

# 分子筛催化 FCC 汽油中噻吩类硫化物 烷基化脱硫

李柏春<sup>1</sup>, 杜东雪<sup>1</sup>, 张文林<sup>1</sup>, 缪希平<sup>2</sup>

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130;

2. 中国石油天然气股份有限公司庆阳石化分公司, 甘肃 庆阳 745002)

**摘要:**为了降低 FCC 汽油中的硫的质量分数, 分别考察了 3 种不同孔径的 HY 型和强酸 HZSM-5 型分子筛对 FCC 汽油中的噻吩烷基化脱硫反应的催化活性实验。实验分别在较低温度(55 ~ 85℃)和较高温度(110 ~ 130℃)2 种情况下对噻吩烷基化进行研究, 考察了温度、催化剂酸强度、孔径等因素对噻吩烷基化的影响。经过分析得出, 在较低温度下, 温度是制约噻吩烷基化的首要因素, 酸强度和孔径影响很小; 在较高温度下, 催化剂的孔径则是制约噻吩烷基化的首要因素。

**关键词:**噻吩; 烷基化; 分子筛; 催化剂; 温度; 酸强度; 孔径

中图分类号: TQ032.41

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0113-04

## Alkylation desulfurization of thiophene in FCC gasoline with zeolite catalyst

LI Bai-chun<sup>1</sup>, DU Dong-xue<sup>1</sup>, ZHANG Wen-lin<sup>1</sup>, MIU Xi-ping<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Qingyang Petrochemical Company of PetroChina Co., Ltd., Gansu 745002, China)

**Abstract:** In order to reduce the sulfur content in gasoline, the catalytic activity of zeolite catalysts with T-1, T-2, T-3 and HZSM-5 active components in alkylation desulfurization reaction is studied. The alkylation of thiophene is carried out at low temperature (55 ~ 85℃) and high temperature (110 ~ 130℃), respectively. The effects of temperature, the acidity of the catalysts, pore diameters, etc, on the alkylation of thiophene are investigated. The results show that at low temperature, the temperature is the key factor for alkylation reaction. The alkylation conversions of thiophene for four zeolite catalysts are close to 50% at 80℃ and normal pressure for 1 hour. However, the acidity and pore diameter of the catalyst have little effect on alkylation reactions. At high temperature, the pore diameter plays a crucial role in the alkylation reaction. The catalytic effect of T-1 is the best and the conversion can reach more than 90%.

**Key words:** thiophene; alkylation; molecular sieve; catalyst; temperature; acidity; pore diameter

近年来,我国每年新增近 2 000 万辆机动车,使我国大气污染呈现更加严峻的污染态势。我国车用汽油以高硫、高烯烃质量分数的 FCC 汽油为主(约 80%),所以降低汽油中硫质量分数,提高油品质量刻不容缓。

烷基化脱硫技术由 BP 公司首先提出,与传统的加氢脱硫技术相比<sup>[1]</sup>,烷基化脱硫技术(Olefin Alkylation of Thionphenic Sulfur, OATS)作为一种新型工艺<sup>[2]</sup>,脱除 FCC 汽油中含量大、稳定性高的噻吩类硫化物时,对油品性质影响较小,具有脱硫率高,降烯烃同时辛烷值基本保持不变,设备投资少及操作费用低等优点<sup>[3-4]</sup>,受到国内外广泛关注。目前应用于汽油烷基化脱硫的催化剂主要有固体酸催化剂<sup>[5]</sup>、离子液体催化剂<sup>[6]</sup>、树脂固载金属离子催化剂<sup>[7-8]</sup>。其中分子筛由于具有可变孔径、规则的

孔结构和可控酸强度的优点广泛用于烷基化脱硫实验<sup>[9]</sup>。笔者比较了几种不同酸强度和孔径的分子筛催化剂,考察了催化剂对汽油脱硫的影响条件。

## 1 实验

### 1.1 实验原料及仪器

#### 1.1.1 原料

汽油脱硫实验的催化剂为 3 种 HY 型分子筛(编号为 T-1、T-2、T-3)和强酸 HZSM-5 型分子筛,天津中海油化工研究设计院提供。4 种分子筛孔径大小依次为 T-1 > T-2 > T-3 > HZSM-5,酸强度大小依次为 HZSM-5 > T-1 > T-2 ≈ T-3,实验溶液为模拟汽油<sup>[10]</sup>,其中烷基化剂选择汽油中含有的 C<sub>5</sub> 和 C<sub>6</sub> 烯烃,分别以异戊烯和 1-己烯为代表。模拟汽油组成如表 1 所示。

