

AlCl₃/γ-Al₂O₃ 催化剂的制备及其催化脱除焦化苯中噻吩的性能

王文博, 马琳, 廖俊杰, 解园园, 常晋豫, 常丽萍*

太原理工大学煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地, 山西太原 030024

摘要: 采用气相负载法制备了 AlCl₃/γ-Al₂O₃ 催化剂, 考察了 γ-Al₂O₃ 的粒径、温度、时间、AlCl₃ 加入量和载气流量等制备条件对催化剂上噻吩与烯烃烷基化反应活性的影响, 并采用 Raman 光谱、X 射线衍射和 N₂ 吸附-脱附等技术对样品进行了表征, 用气相色谱-质谱联用仪对反应产物进行了定性分析。结果表明, AlCl₃ 主要通过和 γ-Al₂O₃ 表面 -OH 结合而有效负载并均匀分布于其表面, 制得的 AlCl₃/γ-Al₂O₃ 催化剂对噻吩和烯烃的烷基化反应具有较好的催化能力, 反应产物主要是烷基噻吩。在 200 °C, 将 3 g 的 AlCl₃ 用 100 ml/min 的 N₂ 向 10 g 的 γ-Al₂O₃ (0.198~0.246 mm) 上负载 5 h, 制得的 AlCl₃/γ-Al₂O₃ 催化剂活性最高, 在液剂比为 20 ml/g 时, 噻吩脱除率可达 62.11%。

关键词: 三氯化铝; 氧化铝; 噻吩; 烯烃; 烷基化反应; 苯

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-08-19. 接受日期: 2011-10-17.

*通讯联系人. 电话/传真: (0351)6010482; 电子信箱: lpchang@tyut.edu.cn

基金来源: 山西省科技基础条件平台建设项目 (2010091015); 太原市科技局资助项目 (110148085); 山西省研究生优秀创新项目 (20113032); 山西省回国留学人员科研资助项目。

Preparation of AlCl₃/γ-Al₂O₃ Catalyst and Its Performance for Removal of Thiophene from Coking Benzene

WANG Wenbo, MA Lin, LIAO Junjie, XIE Yuanyuan, CHANG Jinyu, CHANG Liping*

State Key Laboratory of Coal Science and Technology Co-founded by Shanxi Province and the Ministry of Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

Abstract: Thiophene and olefins are the main impurities influencing the grade and quality of coking benzene. The thiophene derivative, which can be formed by the alkylation of thiophene and olefins in benzene, is easy to be removed. A series of AlCl₃/γ-Al₂O₃ catalyst samples were prepared by a gas loaded method and their catalytic activity for the alkylation of thiophene and olefins in benzene was measured. The effects of particle size of support, preparation temperature, preparation time, AlCl₃ addition amount, and flow rate of carrier gas on the catalyst activity were investigated. Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and N₂ adsorption-desorption were used to characterize the samples, and gas chromatography-mass spectroscopy was used to analyze the reaction products. The results suggest that AlCl₃ can be effectively loaded by reacting with the -OH group and the active component is uniformly distributed on the surface of γ-Al₂O₃. The catalytic effect of AlCl₃/γ-Al₂O₃ for the alkylation of thiophene and 1-hexene is obvious and the main reaction product is alkylthiophene. Based on the evaluation results of the catalyst, the optimum preparation conditions of AlCl₃/γ-Al₂O₃ are that 3 g of AlCl₃ was loaded on 10 g of γ-Al₂O₃ with the γ-Al₂O₃ particle size of 0.198–0.246 mm under N₂ atmosphere with a flow rate of 100 ml/min for 5 h at 200 °C, in which the removal efficiency of thiophene can reach 62.11% when the ratio of liquid to catalyst is 20 ml/g.

Key words: aluminum chloride; alumina; thiophene; olefin; alkylation; benzene

Received 19 August 2011. Accepted 17 October 2011.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-351-6010482; E-mail: lpchang@tyut.edu.cn

This work was supported by Basic Conditions Platform for Science and Technology Project of Shanxi Province (2010091015), the Science and Technology Bureau of Taiyuan City, China (110148085), the Excellent Innovation Project of Shanxi Graduates (20113032), and the Research Project of Shanxi Scholarship Council, China.

