

大孔磺酸树脂催化 FCC 汽油烷基化 脱硫降烯烃性能的研究

苗振宇, 李 真, 李永红*

(天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 精馏技术国家工程研究中心,
天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

摘要:针对大孔磺酸树脂催化 FCC 汽油组分烷基化脱硫和降烯烃的问题,研究了 FCC 汽油内部关键组分之间的反应规律。结果表明, NKC-9、D005-II、Amberlyst 35 和 Amberlyst 36 4 种大孔磺酸树脂中 Amberlyst 36 的催化效果最好,最佳反应温度是 90℃。在 Amberlyst 36 催化下,与含硫化物反应时,烯烃的活性顺序是:异戊烯>2,3-二甲基-2-丁烯>2,3-二甲基-1-丁烯>2-戊烯>1-戊烯>1-己烯。含硫化物中硫醇反应活性最高,3-甲基噻吩反应活性大于噻吩。Amberlyst 36 催化下,异戊烯、2,3-二甲基-2-丁烯和 2-戊烯可以与异戊烷发生烷基化反应,降烯烃效果明显。而 1-戊烯、2,3-二甲基-1-丁烯和 1-己烯主要是发生自身异构化反应。

关键词: 烷基化; 脱硫; 降烯烃; Amberlyst 36

中图分类号: 530.2410

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)12-0154-04

DOI: 10.16660/j.cnki.issn.0253-4320.2018.12.034

Catalytic performance of macroporous sulfonic resins in alkylation desulfurization and olefins reduction of FCC gasoline

MIAO Zhen-yu, LI Zhen, LI Yong-hong*

(Key Lab for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology,
Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Experiments are performed to study the law of reactions among key components in FCC gasoline, which is aiming at solve the problems in alkylation desulfurization and olefins reduction of FCC gasoline catalyzed over macroporous sulfonic resins. Experiment results show that Amberlyst 36 exhibits the best catalysis efficiency among NKC-9, D005-II, Amberlyst 35 and Amberlyst 36, and the best reaction temperature is at 90℃. The reaction activity of olefins ranks from high to low as follows: isoamylene, 2,3-dimethyl-2-butene, 2,3-dimethyl-1-butylene, 2-pentene, 1-pentene and 1-hexene when they react with sulfur-containing compounds through catalysis of Amberlyst 36. The reaction activity sequence of sulfur-containing compounds is propanethiol>3-methylthiophene>thiophene. Under the catalysis of Amberlyst 36, isoamylene, 2-pentene and 2,3-dimethyl-2-butene can perform alkylation reaction with isoamyl, bringing about a significant effect to reduce olefin. However, 1-pentene, 2,3-dimethyl-1-butene or 1-hexene cannot perform such alkylation reaction, but occurs mainly isomerization reaction themselves.

Key words: alkylation; desulfurization; reduction of olefins; Amberlyst 36

我国汽油以 FCC 汽油为主,约占 80%。FCC 汽油最大的缺点是硫和烯烃质量分数高。脱硫和降烯烃的主要方法是直接加氢法^[1],直接加氢需要高温、高压,会损耗大量氢气并降低汽油的辛烷值。所以,使 FCC 汽油最大限度地脱硫和降烯烃到一定的标准并不损失辛烷值是一个很吸引人的研究课题。烷基化脱硫在反应条件和脱硫率等方面具有明显的优势^[2-3],能够在降低硫质量分数的同时保持汽油辛烷值。大孔磺酸树脂催化的烷基化反应具有更温和的反应条件和比其他固体酸更高的催化活性和良好的稳定性^[4-8]。C4 烯烃和异丁烷烷基化生产高

辛烷值烷基化汽油是生产清洁汽油的一种方法^[9-10]。FCC 汽油中低碳异构烷烃和烯烃也可以发生烷基化反应,从而达到降烯烃的目的。

由于两者同样都遵循碳正离子反应机理,笔者结合 FCC 汽油中烷基化脱硫和降烯烃 2 项研究,探索大孔磺酸树脂催化对 FCC 汽油组分的改质效果。其中 2 种反应分别是:低碳烯烃和噻吩、硫醇等硫化物发生烷基化和硫醚化反应生成超出汽油馏分的高沸点硫化物,再通过精馏将高沸点硫化物脱离汽油组分达到脱硫的目的;FCC 汽油中低链异构烷烃与烯烃反应生成高辛烷值异构烷烃达到降烯烃的目

