

文章编号: 0253-2409(2006)01-0120-03

FCC 汽油降烯烃助剂的研究

王小丰, 王 昕, 施 力

(华东理工大学 石油加工研究所, 上海 200237)

关键词: FCC; 汽油; 助剂; 降烯烃; 稀土; 氢转移

中图分类号: TE624.9⁺4 文献标识码: A

Study on additives for reducing olefins in the FCC gasoline

WANG Xiao-feng, WANG Xin, SHI Li

(Research Center of Petroleum Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The additives for reducing the olefins in the fluid catalytic cracking (FCC) gasoline were prepared by peptization. The effect of additives for reducing the olefins in the gasoline was evaluated in the micro reactor. The additive with the molar ratio of Mg and Al (n/n), 1:1, had the best olefins reducing reaction activity. XRD result showed that $MgAl_2O_4 \cdot MgO$ spinel was formed in the additive. Studied by Infrared Ray, it was found that the amount of total L acid decreased by adding the content of rare earth. Meanwhile the amounts of weak L acid and the total weak acid increased. Thereby, the hydrogen migration activity of FCC catalyst increased. When the content of the rare earth was 20%, the olefins reducing activity was 45.45%. Studied by XRD, it was thought that the effect of reducing the olefins of the FCC gasoline was the result of the cooperative efforts of $MgAl_2O_4$ and ReO_2 .

Key words: FCC; gasoline; additive; olefin; rare earth; hydrogen migration

中国车用汽油的突出问题之一是烯烃过高,汽油中烯烃过高将在发动机中产生沉积物,增加发动机有害物排放。催化裂化汽油的烯烃体积分数高以及催化裂化汽油在汽油调和组分中占有过高的比例,是中国目前成品汽油中烯烃体积分数过高的主要原因^[1]。国内汽油总量中 FCC 汽油占 80% 以上,而 FCC 汽油的烯烃体积分数为 40% ~ 55%。因此降低 FCC 汽油烯烃体积分数具有重要意义。

目前,已有众多研究对 FCC 汽油的改质进行了研究^[2,3],在不降低汽油辛烷值和 LPG 烯烃产率的条件下,降低汽油烯烃体积分数,降烯烃助剂的作用是不容忽视的^[4]。国内外对于 FCC 汽油降烯烃助剂都作了一定的研究,如 INTERCAT 公司开发的 Pentasil/ZSM-5 助剂^[4],洛阳石化工程公司研制的催化裂化助剂 LAP 系列,石油化工科学研究院开发的降低 FCC 汽油烯烃体积分数助剂 LGO-A。

本文以镁铝尖晶石作为基体研究了一种降烯烃助剂,以降低 FCC 汽油烯烃体积分数。

1 试验部分

1.1 助剂的制备 采用溶胶法制备 ROA 系列降烯

烃助剂。实验室制备方法以 ROA-305 为例 (1) 铝溶胶的制备:向 120.0 g 氧化铝中边滴加硝酸边搅拌至胶状 (2) 镁溶液的制备:向 80.0 g 氧化镁中加入适量的硝酸至氧化镁完全溶解 (3) 将镁溶液加入铝溶胶中,并加入 108.0 g 的 Re_2O_3 , 80 °C 加热搅拌至胶状为止。制备的助剂 120 °C 干燥, 700 °C 马福炉中焙烧 2 h, 放于干燥器中冷却, 研磨成 40 目 ~ 80 目的颗粒待用。

1.2 助剂筛选 由于烯烃的不稳定性,易造成原料中烯烃体积分数差异较大。FCC 汽油中 C_7 以下馏分约占 30%, 而这一部分恰恰是烯烃体积分数最高的(占汽油烯烃总体积分数的 70%)。FCC 汽油中的 $C_5 \sim C_7$ 烯烃是生成挥发性有机物、氮氧化物和有毒物质的主要来源^[4]。根据 C_6 烯烃在 FCC 汽油中的分布,为了便于实验比较,采用芳烃(主要成分是二甲苯)中加入烯烃(α -己烯)来模拟汽油,每次实验都采用新配原料,原料组成见表 1,催化剂的性能见表 2。