苯是重要的化工原料,目前国内对其需求量越来越大.纯苯主要来源于石油苯和焦化苯.我国焦化苯资源极为丰富,约占苯总产量的40%~50%,但焦化苯所制纯苯在总产量中仅占约20%.烯烃和硫化物是焦化苯中的主要杂质,限制了其进一步加工利用.硫化物噻吩(0.2%~1.6%)与苯的物化性质非常相似,分离极其困难,从而导致后续加工过程中的催化剂中毒.因此,焦化苯中的噻吩含量必须进行限制^[1].目前工业上焦化苯精制的方法有催化加氢法^[2]和硫酸酸洗法^[3].催化加氢法耗费氢气,投资规模大,工艺条件苛刻;硫酸酸洗法设备腐蚀严重,生成的废酸污染环境,已逐步被淘汰.烷基化法是通过焦化苯中固有的噻吩和烯烃发生烷基化反应而生成沸点较高的烷基噻吩,再通过普通精馏进行脱除的方法.该技术可实现噻吩和烯烃的共同脱除,且具有反应条件温和可控、成本低、产品分离回收容易等优点,具有较好的发展前景.目前该方法主要用于油品领域,而用于焦化苯精制领域还很少.

AlCl_3 是化学工业中广泛应用的Fridel-Crafts催化剂之一,对烷基化反应表现出优良的催化性能.但 AlCl_3 具有强腐蚀性,与产物的分离困难,以及在生产过程中产生大量废水等缺点,因而其应用受到限制^[4].为了克服上述缺点, AlCl_3 需要负载在合适的 SiO_2 , Al_2O_3 , 大孔磺酸树脂或分子筛等载体上使用^[5~8].目前负载 AlCl_3 的方法主要有气相负载法^[7]、两步气相负载法^[9~11]和浸渍负载法^[12~13];而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 廉价易得,一步气相负载法操作简单.因此,本文以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,采用一步气相负载法制备 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,探讨制备条件对催化剂上苯中噻吩脱除性能的影响,以制备活性高、选择性好的能用于焦化苯精制的催化剂.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

无水 AlCl_3 (99.5%)和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 均为购置的试剂.催化剂制备装置示意图见图1.气化区和负载区分别由多孔筛板支撑,将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在马弗炉中于400℃处理3h后,称取10g置于负载区;再将一定量的无水 AlCl_3 置于气化区,气化温度设定为200℃(略高于 AlCl_3 的升华温度178℃).调节好负载区的温度(制备温度),在一定的 N_2 流量下将 AlCl_3

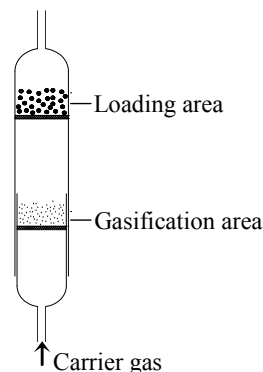


图1 催化剂制备装置示意图

Fig. 1. Scheme of the device for the catalyst preparation.

蒸气带到负载区进行负载反应,用碱液吸收尾气中的 HCl 和未反应的 AlCl_3 蒸气.负载结束后,用 N_2 持续吹扫1h,以除去未负载于载体上的 AlCl_3 .

1.2 催化剂的评价

将2.5g制得的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂置于250ml的三口烧瓶中,加入浓度分别为700和4690mg/L噻吩和1-己烯的焦化苯模拟溶液50ml,磁力搅拌,于60℃回流反应2h.反应后,用配备火焰光度检测器(FPD)的气相色谱检测反应后溶液中噻吩浓度,并计算噻吩脱除率(η),以评价催化剂的活性.

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

其中, c_0 和 c 分别为反应前后溶液中噻吩的浓度(mg/L).

1.3 催化剂的表征

活性组分负载量的测定:将0.5g的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂放入一定体积的去离子水中超声溶解1h,离心分离,通过DX500型离子色谱仪检测上清液中 Cl^- 离子的浓度,计算催化剂中 Cl^- 离子的含量,以此反映活性组分的负载量.

