

焦化苯中噻吩在酸性沸石催化剂上的催化裂解性能

徐新¹, 罗国华¹, 张国英¹, 杨春育¹, 郭新闻²

(1. 北京石油化工学院化工系, 北京 102600; 2. 大连理工大学碳资源综合利用开放实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要:研究了焦化苯中噻吩在酸性沸石催化剂上的催化裂解性能. 结果表明: 噻吩在 HZSM-5 沸石催化剂的作用下被分解生成硫化氢气体逸出, 进而达到脱硫的目的. 通过对不同温度和压力下的催化脱硫性能进行考察, 认为 HZSM-5 沸石催化剂对脱除苯中噻吩具有较高的活性及较好的活性稳定性, 且温度、压力是影响催化剂活性和稳定性的重要因素. 以含 270 mg/L 噻吩的焦化苯为原料, 在反应温度为 320~380°C、反应压力为 3.5~6.0 MPa、质量空速为 4~12 h⁻¹ 的条件下, 能彻底脱除其中的噻吩.

关键词: ZSM-5 沸石; 焦化苯; 噻吩; 脱硫

中图分类号: O645 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2001)04-0436-03

1 前言

焦化苯是精细化工中间体的重要来源, 由于该产品含硫量高, 使其应用受到很大限制, 合理开发此资源的关键是脱除其中硫化物, 常用的方法有硫酸洗涤法和催化加氢法^[1,2]. 硫酸洗涤法虽然简单易行, 但对设备腐蚀严重, 且产生难以处理的再生酸, 造成严重的环境污染; 催化加氢法能彻底脱除其中的硫化物, 但投资规模大, 工艺条件苛刻, 且只适合处理大吨位的焦化苯. 本研究试图通过沸石分子筛催化反应使焦化苯中的噻吩硫化物裂解为硫化氢气体逸出, 从而达到脱硫的目的, 这对于合理利用此资源、节省投资、保护环境, 都具有十分重要的意义.

2 实验

2.1 催化剂的制备及反应原料

沸石 NaZSM-5(Si/Al=25, 南开大学催化剂厂提供)与 α -Al₂O₃·H₂O 按 7:3 质量比混合均匀, 用 10% 的硝酸溶液粘结后挤成直径为 1 mm、长 2 mm 的条状, 120°C 干燥 1 h, 540°C 焙烧 3 h, 制得钠型分子筛. 用 0.4 mol/L 的 NH₄NO₃ 溶液交换改性, 540°C 焙烧活化得 HZSM-5 沸石催化剂. 反应所用原料焦化苯含噻吩 270 mg/L, 由首都钢铁公司焦化厂提供.

2.2 催化剂催化性能考察及活性评价方式

采用内径 ϕ 8 mm 的不锈钢固定床积分反应器, 催化剂填装量为 1 g, 450°C 活化一定时间后, 在不同温度及压力下, 将液相原料以一定的空速通入反应器进行气固相催化反应, 产物冷阱收集, 用 XP-11 型火焰光度检测器分析产物中的噻吩浓度(外标法, 检测限为 2 mg/L), 以噻吩脱除率 C_{TP} 评价催化剂的脱硫活性:

$$C_{TP} = \frac{n_{TP,F} - n_{TP,P}}{n_{TP,F}} \times 100\%$$

式中 $n_{TP,F}$ 和 $n_{TP,P}$ 分别为进料和产物中噻吩的量. 本实验未对苯的回收率作定量考察.

收稿日期: 2000-11-22, 修回日期: 2001-03-07

基金项目: 大连理工大学碳资源综合利用开放实验室科学研究基金资助项目(编号: 97002K); 北京市教育委员会资助项目

作者简介: 徐新(1967-), 女, 辽宁省辽阳县人, 硕士, 讲师, 化学工程专业.

3 结果与讨论

3.1 反应温度对 HZSM-5 沸石催化剂脱除焦化苯中噻吩的影响

温度是影响 HZSM-5 沸石催化剂活性和稳定性的重要因素,为了考察不同温度下 HZSM-5 对噻吩催化裂解性能的影响,在质量空速 WHSV 为 4.0 h^{-1} 及常压下,以含 270 mg/L 噻吩的焦化苯为原料,对噻吩裂解性能进行了考察,结果见表 1.

表 1 常压及不同温度下反应前 5 h 产物中噻吩含量及平均脱除率

Table 1 Removal rate of thiophene from benzene at different reaction temperatures in the first 5 h (1 MPa)

Reaction temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Residual thiophene in product in the first 5 h desulphurization (mg/L)					Average removal rate, \bar{C}_{TP} (%)
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	
300	35.96	39.78	42.34	44.23	45.69	84.59
350	21.25	25.89	24.36	24.91	24.10	91.07
380	2.61	3.58	5.97	6.11	6.02	98.20
400	18.25	17.77	18.96	24.10	25.77	92.23

从表 1 可以看出:反应温度为 300°C 时,焦化苯中噻吩脱除率较低,且催化剂的脱硫活性不是很稳定;当温度从 300°C 提高至 380°C 时,噻吩的脱除率逐渐增大,催化剂活性稳定性亦得到提高;而当反应温度高于 380°C 时,噻吩脱除率反而下降,这说明温度对沸石分子筛催化剂脱硫影响较大,在反应温度为 380°C 时,噻吩在 HZSM-5 沸石催化作用下裂解反应速率最高.当反应温度高于 380°C 时,噻吩的脱除率反而下降,这可能存在动力学和热力学共同控制的交叉点.

