能谱上进行, 激发辐射源为 $MgK\alpha$, 能量为 1251.6 eV, 仪器分辨率用 $Ag3d_{3/2}$ 峰的半峰宽 1.15 eV 表示, 分析室压力低于 5.0×10^{-5} Pa, 以 C_{1s} (285.0 eV) 作为内标校正荷电效应。

2 结果与讨论

2.1 原料中吡啶体积分数对催化剂积炭量及酸强度的影响 催化剂积炭除由原料反应生成以外, 与原料中的杂质如含氮化合物和含硫化合物的体积分数有关。据报道, 原料油中的含氮化合物能够参与或促进积炭的形成过程^[7]。本文选取碱性有机化合物吡啶作为含氮化合物的模型化合物, 考察了原料中不同体积分数的吡啶对催化剂积炭的影响, 以及催化剂积炭后的酸强度分布变化情况。

分别在甲苯中加入不同体积分数的吡啶并进行催速老化实验。然后对积炭催化剂进行分析, 原料油中吡啶体积分数对催化剂积炭质量分数的影响见图 1。从图 1 可以看出, 甲苯中无吡啶时, 催化剂的积炭体积分数为 2.18%, 当吡啶体积分数为 0.1% 时, 积炭质量分数为 2.25%, 仅增加了 3.2%; 而吡啶体积分数为 0.2% 和 0.3% 时, 积炭质量分数则分别为 2.80% 和 3.90%, 增加了 28.4% 和 78.9%。说明较低体积分数的吡啶并不对催化剂的积炭产生大的影响, 较高体积分数的吡啶对催化剂的积炭产

收稿日期: 2004-04-14; 修回日期: 2004-10-28

作者简介: 张喜文 (1971-) 男, 甘肃泾川人, 高级工程师, 物理化学专业, 现从事催化剂基础研究及分析测试工作。

E-mail: zhangsimon1971@sina.com.

生较强的促进作用。

吡啶属于有机碱性氮化物,它可以与催化剂上的酸性节点发生强烈化学吸附,使酸性中心中毒而影响催化剂的裂化活性;同时吡啶在其他物质的加氢反应中是催化剂的毒物,它本身的加氢速度很慢,其加氢生成的产物(哌啶)在催化剂的加氢活性中心上吸附相当牢固,影响了其加氢性能,使催化剂裂化性能与加氢性能不匹配,导致积炭反应速率升高,催化剂的积炭质量分数增加。但加氢裂化催化剂自身存在一定数量的加氢精制活性中心,具备了一定的抗氮性能,加上吡啶不太稳定,少量的吡啶较容易被精制活性中心处理,因此吡啶体积分数较低时对催化剂的积炭影响不大。但是,随着原料中吡啶体积分数的升高,催化剂的精制活性中心不足以处理掉所有的吡啶,吡啶对催化剂积炭的促进作用便显现出来。

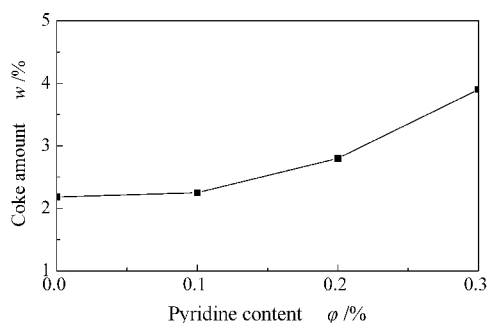


图1 原料油中吡啶的体积分数对催化剂积炭的影响

Figure 1 Relationship between amount of coke deposited on the catalyst and pyridine content

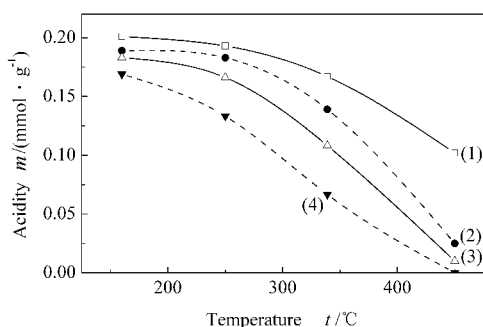


图2 积炭催化剂的酸强度分布情况

Figure 2 Effect of pyridine content on acidity of coke deposited
volume fraction of pyridine :

