

USY 分子筛催化 FCC 汽油的烷基化脱硫反应研究

赵玉芝, 李永红*, 李兰芳, 张丽萍

(天津大学 化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要: 以 USY 分子筛催化 FCC 汽油中噻吩类硫化物与烯烃的烷基化反应, 采用 DL-2B-EE 微库仑仪测定反应前后硫分布的变化, 考察了 USY 分子筛的制备条件和烷基化反应温度对其催化性能的影响. 实验结果表明, 水蒸汽处理温度 350 °C、水蒸汽处理时间 5 h, 反应温度 120 °C 时, USY 分子筛催化剂的比表面积为 613 m²/g, 催化活性最佳, 使得 FCC 汽油中 <100 °C 馏分的硫含量减少至 16.92 mg/L. 水蒸汽流速对 USY 分子筛催化烷基化反应影响不大. 不同处理方法所得 USY 分子筛的吡啶吸附红外光谱结果表明, 具有较多的酸中心的 USY 分子筛更有利于催化 FCC 汽油的烷基化脱硫反应.

关键词: FCC 汽油; 脱硫; 烷基化反应; 噻吩; USY 分子筛

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

我国成品汽油以 FCC 汽油为主, 硫含量普遍较高, 硫化物燃烧时产生二氧化硫, 严重污染环境, 为了满足日益严格的环保要求, 国内外开发了多种脱硫技术^[1-2]. 烷基化脱硫 (Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulfur, OATS) 是 FCC 汽油非加氢脱硫方法中的一种^[3-4], 即采用酸性催化剂使 FCC 汽油中的噻吩类硫化物与烯烃烷基化反应, 改变噻吩类硫化物的沸点, 通过蒸馏切割, 达到脱硫目的. 该方法具有脱硫效率高, 反应条件温和, 基本不损失辛烷值, 设备投资少, 操作费用低等优点.

分子筛在催化反应方面已得到广泛应用, 尤其在石油化工领域的催化裂化、异构化、烷基化等方面. 目前采用的分子筛类烷基化脱硫催化剂有 Y、 β ^[5]、MCM 系列、ZSM 系列等^[6-8]. Y 型分子筛一般孔径较大, 利于参与反应的有机分子顺利扩散, NH₄Y 沸石经过高温水蒸汽处理后得到本实验所用的 USY 分子筛催化剂 (Ultra-stable Y zeolite), 水蒸汽处理减弱了 Y 型分子筛的酸性, 减少了催化反应过程中积碳的生成, 因而大大提高了分子筛催化剂的稳定性. 法国 Virginie Belliere^[9] 等研究了 HY、USY 催化 2-甲基噻吩与 2-甲基 2-丁烯的烷基化反应, 提出了烷基化反应的机理; 许昀^[11] 等研究了 HY、H β 、HZSM-5、SAPO-11 四种分子筛催化剂对

FCC 汽油中噻吩类硫化物烷基化反应的影响, 指出 HZSM-5 分子筛独特的孔结构能够有效地减少噻吩类硫化物的过度缩合, 减少生焦和烯烃类的多聚; 罗国华^[10]、王素珍^[12] 等通过考察多种不同分子筛催化噻吩类硫化物与异丁烯的烷基化反应, 指出孔径是影响反应活性的主要因素.

本文主要利用 USY 分子筛催化剂易于调变的优势, 考察了 USY 分子筛制备过程中的水蒸汽处理条件和烷基化反应温度对其催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将一定量的 NaY 分子筛 (温州华华催化剂厂, n(SiO₂)/n(Al₂O₃) = 5.0) 置于 250 mL 的圆底烧瓶中, 然后加入适量的 0.5 mol/L 的 NH₄NO₃ 溶液, 使分子筛 (g) 与交换液 (mL) 比例为 1:10, 80 °C 下磁力搅拌交换 1.5 h, 离心分离, 重复以上操作两次后, 用蒸馏水洗至中性, 所得 NH₄Y 于 120 °C 下干燥, 冷却, 过筛, 取粒径 0.90 ~ 0.28 mm 的颗粒, 装入自制石英管中, 在高温回转管式电阻炉中 250 ~ 650 °C 下水蒸汽环境中处理 3 ~ 6 h, 即得 USY 分子筛.

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积及孔径在 Micromeritics

收稿日期: 2006-12-11; 修回日期: 2007-07-03.

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司资助项目 (0603A010103).

作者简介: 赵玉芝, 女, 生于 1982 年, 硕士研究生, E-mail: yzzhao1982@126.com.