采用日本理学公司D/max 2500型粉末X射线衍射(XRD)仪分析样品的物相. $\text{Cu K}\alpha$ 射线,石墨单色器,管电压40kV,管电流100mA,扫描速率8°/min,步长0.01°,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 85^\circ$.液相产物的GC-MS分析在美国惠普公司HP 6890-5973MSD型气相色谱-质谱联用仪上进行.分离柱型号HP-5MS,载气为氦气,流速0.6ml/min.样品的比表面积测定在意大利Thermo公司Sorpomatic 1990型全自动物理和化学吸附仪上测定,以液氮为吸附质.拉曼(Raman)分析采用英国Renishaw公司

inVia 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪, 扫描范围 $100\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 仪器分辨率 1 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 载体粒径对催化剂活性组分负载量及噻吩脱除率的影响

在无水 AlCl_3 加入量 3.0 g , 制备温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 制备时间 5 h , 载气 N_2 流量 80 ml/min 的条件下制得的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对噻吩的脱除率和催化剂中 Cl^- 离子含量随载体粒径的变化如图 2 所示. 由图可见, 当载体粒径为 $0.246\sim 0.198\text{ mm}$ 时, 催化剂上噻吩脱除率最高 (60.03%); 随着载体粒径的减小, 氯离子含量变化不明显, 直到低于 0.198 mm 时才显著下降. 这说明催化剂制备过程中, AlCl_3 蒸气在颗粒间和颗粒内的分布起重要作用. 实验过程中, 床层压降在载体粒径低于 0.198 mm 时的变化也证实了载体粒径与其颗粒间空隙大小的对应关系, 进而影响了 AlCl_3 蒸气扩散到载体表面进行负载的难易程度. 图中结果显示, 催化剂上噻吩的脱除效率并不与其活性组分含量相对应. 当催化剂粒径大于 0.246 mm 时, 随着活性组分含量的升高, 催化剂的活性反而降低. 这可能是由于载体粒度较大的催化剂中 AlCl_3 的负载量较高, 易于堵塞孔道, 影响内表面的有效利用; 另一方面, 在催化反应过程中内扩散也起重要作用, 催化剂粒径越小, 内扩散阻力越

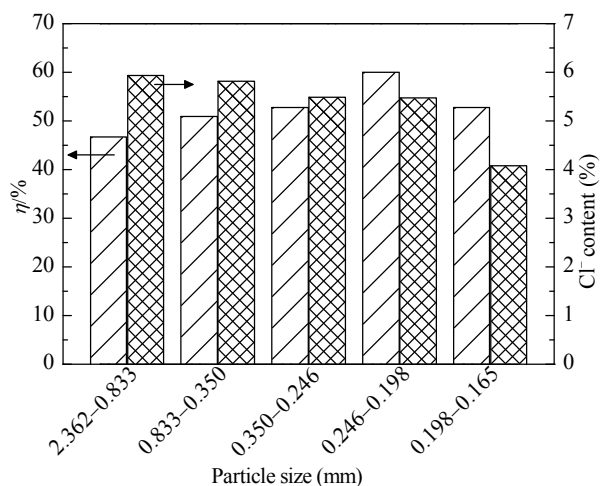


图 2 载体粒径对 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂噻吩脱除率和催化剂中 Cl^- 离子含量的影响

Fig. 2. Effects of particle size of support on the removal of thiophene (η) and the Cl^- content in the $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. Reaction conditions: thiophene 700 mg/L , 1-hexene 4690 mg/L , $60\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h .

小, 相应地, 噻吩脱除率越高. 但当粒径小于 0.198 mm 时, 所得催化剂中活性组分含量明显降低, 因而催化剂活性降低.