表 1 模拟汽油组成

虚拟组分	代表物	体积分数/%
硫化物	噻吩	1.64
烯烃	异戊烯、1-己烯	32.79
芳烃	甲苯	16.39
饱和烃	正辛烷	49.18

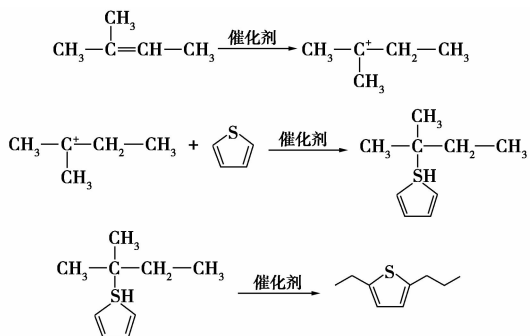
### 1.1.2 仪器

装有磁力搅拌、冷凝管、温控装置的四口烧瓶,天津玻璃仪器厂生产;PCF025-10 型高压反应釜,烟台科立化工设备有限公司生产;SP-3420 型气相色谱,北京分析仪器厂生产;FA2004 型电子天平,天津天马衡基仪器有限公司生产。

## 1.2 烷基化脱硫机理

烷基化脱硫技术主要是利用催化剂使汽油中噻吩类硫化物与烯烃进行烷基化反应生成高沸点的硫化物,再经过蒸馏技术将高沸点的硫化物富集到重馏分中以达到减轻汽油中硫质量分数的目的<sup>[11]</sup>。通过分子模拟技术从原子水平研究噻吩类含硫化合物与烯烃的烷基化反应机理<sup>[12]</sup>,提出其反应途径为:烯烃在分子筛活性中心上吸附形成正碳离子,正碳离子进攻噻吩环上的硫原子,形成取代基与硫原子相连的不稳定烷基取代噻吩,取代基很容易在噻吩环上异构,最终生成与邻位或间位碳取代的噻吩终产物。

以噻吩与 2-甲基-2-丁烯反应为例:



## 1.3 烷基化脱硫实验

在催化剂用量和实验转速一定的情况下,实验温度对噻吩烷基化有很大影响,所以分别在低温和高温条件下来考察噻吩烷基化性能。

### 1.3.1 低温实验

在一定催化剂用量和转速的情况下,以反应时间、反应温度、2 种烷基化剂(异戊烯、1-己烯)的体积比作为正交实验的 3 个因素,设计了三因素三水平的正交试验来考察噻吩烷基化的转化率,如表 2

所示。

表 2 正交实验

温度/℃	反应时间/h	V(异戊烯):V(1-己烯)/%
55	1.0	0:32.79
70	1.5	2:30.79
85	2.0	4:28.79

在装有磁力搅拌、冷凝管、温控装置的四口烧瓶中加入一定量催化剂和 FCC 模拟汽油,升高到反应温度后开搅拌,恒温反应一段时间后停止搅拌,迅速冷却,进行色谱分析。

### 1.3.2 高温实验

将一定量催化剂和 V(异戊烯):V(1-己烯)为 2%:30.79% 的 100 mL 模拟汽油放入 200 mL 高压釜中,密封好升温至反应温度开始搅拌,自升压反应 1 h,反应结束后通冷凝水迅速冷却后进行色谱分析。在 110、120℃ 条件下比较了 4 种催化剂的活性。之后选择 4 种分子筛中效果最好的 T-1 分子筛继续升高温度做进一步实验,考察从 55℃ 到 130℃ 的实验效果。

## 1.4 催化剂稳定性考察

将 50 mL 模拟汽油和一定量 T-1 催化剂放入高压反应釜中,升高到指定温度并搅拌反应 1 h 后迅速通冷凝水冷却至室温,取出反应液进行色谱分析,此时催化剂进行了一次催速失活实验<sup>[13]</sup>。之后不将催化剂取出,继续加入等量模拟汽油,重复上述实验,共进行 5 次催速失活实验,分别在 85℃ 和 110℃ 下进行稳定性实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 低温实验结果