* 通讯联系人: 022-27890873, E-mail: yhli@tju.edu.cn.

ASAP-2010 型物理吸附仪上测定. 催化剂样品先在 300 °C 下抽真空处理 3 h, 然后在液氮温度下进行氮吸附测试.

采用日本理学公司 D/max-2500 型粉末 X 射线衍射仪测定催化剂的物相结构, 入射光源为 Cu K α , 入射波长为 0.154 nm, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 测试时将粉末样品于载玻片上加压制成片状, 扫描范围 $2\theta = 5 \sim 55^\circ$ 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$.

采用 MAGNA560 型(美国尼高力公司)红外光谱仪, 将样品经研磨压成自支撑片($6 \text{ mg}/\text{cm}^2$)置于原位红外光谱池中, 423 K 下、抽真空处理 1 h, 降至室温摄取本底红外光谱, 372 K 下吸附吡啶蒸汽 1 h, 然后分别于 443 和 623 K 下抽真空脱附 40 min, 分别摄谱, 减去样品本底谱即得吡啶吸附红外光谱, 用于研究催化剂的酸性.

1.3 催化剂的性能评价

FCC 汽油(终馏点 193 °C, <100 °C 馏分硫含量 100 mg/L, 天津石化)烷基化反应在 100 mL 的高压反应釜中进行, 剂油比 1:15, 一定的温度下机械搅拌反应 1 h, 将反应产物分馏出 <100 °C, 100 ~ 120 °C, >120 °C 三个馏分段, 采用 DL-2B-EE 型通用微库仑仪(江苏姜堰市华东分析仪器厂)分析硫含量, 采用 GC-9790 气相色谱(浙江温岭分析仪器厂)分析烷基化反应前后烃类变化, 主要通过考察 <100 °C

馏分含硫量变化判断 USY 的催化活性.

2 结果与讨论

2.1 水蒸汽处理温度对 USY 催化剂性能的影响

将 NH $_4$ Y 分子筛在不同温度下水蒸汽处理 5 h, 制得不同的催化剂样品. 将其用于 FCC 汽油烷基化反应后的结果示于图 1, 由图 1 可以看出, 随着水蒸汽处理温度的提高, <100 °C 馏分的硫含量先减小后增大, 水蒸汽处理温度 350 °C 时, <100 °C 馏分的含硫量最小, 已减小至 20.29 mg/L. 当处理温度升高至 650 °C 时, <100 °C 馏分的含硫量与原料基本相同, 催化剂已经没有活性, 从 XRD 表征结果图 2 中可以看出: 650 °C 处理样品的 XRD 衍射峰强度显著减弱, 表明较高温度的水热处理会严重破坏 USY 分子筛的骨架结构, USY 分子筛因骨架塌陷而失活. 表 1 列出了水蒸汽处理温度对 USY 分子筛比表面和孔结构的影响结果, 可以看出, 在 250 ~ 550 °C 处理范围内, 各样品均具有较大的比表面积, 随着水蒸汽处理温度的升高, 所得样品的比表面积、微孔体积、微孔比表面积均逐渐减小, 但其介孔或二次孔孔径较低, 因此可以得出, 实验过程中所得 USY 分子筛基本不具备二次孔, 保持了其微孔分子筛的结构特征, 此烷基化反应依然是在微孔所在的超笼中进行, 二次孔的贡献率很小.

表 1 不同温度(T)水蒸气处理对 USY 催化剂物理性质的影响

Table 1 Effect of steaming treatment at different temperature(T) on physical properties of USY

t/°C	$V_T/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$A_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_M/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$A_M/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{E+S}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
250	0.354	643	0.331	635	0.023
350	0.346	613	0.308	590	0.038
450	0.363	604	0.296	570	0.067
550	0.352	525	0.235	453	0.117

A_{BET} – BET surface area, V_T – Total pore volume, V_M – Micropore volume, A_M – Micropore surface area,

V_{E+S} – External and secondary pore volume

不同温度下水蒸汽处理所得 USY 分子筛的吡啶吸附红外光谱示于图 3. 图中 $1442 \sim 1443 \text{ cm}^{-1}$ 的峰为吡啶吸附在 L(Lewis)酸中心上所产生的特征峰, 而 $1544 \sim 1545 \text{ cm}^{-1}$ 的峰为吡啶吸附在 B(Brönsted)酸中心所产生的特征峰, 经 443 K 吡啶脱附后的结果反应了样品表面弱酸和强酸在内的总酸量及其类型, 经 623 K 脱附后的吡啶吸附峰代表了强酸类型及强酸量的大小^[13]. 由图 3 可见, 在

350 ~ 550 °C 水蒸汽处理范围内, 随着处理温度的提高, 样品的吡啶吸附峰逐渐降低, 表明其 B 酸和 L 酸量均逐渐减少; 各样品均能表现出强 B 酸特征峰, 但 350 °C 处理所得样品具有相对较弱的酸性, 与图 1 中的结果相关联可以得出: 酸量较大、酸性较弱的 USY 分子筛更有利于催化 FCC 汽油烷基化反应.

