

ZSM-5 催化剂上 FCC 汽油加氢脱硫及芳构化性能的研究

申泽鹤, 刘冬梅, 魏 民, 王海彦

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:采用四丙基氢氧化铵与氢氧化钠混合碱溶液对 ZSM-5 分子筛进行改性, 运用 X 射线衍射、扫描电镜、 N_2 物理吸附和 NH_3 程序升温脱附等手段对样品进行表征。结果表明, 改性后 HZSM-5 分子筛的介孔数量增多, 比表面积、孔体积增大, 强酸位酸量增多。在催化裂化汽油加氢脱硫及芳构化反应中, ZSM-5 分子筛催化剂性能优异, 呈现出良好的脱硫性能及烯烃芳构化活性。在压力为 3 MPa, 温度为 300℃, 氢油体积比为 300:1, 空速为 $1.5 h^{-1}$ 的条件下, FCC 汽油脱硫率达到 94.2%, 芳烃产率为 20.7%

关键词: ZSM-5 分子筛; 碱处理; 多级孔结构; FCC 汽油; 加氢脱硫

中图分类号: TE624.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0121-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.029

HDS and aromatization performance of FCC gasoline catalyzed by ZSM-5 catalyst

SHEN Ze-he, LIU Dong-mei, WEI Min, WANG Hai-yan

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: ZSM-5 zeolite is modified with mixed alkali aqueous solution of tetrapropylammonium hydroxide and inorganic base NaOH. The products are characterized by XRD, SEM, N_2 -adsorption/desorption, NH_3 -TPD, and so on. The results show that the number of mesoporous, Brunauer-Emmett-Teller surface area, the pore volume, and the amount of strong acid sites on the modified ZSM-5 zeolite are increased. In HDS and aromatization reaction of FCC gasoline, ZSM-5 zeolite catalyst shows good desulfuration performance and higher olefin aromatization activity. Under the conditions of 3 MPa, 350℃, $1.5 h^{-1}$ of LHSV, 300 of $V(H_2)/V(Oil)$, the sulfur concentration and aromatics yield are 94.2% and 20.7%, respectively.

Key words: ZSM-5 zeolite; alkali treatment; multilevel structure; FCC gasoline; HDS

生产清洁汽油, 严格控制汽油中硫和烯烃的含量, 最大限度的提高辛烷值及减少有害物质的排放是国家保持能源经济可持续发展的目标内容之一。2014年, 我国开始实行车用新标准 GB 17930—2011, 该标准要求车用汽油中 φ (芳烃) $\leq 40\%$, φ (烯烃) $\leq 28\%$, φ (苯) $\leq 1.0\%$ 。为了满足新标准, 必须对 FCC 汽油进行深度脱硫和降烯烃处理, 但在处理的过程中, 必将因烯烃组分的饱和和导致汽油辛烷值的损失。若能在深度脱硫的同时能将 FCC 汽油中的烯烃组分转化为高辛烷值的异构烷烃和芳烃, 即可补偿辛烷值的损失。因此, 开发具有平衡加氢脱硫性能和烯烃异构的催化剂成为当今研究的方向。

ZSM-5 分子筛是性能优异的固体酸催化剂, 其独特的微孔结构为加氢脱硫及芳构化反应提供了优异的择形功能。研究表明, 介孔分子筛具有更大的比表面积和更强的表面酸性^[1], 有利于大分子化合物活化和进行下一步转化; 介孔分子筛具有更多的孔口, 且孔道短, 扩散阻力小^[2], 有利于反应物及反

应产物迅速进出分子筛孔道, 提高反应转化率并减少积碳^[3-5]。近年来, 通过骨架脱硅来造孔的碱处理法得到了较多的关注^[6-7], 该方法简单易行、效果明显。Groen 等^[8]和 Suzuki^[9]等研究发现使用 NaOH 溶液处理 ZSM-5 分子筛后, 分子筛的吸附曲线和孔结构性性质均发生改变。Ni 等^[10]采用 NaOH 对 ZSM-5 分子筛进行处理, 使分子筛产生介孔, 并浸渍 Zn 改性, 提高了催化剂的稳定性和液态收率。Perez-Ramirez 等^[11]利用有机季胺碱对 ZSM-5 分子筛进行脱硅处理得到了介孔分子筛。经研究发现, 采用无机碱溶液处理分子筛脱硅的速度快, 但过程不易操控且反应后分子筛的结晶度、酸量、热稳定性等差别较大^[12], 而采用有机季胺碱处理分子筛的反应速率较温和, 易操控, 但有机季胺碱的成本较高, 脱硅选择性较差^[13]。故综合无机碱和有机碱的特点, 采用氢氧化钠与四丙基氢氧化铵混合碱溶液对 ZSM-5 分子筛进行改性, 并负载 Co、Mo、Ga 金属氧化物制备分子筛催化剂, 考察了 HZSM-5 分子筛催化剂在 FCC 汽油加氢脱硫及芳构化中的催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂与原料