以 T-1 为催化剂进行正交试验,结果如表 3 所示,经分析比较可以得到最优的实验条件:反应温度为 85℃,反应时间为 1 h,异戊烯:1-己烯的体积比为 2%:30.79%。其中,3 个因素的极差比为 15:4:6,显然温度对噻吩烷基化反应的影响最为显著,而且当异戊烯和 1-己烯的体积比由 0:32.79% 变为 2%:30.79% 时,噻吩的转化率大大提高,说明加入了小分子的烷基化剂异戊烯使得噻吩的烷基化反应更容易进行。在最优实验条件下比较了 3 种不同酸强度的 HY 分子筛和强酸 HZSM-5 分子筛的转化率,结果表 4 所示。结果显示,他们的转化率都在 50% 左右,说明在较低温度下分子筛的酸性、孔径对反应影响很小,主要是温度制约着噻吩烷基化反应。

表3 以 T-1 为催化剂的正交试验结果

序号	温度/°C	时间/h	V(异戊烯): V(1-己烯)/%	转化率/%
1 <sup>#</sup>	55	1.0	0:32.79	0
2 <sup>#</sup>	55	1.5	2:30.79	0
3 <sup>#</sup>	55	2.0	4:28.79	4.94
4 <sup>#</sup>	70	1.0	2:30.79	44.83
5 <sup>#</sup>	70	1.5	4:28.79	34.14
6 <sup>#</sup>	70	2.0	0:32.79	19.21
7 <sup>#</sup>	85	1.0	4:28.79	54.79
8 <sup>#</sup>	85	1.5	0:32.79	29.43
9 <sup>#</sup>	85	2.0	2:30.79	56.54

表4 4种催化剂在低温最优条件下的实验结果

	T-1	T-2	T-3	HZSM-5
转化率/%	48.89	48.88	50.36	48.27

## 2.2 高温实验结果

在 110、120°C 条件下比较了 4 种催化剂的活性,实验结果如表 5 所示。

表5 4种催化剂的实验结果

	T-1	T-2	T-3	HZSM-5
110°C 转化率/%	81.367	72.131	60.817	21.881
120°C 转化率/%	87.071	78.975	67.073	23.654

选择 4 种分子筛中烷基化效果最好的 T-1 分子筛继续升高温度作进一步实验。从 55°C 到 130°C 的实验结果如图 1 所示。

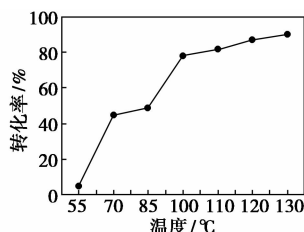
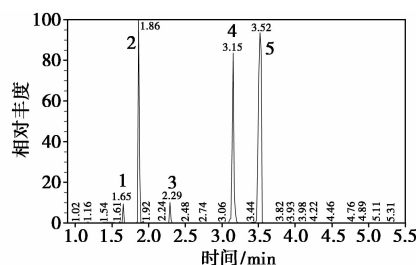


图1 温度对 T-1 催化剂烷基化性能的影响

由表 3、表 4 和表 5 可以得出, HY 型分子筛随反应温度升高,噻吩烷基化的转化率大大提高,其中孔径最大的 T-1 分子筛催化效果最好。由图 1 可以看出,继续升高温度噻吩烷基化转化率可以达到 90% 以上,温度升高噻吩烷基化的转化率提高是因为高温为烯烃吸附在催化剂活性位上形成碳正离子及碳正离子进攻噻吩硫原子提供了足够的能量;比较表 4 和表 5 中 HZSM-5 的转化率发现,随温度升高 HZSM-5 分子筛对噻吩的烷基化能力没有促进