收稿日期:2018-03-14;修回日期:2018-10-08

作者简介:苗振宇(1993-),男,硕士,研究方向为催化反应、石油化工,zhenyu930212@163.com;李永红(1958-),女,博士,教授,研究方向为石油化工、绿色化学工艺,通讯联系人,yhli@tju.edu.cn。

的。FCC 汽油中酸催化的碳正离子机理的反应还包括一些副反应,如烯烃和芳烃的烷基化反应,会生成超出汽油馏分的烃类物质而降低汽油收率;烯烃的多聚会生成高聚物聚集在催化剂表面,导致固体酸催化剂孔径阻塞而失活等。

1 实验研究

1.1 实验原料及反应方程式

异戊烷(质量分数为 25%)、C5/C6 烯烃(质量分数为 25%)、正癸烷(质量分数为 50%)和含硫化物(质量浓度为 300 mg/L 左右)配成四元化合物。其中的 C5/C6 烯烃共 6 种:异戊烯、2-戊烯、1-戊烯、2,3-二甲基-2-丁烯、2,3-二甲基-1-丁烯、1-己烯;含硫化物共 3 种:噻吩、3-甲基噻吩、正丙硫醇,分别配制成 18 种不同的原料液进行实验。另外考察甲苯和烯烃的副反应。以异戊烯为例的反应方程式如图 1 所示。

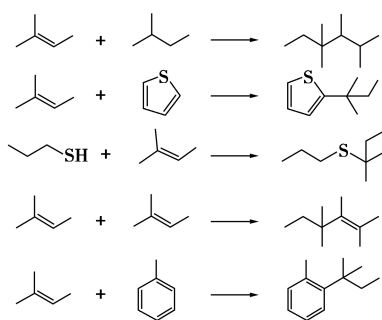


图 1 反应方程式

1.2 催化剂

NKC-9,南开大学化学厂生产;D005-II,丹东明珠特种树脂有限公司生产;Amberlyst 35 和 Amberlyst 36,美国 Rome&Hass 公司生产。4 种树脂的具体性质如表 1 所示。对于湿催化剂需要进行干燥预处理。

表 1 树脂的性质

	NKC-9	D005-II	Amberlyst 35	Amberlyst 36
全交换容量/ [mmol·g ⁻¹ (dry)]	≥4.7	≥5.2	≥5.2	>5.4
粒度/mm	0.4~	0.315~	0.7~	0.425~
	1.25	1.25	0.95	1.180
干视密度/(g·mL ⁻¹)	0.65~	0.64~	0.39~	1~1.2
	0.75	0.68	0.42	
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	77	40~50	45	24
平均孔径/nm	56	38~45	24	33
最高使用温度/℃	100	120	140	150

1.3 活性评价方法

烷基化反应在微固定床连续反应器中进行,反应器内径 6 mm,催化剂装填质量为 2 g,质量空速为 2 h⁻¹,通入氮气使反应压力为 2 MPa 确保反应在液相中进行。

1.4 分析方法

采用配有 FID 和 FPD 双检测器的 GC-9790 型气相色谱仪分析反应产品的烃类及硫化物的分布变化。采用 HP5975-6890N 型 GC-MS 色谱联用仪定性分析反应产物组分。

2 结果与讨论

2.1 不同的树脂催化脱硫效果

对 NKC-9、D005-II、Amberlyst 35 和 Amberlyst 36 四种大孔磺酸树脂催化剂在由异戊烯、噻吩和正癸烷组成的反应液中的烷基化脱硫效果进行了对比研究,反应温度为 90℃,结果如表 2 所示。

表 2 树脂催化下反应结果

	NKC-9	D005-II	Amberlyst 35	Amberlyst 36
X _T /%	91.2	99.7	98.5	99.4
C _{C5-T} /%	97.5	75.2	96.3	97.9
C _{C10-T} /%	1.5	0.5	0.9	0.8

注: X_T 是噻吩的转化率, C_{C5-T} 是噻吩一次烷基化产物 C_{5-T} 占硫化物的质量分数, C_{C10-T} 是噻吩二次烷基化产物 C_{10-T} 占硫化物的质量分数。

