

石油加工和石油化学中 催化剂再生

〔苏〕 P. M. 马萨古托夫 著



中国石化出版社

石油大学图书馆

TE 6
003

060424

石油加工和石油化学中 催 化 剂 再 生

〔苏〕P. M. 马萨古托夫 Б. Ф. 莫洛佐夫

Б. И. 库切波夫

刘忠惠 译

杨光华 审校

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书阐述了烃类分解加工中结焦催化剂氧化再生的工艺过程和理论基础。对催化剂上焦炭氧化动力学和机理的一些近代概念进行了分析。探讨了这一过程所采用的条件对经过再生后的催化剂性能的影响。并对石油加工和石油化学中最广为应用的一些过程的催化剂氧化再生条件和工艺流程给予了描述。

本书适用于从事石油加工和石油化学工业的科研和工程技术人员，可作高等院校有关专业师生的参考书。

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

В Нефтепереработке и Нефтехимии

Р.М. МАСАГУТОВ Б.Ф.МОРОЗОВ

Б.И.КУТЕПОВ

Москва, 《ХИМИЯ》 1987

石油加工和石油化学中

催 化 剂 再 生

〔苏〕 Р.М.马萨古托夫 Б.Ф.莫洛佐夫

Б.И.库切波夫

刘忠惠 译

杨光华 审校

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本 $5^{13}/_{16}$ 印张 135千字 印1—3000

1992年5月北京第1版 1992年5月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-200-9/TE·033 定价: 3.20元

前 言

在“苏联1986~1990年和2000年以前的经济发展主要方向”中决定，要确保进一步提高石油的深度加工，并大力增产发动机燃料及化学工业和石油化学工业所需的原料。为了完成上述任务，要求改善并发展烃类催化加工过程。

这类过程的效果，首先取决于所用催化剂的活性、选择性和稳定性；而在使用过程中会发现这些性能将逐渐变差。对现代石油加工和石油化学催化过程来说，造成这些指标降低最普遍的原因，是由于在催化剂表面有结焦生成^[1]。

结焦的结果使其催化剂失活；与其相反的过程，也就是除掉焦炭使催化性能得以恢复。工业条件下除掉焦炭最广泛采用的方法是氧化再生，即在催化反应温度或者高于这一温度下，利用含氧的混合气进行可控性的烧焦。这样，催化剂的运转就成为周期性的，主过程阶段的延续时间和再生期的延续时间取决于焦炭生成和烧除的速度，以及焦炭的允许残留量；而其变动范围可以很宽。

对主过程与再生过程二者延续时间接近的催化剂来说，首要的是必需迅速解决除掉焦炭的问题，以期尽快地使再生催化剂在主过程中性能得到恢复。烧焦可以采用提高气体中的氧含量和再生温度等措施，以便实现强化再生；也可以采用向催化剂中引进助燃剂的方法，但这过程助燃剂务必对催化剂的活性及选择性不产生明显的影响。

与此同时，当氧化速度很高时，将会发现燃烧层的温度

迅速上升。这将有可能会成为催化剂因孔结构烧结而造成不可逆失活的主要原因。由于过热而失活的问题，对多数再生后的催化剂来说是如此尖锐，以致于不得不采用减少再生气体中氧的浓度和降低再生温度的办法来代替高强度烧焦。此外，对这些催化剂的再生，人们正在开始采用专门的设备进行，以便使其热交换过程有所改善。

频繁交替进行反应-再生循环过程烧焦所放出的热量，首先是用在主过程的进行上。热的传递是通过加热催化剂来实现的。如在工业中用的丁烷脱氢成为丁烯的反应器上那样，当催化剂送往再生时，催化剂上含焦量不取决于催化剂活性开始下降，而更多地是取决于进一步强化反应器与再生器之间催化剂循环的需要，目的是要保证提供脱氢过程所要求的热量。

该热量还将回收，用以预热再生所需的气体，并且还可在专用的废热锅炉中用来生产蒸气。

由于过热而催化剂发生烧结，并不是再生过程中催化剂性能变坏的唯一原因。具有氧化性能的介质、水蒸气和氧化硫的存在，也都能导致催化性能的改变；从而在烧焦后，要求进行一些附加处理——如对加氢精制催化剂的硫化，重整催化剂的还原和硫化等等。在烟道气中进行烧焦时，再生可能导致一氧化碳、氧化硫的出现，在这种情况下，附带地产生了解决排放所述这些氧化物到大气中去的问题。

