

FCC汽油中的噻吩类硫化物烷基化硫转移反应脱硫

罗国华^{1,2}, 徐新², 靳海波², 佟泽民², 彭少逸¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001; 2. 北京石油化工学院化工系, 北京 102617)

摘要:以模型硫化物噻吩与异戊烯的烷基化反应为探针,研究了反应温度、反应压力以及原料中二烯烃杂质对三氯化铝固载改性的磺酸树脂催化剂 $\text{AlCl}_3\text{-CT175}$ 烷基化性能的影响. 结果表明,在反应温度为 100~110 °C、反应压力低于 3.0 MPa 条件下,原料中的二烯烃明显影响催化剂的活性稳定性,这与二烯烃在催化剂表面发生聚合反应结焦有关. 当反应压力高于 3.0 MPa 时, $\text{AlCl}_3\text{-CT175}$ 催化剂催化模型硫化物噻吩与异戊烯的烷基化反应不仅具有很高的活性,噻吩硫化物均接近于完全转化,而且具有较理想的活性稳定性. 以噻吩的甲基取代衍生物相对集中的 FCC 汽油 60~150 馏分段为原料,在 110 °C, 3.0 MPa, 质量空速 2.33 h⁻¹ 的反应条件下,考察了该馏分段中的噻吩类硫化物与烯烃在 $\text{AlCl}_3\text{-CT175}$ 催化剂上烷基化反应硫转移脱硫效果,结果表明占总硫 98.27% 的硫化物参与了烷基化硫转移反应,且该馏分段中的二烯烃含量也得到有效的降低.

关键词: FCC 汽油; 噻吩; 烷基化反应; 烷基噻吩; 脱硫

中图分类号: O636 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2005)01-0032-04

1 前言

催化裂化(FCC)是炼油技术中重要的加工手段之一,我国 85% 的成品汽油来自催化裂化. 由于 FCC 汽油一般硫含量较高,且大部分以噻吩及其衍生物的形式存在,这些硫化物在燃烧时会产生二氧化硫,严重污染大气环境,并使汽车尾气的三元转换催化剂失活^[1]. 因此,寻求降低燃料油中硫化物含量的有效方法,对于扩展车用燃料油的来源、提高尾气排放质量、保护生态环境,具有十分重要的意义.

目前,降低 FCC 汽油硫含量的主要方法是催化加氢脱硫^[2],但由于该法投资规模大、生产成本高等缺点,人们越来越注重对非催化加氢脱硫法的研究,如吸附脱硫^[3]、催化裂化脱硫^[4]等. 烷基化硫转移反应(Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulfur, OATS)脱硫^[5]是非催化加氢脱硫方法中的一种,即采用酸性催化剂使 FCC 汽油中的噻吩类硫化物与烯烃进行烷基化反应,改变噻吩类硫化物的沸点,通过蒸馏切割,将硫化物转移至相对较少的重馏分中,以达到脱硫目的. 由于噻吩类硫化物烷基化转化率高、且反应条件十分温和,因而可在很大程度上降低 FCC 汽油脱硫成本,具有广阔的发展前景.

2 实验

2.1 FCC 汽油精馏切割及各馏分段硫含量与种类分析

采用直径 25 mm、高 2 m、塔内填充 3 mm 不锈钢三角填料的实验室小型精馏装置,在回流比为 3 的条件

下,切取 FCC 汽油 60~150 馏分段,采用氧化微库仑仪(RPA-100 型,北京石油化工科学研究院与江苏江环分析仪器有限公司联合制造)分析其总硫含量,采用上海分析仪器有限公司生产的 GC-122 色谱(色谱柱为内径 $\phi 3$ mm \times 1.5 m 的玻璃柱, Chromosorb PAW DMCS (60~80 目)为担体,担载 17% PEG2M 固定液),配置双火焰 FPD 检测器,分析原料及产物中硫化物的分布;采用美国 Agilent 公司生产的 6890N/5973N 型气-质谱仪(GC-MS)确定油品中二烯烃的种类,色谱柱为 HP-FFAP 毛细柱(50 m \times 0.320 mm \times 0.52 μ m). 二烯烃含量采用文献[6]的方法测定,所用仪器为 752 N 型紫外分光光度计(上海精密科学仪器有限公司生产).