由表 2 可以看出, NKC-9 的催化转化率较低,为 91.2%,而另外 3 种催化的反应噻吩转化率都在 98% 以上,且 4 种催化剂在催化噻吩烷基化过程中都发生了裂化反应,产物为硫化氢,其中 D005-II 反应中生成硫化氢较多(24.3%),而硫化氢不利于硫化物的除去。Amberlyst 36 的催化效果最好,原因是因为交换量更大,有着更多的酸量,有助于烯烃吸附形成碳正离子,进而与噻吩进行烷基化反应。而且 Amberlyst 36 有着更高的最高承受温度 150℃,因此接下来将对 Amberlyst 36 在脱硫和降烯烃两方面进行探讨。

2.2 温度对脱硫和降烯烃的影响

以异戊烯和噻吩为代表,考察温度对噻吩烷基化、烷烃烷基化、烯烃聚合的影响。

不同温度下体系中噻吩和异戊烯的转化率如表 3 所示。由表 3 可以看出,在该温度内反应,噻吩转化率接近 100%,而异戊烯的转化率也接近 90%。随着温度升高,烯烃转化率有所增加。而在反应过程中,异戊烯自身会发生低聚副反应,所以又考察了

产物中 C10 烃类的选择性,结果表 4 所示。由表 4 可以看出,随着温度的升高,C10 烃类的选择性在减小,所以高温更有利于产生大的聚合物,对反应是不利的。产物中硫化物分布情况如表 5 所示。由表 5 可以看出,在 90~130℃,随着温度的升高硫化氢的质量分数明显增大,所以高温有助于噻吩化合物向硫化氢裂解,不利于烷基化硫转移反应。反应温度设定在较低的 90℃ 更有助于 FCC 汽油中烷基化脱硫和降烯烃的反应。

表 3 不同温度下噻吩和异戊烯的转化率

温度/℃	90	110	130
$X_T/\%$	99.4	99.6	99.9
$X_{C5}/\%$	89.5	93.6	95.3

表 4 不同温度下 C10 烃类的选择性

温度/℃	90	110	130
$S_{C10}/\%$	48.3	35.2	33.4

表 5 不同温度下硫化物的质量分数分布

温度/℃	90	110	130
$C_{C5-T}/\%$	0.8	0.5	0.2
$C_{C10-T}/\%$	97.9	94.4	91.2
$C_{H_2S}/\%$	0.6	2.9	5.6

2.3 不同硫化物脱硫效果

对噻吩、3-甲基噻吩和正丙硫醇 3 种硫化物分别与异戊烯、2-戊烯、1-戊烯、2,3-二甲基-2-丁烯、2,3-二甲基-1-丁烯和 1-己烯反应体系在 90℃ 下的反应进行研究。催化剂分别对于 3 种硫化物和各种烯烃反应时的转化率如表 6 所示。

表 6 含硫化合物在和烯烃反应中的转化率

	转化率/%		
	噻吩	3-甲基噻吩	正丙硫醇
异戊烯	99.4	99.1	99.9
2-戊烯	74.5	75.3	82.3
1-戊烯	43.9	61.1	91.1
2,3-二甲基-2-丁烯	93.7	96.6	93.7
2,3-二甲基-1-丁烯	89.2	91.1	68.6
1-己烯	35.0	67.4	62.3

由表 6 可以看出,C5 烯烃中,与噻吩反应活性顺序是:异戊烯>2-戊烯>1-戊烯。因为碳正离子稳定顺序是叔碳正离子>仲碳正离子>伯碳正离子,所以异构烯烃反应活性是最大的。C6 烯烃有着相同的规律,2,3-二甲基-2-丁烯和 2,3-二甲基-1-丁烯与噻吩反应的活性相差不大,而 1-己烯属于直链烯烃,反应活性很弱。比较 C5 和 C6 烯烃可以发

现,C5 烯烃的反应活性更大。这是由于烯烃随链长增加极性减小,吸附在催化剂表面的能力也减弱,反应活性减小,反应需要更大的酸强度。由于反应活性 2,3-二甲基-2-丁烯>2-戊烯,因此,烯烃结构对反应活性的影响大于链长的影响。

