

文章编号 : 0253 - 2409(2005) 02 - 0175 - 04

离子液体降低 FCC 汽油烯烃体积分数的研究

叶天旭 张予辉 刘金河 李玉珍

(石油大学(华东) 化学化工学院, 山东 东营 257061)

摘 要 : 向 FCC 汽油中分别加入两种与 FCC 汽油不互溶的 Lewis 超强酸性离子液体 [Bmim] Cl - AlCl₃ 和 [R₄N] Cl - AlCl₃ 形成液 - 液两相催化降烯烃体系。结果表明 : 在汽油辛烷值基本保持不变的基础上 , FCC 汽油的烯烃体积分数分别下降 14. 7% 和 13. 1% , 均达到我国新配方汽油规定的烯烃体积分数 $v < 35\%$ 的新标准。对离子液体降低 FCC 汽油的机理及影响因素进行了详细研究。结果表明 , 正是由于具备 Lewis 超强酸性的离子液体催化的烯烃与烷烃的烷基化、烯烃与芳烃的烷基化以及烯烃的二聚反应使得 FCC 汽油中烯烃体积分数显著下降。

关键词 : FCC 汽油 ; 降烯烃 ; 离子液体 ; 烷基化 ; 二聚

中图分类号 : O621. 25⁺ 5. 8 文献标识码 : A

降低汽油烯烃体积分数较理想的方法是在 FCC 汽油中加入降烯烃催化剂进行二次加工。目前常采用的加氢脱硫降烯烃工艺虽然能保证烯烃体积分数降低到 35% 以下 , 但却使汽油辛烷值急剧降低。寻求新的高效降烯烃催化材料已经势在必行 , 近几年来刚刚兴起的环境友好型离子液体催化体系为解决上述问题带来了新的生机。离子液体具有多种独特的物理化学特性^[1]。它具有很宽的液态范围和接近于零的蒸气压 , 离子液体对许多具有催化活性的金属络合物与有机酸、醛、酮、醇、含氮和含硫芳香化合物均有良好的溶解能力 , 但与烷烃、环烷烃和烯烃不溶 , 产物易分离、可以重复使用等等。这些优点使得离子液体已经在一些能够降烯烃的催化反应 (如 , 烷基化、异构化、二聚) 中得到很好的应用^[2-4]。但把离子液体催化体系应用到复杂的汽油降烯烃中的研究还很少有报道。本文旨在设计 FCC 汽油降烯烃液 - 液两相催化体系 , 考察其降烯烃的影响因素及反应机理。

1 实验

1.1 离子液体及助催化剂的合成 选用氯化 1 - 甲基 - 3 - 丁基咪唑 [Bmim] Cl、盐酸四烷基胺 [R₄N] Cl 分别与无水 AlCl₃ 在摩尔比小于 1 : 1 的条件下生成两种超强酸性离子液体 , 合成方法见文献 [5 6]。将一定摩尔比的杂多酸与不同配体在常温反应后溶解于离子液体作为助催化剂。

1.2 汽油降烯烃反应与产物分析 将 40 mL FCC 汽油 (取自胜华炼油厂) 倒入装有 8 mL 离子液体与

质量分数为 5% 催化助剂的密闭容器中 , 在 40 °C 通过恒温磁力搅拌 20 min 结束反应 , 当生成物与离子液体冷却分层后进行分离 , 取汽油样进行汽油族组成的色谱分析 , 得到汽油烯烃、其他各组分体积分数及汽油的研究法辛烷值 (Research Octane Number - RON) 数据。

汽油的族组成分析采用 HP5890 气相色谱仪 , HP - PONA 毛细管柱 , 氢火焰 (FID) 检测器。

2 结果与讨论

2.1 [Bmim] Cl - AlCl₃ 离子液体降烯烃效果 在 1. 2 所示的实验条件下 , 考察溶解杂多酸络和物作为助催化剂的离子液体 (Ionic Liquid (I. L.)) [Bmim] Cl - AlCl₃ (记为 I. L1) 催化体系的 FCC 汽油降烯烃性能 , 结果见表 1。