ZSM-5 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 38); 钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸镓 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯; FCC 汽油, 取自抚顺石油一厂全馏分催化裂化汽油, 密度 (20°C) 为 0.708 g/cm^3 , 硫的质量分数为 $140 \mu\text{g/g}$, 烷烃质量分数为 36.42%, 环烷烃质量分数为 7.16%, 烯烃质量分数为 37.68%, 芳烃质量分数为 25.9%。

1.2 催化剂的制备

将 ZSM-5 分子筛原粉于马弗炉内程序升温至 550°C 除去模板剂, 然后称取 10 g 放入 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液中, 恒温 (80°C) 搅拌 2 h 后, 将样品洗涤至中性, 烘干制备成 NaZSM-5。再将 NaZSM-5 与 TPAOH 溶液混合, 置于水热釜中, 分别在 150 、 170 、 190°C 晶化 48 h, 经洗涤、烘干和焙烧后, 得到改性的 NaZSM-5 分子筛。将未处理的 ZSM-5 分子筛和改性后的 NaZSM-5 分子筛分别放入 1 mol/L 的硝酸铵溶液中, 恒温搅拌 2 h, 用去离子水洗涤至中性, 烘干、焙烧, 此步骤重复 3 次后制得 HZSM-5 分子筛样品。根据晶化温度由低到高排序, 样品依次记为 ZSM-5(1)、ZSM-5(2)、ZSM-5(3), 原粉记为 ZSM-5(0)。

将制备的 HZSM-5 分子筛与拟薄水铝石按质量比 7:3 混合均匀, 加入适量的田菁粉与稀硝酸, 经干燥焙烧后制得催化剂载体。利用等体积分步浸渍法在载体上负载活性组分 Co、Mo、Ga。从而制得 CoMoGa/HZSM-5 催化剂。

1.3 催化剂表征

催化剂样品的晶相结构使用日本理学 D/max-RB X 射线衍射仪测定, Cu-K α 辐射 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 管压为 40 kV, 管流为 100 mA, 测角仪半径为 185 mm, 光阑系统为 $DS = SS = 1, RS = 0.15 \text{ mm}$ 。分子筛表面酸性由 NH_3 程序升温脱 (NH_3 -TPD) 法测定, 在 Quantachrome 公司生产的 CHMBET-3000 型化学吸附仪上进行, 吸附气体为氨, 以氦气为载气, 热导池 (TCD) 检测器, 检测电流为 150 mA。分子筛孔体积、比表面积等性质采用美国 Quantachrome 公司的 Autosorb-3B 自动物理吸附仪在 77 K 下对样品进行氮气吸附-脱附等温线的测试, 借助 BET 模型分析样品的总比表面积, 采用 t-plot 方法计算得到微孔体积和外表面积, 最终利用 BJH 模型分析样品的等温线吸附分支得到介孔范围内的孔径分布

情况。

1.4 催化性能评价

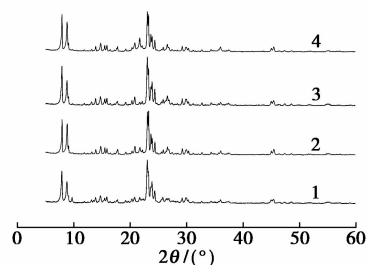
催化剂的反应性能评价在实验室自制小型固定床反应器中进行。原料进料量采用 J-W 微型柱塞计量泵控制, 催化剂填量 6 mL。实验装置经试密合格后, 用含质量分数为 3% 二硫化碳的环己烷溶液将催化剂进行预硫化。预硫化过程为: 压力为 2 MPa, $LHSV = 2 \text{ h}^{-1}$, 氢油比为 300:1, 升温程序为 20°C 以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 150°C (进硫化液); 然后以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 230°C , 保持 2 h; 最后再以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 300°C , 保持 3 h。催化剂评价条件为 3 MPa, 温度为 300°C , 氢油比为 300:1, $LHSV$ 为 1.5 h^{-1} 。排掉前 4 h 不稳定样品后, 每隔 2 h 取 1 个样品进行分析。