2.2 试剂及烷基化催化剂的制备

甲苯(分析纯),北京长海化工厂;噻吩(Acros Organic, New Jersey, USA, 含量不小于 99.5%);异戊烯(98%),自制(采用叔戊醇脱水,产物用不少于 35 块理论塔板的精馏塔精馏提纯);异戊二烯(Fluka Chemika AG, 含量大于 98%);2-甲基-1,3-丁二烯(简称异戊二烯, Fluka Chemika AG, 含量大于 98%);CT175 树脂(极限使用温度 150 °C, Purolite International Group, UK). 采用文献[7]的方法制备 $\text{AlCl}_3\text{-CT175}$ 负载型催化剂,负载条件为固载温度 115 °C,固载时间 20 h.

2.3 催化剂用于模型硫化物噻吩与异丁烯的烷基化活性评价方法

采用 HPMR-1512 型微反装置(中国石油化工集团公司北京石油化工科学研究院)评价催化剂的烷基化反

收稿日期: 2004-01-14, 修回日期: 2004-03-17

基金项目: 中国石油化工集团公司科技发展基金资助项目(编号: X500010)

作者简介: 罗国华(1966-),男,湖北省天门市人,副教授,博士,主要从事工业催化研究, Tel: 010-86642787, E-mail: luoguoehua@bipt.edu.cn.

应活性. 将 1 g 催化剂装入 $\phi 8$ mm 的不锈钢反应管中, 于 115 °C 通氮气活化 1 h 后, 将温度调至反应温度待稳定. 将液体原料按一定的质量空速(WHSV)打入反应器, 反应产物冷阱收集, 采用 GC-FPD 分析产物中噻吩含量及烷基噻吩产物的种类分布.

以噻吩的转化率 $X_{TP}(\%)$ 评价催化剂的烷基化活性:

$$X_{TP} = \frac{\text{反应前噻吩浓度} - \text{反应后噻吩浓度}}{\text{反应前噻吩浓度}} \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 反应温度对 AlCl_3 -CT175 催化剂催化噻吩与异戊烯烷基化反应的影响

温度是影响噻吩与异戊烯烷基化反应的一个重要因素. 在以前的研究中^[7]发现, AlCl_3 -CT175 催化剂催化甲苯中的模型硫化物噻吩与异丁烯的烷基化反应很容易进行, 在反应温度为 80 °C 的条件下, 模型硫化物噻吩的转化率可达 98% 以上. 由于异丁烯化学性质相对于异戊烯更活泼一些, 而且 FCC 汽油中的烯烃大多为碳数超过 C_5 以上的不饱和烃, 因此, 有必要对噻吩硫化物与异戊烯的反应温度进行考察. 为此, 以 0.5% (w) 噻吩-5% (w) 异戊烯-甲苯溶液为原料, 在常压、质量空速 $\text{WHSV}=2.33 \text{ h}^{-1}$ 条件下考察了温度对噻吩烷基化转化率(反应前 2 h 平均转化率)的影响, 结果见图 1.

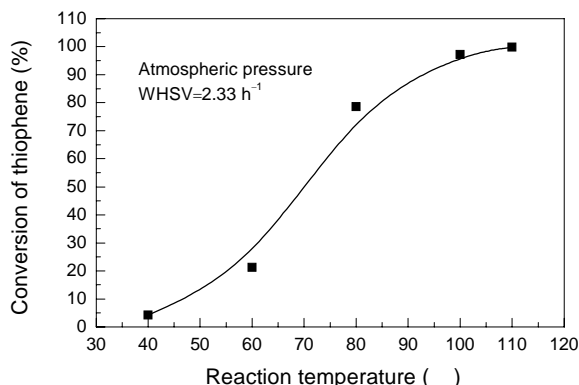


图 1 反应温度对 AlCl_3 -CT175 催化剂催化噻吩与异戊烯烷基化反应的影响

Fig.1 Influence of reaction temperature on alkylation reaction of thiophene and isopentene over AlCl_3 -CT175 catalyst