反而降低了许多,这是由于 2 类分子筛催化剂的孔径不同, HY 型分子筛平均孔径 > 0.6 nm, HZSM-5 型分子筛平均孔径 < 0.6 nm, 而噻吩的动力学直径为 0.56 nm, 与 HZSM-5 的接近<sup>[14]</sup>。模拟汽油反应前后的质谱图分别如图 2、图 3、图 4 所示。由图 2 ~ 图 4 可以看出,升高温度促进了甲苯烷基化、烯烃异构化和少量烯烃聚合反应,噻吩烷基化与甲苯烷基化和烯烃聚合存在竞争关系<sup>[15]</sup>,虽然噻吩亲核性高于甲苯,烷基化活性强于其他,但由于烯烃和芳烃的体积分数远远高于噻吩的体积分数,所以还是会发生副反应,所以大分子的产物会堵塞催化剂的孔道,导致 HZSM-5 催化噻吩烷基化的转化率变低;比较质谱图 2、图 3、图 4 发现, 1-己烯由反应前谱图 2 中的峰 2 变成了反应后谱图 3、图 4 中的峰 6, 峰 2 变



1—异戊烯;2—1-己烯;3—噻吩;4—甲苯;5—正辛烷

图2 模拟汽油的 GC-MS 谱图

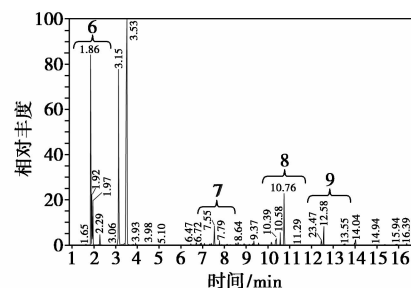
6—己烯异构化产物;7—一次烷基化产物;8—甲苯烷基化产物;  
9—多次烷基化产物

图3 85°C 反应后模拟汽油的 GC-MS 谱图

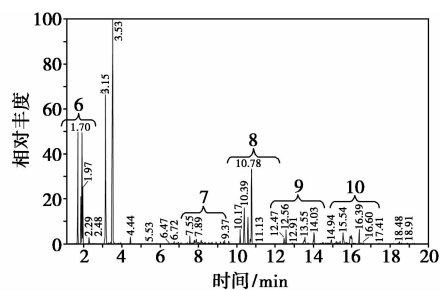
6—己烯异构化产物;7—一次烷基化产物;8—甲苯烷基化产物;  
9—多次烷基化产物;10—己烯聚合产物

图4 110°C 反应后 FCC 模拟汽油的 GC-MS 谱图

小且附近出现了许多小峰,经分析为 1-己烯的顺反异构和双键异构化产物,且随温度升高 1-己烯异构化程度加剧,宋毅<sup>[16]</sup>指出具有 0.4~0.6 nm 孔径的强酸型分子筛是 1-己烯发生异构化的条件,所以无论是孔径 >0.6 nm 的 HY 型分子筛还是 <0.6 nm 的 HZSM-5 型分子筛都可以发生 1-己烯异构化。烯烃异构化由端烯烃变为内烯烃有利于提高汽油的稳定性和辛烷值<sup>[17-18]</sup>,对 FCC 汽油是有利的。

### 2.3 稳定性实验结果

85℃ 和 110℃ 时的稳定性试验结果如图 5、图 6 所示。在 85℃ 下,T-1 分子筛催化噻吩烷基化 1 次催速失活后转化率为 50%,以后几次的转化率虽有降低但稳定性很好,都保持在 40% 附近。而在 110℃ 下,随着催速失活次数的增加,分子筛的催化活性下降很快,由 90% 降到 10%。稳定性实验进一步说明了高温加剧了副反应的进行,生成的大分子产物堵塞了催化剂孔道,所以随着实验次数的增加,噻吩烷基化的转化率才逐渐降低,而且温度越高,噻吩烷基化的转化率降低的越快。

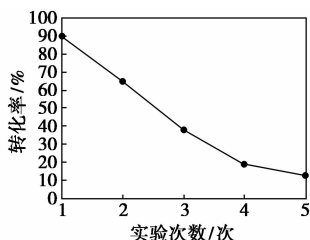


图 5 T-1 催化剂在 85℃ 的稳定性实验

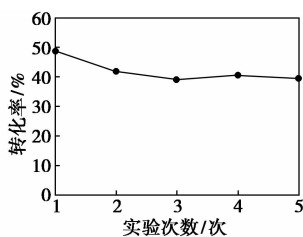


图 6 T-1 催化剂在 110℃ 的稳定性实验

## 3 结论

(1) 在较低温度下,最优的反应条件:反应温度为 85℃,反应时间为 1 h,异戊烯:1-己烯的体积比为 2%:30.79%,此时不同孔径和不同酸性的 HY 型和 HZSM-5 型分子筛催化噻吩烷基化反应的转化率相近,说明这时主要是温度制约着反应活性。