(1) 0 ; (2) 0.1 ; (3) 0.2 ; (4) 0.3

积炭催化剂的酸强度分布见图2。可以看出,用含吡啶原料运转后的催化剂,其各种酸中心的酸

量(160 °C、250 °C、350 °C和450 °C时的弱酸、中酸、中强酸和强酸)均小于以甲苯为原料油运转后的催化剂,并且随着吡啶体积分数的增加,这种趋势逐渐增强。催化剂的酸中心强度越强,减弱的程度越大,尤其是强酸中心(450 °C)被严重削弱。当吡啶体积分数为0.3%时,催化剂上的强酸中心已完全消失。说明吡啶在催化剂上的吸附存在一定的选择性,它优先选择在强度较高的酸性中心上吸附。

2.2 原料中噻吩的体积分数对催化剂积炭的影响

选用噻吩为含硫化合物模型化合物,分别在甲苯原料中加入不同量(体积)的噻吩,考察对加氢裂化催化剂积炭的影响,结果见图3。

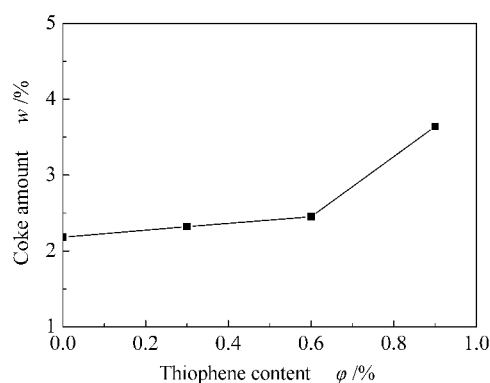


图3 原料油中噻吩体积分数对催化剂积炭的影响

Figure 3 Relation between amount of coke deposited on the catalyst and thiophene content

由图3可以看出,原料油中无噻吩时,催化剂的积炭质量分数为2.18%,当噻吩体积分数为0.3%、0.6%时,积炭的质量分数分别为2.32%和2.45%,分别增加了6.42%和12.38%;而噻吩体积分数为0.9%时,积炭质量分数为3.63%,增加了66.5%。说明体积分数小于0.6%的噻吩对催化剂的积炭量影响较小,而噻吩体积分数达到0.6%以上时对催化剂的积炭产生较强的影响。将图3和图1进行比较,发现噻吩和吡啶体积分数相同时(均为0.3%),噻吩对催化剂积炭质量分数的贡献仅为吡啶的8.1%,即使噻吩体积分数达到0.9%,其积炭质量分数也小于吡啶体积分数为0.3%的催化剂,说明噻吩所引起的积炭增加程度要远小于吡啶。

如前述,加氢裂化催化剂上存在一定数目的精制中心,因此原料中的有机含硫化合物在加氢过程中可转化为硫化氢。含硫化合物的体积分数较低时,精制中心有能力将这些含硫化合物转化,当含硫化合物的体积分数较高时,将有部分的含硫化合物

在催化剂表面的活性中心吸附,造成裂化反应平衡的失调,导致催化剂上大量生成积炭。但是,加氢裂化催化剂能够承受如此高体积分数的含硫化合物仍值得思考。为了解释这一现象,用 XPS 测定了催化剂中活性金属 W 的价态及 S/W 及 S/Ni 原子比,结果见表 1。

表 1 噻吩体积分数对积炭催化剂上 W 价态分布及 S/W、S/Ni 的影响

Table 1 Effect of thiophene content in feed on W valence and S/W, S/Ni atom ratios

Thiophene content $\varphi / \%$	W valence distribution $w / \%$			S/W	S/Ni
	W ⁶⁺	W ⁵⁺	W ⁴⁺		
0.0	19.39	13.09	67.52	1.72	4.08
0.3	18.53	12.82	68.65	1.79	4.24
0.6	17.94	12.39	69.67	1.87	4.45
0.9	17.89	12.56	69.55	1.90	4.56