从图 1 可知, 模型硫化物噻吩与异戊烯在 AlCl_3 -CT175 催化剂上的烷基化反应随着反应温度的提高, 噻吩的转化率也相应提高. 当反应温度达到 110 °C 时, 噻吩硫化物几乎接近完全转化, 而且, 在连续 10 h 的活性稳定性考察过程中发现, 催化剂催化噻吩与异戊烯烷基化反应转化率能一直维持在 99% 以上. 因此, AlCl_3 -CT175 催化剂催化噻吩与异戊烯烷基化反应较合

适的温度在 110 °C 左右.

3.2 反应压力及二烯烃对 AlCl_3 -CT175 催化剂催化噻吩与异戊烯烷基化反应的影响

从考察反应温度对催化剂活性的影响结果不难发现, 即使是在常压下, AlCl_3 -CT175 催化剂催化噻吩与异戊烯的烷基化反应也具有很高的活性及活性稳定性, 这里并没有考虑二烯烃对催化剂活性的影响. 由于 FCC 汽油中一般含有少量化学性质相对十分活泼的二烯烃, 这些二烯烃完全可能在催化剂表面发生反应生成胶质类聚合物吸附在催化剂的表面, 如果这些结焦前体物不能及时地溶解洗脱下来, 并随产物带走, 它们将堵塞催化剂的孔道, 进而导致催化剂失活. 若提高反应压力, 保持催化床层处于液相条件下进行反应, 有可能将聚合生成的胶质洗脱下来, 以维持催化剂的活性及活性稳定性. 为此, 仍以 0.5% (w) 噻吩-5% (w) 异戊烯-甲苯溶液为原料, 并加入 5% (w) 的 2-甲基-1,3-丁二烯(即异戊二烯), 考察反应压力及二烯烃对催化剂催化噻吩与异戊烯烷基化反应的影响, 结果见图 2.

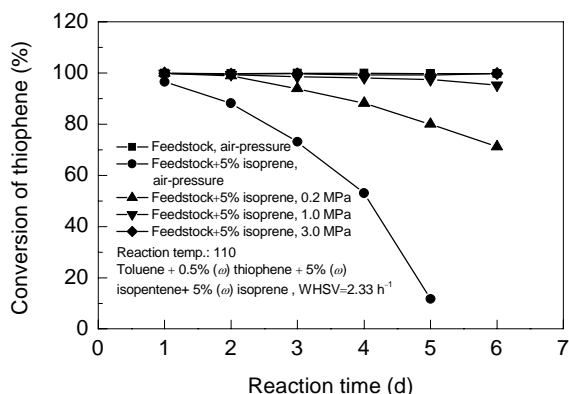


图 2 反应压力及异戊二烯对 AlCl_3 -CT175 催化剂烷基化活性稳定性的影响

Fig.2 Influences of reaction pressure and isoprene on alkylation activity stability of AlCl_3 -CT175 catalyst

从图 2 可以看出, 不含异戊二烯的原料即使在常压下连续反应 6 d, 活性仍十分稳定, 且模型硫化物噻吩几乎接近完全转化. 而反应原料中加入 5% 的异戊二烯, 在常压下反应的活性下降迅速, 反应至 120 h, 噻吩转化率降低至 40.5%. 而随着反应压力的提高, 催化剂的活性及稳定性明显提高, 当反应压力提高到 3.0 MPa, 在反应的前 6 d, 噻吩的转化率均维持在 99% 以上, 且产物呈黄褐色, 这说明加入到原料中的异戊二烯在催化剂的作用下生成的聚合物被及时地溶解下来, 从而避免了这些结焦前体物吸附在催化剂的表面和孔道中, 致使催化剂失活. 这表明提高反应压力, 保持催化床层处于液相的确能有效提高催化剂的活性稳定性.