表 1 表明 , 在保持 RON 不变的情况下 [Bmim] Cl - AlCl₃ 离子液体分别与四种不同的催化助剂复合作用均能使汽油的烯烃体积分数降至 35% 以下 , 处理后的油品完全符合我国新配方汽油的要求 , 其中离子液体与助剂 A 的混合催化体系的降烯烃性能最佳 , 可使烯烃体积分数下降 14. 7%。若只单独加入离子液体 , 烯烃体积分数也能降低 9. 90% , 而单独加入催化助剂或 AlCl₃ , 其降烯烃效果均不佳 , 说明具备催化降烯烃性能的主要组分是离子液体 , 而不是 AlCl₃ 或催化助剂。

本研究选取的助催化剂要求其具备超强酸性并且能溶于离子液体 , 具备超强酸性的磷钨酸或磷钼酸等杂多酸均不溶于离子液体 , 因此选择与咪唑环

表1 [Bmim]Cl - AlCl₃ 离子液体体系降 FCC 汽油烯烃性能Table 1 Effect of olefin reducing in FCC gasoline in [Bmim]Cl - AlCl₃ ionic liquid

Additive	Yield of olefin <i>v</i> / %	Yield of alkane <i>v</i> / %	Yield of cycloparaffin <i>v</i> / %	Yield of arene <i>v</i> / %	RON
FCC gasoline	43.11	29.52	10.76	16.34	91.7
I. L1	33.21	33.42	11.84	20.74	91.5
Catalyst A	41.68	30.45	10.29	17.32	91.7
AlCl ₃	40.96	30.57	10.11	17.99	91.7
I. L1 + Catalyst A	28.41	35.01	14.68	20.53	91.1
I. L1 + Catalyst B	31.78	34.92	13.47	18.69	90.8
I. L1 + Catalyst C	31.01	33.72	12.13	21.14	91.7
I. L1 + Catalyst D	31.91	33.92	12.24	21.13	91.7

reaction conditions of FCC gasoline are the same as in 1.2. A, B, C, D - 杂多酸络合物

相似的芳香性配体(如芳香胺和酚类)与杂多酸形成络合物作为助剂,使得离子液体催化降烯烃体系酸性催化性能的调变成为可能,增强离子液体的催化降烯烃性能。

四种杂多酸络合物作为助催化剂均能提高离子液体的催化降烯烃性能,助催化剂在离子液体中的溶解性能不同和不同的配位结构使其能够提供质子的酸强度不同,最终决定其提高离子液体催化降烯烃性能的程度。

2.2 [R₄N]Cl - AlCl₃ 离子液体降烯烃效果考察

由于合成离子液体[Bmim]Cl - AlCl₃所需的原材料N-烷基咪唑价格昂贵,且其对空气和水相对敏感。考虑到将来实现工业应用的价值,经大量实验筛选出一种更加廉价和稳定的[R₄N]Cl - AlCl₃离子液体(记为I. L2),它基本能够克服[Bmim]Cl - AlCl₃离子液体最难解决的对空气、水不稳定的缺点。因表1所示的四种助剂均不溶于本离子液体IL2,故在1.2的实验条件下,不加任何催化助剂考察I. L2的FCC汽油降烯烃性能,实验结果见表2。

表2 [R₄N]Cl - AlCl₃ 离子液体体系的 FCC 汽油降烯烃性能Table 2 Effect of olefin reducing in FCC gasoline in [R₄N]Cl - AlCl₃ ionic liquid

Additive	Yield of olefin <i>v</i> / %	Yield of alkane <i>v</i> / %	Yield of isoalkane <i>v</i> / %	Yield of arene <i>v</i> / %	RON
FCC gasoline	43.11	29.52	10.76	16.34	91.7
I. L2	30.03	26.13	14.53	27.35	91.3
I. L1 + catalyst A	28.41	35.01	14.68	20.53	91.1

表2说明[R₄N]Cl - AlCl₃离子液体可使FCC汽油的烯烃下降13.08%,且辛烷值基本不变,完全能够满足我国的新配方汽油标准。[R₄N]Cl - AlCl₃与[Bmim]Cl - AlCl₃离子液体的催化降烯烃性能相当,但成本更低,且无需使用助剂。

两种离子液体体系均有很强的降烯烃能力,但作用后汽油的组成有差别。经[Bmim]Cl - AlCl₃体系处理后的油样中烷烃体积分数增加幅度较高,芳烃体积分数增加幅度较低;经[R₄N]Cl - AlCl₃处理后的油样中恰好相反。这可能是由于两种离子液体