2.2 水蒸汽处理时间对催化剂性能的影响

不同水蒸汽处理时间所得 USY 分子筛催化剂

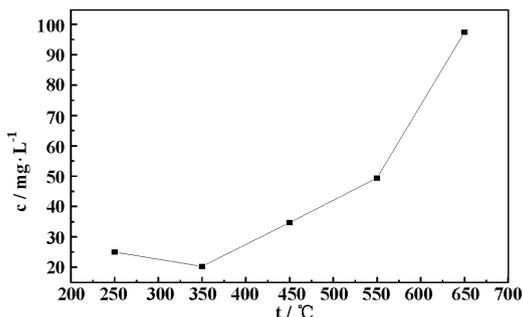


图1 不同的水蒸气处理温度对 USY 催化性能的影响
Fig.1 Catalytic performance of USY steamed at different calcined temperature

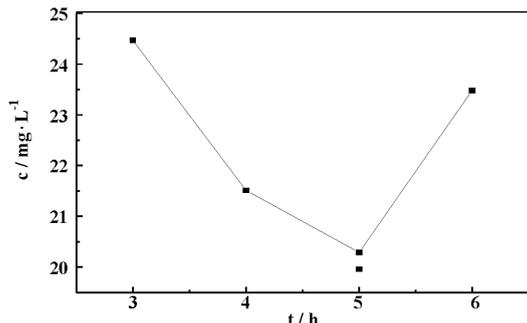


图4 350 °C 下水蒸气处理时间对催化性能的影响
Fig.4 Catalytic performance of USY steamed at 350 °C for different time

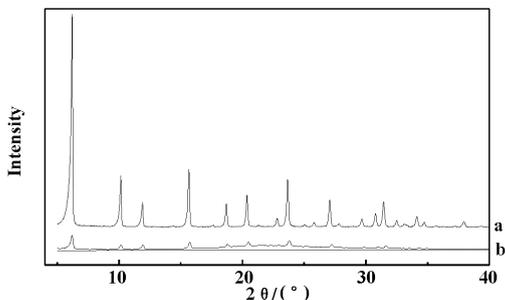


图2 不同水蒸气处理温度 USY 的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of USY steamed at different temperature
(a) 350 °C (b) 650 °C

水蒸气处理时间的延长, 样品的 B 酸与 L 酸量都明显的增加, 但 L 酸增加的程度明显大于 B 酸, B/L 酸量比例减小, 与图 4 结果相关联表明: USY 分子筛催化剂的催化性能与 B/L 酸量比有关, 经 350 °C, 5 h 水热处理后所得 USY 催化效果最佳, 此时 B/L 酸量比为 0.906.

表2 水蒸气处理时间对 USY 分子筛酸分布的影响
Table 2 Effect of steaming treatment time on the acid distribution of USY

t/h	Acid amount/mmol · g ⁻¹			B/L
	L	B	L + B	
4	0.037	0.079	0.116	2.159
5	0.118	0.107	0.225	0.906
6	0.230	0.126	0.356	0.547

2.3 水蒸汽流速对催化性能的影响

不同水蒸汽流速处理所得催化剂的烷基化反应结果示于表 3. 从表中可以看出, <100 °C 馏分的硫含量变化不大, 表明水蒸汽流速对 USY 分子筛催化烷基化反应性能影响不大.