3.3 AlCl₃-CT175 催化剂催化 FCC 汽油 60~150 馏分中的噻吩硫化物烷基化硫转移反应

采用实验室小型精馏装置将胜利炼油厂碱洗 FCC 汽油进行分馏切割得到 60~150 馏分段作为烷基化硫转移反应原料. 采用 GC-FPD 标样保留时间法并结合 GC-MS 分析可知, 该馏分段中的硫化物包括噻吩、2-甲基噻吩、3-甲基噻吩、2,5-二甲基噻吩及三甲基噻吩等甲基取代衍生物; 同时, GC-MS 分析其中至少包括甲基环戊二烯、4-甲基-1,3-戊二烯、2,5-二甲基-2,4-己二烯等共轭二烯烃. 该馏分段中总硫及二烯烃含量见表 1. 在反应温度为 110 °C, WHSV=2.33 h⁻¹ 的条件下, 对不同压力下的 AlCl₃-CT175 催化剂催化噻吩类硫化物与烯烃烷基化硫转移反应的活性稳定性进行了考察,

结果见图 3.

从图 3 可明显看出, 在常压下[图(a)], 随着反应的进行, 噻吩及甲基噻吩衍生物的烷基化转化率逐步下降, 即产物中噻吩的甲基取代物的含量不断上升, 这表明催化剂在反应的前 24 h 烷基化活性已明显下降. 随着反应压力的提高, 活性稳定性得到进一步提高; 当反应压力为 3.0 MPa 时, 催化床层完全处于液相反应. 反应前 5 d, 催化剂烷基化活性几乎没有任何变化, 而且所生成的产物的色泽明显出现焦黄色, 这是常压反应所没有的, 这一现象表明 FCC 汽油中的二烯烃等不饱和烯烃在催化剂表面聚合生成的胶质能被及时洗脱下来, 因此, 催化剂的活性在相当长的时间内没有发生变化.

表 1 原料及反应产物各馏分段总硫和二烯烃含量分析结果

Table 1 Sulfur contents of total and diolefins in the feedstock and the alkylation reaction products

FCC gasoline cut fraction with boiling range of 60~150		Total sulfur (μg/g)	Diolefins (% ω)
The accumulation product of the alkylation reaction in the period of 500~750 h	Cut fraction with boiling range of 60~150 (99.2%, φ)	1560	1.09 ⁻¹⁾
	Cut fraction with boiling range of higher than 150 (0.8%, φ)	1.76×10 ⁵	
Rate of desulfurization (%)		98.27	

Note: 1) The content was very low, which could not be detected by the UV-vis method.

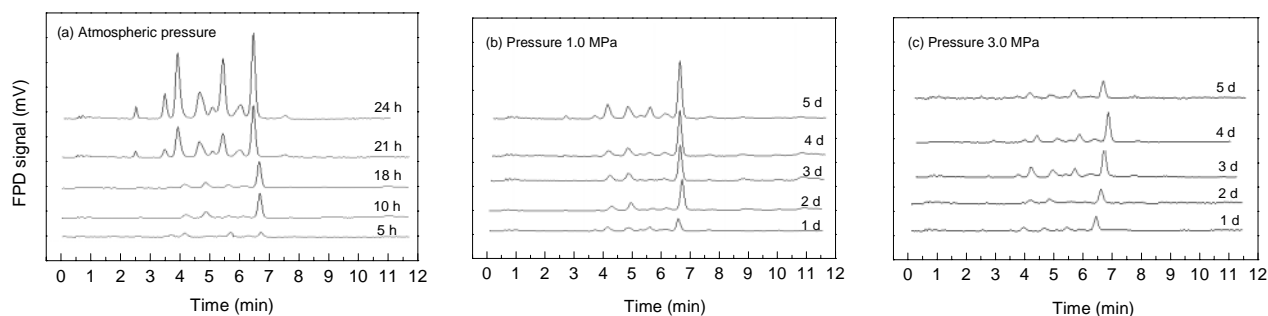


图 3 不同压力条件下 FCC 汽油 60~150 馏分段为原料的催化剂活性稳定性

Fig.3 Activity stability of catalyst under different reaction pressures with FCC gasoline fraction as a feedstock (60~150 °C)