2.2 制备温度对催化剂活性组分负载量和噻吩脱除率的影响

在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体粒径 $0.246\sim 0.198\text{ mm}$, 无水 AlCl_3 加入量 3.0 g , 制备时间 5 h , 载气 N_2 流量 80 ml/min 的条件下制得的催化剂上噻吩脱除率及催化剂中 Cl^- 离子含量随其制备温度的变化示于图 3. 由图可见, 当催化剂制备温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时噻吩脱除效果最佳; 催化剂中 Cl^- 离子的含量也最高. 这说明活性组分含量最多, 催化活性最高.

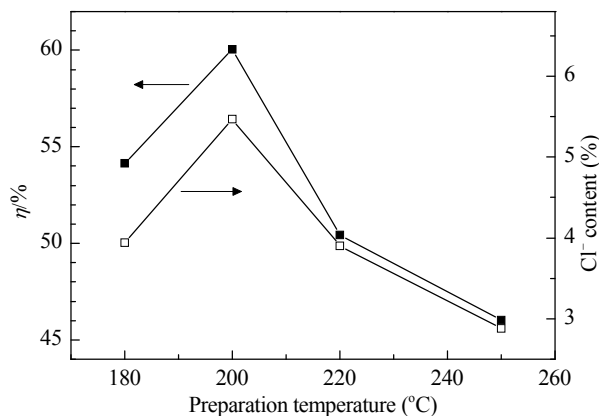
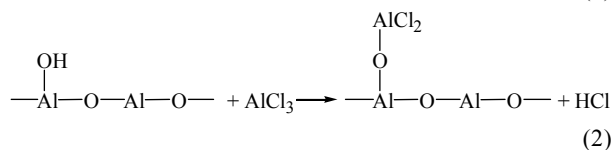
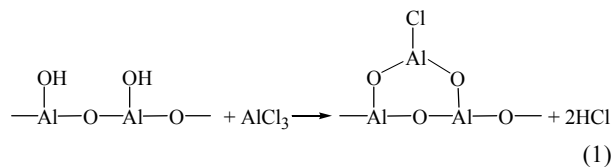
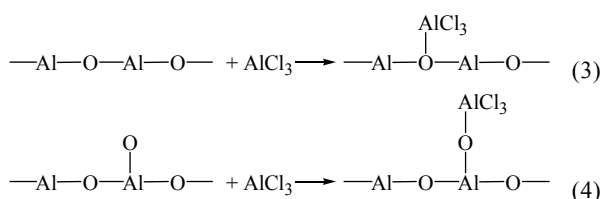


图 3 制备温度对 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂噻吩脱除率和催化剂中 Cl^- 离子含量的影响

Fig. 3. Effects of the preparation temperature on η and the Cl^- content in the $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

图 4 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和不同温度下制备的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 Raman 光谱. 可以看出, 各 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品在 1624 cm^{-1} 处都出现了一个明显区别于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 AlCl_3 的振动峰. 这说明 AlCl_3 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发生了化学反应, 以新的化学键结合. 研究表明^[14], AlCl_3 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的羟基作用, 发生如方程式 (1)~(4) 所示的反应, 且以 (2) 式反应为主:





1624 cm^{-1} 处振动峰很有可能归属于 $[-\text{O}-\text{AlCl}_2]$. 还可以看出, 200 $^{\circ}\text{C}$ 制备的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 1624 cm^{-1} 处的振动峰最强, 说明在 200 $^{\circ}\text{C}$ 制备时有利于 AlCl_3 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的羟基的结合, 负载更完全. 于 180 $^{\circ}\text{C}$ 制备的催化剂上该振动峰略弱于 220 和 250 $^{\circ}\text{C}$ 时的, 但噻吩脱除效率却略高. 结合图 3 分析可知, 180 $^{\circ}\text{C}$ 制备的催化剂中活性组分含量略高于 220 和 250 $^{\circ}\text{C}$ 制备的催化剂, 说明在 180 $^{\circ}\text{C}$ 的较低温度下制备的催化剂中, AlCl_3 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的负载不仅以化学吸附的形式进行, 还有部分以物理吸附的形式进行.