采用美国安捷伦公司生产的 7890A 型色谱仪分析原料及产物中的硫化物, 355 型 SCD 硫化化学发光检测器, HP-5 毛细管柱 $30 \text{ m} \times 320 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$ 。采用上海分析仪器厂生产的 1002 气相色谱分析仪分析原料及产物中的烃类组成。

2 结果与讨论

2.1 HZSM-5 分子筛的表征

改性前后 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—ZSM(0); 2—ZSM(1); 3—ZSM(2); 4—ZSM(3)

图 1 改性前后的 ZSM-5 分子筛谱图

由图 1 可以看出, 样品在 7.8 、 8.7 、 23 、 23.8° 和 24.3° 处均有特征峰出现, 且峰强度变化不大。说明混合碱改性后, HZSM-5 分子筛仍保持着 MFI 晶体结构。

ZSM-5 分子筛的扫描电镜 (SEM) 图如图 2 所示。

由图 2 可知, 未经改性的分子筛表面光滑、晶粒规整, 而改性后的分子筛表面粗糙、边缘模糊, 晶粒表面随晶化温度升高有明显的破损和断裂, 但分子筛仍保持了基本晶体形貌。有文献报道^[14-15],

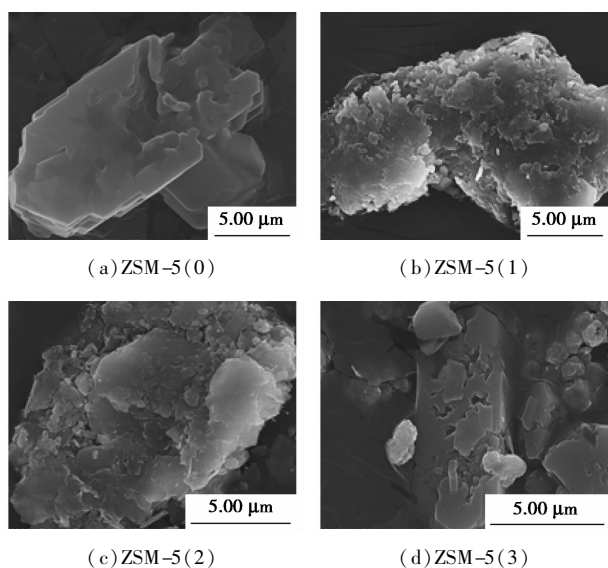
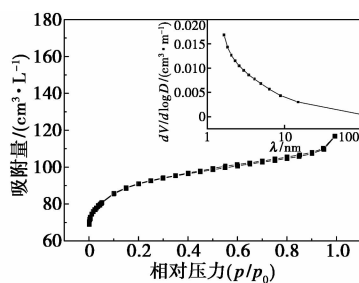


图2 改性前后的 ZSM-5 分子筛的扫描电镜图片

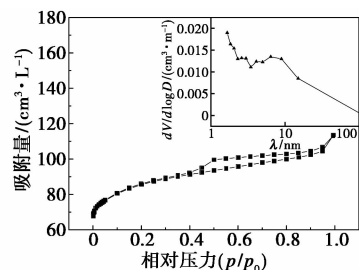
NaOH 溶液或 NaOH 与 TPAOH 混合溶液处理过的分子筛表面粗糙,边界模糊,研究结果与其一致。无机碱 NaOH 对分子筛的作用较强,而有机碱 TPAOH 作用较温和,且本身又是合成 ZSM-5 分子筛的模板剂,有稳定结构的能力,所以经两碱改性可以使分子筛晶粒间的无定型硅铝物质溶解(即先脱除分子筛表面的硅,再进一步脱除分子筛骨架上的硅^[3],同时也将部分铝脱除),又可将脱除下来的硅物种和铝物种及原先表面无定型物种在分子筛表面进行二次晶化,这样既可以对分子筛进行改性,又可以保持 ZSM-5 分子筛原有的结构。黄先亮^[16]也发现,采用 TPAOH 对 TS-1 处理会发生二次晶化过程,晶粒结构规整且出现新的晶粒。

改性前后 ZSM-5 分子筛的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图(内插)如图 3 所示。改性前后 ZSM-5 分子筛的孔结构性质如表 1 所示。