因此，氧化再生步骤的出现使得工艺流程和过程设备的构成极大地复杂化了。它对这些方面产生了重大的经济影响，而对催化裂化来说，它甚至将决定其各种方案的获利大小和竞争能力。石油加工和石油化学这些重要过程，如裂化、重整、脱氢、加氢裂化和加氢精制等的建立和发展史是与解决所用催化剂的氧化再生问题不可分割地联系在一起

的。当然,这一步骤吸引着研究工作者们的关注已不是一个年代了。20年前发表的文献〔2〕就总结过焦炭氧化规律的早期研究结果。从那时起,在科学文献中就积累了一系列与催化剂氧化再生有关的理论与实践中新获得的知识,而且迫切地要求对已有的资料进行总结和加以系统化;并探讨与催化剂上生成的焦炭性质密切相关的一些问题:焦炭氧化的动力学与机理、再生中催化剂性质的变化、过程设备的构成及工艺原理等。

在一本书的篇幅范围内所能谈到的不可能包括所有石油加工和石油化学中因运转而结焦的催化剂再生问题,因此,这里阐述的仅仅是些大吨位的、文献中已载有可靠报道的烃类加工过程中所用到的催化剂。

这里所探讨的催化剂上焦炭生成的一些规律,仅限于分析氧化再生过程规律所必需的。为要更详细的了解有关知识,作者建议读者参阅P.A布扬诺夫的专著〔3〕。在对某些催化剂氧化再生问题进行探讨时,由于缺少新近的数据,则采用了一些本书作者之一早期发表的结果(P.M.马萨古托夫的“硅铝催化剂及其在石油产品裂化时性能的改变”,莫斯科,化学出版社,1975年,272页)。

注:全书由刘忠惠翻译,石油大学校长杨光华教授审校。书中有关催化剂氧化再生过程的数学模型的制订部分请徐亦方教授进行了校订。在此对他们表示衷心感谢。

目 录

前言

第一章 催化剂上积焦的组成与性质	1
焦炭的化学组成.....	2
催化剂上焦炭的结构、分散度与分布.....	7
第二章 催化剂上焦炭氧化机理与动力学	13
研究焦炭氧化规律的实验方法.....	13
碳氧化的物理化学原理.....	22
焦炭特性对其氧化反应能力的影响.....	26
裂化催化剂上的焦炭氧化机理与动力学.....	29
含有过渡金属和贵金属化合物的催化剂上的焦炭氧化机理 及动力学.....	39
第三章 在氧化再生过程中催化剂性质的变化	55
焦炭氧化过程中催化剂组分的变化.....	55
催化剂再生过程中其孔结构的变化.....	62
第四章 催化剂氧化再生过程的数学模型的制订	75
过程的动力学模型.....	75
单颗粒催化剂上过程模型的制订.....	86
催化剂床层过程模型的制订.....	103
过程的理论最优化.....	116
第五章 催化剂氧化再生工艺	124
固定床催化剂再生.....	124
在专用装置上进行催化剂再生.....	137
在移动床催化剂再生器中进行再生.....	140
流化床催化剂再生.....	145
能调节CO二次燃烧的裂化催化剂再生.....	153
参考文献	173

第一章 催化剂上积焦的组成与性质

多数烃类加工催化过程伴随着催化剂表面上产生积焦。焦炭的生成取决于石油加工和石油化学过程进行时所采用的条件,在该条件下烃类处于热力学非稳定状态(参见表1.1)。如果不是动力学限制,这些烃类会全部转化为石墨和氢。正是这种状态决定了烃类加工过程中总的趋势是生成焦炭。

表 1.1 大吨位的烃类催化加工过程的特征

过 程	催 化 剂	原 料	主要条件参数	
			$t, ^\circ\text{C}$	p, MPa
裂化 ⁽⁴⁾	含沸石的硅铝	常减压直馏油和残渣油	470~550	0.27以下
重整 ⁽⁴⁾	铂铝类	沸程为62~180℃范围的汽油馏分	490~510	1.5~5.0
	双金属类			
加氢脱硫 ⁽⁴⁾	钴钼铝类及镍钼铝类	汽油、煤油、柴油及减压馏分油	325~425	3~7
石蜡脱氢 ⁽⁵⁾	铝铬类	正丁烷、异丁烷、异戊烷	550~650	0.12以下
烯烃脱氢 ⁽⁵⁾	铬钨镍磷类	丁烯	620~650	0.16以下
正丁烷一步脱氢 ⁽⁵⁾	铬铝类	正丁烷	560~620	11.5~22.5 ^①