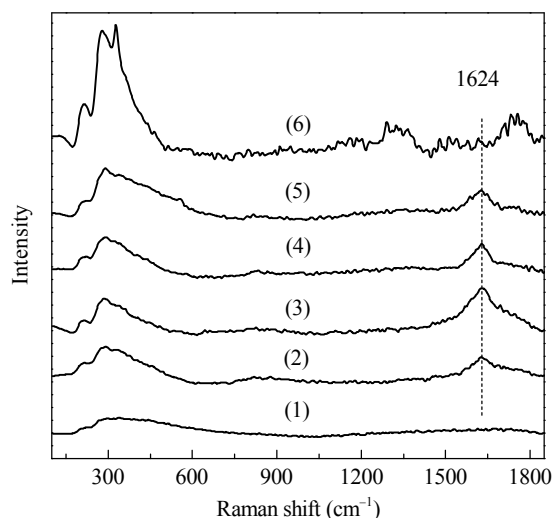


图 4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlCl_3 和不同温度下制备的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 Raman 光谱

Fig. 4. Raman spectra of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlCl_3 , and the $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples prepared at different temperatures. (1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (2) 180 $^{\circ}\text{C}$; (3) 200 $^{\circ}\text{C}$; (4) 220 $^{\circ}\text{C}$; (5) 250 $^{\circ}\text{C}$; (6) AlCl_3 .

图 5 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlCl_3 和不同温度下制备的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱基本一致, 说明 AlCl_3 的负载并未改变 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶型及骨架结构, 且未出现 AlCl_3 及新物质的特征峰. 这是由于 AlCl_3 与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结合后, 以无定形或纳米晶粒的形式高度分散于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中.

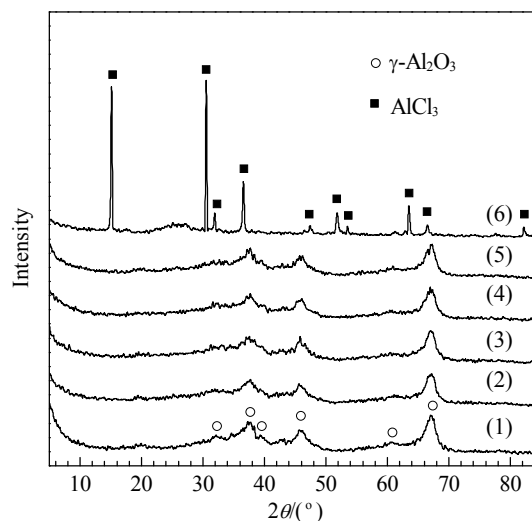


图 5 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlCl_3 和不同温度下制备的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 5. XRD patterns of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlCl_3 , and the $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples prepared at different temperatures. (1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (2) 180 $^{\circ}\text{C}$; (3) 200 $^{\circ}\text{C}$; (4) 220 $^{\circ}\text{C}$; (5) 250 $^{\circ}\text{C}$; (6) AlCl_3 .

2.3 制备时间对催化剂活性组分负载量和噻吩脱除率的影响

在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒径 0.198~0.246 mm, 无水 AlCl_3 加入量 3.0 g, 制备温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 载气 N_2 流量 80 ml/min 的条件下, 催化剂制备时间对其催化脱除噻吩性能和催化剂中 Cl^- 离子含量的影响示于图 6. 由图可知, 制备 5 h 所得 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上噻吩脱除效果最佳.

表 1 给出了不同制备时间制得的催化剂样品的比表面积. 可以看出, 当制备时间从 3 h 增至 6 h 时,

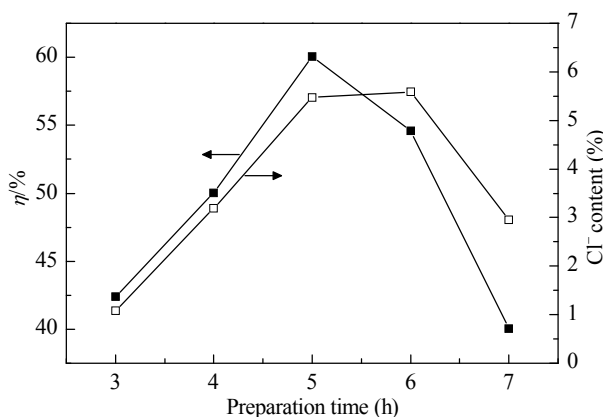


图 6 制备时间对 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂噻吩脱除率和催化剂中 Cl^- 离子含量的影响

Fig. 6. Effects of the preparation time on η and the Cl^- content in $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

表 1 不同制备时间制得的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积

Table 1 Surface area of the $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared with different time

Preparation time (h)	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	209.7
3	196.7
4	194.2
5	188.7
6	177.1
7	202.3

随着 AlCl_3 负载量不断增加, $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积逐渐减小.