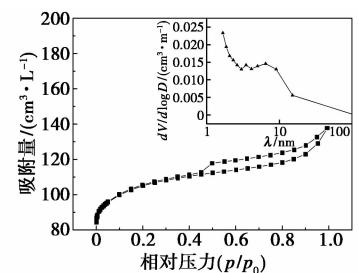
由图 3 中可见,该等温线均为 IV 型等温线,是典型的含介孔分子筛的吸附等温线。改性后的 HZSM-5 分子筛滞后环均有所增大,并有上移趋势,这是分子筛骨架脱硅、脱铝产生新的介孔所致,当吸附-脱附等温线在相对压力 p/p_0 为 0.5 ~ 1.0 时有明显的突跃和滞后环,表明改性后分子筛的介孔孔径分布较宽。由表 1 可知,与原粉相比,改性后的分子筛总比表面积和孔体积均有所增加。比表面积增加是因为物种从骨架中脱出;孔体积增大是由于骨架中脱硅、脱铝所导致的,还有一种原因是由于原本孔道内的无定型物种处理后转化成了骨架物种,疏通了分子筛孔道。



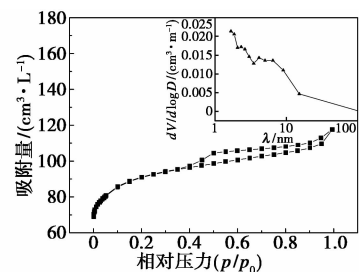
(a) ZSM-5(0)



(b) ZSM-5(1)



(c) ZSM-5(2)



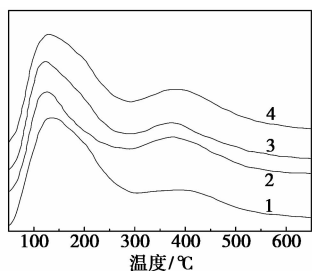
(d) ZSM-5(3)

图3 改性前后 ZSM-5 分子筛的 N₂-吸附脱附曲线及其孔径分布图

表 1 ZSM-5 分子筛的孔结构

样品	表面积(m ² ·g ⁻¹)		孔体积(cm ³ ·g ⁻¹)			平均孔径/nm	
	总面积	内表面积	外表面积	总体积	微孔体积		介孔体积
ZSM-5(0)	326.425	245.786	80.666	0.174	0.106	0.068	1.16
ZSM-5(1)	364.843	271.674	93.169	0.202	0.113	0.089	3.21
ZSM-5(2)	436.822	312.775	124.047	0.217	0.154	0.063	3.99
ZSM-5(3)	397.074	300.692	96.382	0.237	0.136	0.101	3.46

改性前后 HZSM-5 的 NH₃-TPD 曲线如图 4 所示。



1—ZSM(0); 2—ZSM(1); 3—ZSM(2); 4—ZSM(3)

图 4 改性前后的 ZSM-5 的 NH₃-TPD 曲线

由图 4 可以看出,低温 NH₃ 脱附峰对应催化剂表面的弱酸位,高温 NH₃ 脱附峰对应催化剂表面的强酸位。ZSM-5 分子筛在 130℃ 和 400℃ 出现 2 个明显的脱附峰,经改性后,HZSM-5 分子筛的低温脱附峰面积减小,高温的脱附峰面积增大,说明弱酸位酸量降低,强酸位酸量增加。样品的峰温由高温向低温方向移动,酸强度减弱,这是因为分子筛的酸性是由骨架铝引起的,在混合碱溶液改性过程中,分子筛骨架脱硅、脱铝,二次晶化后导致表面的酸性羟基脱掉,Al 在分子筛上重新分布,导致了酸量和酸强度的不同变化。

经混合碱改性的 ZSM-5 分子筛比表面积增加,孔径增大,强酸位酸量增加,提升了分子筛的扩散性能和催化活性,为加氢脱硫及芳构化反应提供了有利条件。

2.2 FCC 汽油在 CoMoGa/HZSM-5 催化剂上加氢脱硫/芳构化反应

考察了 CoMoGa/HZSM-5 催化剂对 FCC 汽油反应前后组成的变化,在压力为 3 MPa,温度为 300℃,氢油体积比为 300:1 的条件下,催化剂的评价结果如表 2 所示。