①按kPa计。

焦炭的生成可能通过两种途径:(1)通过顺序反应生成复杂的络合物,这种顺序反应导致原料烃类缩合并脱氢直至

成为固态的高度富碳物质。(2) 烃类直接分解成为碳和氢，或者是通过原料与催化剂中间的相互作用生成碳和更轻的烃类。

研究在不同条件参数和不同类型原料情况下各种催化剂上生成的积炭，结果说明它们本身的性质相差很大。在探讨氧化再生规律时，其中最主要的是：焦炭的化学组成、它的结构和分散度，以及它在催化剂颗粒上沉积分布的状态。

焦炭的化学组成

沉积在催化剂上焦炭的化学组成，首先取决于焦炭的生成机理^[3,6]。目前，机理分为两类：连串反应机理和碳化环机理^[7~10]。根据连串反应流程，催化剂表面上积焦的构成是烃类无规缩合和聚合反应顺序进行的结果，伴随这些反应的进行，烃类形成环状结构，并相互结合在一起。在这一过程中，可以看到随着轻质烃和氢气逸出，烃类的含氢量逐渐减少，直至形成类石墨结构为止。在这种情况下，焦炭本身为一种高分子缩合产品，它包括以胶质、沥青质到碳化物，直至石墨状沉积物为止^[7,8]。这类混合物的真正化学组成的测定，实际上不可能；因此，焦炭的组成只能采用平均元素组分来表征。

根据用于不同过程的催化剂上积焦组分研究的结果说明，除碳以外，其中还存在着氢^[2,11,12]。按照某些研究工作者的意见^[13]，在通常催化过程条件下，一般说来，碳不可能以纯的形态存在下来，它常常是包含在多环芳烃组分之中，而多环芳烃中含氢的部分，则取决于缩合的深度，并且可能低到任一微小的数量。

当焦炭的生成是按连串反应机理进行时，H/C 比则取决

于催化剂的类型、所加工原料的组成、温度、过程进行的时间、结焦的程度和随后对结焦催化剂进行吹扫的条件等。表1.2列出用不同的烃类处理各类催化剂时，催化剂结焦的情况^[11]。正如所看到的，当所加工的原料组分改变时，同样一个催化剂上积焦的H/C比可以在很宽的一个范围内变动。

表 1.2 各种催化过程中生成的焦炭的H/C比

过 程, 原 料	t, min	H/C*
硅铝催化剂上的裂化		
苯	15	0.86
正丁烷	15	0.62
萘	15	0.52
联苯	15	0.65
蒽	15	0.47
菲	15	0.38
蒹	15	0.36
蒽	10	0.57
嵌二萘	10	0.55
Хиннален	10	0.66
氧芴	10	0.51
轻质粗柴油	15	0.38±0.5
正辛烷在硅铝锆催化剂上的裂化	60	1.35*
轻质粗柴油在钴钼铝催化剂上的加氢裂化	1200	0.11~0.12
异戊烷在铬铝催化剂上的脱氢	70	0.05~0.15*

* 无①的数字是代表样品在烧焦前先通氮气20~90min的H/C比；

有①的数字是代表未经通氮气的H/C比。

随着温度的提高，由于轻质烃类的断裂和逸去，焦炭变得更加密实。可以看到，分子量的不断增大，芳构化部分增加，H/C比减小。实验说明，随着裂化时间增长和生成的焦炭量

增大，焦炭中氢含量将不断降低^[3]。焦炭失氢最强烈的时刻，发生在裂化开始的阶段。在其他过程中，其中包括在研究异戊二烯-异戊烯混合体脱氢，以及异戊烷^[13]和丁烷^[3]在铬铝催化剂上及正癸烷在铂铝催化剂上^[11]脱氢过程中催化剂结焦等情况时，也都得到类似的结果。