由图 6 还可以看出, 当负载时间小于 5 h 时, 随着制备时间的延长, 相应催化剂上的噻吩脱除率明显提高, 说明负载并不完全; 至 5 h 时催化剂上噻吩脱除率最高; 继续延长至 6 h 时, 活性组分负载量的增加明显变缓, 且噻吩脱除率开始下降. 这说明制备时间为 5 h 时, 活性组分的负载已达到充分; 至 6 h 时催化剂比表面积下降, 说明过量负载造成活性组分聚集堵塞孔道, 活性组分有效利用率下降, 从而导致噻吩脱除率下降. 当制备时间继续延长至 7 h 时, 催化剂比表面反而增大, 但催化剂上噻吩脱除率却明显下降. 结合图 6 和表 1 可知, 负载时间过长造成了活性组分流失. 这是由于负载超过 6 h 后, 气化区的活性组分可能已完全挥发, 此时催化剂被纯载气吹扫, 使得物理吸附的部分 AlCl_3 脱附. 另一方面, AlCl_3 在载体上的负载反应属于一个可逆过程^[15]; 气化区不存在活性组分时, 可逆反应解析出来的 AlCl_3 不断被吹扫, 环境气氛中 AlCl_3 一直处于较低浓度, 导致负载的 AlCl_3 不断解析, 使其含量不断下降, 从而导致噻吩脱除率降低, 而催化剂的比表面积增大.

2.4 AlCl_3 加入量对催化剂活性组分负载量和噻吩脱除率的影响

在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒径 0.198~0.246 mm, 制备温度 200 °C, 制备时间 5 h, 载气 N_2 流量 80 ml/min, 无水 AlCl_3 加入量对制得的催化剂上噻吩脱除率及其 Cl^- 离子含量的影响示于图 7. 由图可见, 当无水 AlCl_3 加入量为 3.0 g 时催化剂上噻吩的脱除效果最佳. 上述催化剂的比表面积见表 2. 可以看出, 随着 AlCl_3 加入量的增加, 催化剂中活性组分含量随之增

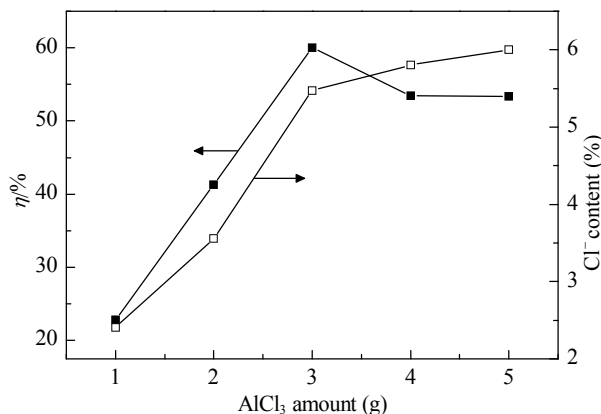


图 7 AlCl_3 加入量对 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂噻吩脱除率和催化剂中 Cl^- 离子含量的影响

Fig. 7. Effects of AlCl_3 amount on η and the Cl^- content in the $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

加, 其比表面积逐渐下降; 至 3.0 g 后, 催化剂中活性组分含量增加趋势以及催化剂比表面积下降趋势变缓, 这说明活性组分加入量为 3.0 g 时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面羟基几乎全部与 AlCl_3 结合, 催化剂已充分负载. 当 AlCl_3 加入量大于 3.0 g 时, 过量负载造成活性组分少量聚集、堵塞孔道, 使得催化剂比表面积降低, 活性组分利用率下降, 从而影响噻吩的脱除效率.