表 2 FCC 汽油加氢脱硫/芳构化反应前后的组成

组成	原始	ZSM-(0)/产物	ZSM-(1)/产物	ZSM-(2)/产物	ZSM-(3)/产物
φ(烯烃)/%	39.68	16.52	9.83	9.31	10.41
φ(芳烃)/%	18.9	30.2	38.8	39.6	38.2
φ(正构烷烃)/%	7.43	23.5	30.9	35.8	32.5
φ(异构烷烃)/%	24.83	15.43	8.77	7.36	8.54
φ(环烷烃)/%	9.16	14.35	11.7	7.93	10.35
w(硫)/(μg·g ⁻¹)	130	27.3	8.58	7.54	8.06
脱硫率/%	79	93.4	94.2	93.8	
液态收率/%	78	80	83	79	

在所考察的催化剂中,改性的分子筛催化剂表现出良好的加氢脱硫性能,脱硫率明显提高,最高脱硫率为 94.2%。由表 2 可以看出,反应前后 FCC 汽

油的组成发生了明显变化,汽油中的烯烃体积分数从最初的 39.68% 下降到 6%~8%,芳烃的体积分数增加但保持在 40% 以下,均达到我国最新设定的汽油标准。

在脱硫与降烯烃的同时,FCC 汽油反应前后的辛烷值并没有下降,主要是因为辛烷值较高的烯烃体积分数下降的同时,芳烃、异构烷烃、环烷烃等高辛烷值组成部分有所增加,补偿了因烯烃饱和而引起的辛烷值损失。综上所述,混合碱改性后的 HZSM-5 分子筛是具有加氢脱硫及芳构化性能的理想载体。

3 结论

采用 NaOH 与 TPAOH 混合碱溶液对 ZSM-5 分子筛进行改性,分子筛会发生脱硅、脱铝及二次晶化现象,其孔结构、比表面积、酸性均有所改变。改性后的 HZSM-5 分子筛孔径增大,比表面积增加,更多的活性中心暴露出来,提高了分子筛的扩散与催化性能。以该分子筛为载体的 CoMoGa/HZSM-5 催化剂,在 FCC 汽油加氢脱硫/芳构化反应中显示出良好的催化性能,当样品晶化温度为 170℃ 时,所制备的分子筛催化剂具有最适合反应的孔道结构和酸性,FCC 汽油最高脱硫率为 94.2%,芳烃产率为 20.7%。

参考文献

- [1] Zhang W, Bao X, Guo X. A high resolution solid state NMR study on nano-structured HZSM-5 zeolite[J]. Catallett, 1999, 69(1/2): 89-94.
- [2] Fan W, Morozumi K, Kimura R. Synthesis of nanometer-sized sodalite without adding organic additives[J]. Langmuir, 2008, 24(13): 6952-6958.
- [3] Firoozi M, Baghalha M, Asad M. The effect of micro and nano particle sizes of HZSM-5 on the selectivity of MTP reaction[J]. Catal Commun, 2009, 10(12): 1582-1585.
- [4] Tago T, Konno H, Sakamoto M, et al. Selective synthesis for light olefins from acetone over ZSM-5 zeolites with nano- and macro-crystal sizes[J]. Appl Catal A: Gen, 2011, 403(1/2): 183-191.
- [5] 王金成, 晁是海, 李吉春. 纳米 HZSM-5 沸石催化剂上催化裂化轻汽油的芳构化[J]. 石油加工, 2008, 37(8): 776-780.
- [6] Dessau R M, Valyocask E W, Goeke N H. Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal[J]. Zeolites, 1992, 12(7): 776-779.
- [7] Lietz G, Scheabel K H, Peuker C, et al. Modifications of HZSM-5 Catalysts by NaOH treatment[J]. J Catal, 1994, 148(2): 562-568.

内;微反应器的温度由温度显示装置(北京高斯达机电有限公司生产)监控。

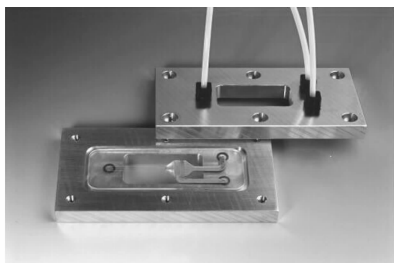


图 1 微混合器的实物图

1.4 实验方法及步骤

1.4.1 中间体 2-硝基丁醇的合成

将 41.1 g (0.46 mol) 1-硝基丙烷和 0.5 g 三甲胺溶于 10 mL 甲醇中,配置成 1-硝基丙烷溶液。通过平流泵将 1-硝基丙烷溶液和 47.1 g 的 37% 的甲醛同时注入到微反应器中,温度控制在 40℃,反应停留时间为 30 min,粗产物通过盐酸缓冲液,终止反应。将粗产物进行蒸馏,蒸馏温度为 100℃,除去低沸点物质,得到化合物 1。