温度及结焦时间与焦炭中氢含量变化之间的关系可用不同的关系式来描述^[13,15]看来，关系式不同是由于试验条件不同的缘故。此外，有时是因为没有考虑到催化剂本身吸附了一定数量的氢所造成。

为了清除吸附在结焦催化剂表面上的烃类，在再生前用水蒸气^[4]、惰性气体^[5]，在某些情况下甚至用氢气^[16]对催化剂表面事先进行吹扫。有些人认为^[17]，这样，除了使

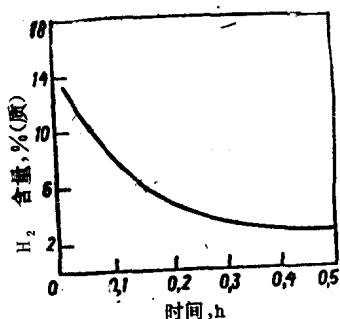


图 1.1 焦炭中氢含量与催化剂停留在脱附塔中时间的关系

在15~18min以前，随着吹扫时间的增加而焦炭中的氢含量减少；进一步增长吹扫时间直到40min，不再反映对焦炭的组成带来任何影响。

如果结焦是在含有硫和氧的反应介质中进行，这些元素

烃类脱附外，还有可能使催化剂-碳之间的键断裂，从而制止大的结焦分子进一步增长。断裂后生成的小分子产品从催化剂表面脱附，引起焦炭中氢含量减低。图 1.1 绘出了在 500℃ 下含沸石的 АШНП-3 催化剂处理轻质粗柴油后所得到的焦炭中的氢含量与裂化后用水蒸气吹扫时间长短的关系。从图 1.1 绘出的关系可以看到，

将部分转入焦炭中^[6, 19~22]。例如, 在加氢精制和加氢裂化的结焦催化剂中, 硫含量可以占焦炭质量的6~20% (参见表1.3)^[19]。应当指出, 在结焦过程中硫集中在积焦中最稠的部分。

当原料中硫含量愈多时, 沉积在裂化催化剂上焦炭中的硫含量也愈多^[24, 25]。例如, 含硫量分别为16.1和0.19% (质) 的减压馏分油裂化时, 焦炭组成中的含硫量相应地为2.0和0.78% (质)^[24]。有人认为在裂化过程中焦炭和原料中的含硫比保持固定, 并接近于1^[24, 25]。但是, 这一平均值完全是近似值。看来, 该比值有可能在较大的范围内变化, 这一点已为一项研究工作^[23]得出的数据所证实, 它可以在0.3至1.3之间。

表 1.3 再生前加氢精制催化剂上的硫和焦炭的含量

原 料	p, MPa	$t, ^\circ\text{C}$	w, r^{-1}	含 量, % (质)	
				焦炭极限值	硫
加氢精制					
汽油	3	360~400	5.0	7~8	0.5~1.0
煤油	3	340~400	3.0	8~9	0.5~1.0
柴油	3	370~420	3.0	9~10	1.0~1.5
加氢裂化					
轻质粗汽油	5	450	1.5	10.7	2~3
焦化馏分油	5	420	1.0	11.0	—
减压馏分油	20	460	0.5	4.9	—
	5	380	1.0	12.2	—

表 1.4 从结焦镍钨钼催化剂上萃取出的烃类特性

萃 取 剂	烃类含量, % ^①	元素组成, % (质)			
		C	H	S	Δ ^②
四氯化碳	0.33	79.97	6.66	3.62	9.55
正 戊 烷	0.34	67.63	5.79	4.00	22.58
酒精-苯	0.79	68.74	5.19	4.72	21.35
干炭	1.80 ^③	75.00	5.57	9.45	10.47

① % (质)系按原料量计;

② 金属、氧和氮—按差额值计;

③ 经酒精-苯混合体萃取后在催化剂上残留的干炭量。

表1.5中所列数据说明,当乙基苯氧化脱氢时,氧化钨上积焦组分中存在着氧^[22]。

表 1.5 在氧化铝上缩合产物的元素组成

缩 合 产 物	元 素 组 成, % (质)		
	C	H	O
溶于酒精-苯混合体中的	84.1	7.2	8.7
不溶于酒精-苯混合体中的	83.0	2.8	14.2