表 2 不同 AlCl_3 加入量制得的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积

Table 2 Surface area of the $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different AlCl_3 addition amount

Amount of AlCl_3 (g)	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$
Blank	209.7
1.0	203.0
2.0	194.9
3.0	188.7
4.0	184.9
5.0	183.1

2.5 载气流量对催化剂活性组分的负载量及噻吩脱除率的影响

在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体粒径 0.198~0.246 mm, 无水 AlCl_3 加入量 3.0 g, 制备温度 200 °C, 制备时间 5 h 条件下制得的 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上噻吩脱除率及其 Cl^- 离子含量随载气流量的变化示于图 8. 可以看出, 随着载气 N_2 流量从 60 ml/min 增加到 100 ml/min, 催化剂上噻吩脱除率从 51.89% 逐渐提高到 62.11%; 至 100 ml/min 时, $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的性能最佳. 当载气流量较小时, 催化剂中 Cl^- 离子含

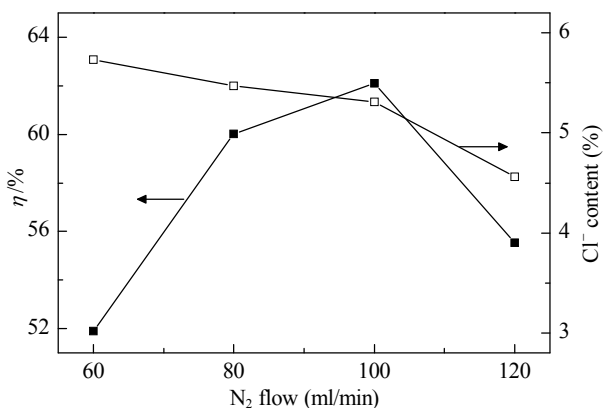


图 8 载气流量对 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上噻吩脱除率和催化剂中 Cl^- 离子含量的影响

Fig. 8. Effects of the carrier gas flow rate on η and the Cl^- content in the $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.

量较高, 说明在低载气流量下, 载体与活性组分接触的时间充分, 有利于负载; 但过长的制备时间造成负载过量, 活性组分有效利用率降低, 噻吩的脱除效果反而不好. 当载气流量增加至 120 ml/min 时, 因为催化剂中活性组分含量明显下降, 导致其活性降低. 这是由于载气流量的增加使得 AlCl_3 升华速率加快; 同时, 载气流量过大, 导致 AlCl_3 蒸气快速通过负载区而来不及与载体进行反应, 不但不利于负载, 而且造成 AlCl_3 的浪费.

2.6 催化机理探讨

$\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在相同噻吩浓度 (700 mg/L) 的噻吩-苯溶液中, 进行的有无烯烃参与条件下噻吩脱除率结果显示, 烯烃的参与明显提高了噻吩的脱除效率. 溶液中无烯烃存在时, 噻吩脱除率为 23.62%; 当溶液中 1-己烯浓度为 4690 mg/L 时, 噻吩脱除率升高到 62.11%. 无烯烃参与时, GC-FPD 结果表明, 反应后物质种类并未发生变化, 说明此时的催化剂主要起吸附噻吩的作用. 烯烃参与时, 反应产物的 GC-MS 检测结果见表 3. 可以推测, 噻吩和烯烃确实在 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂作用下发生了烷基化反应, 生成烷基噻吩. 烷基碳链长度的不同说明 1-己烯在和噻吩发生烷基化反应的同时, 伴随有烯烃的裂解. 此外, 产物中还存在有苯的衍生物, 说明该催化剂对苯的烷基化反应也具有一定的催化能力, 但从苯作为溶剂, 噻吩作为杂质考虑, $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂依然具有较好的选择性.