对于 3-甲基噻吩与各种烯烃反应的活性和噻吩几乎有着一样的规律。且 3-甲基噻吩的转化率比噻吩的转化率要大。由此推测,甲基的存在有利于烷基化脱硫效果。

正丙硫醇和异戊烯反应主要生成高沸点的硫醚,同样通过反应精馏的方法将其分离。正丙硫醇和不同烯烃反应速率的趋势和噻吩类相似,但反应速率比噻吩更大。这是因为正丙硫醇本身极性比噻吩类化合物大得多,更有利于吸附,会更容易发生反应。

2.4 不同烯烃烷基化效果

对于异戊烯和 6 种烯烃各自的烷基化反应,其中各种烯烃的转化率如表 7 所示,3 种 C5 烯烃反应的产物中各物质质量分数分布如表 8 所示,3 种 C6 烯烃反应的产物中各物质质量分数分布如表 9 所示。

表 7 烯烃的转化率

	2,3-异戊烯	2,3-2-戊烯	2,3-1-戊烯	2,3-二甲基-2-丁烯	2,3-二甲基-1-丁烯	1-己烯
转化率/%	89.5	45.8	95.8	55.7	85.4	91.6

表 8 C5 烯烃和异戊烯反应产物各物质质量分数分布

	产物质量分数/%			
	异构 C5 烯烃	C6~C9 烃类	C10 烷烃和烯烃	C11+
异戊烯	0	8.5	48.3	43.2
2-戊烯	0	5.2	55.2	39.6
1-戊烯	61.3	1.2	22.5	15.0

表 9 C6 烯烃和异戊烯反应产物各物质质量分数分布

	产物质量分数/%			
	异构 C6 烯烃	C7~C10 烃类	C11, C12 烷烃和烯烃	C13+
2,3-二甲基-2-丁烯	0	6.4	55.3	38.3
2,3-二甲基-1-丁烯	58.8	1.5	22.8	16.9
1-己烯	71	2.1	15.3	11.6

由表 7~表 9 可以看出,异戊烯的转化率近 90%,反应活性比较高;而产物中 C10 烃类占 48.3%,C11+烃类占 43.2%,说明反应生成了一些高聚物。C10 产物里边既有烷基化生成的支链烷

烃,也有小部分烯烃二聚产物,这些反应对于降烯烃都是有益的。2-戊烯转化率只有 45.8%,产物中 C10 烃类占 55.2%,选择性比异戊烯的高。2,3-二甲基-2-丁烯转化率为 55.7%,C11、C12 烃类占 55.3%。3 种产物中都检测到一小部分低于 C10 的烃类。从这 3 种烯烃反应结果来看:反应活性为异戊烯>2,3-二甲基-2-丁烯>2-戊烯,而烷基化和二聚选择性为 2-戊烯 \approx 2,3-二甲基-2-丁烯>异戊烯,由此可以看出,反应过程生成叔碳正离子的烯烃活性更高且短链的更易反应,但多聚发生也会多一些,烷基化和二聚选择性稍差。3 种产物中低碳烃类说明一部分高聚物发生了裂解。

1-戊烯、2,3-二甲基-1-丁烯和 1-己烯的反应转化率都很高,在 90%以上。而主要生成的却是本身同碳数的异构烯烃。说明对于 FCC 汽油中的 α -烯烃,在 A-36 树脂的催化下大部分会发生异构化反应生成各种异构烯烃,而且反应活性很高。从反应结果可以看出,1-戊烯转化率为 95.8%,产物分布异构烯烃占 61.3%。说明反应应该是先由 1-戊烯发生异构化生成异构烯烃,生成的异构烯烃的一部分后续又发生烷基化和聚合反应。由于 1-戊烯产物大部分是异构烯烃,整体来说对于 1-戊烯的降烯烃效果并不好。2,3-二甲基-1-丁烯和 1-己烯有着同样的规律,降烯烃效果较差。