的酸强度不同[Bmim]Cl - AlCl₃更容易催化烯烃与烷烃的烷基化反应,而[R₄N]Cl - AlCl₃更容易催化烯烃与芳烃的烷基化反应^[7]。

2.3 处理前后的FCC汽油族组成分析 通过考察FCC汽油处理前后的族组成变化,可以间接推测离子液体催化的FCC汽油降烯烃的反应机理。在1.2实验条件下,分别选取汽油空白样与降烯烃效果最佳的[Bmim]Cl - AlCl₃ + 催化助剂A作用后油品的烯烃、异构烷烃、芳烃体积分数进行比较,结果见表3~表5。

表3 FCC汽油处理前后烯烃分布比较

Table 3 Comparison of olefin distribution in FCC gasoline

Carbon number	Yield of olefin $v/\%$							total C ⁼
	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	C ₆ ⁼	C ₇ ⁼	C ₈ ⁼	C ₉ ⁼	C ₁₀ ⁼	
FCC gasoline	0.22	8.14	11.58	10.83	7.59	4.05	0.68	43.11
I. L 1 + catalyst A	0.01	1.39	4.87	8.88	6.87	4.76	1.64	28.41
$\Delta v/\%$	-0.21	-6.75	-6.71	-1.95	-0.72	0.71	0.96	14.70

表3说明,加剂后汽油烯烃体积分数从C₄~C₈均有所下降,其中降低值主要集中在低碳(C₅、C₆、C₇)上,下降值占到总烯烃下降量的90%以上。这可能就是因为在酸性介质条件下,发生了低碳的烯

烃与异构烷烃、芳香烃的烷基化、低碳烯烃的二聚反应;另外高碳(C₉、C₁₀)烯烃体积分数却有所增加,是由于两个低碳烯烃的二聚能够生成一个高碳烯烃。

表4 FCC汽油处理前后异构烷烃分布比较

Table 4 Comparison of isoalkane distribution in FCC gasoline

Carbon number	Yield of isoalkane $v/\%$								total iC
	iC ₅	iC ₆	iC ₇	iC ₈	iC ₉	iC ₁₀	iC ₁₁	iC ₁₂	
FCC gasoline	2.87	5.70	4.58	4.19	4.16	3.08	1.08	0.15	25.81
I. L 1 + catalyst A	0.84	4.41	5.49	5.57	5.04	4.79	2.39	1.03	29.56
$\Delta v/\%$	-2.03	-1.29	0.91	1.38	0.88	1.71	1.31	0.88	3.75

i—isoalkane

表4表明,经离子液体处理后的FCC汽油的异构烷烃总量增加了3.75%,其中iC₇~iC₁₂的体积分数均有所增加,尤其是具有高碳数异构烷烃(iC₁₀、iC₁₁)体积分数增加的幅度较大,而低碳数异构烷烃(iC₅、iC₆)的体积分数却有所降低,且降低幅度很

大。结合表3数据说明正是由于(iC₅、iC₆)异构烷烃与容易形成正碳离子的(C₅⁼、C₆⁼、C₇⁼)烯烃烷基化反应生成更长碳链的(iC₁₀、iC₁₁、iC₁₂)异构烷烃的缘故^[8]。

表5 FCC汽油处理前后芳香烃分布比较

Table 5 Comparison of arene distribution in FCC gasoline

Carbon number	Yield of arene $v/\%$						total A
	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀	A ₁₁	
FCC gasoline	1.33	2.09	5.54	5.65	1.59	0.14	16.34
I. L 1 + catalyst A	0.35	0.82	5.87	6.28	2.90	4.30	20.53
$\Delta v/\%$	-0.98	-1.27	0.33	0.63	1.32	4.16	4.19

A—arene

表5说明,处理后FCC汽油芳烃总量增加了4.19%,这是由于低碳烯烃与芳烃的烷基化反应。由于FCC汽油中的烯烃至少是C₄以上,所以处理后的FCC汽油中的A₆和A₇组分体积分数明显下降,而A₁₀和A₁₁组分体积分数明显升高。

综上所述,离子液体催化的几种能使FCC汽油烯烃体积分数降低的反应分别为:异构烷烃+烯烃的烷基化、烯烃的二聚反应和烯烃+芳香烃的烷基化。

3 结 语

(1) 在保证汽油辛烷值不降低的前提下,

[Bmim]Cl-AlCl₃离子液体与金属杂多酸配合物A协同作用使FCC汽油烯烃体积分数降低14.7%。

(2) 廉价且对水、空气稳定的[R₄N]Cl-AlCl₃离子液体单独作用可使FCC汽油烯烃体积分数降低13.1%,完全符合我国新标准汽油中对烯烃体积分数的使用要求。