表 3 1-己烯参与下噻吩脱除反应产物的 GC-MS 分析结果
Table 3 GC-MS results of products from the reaction of thiophene with 1-hexene

Retention time (min)	Product	
	Name	Structure
18.39	2-hexylthiophene	
18.50	1-ethylbutylbenzene	
18.64	2-propylthiophene	
18.88	1-methylpentylbenzene	
19.08	3,4-dimethylthiophene	

3 结论

气相负载法可将 AlCl_3 均匀负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 负载过程主要通过 AlCl_3 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的羟基作用, 低温时催化剂上还存在有物理吸附负载的活性组分. 载体粒径、制备温度和时间、 AlCl_3 加入量和载气流量影响所得催化剂的比表面积、活性组分含量及其分布, 从而影响其脱除噻吩的能力. 催化剂的最佳制备条件为: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 10 g, AlCl_3 加入量 3 g, 载体粒径 0.198~0.246 mm, 制备温度 200 °C, 制备时间 5 h, 载气流量 100 ml/min. 在噻吩和 1-己烯含量分别为 700 mg/L 和 4690 mg/L 的苯溶液中, 液剂比为 20 ml/g 时, 噻吩脱除率可达 62.11%. 当在 60 °C 反应时, 苯中噻吩和 1-己烯在 $\text{AlCl}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化作用下能够发生烷基化反应, 生成烷基噻吩. 由此可见, 焦化苯基于烯烃与噻吩间烷基化反应脱硫精制提质是可行的.

参 考 文 献

- 1 廖俊杰, 王文博, 王海堂, 靳庆麦, 常丽萍. 现代化工 (Liao J J, Wang W B, Wang H T, Jin Q M, Chang L P. *Mod Chem Ind*), 2009, **29**(S1): 219
- 2 葛晖, 李学宽, 王建国, 吕占军, 秦张峰, 周立功. 燃料化学学报 (Ge H, Li X K, Wang J G, Lü Zh J, Qin Zh F, Zhou L G. *J Fuel Chem Technol*), 2009, **37**: 199
- 3 郭树才. 煤化工工艺学. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社 (Guo Sh C. *Coal Chemical Technology*. 2nd Ed. Beijing: Chemical Industry Press)

- jing: Chem Ind Press), 2006. 104
- 4 韩雪, 郭亚军, 吴伟. 石油化工 (Han X, Guo Y J, Wu W. *Petrochem Technol*), 2006, **35**: 88
 - 5 Xu T, Kob N, Drago R S, Nicholas J B, Haw J F. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**: 12231
 - 6 Cai T X, He M, Shi X Zh, Wang X P, Han D X, Lü L H. *Catal Today*, 2001, **69**: 291
 - 7 罗国华, 徐新, 杨春育, 佟泽民, 彭少逸. 过程工程学报 (Luo G H, Xu X, Yang Ch Y, Tong Z M, Peng Sh Y. *Chin J Process Eng*), 2003, **3**: 18
 - 8 Sridevi U, Rao B K B, Pradhan N C. *Chem Eng J*, 2001, **83**: 185
 - 9 唐华, 纪敏, 王新葵, 贺民, 蔡天锡. 催化学报 (Tang H, Ji M, Wang X K, He M, Cai T X. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 725
 - 10 齐丽莉, 纪敏, 王新葵, 贺民, 蔡天锡. 催化学报 (Qi L L, Ji M, Wang X K, He M, Cai T X. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 383
 - 11 吴义辉, 田福平, 贺民, 蔡天锡. 催化学报 (Wu Y H, Tian F P, He M, Cai T X. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 1138
 - 12 Cámara R, Rimada R, Romanelli G, Autino J C, Vázquez P. *Catal Today*, 2008, **133-135**: 822
 - 13 刘磊, 王兰芝, 侯凯湖. 石油炼制与化工 (Liu L, Wang L Zh, Hou K H. *Petrol Process Petrochem*), 2007, **38**(6): 30
 - 14 王囡囡, 蒋山, 纪敏, 贺民, 林洁, 蔡天锡. 石油化工 (Wang N N, Jiang Sh, Ji M, He M, Lin J, Cai T X. *Petrochem Technol*), 2006, **35**: 479
 - 15 Drago R S, Petrosius S C, Chronister C W. *Inorg Chem*, 1994, **33**: 367