实验在固定床反应器上进行,固定床反应器外径 8 mm, 内径 6 mm, 长 50 cm。2 g 催化剂及助剂

收稿日期: 2005-03-24; 修回日期: 2005-06-09。

联系作者: 施力, Tel: 021-64252274, E-mail: yyshi@ecust.edu.cn。

作者简介: 王小丰(1980-), 男, 硕士, 主要从事石油炼制及催化剂的研究。

(0.016 g,与催化剂采用机械混合)置于反应器的中部,其他空间用石英砂(40目~60目)填充。为确保反应温度稳定,在反应器外裹一层铝,外径为34 mm。使用柱塞泵进料,空速为 20 h^{-1} 。开泵前将反应器升至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$,稳定15 min后采样分析,每30 min采一次样,采样时间为1 h。采用碘值法(SH/T 0234-92)测定样品中烯烃体积分数。

$$\text{反应活性} = (I_1 - I_2) / I_1 \times 100\%$$

式中 I_1 ——反应前碘值 I_2 ——反应后碘值。

表1 原料组成

Table 1 The composition of feedstock

Component	Content $w\%$	Component	Content $w\%$
Non-aromatics	<1.0	<i>m</i> -xylene	19.8
Toluene	<0.5	<i>o</i> -xylene	10.3
Ethyl benzene	8.6	C_9 -aromatics	25.8
<i>p</i> -xylene	8.6	C_{10} -aromatics	12.0
Hexene	14.0		

表2 FCC催化剂的性质

Table 2 The property of FCC catalyst

Activity	Surface area	Pore volume			
$w\%$	$A/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$v/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$			
56.9	99	0.14			
Metal content $w/10^{-6}$					
Fe	Ni	Cu	V	Na	Ca
3400	8000	40	2520	2600	1440

1.3 助剂物性分析

1.3.1 XRD 日本RiGaku Co. DMAX-IIIcX射线衍射仪,以 $\text{CuK}\alpha$ 为辐射源,石墨弯晶单色器,电压40 kV,电流302 mA,扫描速率为 $2^{\circ}/\text{min}$,累加扫描三次。

1.3.2 酸性表征 以吡啶作碱性探针分子用红外光谱法测定助剂的表面酸性。测试时,将催化剂研磨成细粉,采用本体法压片,尽可能使薄片的厚度一致。将其置于特制的石英红外池中,接通真空系统,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,从室温加热至 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒温并保持高真空($3.0 \times 10^{-2}\text{ Pa}$)脱气2 h;自然冷却至室温,吸附无水吡啶30 min,再升温($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒温并保持高真空脱附2 h,冷却至室温,在Magna-IR550红外光谱仪进行红外光谱,以特征吸收峰的强度代表酸量。

2 结果与讨论

2.1 镁铝比的选择 制备了两元系列助剂,考察最佳的镁铝摩尔比,实验结果见图1。

从图1中可以看到,随着镁铝摩尔比增加,降烯烃率增加,当镁铝摩尔比为1:1时,助剂降烯烃效果

达到最佳,随后随着镁铝摩尔比的增加而降烯烃率减少。所以在后面的实验中,镁铝摩尔比以1:1为基础,从图1可知,此时形成了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{MgO}$ 的镁铝尖晶石结构。

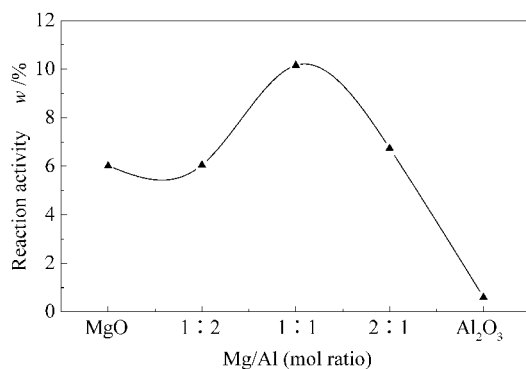


图1 不同镁铝摩尔比助剂的降烯烃效果

Figure 1 The results of additives for reducing olefins with different ratios of Mg and Al