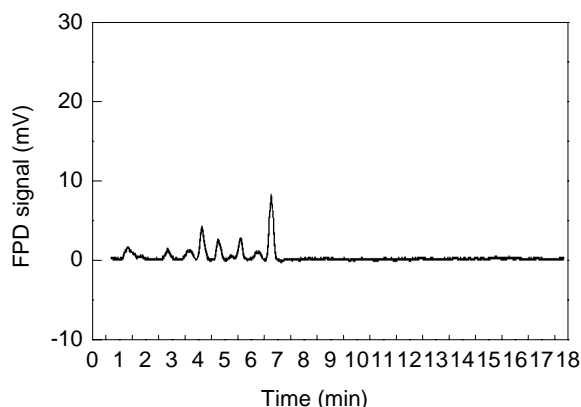


图 4 60~150 塔顶馏分噻吩类硫化物 GC-FPD 谱图
Fig.4 GC-FPD spectrum of thiophenic sulfur compounds in 60~150 °C boiling range fraction of the alkylation reaction products

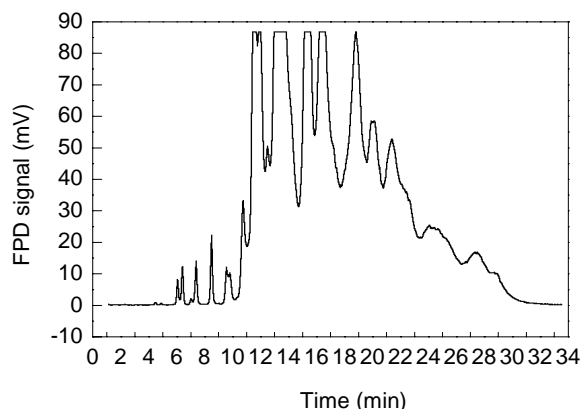


图 5 高于 150 釜底馏分噻吩类硫化物 GC-FPD 谱图
Fig.5 GC-FPD spectrum of thiophenic sulfur compounds in >150 °C boiling range fraction of the alkylation reaction products

在 110 °C, WHSV 2.33 h⁻¹, 3.0 MPa 的反应条件下, 以 FCC 汽油 60~150 °C 馏分段为原料, 对 AlCl₃-CT175 催化剂催化噻吩类硫化物与烯烃的烷基化反应进行了长达 45 d 的长运转, 结果表明催化剂的活性略有下降, 对 500~750 h 期间累积的综合产物经小型精馏塔在回流比为 2 的条件下精馏切割, 塔顶得到 60~150 °C 馏分段脱硫后的 FCC 汽油产品以及釜底高于 150 °C 的含硫馏分段, 其总硫含量及脱硫率见表 1, 硫分布 GC-FPD 谱图分别见图 4, 5.

FCC 汽油反应产物经精馏后塔顶 60~150 °C 馏分占 99.2%(φ), 釜底馏分占产物的不到 1%(φ).

从图 4, 5 可见, FCC 汽油 60~150 °C 馏分中的硫化物与其中的烯烃进行烷基化反应, 噻吩类硫化物绝大部分被转移到占 FCC 汽油全馏分不到 1% 的重组分中, 这些硫化物的相对沸点均高于 FCC 汽油的干点温度. 精馏切割的结果表明, FCC 汽油 60~150 °C 馏分中 98% 以上的硫化物被脱除, 脱硫效果十分显著. 而且从表 1 可知, 在 FCC 汽油 60~150 °C 馏分中噻吩类硫化物与烯烃烷基化硫转移反应的同时, 二烯烃含量大幅度降低, 这表明该催化剂具备脱硫及降二烯烃的功能, 这对于提高 FCC 汽油的贮藏性能、减少胶质的生成、降低汽油发动机气缸积碳量、提高汽车尾气碳氢化合物的综合排放量具有十分重要的现实意义.