按照碳化机理生成焦炭是含金属催化剂的特点,这些金属能生成不稳定的碳-镍、铁、钴^[3,9]。遵照这种机理生成的焦炭一般称作碳化沉积物。沉积物的组分十分均匀,主要只是它们在石墨化程度、聚集态和粒子大小方面彼此各异。曾有人提出,在多环结构中环表层自由价应被氢所饱和^[8]。因此,即使在分析低分子烃脱氢^[26,27]和脱氢环化^[8]所得到的焦炭时,说明其中不存在氢,但在这些焦炭中不可能完全没有氢的存在。

催化剂上焦炭的结构、分散度与分布

按照连串反应机理在催化剂上形成的积焦是一种多组分沉积物，这就决定了积焦结构的非均匀性。早期有关硅铝催化剂上积焦性质的研究工作就已确定，其中即存在X射线无定形结构，也存在类石墨型结构。焦炭中的无定形结构在某些情况下高达50%（质）。无定形结构含量高时，焦炭呈可塑状^[28, 29]。当结焦时间增长、温度升高、以及随后吹扫结焦催化剂的条件更加苛刻，也就是焦炭中氢含量减少时，类石墨组成部分将随之而增加。

在硅铝和氧化铝催化剂上，焦炭的类石墨相具有多晶石墨结构，这种结构系由碳化物分子束构成^[6]。由于类石墨状焦炭构成的自发性很强，它就形成了一个屏障层。在工业条件下，按碳化环机理结焦的催化剂，其焦炭主要也是由多晶石墨组成的^[3, 8]。

关于积焦的分散度，早期认为，在结焦量低时，焦炭是以单层状态覆盖在催化剂的表面上^[30, 31]，但是随后则认定，分散度在很大程度上取决于造成结焦的活性中心位置及其可及性，还有它沿表面迁移的能力^[6, 17]。

在390℃下经十六烷蒸气处理硅铝催化剂所得到的积焦，通过把催化剂用热的KOH溶液进行溶解的方法将焦炭分出，用X射线相衍射法研究的结果证明，焦炭含有三维结构，其中也包括类石墨型结构^[32]。根据作者计算，晶体大小为4nm左右。并认定当大部分表面（达到90%）尚无焦炭时，三维结构即已构成。类似的结果在重整催化剂和加氢精制催化剂上也都曾得到^[33~35]。

我们研究了含沸石催化剂结焦时的比表面和孔结构

的变化, 同样还考查了从催化剂表面上分离出来的焦炭性质^[28, 29]。正如已得到确认的, 从裂化催化剂上得到的大部分焦炭为球形粒子。其大小可达30nm, 而且它与生成的焦炭量的多少(当它在0.4~7.0%(质)之间变化时)关系不大。如果假设烃类及其缩合产物能在催化剂表面上迁移, 则大颗粒焦炭生成的可能性将会得到合理的解释。这种设想的依据是迁移所需的能量远远低于从吸附状态转入气态所要求的能量(此差值大致相当于蒸发热)。由于部分缩合反应的中间产品能部分脱附到气相中去, 很自然, 它们也就能沿着表面进行扩散。早些时候发现的在450~500℃下, 从裂化催化剂上分离出可塑性焦这一事实就是此现象的有力证明。关于扩散的这种设想, 同样也为在氮流中考查热处理对无定形硅铝裂化催化剂上焦炭粒度分布的影响的研究结果所证实。正如已经肯定, 经过加热, 可看到焦炭分布变得更加均匀。

连同扩散的可能性考虑在内, 可以设想导致裂化催化剂表面结焦时构成球状焦粒的机理如下。原料中含有的或裂解过程中所得到的能生成焦炭的化合物, 沿着表面迁移, 在活性中心处参与缩合反应, 从而构成大分子量产物。由于几何方面的限制, 随着分子的增大其迁移范围缩小。大的分子集中在大孔和大的晶腔里, 在该处, 大分子彼此之间, 以及它们与自微孔移出的小分子一起, 继续进行增长。最后, 在汽提或用惰性气体吹扫阶段中多数构成大型的三维结构, 其大小可用电子显微镜观测到。

工业条件下丁烷脱氢生成的焦炭也是同时包括两种相态——主要的而且非常显而易见的石墨状结构和无定形结构^[27]。无定形相是由1.2~1.4nm大小的焦炭结构所组成。此外, 还有14~25nm大小的大型焦炭结晶。