W⁶⁺—WO₃; W⁴⁺—WS₂-like; W⁵⁺—a transition state between W⁶⁺ and W⁴⁺

对硫化态 W-Ni 催化剂, W⁶⁺ 代表以氧化态存在的 W 物种, W⁴⁺ 为类 WS₂^[8], 而 W⁵⁺ 是它们的中间过渡态, 它在一定条件下可转化为 W⁴⁺。表 1 的数据表明, 随着噻吩体积分数的增加, 积炭催化剂中 W⁶⁺ 逐渐减少, 而催化剂中 S 与活性金属的比值有所增大, 说明 W 和 Ni 的硫化度逐渐增加, 它们被进一步硫化; 当噻吩体积分数大于 0.6% 时, S/W 及 S/Ni 比值基本稳定。这一结果说明原料中的噻吩在运转过程中被加氢转化成 H₂S, 将催化剂进一步硫化, 而硫化较完全的催化剂, 其抗积炭能力也较强^[9], 所以此时噻吩对催化剂积炭的促进作用并不明显, 同时上述结果也表明, 在本实验的条件下, 催化剂在预硫化过程中并没有被完全硫化, 或者因为反应气氛中无 H₂S 分压(无尾气循环装置)而使部分硫化态的 W-Ni 被还原, 否则当原料中加入噻吩后, S/W 及 S/Ni 比值不会升高。当噻吩体积分数在 0.9% 时, W 和 Ni 的硫化度已趋向稳定, 噻吩导致催化剂积炭的作用才显示出来, 使催化剂积炭的质量分数迅速上升。

可以认为, 原料中一定体积分数的含硫化合物可以达到对催化剂上进行补充硫化的目的, 并抑制催化剂积炭, 但过量的含硫化合物对催化剂积炭反而有促进作用。

2.3 压力对积炭、酸强度和积炭类型的影响 加氢裂化反应过程一般都在较高的温度下进行, 在裂化

和加氢反应的同时, 原料将不可避免地在催化剂表面生成积炭, 尤其富含芳烃的原料, 导致积炭产生的聚合和缩合反应更容易发生。在催化剂和原料已经确定的情况下, 如何减少积炭的生成, 主要取决于加工工艺条件。对于加氢裂化工艺过程, 反应压力起着十分重要的作用。较高氢压可以明显降低催化剂上的积炭, 加快反应速度, 使芳烃加氢反应的转化率显著提高^[10], 但操作压力对积炭催化剂性质和积炭类型的影响还少见报道。

以对二甲苯和苯乙烯混合试剂为原料, 空速为 2 h⁻¹、氢/油比(体积)=150 的情况下, 分别进行了不同压力下的催速老化反应, 反应压力与催化剂积炭的质量分数的关系见图 4。可以看出, 催化剂积炭的质量分数受反应压力影响较大。压力较低时, 催化剂积炭很快, 而随着压力升高积炭的质量分数呈线性下降, 说明提高反应压力可以明显的抑制催化剂的积炭。

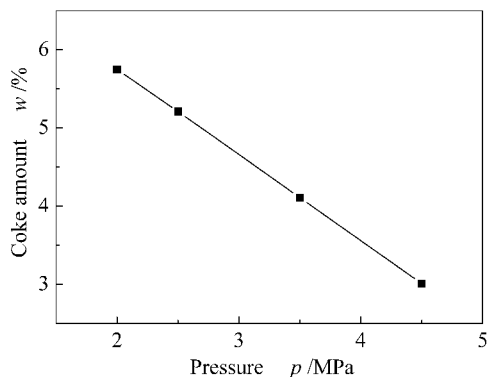


图 4 反应压力对催化剂积炭量的影响

Figure 4 Influence of pressure on amount of coke deposited on catalyst

不同反应压力积炭催化剂酸强度分布的变化趋势及提高压力对哪些酸部位抑制积炭效果显著, 是催化剂研制人员非常关心的数据。分别对四种压力下得到的积炭催化剂酸强度分布进行了测定, 结果示于图 5。由图 5 可以看出, 压力对积炭催化剂酸强度分布影响较大。压力越低, 催化剂上各种酸中心数目越少, 而随着压力的升高, 催化剂中各种酸中心数目均显著升高, 尤其是催化剂的强酸中心上升更多, 说明提高压力可以大幅度抑制积炭在催化剂酸性中心上的沉积。