(3) 对离子液体处理FCC汽油前后的族组成变化分析说明:汽油中烯烃主要发生的反应为异构烷烃的烷基化、二聚反应、芳香烃烷基化。

参考文献:

- [1] Thomas Welton. Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem Rev* ,1999 ,**99**(8) :2071 – 2083.
- [2] 孙学文 赵锁奇 王仁安. 离子液体在石油化工中的应用[J]. 石油化工 2002 ,**31**(10) 855 – 859.
(SUN Xue – wen , ZHAO Suo – qi , WANG Ren – an. The application of ionic liquids in petrochemical technology [J]. *Petrochemical Technology* 2002 ,**31**(10) 855 – 859.)
- [3] 黄崇品 刘植昌 徐春明 等. 用 $\text{Et}_3\text{NHCl}/\text{AlCl}_3$ 离子液体催化异丁烷与丁烯的烷基化反应[J]. 石油炼制与化工 2002 ,**33**(11) :11 – 13.
(HUANG Chong – pin , LIU Zhi – chang , XU Chun – ming , *et al.* Alkylation of isobutane and butene catalysed with $\text{Et}_3\text{NHCl}/\text{AlCl}_3$ ionic liquid[J]. *Petroleum processing and petrochemicals* ,2002 ,**33**(11) :11 – 13.)
- [4] 黄崇品 刘植昌 史 权 等. 改性离子液体中异丁烷与丁烯的烷基化反应[J]. 燃料化学学报 ,2003 ,**31**(5) :462 – 465.
(HUANG Chong – pin , LIU Zhi – chang , SHI Quan , *et al.* Alkylation of isobutene and butene in ionic liquid[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* ,2003 ,**31**(5) :462 – 465.)
- [5] 寇 元 杨雅立. 功能化的酸性离子液体[J]. 石油化工 2004 ,**33**(4) 297 – 302.
(KOU Yuan , YANG Ya – li. Functionalized acidic ionic liquids [J]. *Petrochemical Technology* 2004 ,**33**(4) 297 – 302.)
- [6] 李汝雄 王建基. 绿色溶剂——离子液体的制备及应用[J]. 化工进展 2002 ,**21**(1) #3 – 48.
(LI Ru – xiong , WANG Jian – ji. Reseach and application on green solvent —— the ionic liquid [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* ,2002 ,**21**(1) #3 – 48.)
- [7] 梁文杰. 石油化学[M]. 北京 :石油大学出版社 ,1993. 405 – 411.
(LIANG Wen – jie. *Petroleum Chemistry*[M]. Beijing : University of Petroleum Press ,1993. 405 – 411.)
- [8] 刘春岩 车延超 曹祖宾 等. 在改性 H β 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 , *et al.* Studies on FCC gasoline hydro – upgrading over modified H β zeolite catalys[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* ,2004 ,**32**(3) :367 – 371.)

Study on reducing olefin of FCC gasoline in the ionic liquid system

YE Tian – xu ZHANG Yu – hui , LIU Jin – he , LI Yu – zhen

(College of Chemistry and Chemical Engineering , University of Petroleum , Dongying 257061 , China)

Abstract : New bi – liquid phase catalytic systems containing two different types of strong Lewis acidic ionic liquids which do not dissolve in FCC gasoline , were employed to reduce the olefin content in FCC gasoline. It was shown that the olefin content decreases by 14. 70% in [bmIm]Cl – AlCl_3 ionic liquid system and 13. 08% in [R₄N]Cl – AlCl_3 ionic liquid system , respectively , while the octane number of gasoline does not decrease. The olefin content of FCC gasoline after dealing with the ionic liquids is less than 35% , which has reached the national usage standard for clean FCC gasoline. The mechanism of olefin reducing in FCC gasoline was investigated in detail. It was the alkylation , dimerization and Friedel – Crafts reactions catalysed by the Lewis super strong acidic ionic liquids that caused the olefin reducing in FCC gasoline.

Key words : FCC gasoline ; olefin reducing ; ionic liquid ; alkylation ; dimerization

Author introduction : YE Tian – xu (1973 –) , male , Ph. D. , Associate Professor , now engaged in the development of new catalytic material and study on the catalytic kinetics. E – mail xinzi1997@sina.com.