2.5 可行性分析

根据甲苯与异戊烯在 90℃ 下的反应实验可知,反应前后甲苯质量分数几乎没有变化,产物中检测甲苯烷基化产物质量分数不到 1%,因此,在此条件下甲苯与异戊烯不发生反应。而噻吩的烷基化反应却很容易发生,这主要是因为噻吩环上硫原子电负性较大,使环上碳原子的电子云密度升高并使环活化导致。FCC 汽油中烯烃多是 C5、C6 烯烃,而 C5 烯烃更是占总烯烃的 50%以上,其中异戊烯质量分数最多。异戊烯和噻吩、3-甲基噻吩和正丙硫醇等含硫化合物的反应活性很高,而在 FCC 汽油中含硫化合物质量分数本来就相对很低,只用异戊烯反应足以完成深度脱硫的目的。对于降烯烃的烷基化反应,FCC 汽油中质量分数高的异戊烯、2-戊烯、2,3-二甲基-2-丁烯等物质在高酸量的 Amberlyst 36 树脂的催化下发生烷基化反应活性较高。而对于质量分数低的 α -烯烃,如 1-戊烯、2,3-二甲基-1-丁烯和 1-己烯等主要是发生烯烃异构化反应。总体来说,Amberlyst 36 树脂对于脱硫效果很好,对于烷基化降烯烃反应效果也可以。

3 结论和展望

首先对 4 种不同的大孔磺酸树脂催化剂的催化噻吩烷基化硫转移效果进行实验,结果表明,Amberlyst 36 的催化效果最好。研究了 90、110℃ 和 130℃ 3 种温度下 Amberlyst 36 催化噻吩、异戊烷和异戊烯体系的反应,结果表明:随着温度的升高,C10 烃类选择性降低,烯烃多聚反应发生增加,噻吩发生裂解反应增加,所以更低的温度 90℃ 效果更好。

各种烯烃和硫化物反应的活性顺序是:异戊烯>2,3-二甲基-2-丁烯>2,3-二甲基-1-丁烯>2-戊烯>1-戊烯>1-己烯,说明生成叔碳正离子的反应更易发生,所以带支链烃类反应活性更高,且链越短极性越大越容易吸附和反应。

在烯烃和异戊烷烷基化的反应中,异戊烯、2,3-二甲基-2-丁烯和 2-戊烯 3 种烯烃发生了烷基化和聚合反应,活性顺序:异戊烯>2,3-二甲基-2-丁烯>2-戊烯,而异戊烯的烷基化和二聚选择性较低。而 1-戊烯、2,3-二甲基-1-丁烯和 1-己烯主要发生了异构化反应,烷基化和聚合反应发生很少。

参考文献

- [1] Babich I V, Mouljin J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review [J]. Fuel, 2003, 82(6): 607-631.
- [2] Collins N A, Trewella J C. Alkylation process for desulfurization of gasoline: US, US5599441 [P]. 1997-02-04.
- [3] 柯明, 周爱国, 赵振盛, 等. FCC 汽油烷基化脱硫技术进展 [J]. 化工进展, 2006, 25(4): 357-361.
- [4] Wang R, Li Y H. Preparation of MCM-41 supported phosphoric acid catalyst for thiophenic compounds alkylation in FCC gasoline [J]. Catalysis Communication, 2010, 11: 705-709.
- [5] Guo B S, Wang R, Li Y H. Gasoline alkylation desulfurization over Amberlyst 35 resin: Influence of methanol and apparent reaction kinetics [J]. Fuel, 2011, 90: 713-718.
- [6] Wang R, Li Y H, Guo B S, et al. Effect of methanol on catalytic performance of HY zeolite for desulfurization of FCC gasoline by alkylation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 6320-6326.
- [7] Wang R, Wan J B, Li Y H, et al. An insight into effect of methanol on catalytic behavior of Amberlyst 35 resins for alkylation desulfurization of fluid catalytic cracking gasoline [J]. Fuel, 2014, 115: 609-617.
- [8] Wang R, Wan J B, Li Y H, et al. A further catalysis mechanism study on Amberlyst 35 resins [J]. Chemical Engineering Science, 2015, 137: 59-68.
- [9] Xin X, John W. Tierney, et al. Alkylation of isobutane with 2-butene over anion-modified zirconium oxide catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 183: 209-219.
- [10] Carsten S, Iker Z, Alexander G, et al. Stages of aging and deactivation of zeolite LaX in isobutane/2-butene alkylation [J]. Journal of Catalysis, 2007, 246: 315-324. ■