表3 水蒸汽的通过速率对 USY 催化性能的影响

Table 3 Catalytic performance of USY at different steam velocity

steam velocity/mL · min ⁻¹	0	0.18	0.38
The content of sulfur in <100 °C fraction/mg · L ⁻¹	28.35	21.90	22.76

2.4 反应温度对催化性能的影响

考察反应温度对 350 °C 下水蒸气处理 5 h 的 USY 分子筛催化性能的影响, 结果示于图 5. 可以看出, 在 100 ~ 150 °C 的温度范围内, 120 °C 时, FCC 汽油烷基化反应效果最好, 可使 <100 °C 馏分的硫含量减小至 16.92 mg · L⁻¹. 从动力学角度出

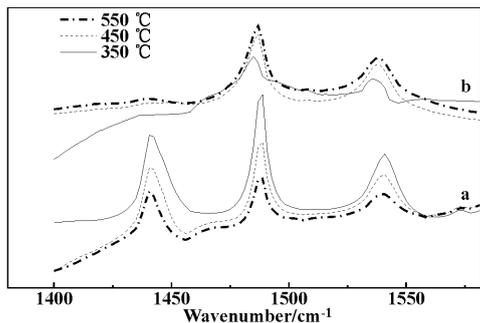


图3 不同水蒸气处理温度吡啶吸附红外光谱图
Fig.3 pyridine adsorption infra-red spectra of USY steamed at different temperature
(a) 443 K (b) 623 K

的反应结果示于图 4. 可以看出, 随着水蒸气处理时间的延长, FCC 汽油烷基化反应后 <100 °C 馏分的硫含量先减小后增大, 表明催化剂的水蒸气处理时间对该反应有显著影响; USY 分子筛在水热制备过程中, 随着时间的延长, 会产生更多的非骨架铝, 这些非骨架铝或堵塞分子筛孔道或覆盖其酸性中心^[14], 影响分子筛烷基化反应性能.

350 °C 下不同水蒸气处理时间所得样品的吡啶吸附红外光谱分析结果示于表 2, 可以看出, 随着

发,烷基化反应通常需要较高的活化能,对温度要求较高,温度升高可加快反应速率,有利于烷基化反应的进行;但在过高的反应温度下,也会加剧FCC汽油物系中芳烃和烯烃的副反应^[15],从而影响噻吩类硫化物烷基化反应的选择性。

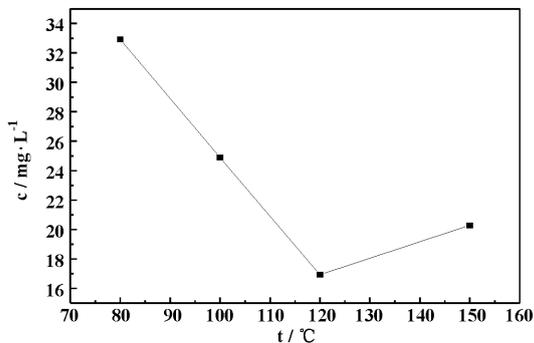


图5 反应温度对USY催化性能的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on catalytic performance of USY steamed at 350 °C for 5 h

2.5 反应前后FCC汽油的收率及烃类变化情况

(1) 采用DL-2B通用微库仑仪,分析最佳条件下烷基化反应后硫转移情况,选取与产品体积相同的原料进行简单蒸馏,结果见表4。

表4 反应前后各馏程段的硫含量分布

Table 4 The content of sulfur in different fractions of FCC gasoline before and after reaction

	The content of sulfur in different fractions /mg · l ⁻¹ and V/ml		
	< 100 °C	100 ~ 120 °C	> 120 °C
feedstock	100.37/34.0	288.92/5.1	360.71/15.9
product	16.92/31.4	37.17/4.0	464.63/19.1

由表4的数据可以得出沸点<100 °C的硫化物转化率为83%;沸点100~120 °C的硫化物转化率为87%。也就是说沸点<120 °C的硫化物被大部分转移到>120 °C的馏分中,此部分可以经过蒸馏切割到重馏分中,再采用加氢脱硫的方法予以脱除。

(2) 烷基化反应前后烃类变化情况:

采用气相色谱分析烷基化反应前后烃类变化,表5为反应前后不同碳数烃的组成情况,从表中可以看出,脱硫反应前后汽油中不同碳数的烃含量变化不大,表明烷基化反应对烃组成的变化影响不大,低碳数烃的含量略有减少,应是活泼的低碳数烯烃与噻吩类硫化物发生了烷基化反应而减少,另外由于低碳数烃的沸点较低,实验过程中不可避免的挥发也会使得其含量减少。

表5 FCC汽油烷基化反应前后烃类组成

Table 5 contents of hydrocarbon in the feedstock and the alkylation reaction products

Types of hydrocarbon	feedstock /%	products/%
C4	4.72	3.23
C5	24.42	23.97
C6	11.57	11.31
C7	13.67	13.50
≥C8	45.62	47.99