3.2 反应压力对 HZSM-5 沸石催化剂脱除焦化苯中噻吩性能的影响

在反应温度为 380°C 、质量空速为 8.0 h^{-1} 条件下,考察了不同压力下 HZSM-5 沸石分子筛催化剂脱硫的性能,结果见表 2.

表 2 不同反应压力下脱硫反应前 12 h 产物噻吩浓度及平均脱除率

Table 2 Residual thiophene in product at different reaction pressures in the first 12 h

Reaction pressure (MPa)	Residual thiophene in product in the first 12 h desulphurization (mg/L)												\bar{C}_{TP} (%)	
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h	9 h	10 h	11 h	12 h		
6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
3.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
2.0	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	>99.0
1.0	38.56	41.86	43.69	45.83	46.54	48.63	48.12	49.58	52.15	55.95	75.25	157.25	178.29	78.29

从表 2 可见,提高反应压力, HZSM-5 催化脱硫活性及稳定性明显得到改善.由于噻吩裂解生成硫化氢气体的反应是一个多分子反应^[3],即噻吩分子之间通过正碳离子,相互聚合生成所谓硫醚类的聚合中间体,这种中间体在温度较高的条件下是不稳定的,容易发生热裂解和催化分解反应生成硫化氢.在反应压力较高时,催化剂表面噻吩分子碰撞的几率大大提高,噻吩分子之间反应生成硫醚类中间体进而分解生成硫化氢气体的反应速率得到提高,噻吩的脱除率也随之提高.

3.3 反应压力为 3.5 MPa 时不同温度下 HZSM-5 沸石催化剂的脱噻吩性能

在质量空速为 12.0 h^{-1} 、反应压力为 3.5 MPa 的条件下,考察了不同温度时 HZSM-5 沸石催化剂脱除苯中噻吩的性能,结果见表 3.由表 3 可以看出,在反应温度高于 320°C 时, HZSM-5 沸石催化脱噻吩的活性稳定性较好,且噻吩脱除率在反应前 10 h 均达到 100%.这表明,通过提高反应压力,适当降低脱硫反应温度,能有效降低催化剂表面积碳速率,提高催化剂的活性稳定性.

表 3 3.5 MPa 时 HZSM-5 在不同温度下催化反应脱噻吩浓度及平均脱除率
Table 3 Residual thiophene in product at different reaction temperatures in the first 10 h

Reaction temp. (°C)	Residual thiophene in product in the first 10 h desulphurization (mg/L)										\bar{C}_{TP} (%)
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h	9 h	10 h	
300	<2	<2	4.6	5.4	15.7	15.2	16.8	20.8	21.5	23.6	95.3
320	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
350	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
380	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0

由上述可见, 焦化苯中的噻吩在 HZSM-5 沸石催化剂的作用下发生裂化反应生成 H_2S 气体逸出, 温度对噻吩的催化裂解反应影响较大; 提高反应压力, 能在很大程度上改善 HZSM-5 沸石催化剂的脱硫活性及稳定性. 在反应温度为 380°C 、反应压力为 1.0 MPa、质量空速 8.0 h^{-1} 的条件下, 噻吩脱除率可达 99% 以上. 生成的硫化氢气体去吸收单元, 产物苯经白土进一步精制, 进而达到脱硫的目的.

参考文献:

- [1] 颜兹瑚. 焦化苯净化与噻吩的提取 [J]. 燃料与化工, 1987, 18(1): 34-37.
- [2] 谭小耀, 王祥生. 脱噻吩精制焦化苯工艺的研究与进展 [J]. 化工进展, 1998, 17(2): 19-22.
- [3] Garcia C L, Lercher J A. Adsorption and Surface Reactions of Thiophene on ZSM-5 Zeolites [J]. J. Phys. Chem., 1992, 96(6): 2669-2675.

Cracking of Thiophene in Coke-oven Benzene over the HZSM-5 Zeolite Sieve

XU Xin¹, LUO Guo-hua¹, ZHANG Guo-ying¹, YANG Chun-yu¹, GUO Xin-wen²

(1. Dept. Chem. Eng., Beijing Inst. Petro-chem. Technol., Beijing 102600, China;

2. Open Lab. Comprh. Util. for Carbon Resources, Dalian Univ. Technol., Dalian, Liaoning 116012, China)

Abstract: Removal of thiophene from coke-oven benzene over the HZSM-5 zeolite was investigated. The reaction temperature and pressure are the keys to the catalytic activity and the activity stability of HZSM-5 catalyst, over which thiophene is converted into sulfide hydrogen. At the reaction conditions of temperature $320\sim 380^\circ\text{C}$, WHSV $4.0\sim 12.0\text{ h}^{-1}$ and reaction pressure $2.0\sim 6.0\text{ MPa}$, HZSM-5 catalytic activity and stability are excellent, and the rate of removal of thiophene from coke-oven benzene is more than 99%.

Key words : ZSM-5 zeolite; coke-oven benzene; thiophene; desulfurization