(2) 小分子的烷基化剂更有利于噻吩烷基化反应,异戊烯体积分数的提高明显提高了噻吩烷基化转化率。

(3) 在较高温度下,3 种 HY 型分子筛随温度升高催化噻吩烷基化的转化率升高;但由于孔径的限制,随温度升高大分子产物堵塞 HZSM-5 分子筛孔道导致 HZSM-5 型分子筛催化噻吩烷基化转化率不升高反而降低。

(4) 噻吩烷基化的同时还伴有 1-己烯异构化、少量的聚合反应和甲苯烷基化,副反应的发生会使催化剂很快失活,所以还要在催化剂选择性方面做进一步研究,提高催化剂的稳定性。

### 参考文献

- [1] 刘笑,高静洁,罗辉. FCC 汽油加氢脱硫工艺研究进展[J]. 当代化工,2011,40(4):383-387.
- [2] Babich I V, Mouljin J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams[J]. Fuel, 2003, (82):607-631.
- [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] 赵岑,刘冬梅,魏民,等. 催化裂化汽油烷基化脱硫技术与工业化进展[J]. 当代化工,2013,42(2):218-220,232.
- [5] 赵玉芝,李永红,李兰芳,等. USY 分子筛催化 FCC 汽油的烷基化脱硫反应研究[J]. 分子催化,2008,22(1):17-21.
- [6] 刘植昌,张睿,刘鹰. 复合离子液体催化碳四烷基化反应性的研究[J]. 燃料化学学报,2006,34(3):328-331.
- [7] 姜蕾,张占柱,毛俊义. 采用改性磷酸树脂催化剂的催化裂化汽油的烷基化脱硫[J]. 石油学报,2006,22(1):22-26.
- [8] Guo Benshuai, Wang Rong, Li Yonghong. The performance of solid phosphoric acid catalysts and macroporous sulfonic resins on gasoline alkylation desulfurization[J]. Fuel Processing Technology, 2010,91(11):1731-1735.
- [9] 许娟,刘宗社,夏俊玲. 催化裂化汽油烷基化脱硫技术研究及进展[J]. 石油与天然气化工,2011,40(1):54-57+62,10.
- [10] 柯明,汤奕婷,曹文智. 二烯烃与噻吩烷基化反应研究[J]. 西安石油大学学报,2008,23(5):75-80,71.
- [11] 常振勇. 汽油噻吩的烷基化脱除技术[J]. 炼油设计,2002,32(5):44-46.
- [12] 许响,龙军,张久顺,等. 分子筛催化体系中汽油噻吩类含硫化合物烷基化反应脱硫的研究[J]. 石油炼制与化工,2005,36(2):38-42.
- [13] 王榕,李永红,张丽萍,等. 固体磷酸催化 FCC 汽油烷基化脱硫的活性和稳定性[J]. 化学反应工程与工艺,2008,24(1):40-44.
- [14] 罗国华,徐新,佟泽民,等. 分子筛催化噻吩类硫化物与烯烃烷基化脱硫研究[J]. 化学反应工程与工艺,2005,21(2):132-137.
- [15] 张泽凯,蔣晖,刘盛林,等. 汽油烷基化脱硫反应中噻吩及其衍生物的烷基化性能[J]. 催化学报,2006,27(4):309-313.
- [16] 宋毅,白杰,吴治华,等. ZSM35 分子筛催化剂上 1-己烯骨架异构化反应的研究[J]. 天然气化工,2005,30(3):1-4.
- [17] 李大东,石亚华,杨清雨. 生产低硫低烯烃汽油的 RIDOS 技术[J]. 中国工程科学,2004,6(4):6-4.
- [18] 吴治华,王清遐,徐龙旸,等. C<sub>5+</sub> 烯烃骨架异构和 FCC 汽油改质[J]. 石油炼制与化工,2000,31(11):25-29. ■