焦炭按颗粒半径分布的均匀性取决于原料类型、反应过程进行的条件、催化剂的活性及其宏观结构^[3]。通常在微球催化剂上，过程是在动力学区内进行的，按理说可望在所有球粒上焦炭呈最均匀的分布。当过程转入扩散区进行时，焦炭则首先沉积在粒子的球面的表层^[36~39]。如正十六烷和异戊烯在硅铝催化剂上进行裂化时^[40]，孔体积的减少接近于积焦的体积，这说明焦炭是按照颗粒均匀分布的。在实验室条件下，用减压粗柴油处理催化剂来研究含沸石催化剂上单程结焦所生成的焦炭按颗粒半径的分布情况时，也得到类似的结果^[28]。与此同时，在文献[41]中也有这样的报道：当减压柴油裂化时，所得到的结果说明积焦主要是在孔口处。

在文献[42]中详细地研究了原料组分对焦炭按裂化催化剂颗粒分布的影响。在500℃下用苯乙烯、丁二烯、异丁烷、 α -甲基苯乙烯和正十六烷对硅铝催化剂进行处理。估计如果焦炭填满整个催化剂孔隙的自由空间，其数量将占催化剂本身的68%（质）。这个数值表征着填满各孔的理论极限值 C_n^0 。事实说明，实际上使各种烃类几乎完全终止进一步生成焦炭的充填极限值 C_n 的变化范围很宽；从10~50%。在实践中，没有一种情况是能达到 C_n^0 值的。在所有实验中，结焦过程中所测到的可及表面积都缩减到最低值（不超过2 m²/g），它与除去内表面的数值相当。在苯乙烯裂化的情况下，当 $C_n=12\%$ （质）时，可及孔体积已不再能测出了，这正好说明焦炭是沉积在球面的表层，并且把孔封住。这一点也证实了，催化剂粒子经粉碎后，微粒能进一步承受结焦，而 C_n 值可以增大。

从所得到的结果可以得出这样的结论： C_n 表征着按粒径

反应分布的深度及其扩散障碍的大小。从图1.2上绘出的关系曲线可以看出，在生焦过程中，反应能力弱的烃类裂化

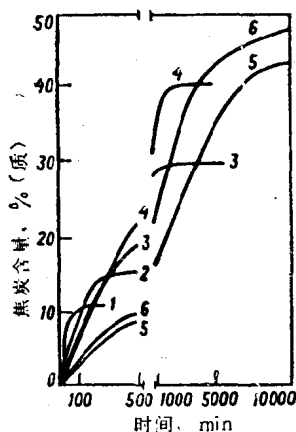


图 1.2 硅铝催化剂上焦炭含量的变化与各种化合物裂化时间的关系

1—苯乙烯；2—丁二烯；
3—2-甲基萘；4—异丁烯；
5—十六烷；6—煤油-粗柴油馏分

时，扩散障碍减小，可利用的内层表面增加，而且积焦层可延伸到孔的深处。可以这样认为，当苯乙烯和丁二烯裂化时，焦炭的生成发生在很薄的球面的表层（0.10~0.15mm）处，而当烷烃裂化时，则是沿着整个催化剂粒子的内层进行〔42〕。

焦炭按颗粒分布的重要因素之一是催化剂表面的化学组成。遗憾的是在文献中有关这方面问题的数据几乎没有。在有些报道中〔23, 43〕给出了沉积在硅铝裂化催化剂表面的金属对焦炭按球状颗粒半径分布的影响。不同的金属对焦炭的

分布影响不同，根据其影响性质，它们被分为两类：（1）促进焦炭均匀分布的；（2）加强焦炭不均匀分布的（参见图1.3）。碱金属最有利于促进焦炭均匀分布。所有的碱土金属都一样，但比碱金属的作用要弱一些，含有Fe、Ni、Cu、Co、Mo、Cr、V和Pb的样品与原始催化剂相比，沿催化剂球截面上的积焦均匀性就差一些。不均匀的现象很大程度上取决于金属的性质及其浓度。积焦最不均匀的现象是出现在加进Fe、Ni和Cu的情况下，如加入铁时，几乎所有的焦炭都