积炭在催化剂上的沉积主要以两种形式存在: 结构比较松散、容易被氧化烧除的纤维状积炭和结

构比较致密、不容易被氧化烧除的假石墨型积炭^[11]。在 TG/DTG 仪上将上述不同压力下得到的积炭催化剂进行氧化烧炭,结果见表 2。

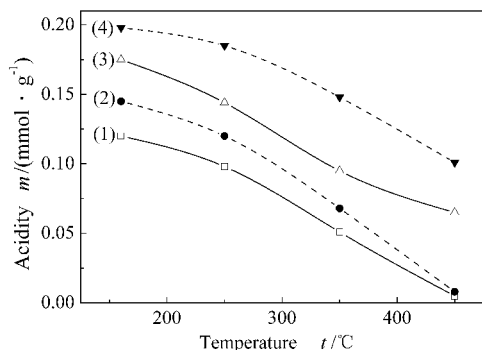


图 5 积炭催化剂的酸强度分布

Figure 5 Influence of reaction pressure of coke deposited on the catalyst

(1) 2.0 MPa ; (2) 2.5 MPa ; (3) 3.5 MPa ; (4) 4.5 MPa

表 2 不同压力下催化剂上两类积炭的性质

Table 2 Character of two types of coke deposited on catalyst under various pressures

Catalyst coked under various pressures p /MPa	2.0	2.5	3.5	4.5
Fibre structure coke				
Temperature of peak T /K	654	654	657	663
Weight loss w /%	2.20	1.89	1.26	0.69
Ratio occupied of the total coke w /%	38	36	30	21
Pseudo-graphite structure coke				
Temperature of peak T /K	752	754	768	785
Weight loss w /%	3.60	3.36	2.94	2.61
Ratio occupied of the total coke w /%	62	64	70	79

表 3 不同实验条件下生成的积炭催化剂的孔性质

Table 3 Pore characters of catalysts coked under the different experiment conditions

Experiment condition	Pore size distribution /%			Specific surface area $A / (m^2 \cdot g^{-1})$
	<6 nm	6 nm ~ 10 nm	>10 nm	
Fresh catalyst	38.73	36.13	25.14	253.8
Toluene	32.05	37.29	30.66	193.2
Toluene + 0.1% pyridine	24.34	41.81	33.85	138.2
Toluene + 0.2% pyridine	23.58	42.06	34.36	109.5
Toluene + 0.3% pyridine	23.11	42.01	34.88	98.1
Toluene + 0.3% thiophene	28.32	34.25	37.43	173.5
Toluene + 0.6% thiophene	28.09	33.67	38.24	146.7
Toluene + 0.9% thiophene	27.51	34.40	38.09	133.9
Paraxylene + Ethylbenzene under 2.0 MPa	32.00	36.63	32.79	166.8
Paraxylene + Ethylbenzene under 2.5 MPa	30.29	37.28	32.43	175.4
Paraxylene + Ethylbenzene under 3.5 MPa	29.53	37.03	33.44	177.3
Paraxylene + Ethylbenzene under 4.5 MPa	29.20	36.78	34.02	185.4

从表 2 可以看出,随着反应压力的升高,纤维状积炭在催化剂总积炭中所占的比例逐渐减低,氧化烧炭温度升高,而石墨型积炭所占的相对比例则逐渐增大,氧化烧炭温度也升高。

2.4 吡啶、噻吩和压力对积炭催化剂孔性质的影响

催化剂上的积炭不可避免地影响其孔性质。吡啶、噻吩和压力对积炭催化剂孔性质的影响见表 3。本文将孔径小于 6 nm 的孔称为小孔,6 nm ~ 10 nm 的孔为中孔,而大于 10 nm 的孔则为大孔。