4 结论

(1) 反应温度、反应压力及原料中二烯烃杂质对 AlCl₃-CT175 催化剂催化类硫化物与烯烃烷基化反应的

活性及稳定性影响较大.

(2) 反应温度为 100~110 °C、压力 0.0~3.0 MPa、原料中不含二烯烃杂质的条件下, AlCl₃-CT175 催化剂催化噻吩与异戊烯的烷基化具有十分理想的活性及活性稳定性.

(3) 若原料中存在二烯烃, 可提高反应压力, 保持催化床层处于液相反应, 能有效提高 AlCl₃-CT175 催化剂的烷基化活性稳定性.

(4) 以 FCC 汽油 60~150 °C 馏分为原料, 在 110 °C, 3.0 MPa, WHSV 2.33 h⁻¹ 的反应条件下, AlCl₃-CT175 催化剂催化噻吩类硫化物与油品中的烯烃烷基化反应活性在 1000 h 反应周期内无明显下降趋势, 烷基化硫转移率平均可达 98% 以上.

参考文献:

- [1] 苗毅. 开发符合中国国情的高品质汽油 [J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(6): 9-11.
- [2] Martinez N P, Salazar J A, Tejada J. Meet Gasoline Pool Sulfur and Octane Targets with the ISAL Process [A]. 2000 NPRA Annual Meeting [C]. Washington D C, 2000. AM-00-52.
- [3] Nemeth L T, Kulprathipan S. Removal of Sulfur Compounds from Liquid Organic Feedstreams [P]. US Pat.: 5360536, 1994-11-01.
- [4] 李春义, 山红红, 杨朝合, 等. 汽油催化裂化脱硫催化剂的研究 [J]. 石油大学学报(自然科学版), 2001, 25(3): 52-54.
- [5] Babich I V, Moulijn J A. Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams [J]. Fuel, 2003, 82(6): 607-631.
- [6] 徐亚贤, 张龙, 刘彧, 等. 紫外分光光度法测定油品中的共轭二烯烃 [J]. 石油化工, 1999, 28(10): 704-708.
- [7] 罗国华, 徐新, 杨春育, 等. 大孔磺酸树脂固载 AlCl₃ 用于噻吩与烯烃的烷基化反应 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(1): 18-23.

Removal of Sulfur Compounds from FCC Gasoline by Olefinic Alkylation of Thiophenic Sulfur over Solid Acid Catalyst

LUO Guo-hua^{1,2}, XU Xin², JIN Hai-bo², TONG Ze-min², PENG Shao-yi¹

(1. Inst. Coal Chem., CAS, Taiyuan, Shanxi 030001, China;

2. Dept. Chem. Eng., Beijing Inst. Petrochem. Technol., Beijing 102617, China)

Abstract: The influences of reaction conditions, including reaction temperature, pressure and diolefin impurity, on the catalysis performance of acid catalyst of AlCl₃-supported CT175 resin have been studied by the alkylation reaction of thiophene as a model sulfur compound with isopentene as an alkylation agent. Under the reaction conditions of reaction temperature 100~110 °C and reaction pressure lower than 3.0 MPa, the decrease of the alkylation activity of AlCl₃-CT175 catalyst results from the polymerization reaction of diolefin impurity in the feedstock over the surface of catalyst. However, AlCl₃-CT175 catalyst shows excellent alkylation activity and stability when the reaction pressure is higher than 3.0 MPa, and the conversion of thiophene is nearly 100%. The desulfurization effectiveness of AlCl₃-CT175 as catalyst for the removal of thiophenic sulfur compounds from the fraction of 60~150 °C boiling range of FCC gasoline is also investigated at the reaction conditions of 110 °C, 3.0 MPa and 2.33 h⁻¹ (WHSV), and the results show that over 98% of thiophenic sulfur compounds are converted into multi-alkylthiophene, and the diolefins in this fraction are effectively removed.

Key words: FCC gasoline; thiophene; alkylation reaction; alkylthiophene; desulfurization