3 结 论

考察USY分子筛的制备条件及烷基化反应温度对其催化性能的影响,结果表明,经过水蒸汽处理后的USY分子筛催化剂具有较大比表面积,保持了其微孔分子筛的结构特征,此烷基化反应主要是在微孔所在的超笼中进行,二次孔的贡献率很小。水蒸汽处理温度350 °C,水蒸汽处理时间5 h,反应温度120 °C时,USY分子筛催化效果最佳;水热处理过程中水蒸汽的通过速率对其催化性能的影响不大,酸量较大、酸性较弱的USY分子筛催化烷基化反应时效果更佳。

参考文献:

- [1] Zhu Quan-Li (朱全力), Zhao Xu-Tao (赵旭涛), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化) (China) [J], 2006, **20**(4): 372 ~ 383
- [2] Zhou Han-Cheng (周瀚成), Chen Nan (陈楠), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化) (China) [J], 2005, **19**(2): 94 ~ 97
- [3] Patrick Briot, Pierre Boucot, Alain Forestiere, *et al.* US [P], 20050230286. 2005
- [4] Quentin Debuisschert, Denis Uzio, Jean-Luc Nocca, *et al.* US [P], 20020166798. 2002
- [5] Chen Gang (陈钢), Li Shi-Jie (李士杰), *et al.* *J. Mol. Catal.* (分子催化) (China) [J], 2006, **20**(2): 109 ~ 113
- [6] Alexander, Bruce D (Lombard, IL), Huff, George A (Naperville, IL), *et al.* US [P], 6024865. 2000
- [7] Collins, Nick A. Trewella, Jeffrey C. US [P], 5599441. 1997
- [8] Ke Ming (柯明), Zhou Ai-Guo (周爱国), Zhao Zhen-Sheng (赵振盛), *et al.* *Chemical Industry And Engineering Progress* (化工进展) [J], 2006, **25**(4): 357 ~ 361

- [9] Virginie Belliere, Christophe Geantet, Michel Vrinat, *et al. Energy & Fuels* [J], 2004, **18**, 1 806 ~ 1 813
- [10] Luo Guo-Hua (罗国华), Xu Xin (徐新), Tong Ze-Min (佟泽民), *et al. Chemical Reaction Engineering And Technology* (化学反应工程与工艺) [J], 2005, **20**(2): 132 ~ 137
- [11] Xu Yun (许昫), Long Jun (龙军), Zhang Jiu-Shun (张久顺), *et al. Petroleum Processing And Petrochemicals* (石油炼制与化工) [J], 2005, **36**(2): 38 ~ 42
- [12] Wang Su-Zhen (王素珍), Luo Guo-Hua (罗国华), Xu Xin (徐新), *et al. Petrochem. Technol.* (石油化工) [J], 2004, **33**(2): 113 ~ 117
- [13] He jie (何杰), Qiu Jin-Heng (邱金恒), Fan Yi-Ning (范以宁). *Journal of Anhui University of Science and Technology: Natural Science* (安徽理工大学学报(自然科学版)) [J], 2006, **26**(2): 52 ~ 57
- [14] Dath J, Vermeiren w, Herrebut K. WO [P], 200078894. 2000
- [15] Zhang Ze-Kai (张泽凯), Liu Sheng-Lin (刘盛林), Du Xi-Yan (杜喜研), *et al. Petrochem. Technol.* (石油化工) [J], 2006, **35**(2): 113 ~ 117

The Study on Alkylation Reaction of Thiophenic Compounds for Desulfurization of FCC Naphtha over USY Zeolite Catalysts

ZHAO Yu-zhi, LI Yong-hong, LI Lan-fang, ZHANG Li-ping

(Key Laboratory for Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Alkylation reactions of thiophenic compounds with olefin contained in FCC naphtha on USY zeolite catalyst were investigated. The sulfur content had been detected by means of DL-2B-EE microcoulometer. Effects of different reaction temperature and USY steaming treatment on alkylation performance were discussed. The results showed that the sulfur content in $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ proportion can decrease to 16.92 mg/L, when the conditions were as follows: the steaming temperature $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, the steaming time 5 h, reaction temperature $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. The surface area of this USY zeolite catalyst had reached $613\text{ m}^2/\text{g}$, Effect of the different steaming velocity could be neglected. The results of the pyridine adsorption infra-red spectrogram suggested that USY zeolite with larger acid sites performed better on the alkylation reactions.

Keywords: FCC naphtha; Desulfurization; Alkylation reaction; Thiophene; USY zeolite