从表 3 可以看出,随着原料中吡啶体积分数的增加,积炭催化剂的比表面大幅度降低。在孔分布中,与无吡啶的原料相比,小孔所占比例明显下降,而中孔和大孔所占的比例都小幅上升,说明在吡啶存在下积炭主要集中在催化剂的微孔。随着原料中噻吩体积分数的增加,积炭催化剂的比表面逐渐降低。在孔分布中,与无噻吩的原料相比,小孔、中孔所占比例小幅下降,而大孔上升,说明在噻吩存在下积炭比较均匀的分布在不同孔道内,并可能在大孔或外表面生成了部分机械孔,使大孔的比例上升。而随着反应压力的提高,积炭催化剂的比表面略有升高,小孔所占比例逐步下降,说明在高压下生成的积炭更多的集中在催化剂微孔中。

催化剂的微孔是催化剂上活性中心数目最密集、也是主要提供比表面的部位。含有碱性吡啶分子的原料,在与催化剂接触后,吡啶分子将优先吸附在这些活性中心位置上,并发生剧烈的反应,导致该部位积炭富集,部分孔道被堵死或消失。因此,小孔所占比例减小,比表面下降明显。吡啶的体积分数

越高,这种趋势越明显。

原料中噻吩的少量介入,可提高催化剂的金属硫化度,从而提高催化剂的活性。它对催化剂上积炭的影响是全方位的。带支链的芳烃在积炭过程中存在于催化剂外表面上具有形成机械孔的趋势^[6],因此噻吩的存在可能进一步加强这种趋势。

反应压力对催化剂上生成积炭的影响较大,而对比表面积和孔分布的影响相对较弱,主要是因为低压下生成的积炭更多的是结构比较松散的纤维状积炭。虽然低压下积炭量较大,但在微孔中不多,因而比表面积降低并不明显。高压下生成的积炭,虽然质量分数比较小,但因其更多的存在于催化剂的微孔中,因此对催化剂比表面造成的损失接近于低压下生成的积炭。

3 结 语

(1) 原料中吡啶的体积分数较低时($<0.1\%$)对催化剂的积炭影响不大,较高体积分数的吡啶会

消弱催化剂的酸性中心,尤其是强酸中心,从而促进催化剂的积炭。吡啶体积分数越高,积炭越多,积炭主要集中在催化剂的微孔,积炭催化剂的比表面积大幅度降低。

(2) 原料油中加入一定体积分数的噻吩($<0.6\%$)可提高催化剂的金属硫化度,有助于抑制积炭生成,但加入体积分数高时对积炭有促进作用。噻吩体积分数越高,积炭越多,积炭催化剂的比表面积逐渐降低。积炭比较均匀的分布在不同孔道内,并在大孔或外表面生成了部分机械孔。

(3) 相同体积分数的吡啶对催化剂积炭的贡献大于噻吩,催化剂比表面的降低更多。

(4) 提高压力可以显著地降低催化剂积炭的质量分数,减缓比表面积的降低,减少酸中心数目的损失,但导致微孔($<6\text{ nm}$)中积炭相对增多,积炭中石墨型积炭的相对比例增大。

参考文献:

- [1] WOLF E, ALFANI F. Catalyst deactivation by coking[J]. *Catal Rev - Sci Eng*, 1982, **24**(3) 329-371.
- [2] 陈士锋, 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) 395-399.
(CHEN Shi-feng, YANG Zhao-he. Studies of initial coke formation on residual hydroconversion catalysts[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, **29**(5) 395-399.)
- [3] 郭爱军, 王宗贤, 阙国和. 饱和烃促进渣油热反应初期生焦的考察[J]. *燃料化学学报*, 2001, **29**(5) 408-412.
(GUO Ai-jun, WANG Zong-xian, QUE Guo-he. Promoting effect of saturate hydrocarbons in initial coke formation from petroleum residua under thermal cracking[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, **29**(5) 408-412.)
- [4] 王宗贤, 郭爱军, 阙国和. 辽河渣油热转化和加氢裂化过程中生焦行为的研究[J]. *燃料化学学报*, 1998, **26**(4) 327-333.
(WANG Zong-xian, GUO Ai-jun, QUE Guo-he. Investigation of coke formation in thermal conversion and hydrocracking of liaohe vacuum residuum[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1998, **26**(4) 327-333.)
- [5] 孙万付, 马波, 索继栓, 等. 加氢裂化催化剂积炭行为的研究[J]. *催化学报*, 2000, **21**(3) 269-272.
(SUN Wan-fu, MA Bo, SUO Ji-shuan, et al. Study of coke deposited behavior of hydrocracking catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2000, **21**(3) 269-272.)
- [6] 姚银堂, 张喜文, 马波, 等. 不同结构的芳烃对加氢裂化催化剂积炭的影响[J]. *燃料化学学报*, 2003, **31**(1) 58-64.
(YAO Yin-tang, ZHANG Xi-wen, MA Bo, et al. Effect of aromatics with various structures on coke deposited on hydrocracking catalysts[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, **31**(1) 58-64.)
- [7] 金环年, 聂红, 石亚华. 不同预处理方式对 Ni-W/Al₂O₃ 催化剂活性相的影响[A]. 第九届全国催化学术会议论文集[C]. 北京:海潮出版社, 1998. 473-474.
(JIN Huan-nian, NIE Hong, SHI Ya-hua. The influence of various treatments on activity phase of Ni-W/Al₂O₃ catalyst [A]. The ninth national symposium on catalysts[C]. Beijing: Haichao Press, 1998. 473-474.)
- [8] Choong-Hyon Kim, Wang Lae Yoon, In Chul Lee et al. The effect of Ni loading and the sulfidation temperature on the structure and catalytic activity of Ni-W hydrodesulfurization catalysts[J]. *Appl Catal: A*, 1996, **144**: 159-175.
- [9] 朱泽霖, 刘灵丽, 李承烈. 丝光沸石催化剂的结焦失活研究[J]. *催化学报*, 1996, **17**(1) 40-44.
(ZHU Ze-lin, LIU Ling-li, LI Cheng-lie. Study of coking deactivation of mordenite zeolite[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1996, **17**(1) 40-44.)

- [10] 方向晨. 氢分压对加氢裂化过程的影响[J]. 石油学报(石油加工) , 1999 , 15(5) : 6 - 13.
(FANG Xiang - chen. Effects of hydrogen partial pressure on hydrocracking process[J]. *Acta Petroleisnica (Petroleum Processing Section)* , 1999 , 15(5) : 6 - 13.)
- [11] SCHERGER J , GRUID A J. Hydrocracking science and technology[M]. New York : Marcel Dekker , 1996. 113.

Effects of nitrogen or sulphide content and reaction pressure on coke deposited on hydrocracking catalyst

ZHANG Xi - wen¹ , MA Bo² , LING Feng - xiang¹

(1. Fushun research institute of petroleum and petrochemicals , SINOPEC , Fushun 113001 , China ;

2. Liaoning petrochemicals university , Fushun 113001 , China)

Abstract : The coke deposition of various contents of nitrogen(sulphide) in toluene under different reaction pressures on hydrocracking catalyst has been obtained using accelerated aging experiment. Coke type and amount , acid strength distribution , pore structure , and dispersion of active metal of catalyst were measured by elemental analysis , FTIR , physical adsorption , XPS , and TG/DTG. The results showed that the amount of coke increases significantly when the content of pyridine or thiophene is higher than 0. 1% or 0. 6% in toluene. The coke deposited due to pyridine accumulated mainly in small pores (< 6 nm) , and it decreased the amount of acid center especially strong acid center. The coke deposited due to thiophene impenetrated into all the pores and some of them could form mechanical pore on catalyst surface. When the content of thiophene was higher than 0. 6% in toluene , thiophene could enhance the active - metal sulphidation and weaken the coke production. Higher reaction pressure could make coke deposited less abruptly , decrease the loss of acid center , but result in the ratio of pseudo - graphite structure coke increasing relatively.

Key words : hydrocracking catalyst ; pyridine ; thiophene ; reaction pressure ; coke deposite

Author introduction : ZHANG Xi - wen (1971 -) , male , senior engineer , speciality of physics chemistry , major in basic research and analysis of catalysts. E - mail zhangsimon1971@ sina. com.