1.4.2 2-氨基丁醇的合成

将化合物 1、120 mL 甲醇和 3 g 雷尼镍催化剂加入加氢釜中,密封。将加氢釜氮气置换 3 次,氢气置换 3 次。将加氢反应釜温度升到 70℃,通氢气将压力保持在 4.0 ~ 4.5 MPa。反应至氢气不再被吸收,降至室温并泄压至微正压。

对加氢釜进行空气置换后,停止搅拌,打开反应釜大盖出料,得到化合物 2。

1.4.3 2-氨基丁醇的收集

将化合物 2 过滤除去雷尼镍催化剂,并对过滤后的化合物进行蒸馏,回流比为 3:1,蒸馏温度

为 100℃。

收集蒸馏后的母液进行减压蒸馏,分离反应副产物 2-乙基-2-氨基-1,3-丙二醇。收集 0.98 kPa、96 ~ 98℃ 的馏分(2-氨基丁醇),馏分总质量为 28.8 g,从中取样进行气相检测。

2 结果与讨论

2.1 原料比对 2-硝基丁醇收率的影响

1-硝基丙烷和甲醛进行缩合反应时,粗产品中除了所需的产物 2-硝基丁醇外,还会存在副产物 2-乙基-2-硝基-1,3-丙二醇,由于副产物 2-乙基-2-氨基-1,3-丙二醇沸点(文献值为 273.3℃)远高于 2-氨基丁醇沸点(文献值为 178℃),所以可以通过减压蒸馏除去副产物。

过量的 1-硝基丙烷难以回收,并且在加氢反应时会生成 2-氨基-2-甲基-1-丙醇,2-氨基-2-甲基-1-丙醇的沸点与 2-氨基丁醇沸点相近,难以与目的产物分离,所以 1-硝基丙烷不宜过量。但过量的甲醛也不利于反应,过量甲醛在碱性条件下会缩合,并且使得副产物 2-乙基-2-硝基-1,3-丙二醇收率提高,2-硝基丁醇收率下降。而且在加氢反应中,如果存在过量的甲醛,甲醛会烷基化氨基集团,且得到的烷基化氨基难以分离。当甲醛量过低时,1-硝基丙烷仍有残留,影响后续反应。不同原料摩尔比对 2-氨基丁醇收率的影响如表 1 所示。

表 1 不同原料摩尔比对 2-氨基丁醇收率的影响

$n(1\text{-硝基丙烷}):n(\text{甲醛})$	1:1	1:1.1	1:1.2	1:1.3	1:1.4
2-氨基丁醇收率/%	50.4	71.7	82.4	76.5	70.1
1-硝基丙烷残留/%	6.4	3.4	0	0	0

(上接第 124 页)

[8] Ogura M, Shinomiya S Y, Tateno J, *et al.* Alkali-treatment technique-new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites[J]. *Appl Catal A*, 2001, 219(1/2): 33-43.

[9] Suzuki T, Okuhara T. Change in pore structure of MIF zeolite by treatment with NaOH aqueous solution[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, 43:83.

[10] Ni Y M, Sun A M, Wu X L, *et al.* Preparation of hierarchical mesoporous Zn/HZSM-5 catalyst and its application in MTG reaction[J]. *J Nat Gas Chem*, 2011, 20:237.

[11] Perez-Ramirez J, Verboelend D, Bonilla A, *et al.* Zeolite Catalysis with tunable hierarchy factor by pore-growth moderators[J]. *Adv*

funct Mater, 2009, 19(24):3972-3979.

[12] 杨少华, 崔英德, 陈循军, 等. ZSM-5 沸石分子筛的合成和表面改性研究进展[J]. *精细石油化工进展*, 2003, (4):47-50.

[13] 王海瑾. 多孔 ZSM-5 分子筛的制备及催化苯/乙烯烷基化反应性能的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2010.

[14] Groen J C, Moulijn J A, Perez-Ramirez J. Desilication: On the control generation of mesoporosity in MFI zeolites[J]. *J Mater Chem*, 2006, 16(2):2121-2131.

[15] 李莎, 李玉平, 狄春雨, 等. TPAOH/NaOH 混合碱体系对 ZSM-5 沸石的改性及其催化性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2012, 40:583.

[16] 黄先亮. 二次晶化法改性 TS-1 及催化环己酮氨氧化反应的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2008. ■