2.2 Re质量分数对降烯烃的影响 稀土离子对水的极化作用会使其所结合的水分子解离出更多的质子,该质子与铝酸镁中的骨架氧结合后生成结构羟基,可以增加助剂的酸密度;由于氢转移反应是典型的双分子反应,助剂的酸密度越高,则氢转移活性越高。因此,在镁铝尖晶石的基础上,通过添加稀土元素改性,以增加助剂酸密度来实现降低汽油中烯烃体积分数的目的。同时,制备过程中稀土离子的引入又可降低助剂新鲜剂的比表面积及孔径^[5]。

制备了含有不同Re质量分数的系列降烯烃助剂,ROA-200代表二元镁铝(镁铝摩尔比为1:1)助剂,ROA-301~ROA-305代表在ROA-200基础上加入不同质量分数的 Re_2O_3 (分别为5%、15%、20%、25%、35%)得到的助剂。 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 20 h^{-1} 下进行评价,反应结果见图2。

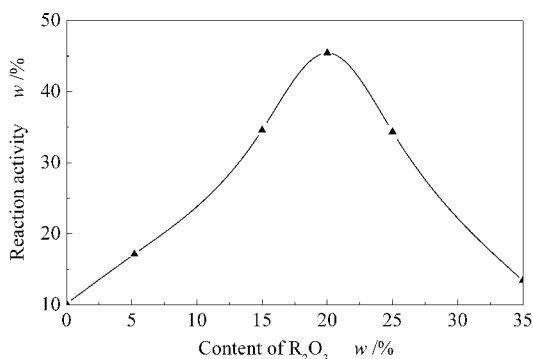


图2 不同稀土的质量分数对降烯烃效果的影响

Figure 2 The influence of additives for reducing olefins with different contents of Re

实验结果表明,催化剂没有降烯烃效果。加入 ROA-200 烯烃降低 10.16%, 有较明显的降烯烃效果, 加入稀土 Re 改性后的助剂降烯烃效果均有所提高。从图 2 可以看出, 随着稀土元素质量分数从 0 增加到 20%, 助剂降烯烃效果逐渐增强, 在 20% 达到最佳点, 降烯烃率为 45.45%, 随着稀土元素质量分数增加而呈下降趋势。

图 3 为不同助剂的 XRD 谱图。图 3 中 a 与 b、c、d 比较可以看出, 加入 Re_2O_3 后, 出现了 ReO_2 峰。所以降烯烃应该是 MgAl_2O_4 和 ReO_2 共同作用的结果, 当两者组成达到最佳比时, 降烯烃效果达到最佳。吡啶吸附红外测得助剂酸性表征结果见图 4。图 4 中 B 酸特征吸收位置为 1540 cm^{-1} , L 酸特征吸收位置为 1450 cm^{-1} 。以 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 脱附后测得的吡啶吸附量作为总酸量 (TL 和 TB), $450\text{ }^\circ\text{C}$ 脱附后测得的吡啶吸附量作为强酸量 (SL 和 SB), 两者之差为弱酸量 (WL 和 WB)。计算结果见表 3。

从图 4、表 3 可以看出, 加入稀土, 总 L 酸量减少, 弱 L 酸增加, 弱 B 酸量增加; 总的弱酸酸量增加。

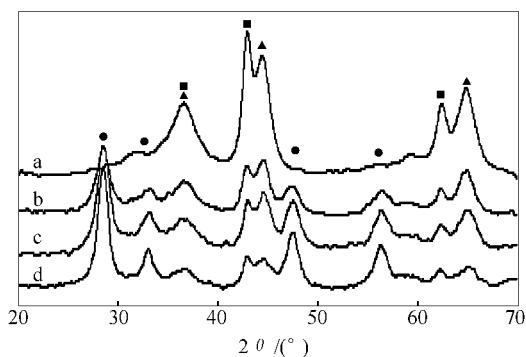


图 3 助剂的 XRD 谱图

Figure 3 XRD spectra of the additives

a ROA-200; b ROA-302; c ROA-303; d ROA-305

■ MgO ; ● ReO_2 ; ▲ $\text{MgO}\cdot\text{Al}_4$

参考文献:

- [1] 仇延生. 汽油的烯烃对发动机排放的影响[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(4): 40-45. (QIU Yan-sheng. Influence of olefins in gasoline on engine emission[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2000, 31(4): 40-45.)
- [2] 刘春岩, 车延超, 曹祖宾, 高鹏, 王延平. 在改性 $\text{H}\beta$ 沸石催化剂上 FCC 汽油的加氢改质[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(3): 367-371. (LIU Chun-yan, CHE Yan-chao, CAO Zu-bin, GAO Peng, WANG Yan-ping. Studies on FCC gasoline hydrougrading over modified $\text{H}\beta$ zeolite catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(3): 367-371.)
- [3] 叶天旭, 张予辉, 刘金河, 李玉珍. 离子液体降低 FCC 汽油烯烃体积分数的研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(2): 175-178. (YE Tian-xu, ZHANG Yu-hui, LIU Jin-he, LI Yu-zhen. Study on reducing olefin of FCC gasoline in the ionic liquid system[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(2): 175-178.)
- [4] 周慧娟, 梅建国. FCC 汽油降烯烃技术进展[J]. 当代石油石化, 2002, 10(5): 33-37. (ZHOU Hui-juan, MEI Jian-guo. The development of the reducing-olefins technology for FCC gasoline[J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2002, 10(5): 33-37.)
- [5] 王鹏, 达志坚, 何鸣元. 降低催化裂化汽油硫含量助剂的研究[J]. 石油学报(石油加工), 2003, 19(2): 70-75. (WANG Peng, DA Zhi-jian, HE Ming-yuan. Study of the additive for gasoling sulfur reduction[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2003, 19(2): 70-75.)

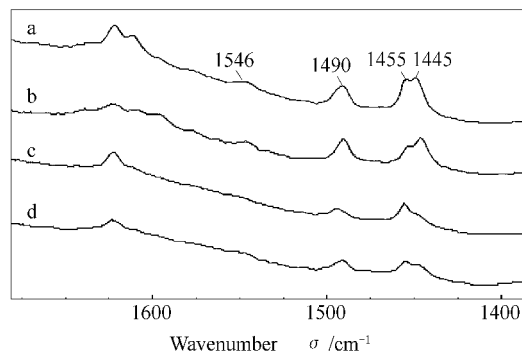


图 4 不同助剂酸性的吡啶吸附红外表征谱图

Figure 4 Spectra of acidic properties of different additives

a ROA-200 $200\text{ }^\circ\text{C}$; b ROA-302 $200\text{ }^\circ\text{C}$;

c ROA-200 $450\text{ }^\circ\text{C}$; d ROA-302 $450\text{ }^\circ\text{C}$

表 3 不同助剂酸性的吡啶吸附红外表征

Table 3 Acidic properties of different additives

Additive	200 $^\circ\text{C}$		450 $^\circ\text{C}$	
	B acid	L acid	B acid	L acid
ROA-200	20.79	56.70	0	32.45
ROA-302	25.74	47.74	0	22.01

而弱酸酸量的增加有利于氢转移, 因而添加稀土改性有利于降低 FCC 汽油烯烃的质量分数。

3 结 语

(1) 考察镁铝摩尔比时发现, 当镁铝摩尔比为 1:1 时形成了 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{MgO}$ 的镁铝尖晶石结构, 此时降烯烃效果最好;

(2) 通过吡啶吸附红外表征可知, 在镁铝基础上添加稀土改性, 弱酸酸量增加, 使得降烯烃效果明显改善。降烯烃是 MgAl_2O_4 和 ReO_2 共同作用的结果, 当稀土相对的质量分数为 20% 时, 两者组成达到最佳组成, 降烯烃率为 45.45%。