

汽油催化裂化脱硫 USY/ZnO/Al₂O₃ 催化剂

李春义 山红红 赵博艺 杨朝合 张建芳

(石油大学化学化工学院 重质油国家重点实验室, 东营 257061)

摘要 提出了汽油经催化裂化脱硫的技术路线, 并对催化剂进行了研究. 综合采用浸渍和共沉淀法制备的 USY/ZnO/Al₂O₃ 汽油催化裂化脱硫催化剂在固定床反应装置上评价结果表明, 具有优异的脱硫活性和硫化物裂化选择性. 脱除的硫绝大多数以 H₂S 的形式进入到裂化气中, 仅有少量沉积在催化剂上, 这有利于硫的回收利用和环境保护. 硫化物的裂化脱硫是裂化和氢转移反应协同作用的结果, 高温有利于裂化反应, 而相对较低的温度对氢转移有利, 420 °C 左右为汽油裂化脱硫的最佳温度是这对矛盾作用的结果.

关键词: 汽油, 催化裂化, 脱硫, USY/ZnO/Al₂O₃ 催化剂

汽油脱硫技术的研究热点主要集中在汽油加氢脱硫和吸附脱硫方面. 汽油中的硫化物主要来自催化裂化(FCC)汽油, 我国的汽油中近 80% 来自 FCC, 更是硫的主要来源. 对 FCC 的汽油进行加氢脱硫, 会饱和其中的辛烷值较高的烯烃而致使辛烷值下降; 而吸附脱硫工艺流程复杂, 有的工艺还需要有 H₂ 参与. Wormsbecher 等^[1-4]开发 FCC 汽油脱硫添加剂可以在 FCC 的反应再生系统中根据实际情况随时添加, 操作简单方便, 成本低廉. 但脱硫深度有限, 一般在 30% 以下, 如果配合使用特殊的 FCC 催化剂, 脱硫最多可达 40%. 从他们报导的结果来看, FCC 原料一般已经过加氢处理, 即使不添加脱硫添加剂生产的汽油的硫含量也只有 400 μg · g⁻¹ 左右. 而我国由于原油偏重, FCC 多掺炼渣油, 原料硫含量、残炭、胶质和沥青质含量高, 且生产的汽油硫含量高, 有的 FCC 汽油硫含量高达 1800 μg · g⁻¹. 这样, 对于汽油硫含量过高的情况, 即使添加剂的脱硫效果不受原料性质的影响, 也不可能单纯通过添加脱硫添加剂的方法使硫含量指标达到不大于 800 μg · g⁻¹ 的我国汽油新标准的要求.

针对硫含量过高的 FCC 汽油, 我们提出了采用汽油催化裂化脱硫法来降低硫含量, 即让汽油经过专门研制的脱硫催化剂, 再次进行催化裂化反应,

选择性裂化其中的硫化物, 将其中的硫转化成 H₂S, 从而达到脱硫的目的.

1 实验部分

1.1 原料

USY 沸石由周村催化剂厂提供. 实验中所用的 Al(NO₃)₃ · 9H₂O、Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 和噻吩均为分析纯, 由上海医药集团化学试剂公司生产. 制备催化剂所用的沉淀剂氨水为分析纯, 是北京东方精细化工厂产品. FCC 汽油由胜利石油化工总厂提供.

1.2 催化剂制备

将 USY 沸石研成细粉, 加入到 Al(NO₃)₃ 和 Zn(NO₃)₂ 的混合溶液中, 浸渍一段时间后, 在不断搅拌的条件下, 滴加氨水溶液, 得到的沉淀经过滤、洗涤、干燥焙烧后制备成 ZnO/Al₂O₃ 负载的 USY 催化剂. 催化剂经破碎后筛分出 0.078 ~ 0.18 mm 的颗粒备用. 详细的制备过程和各组分的含量可参见文献[5]. 采用 ASAP2010 BET 比表面分析仪测得的该催化剂的比表面积为 125 m² · g⁻¹.

1.3 仪器与设备

质谱瞬变响应实验装置在文献[6]中已作过详细介绍. 催化剂装填在内径为 5.5 mm 的石英反应器中部, 反应器的其它空间用 0.45 ~ 0.9 mm 的石英沙填充以减少停留时间. 反应器流出物由四极

质谱 (AMTEK Quad Link 1000) 进行在线检测, 质谱的最小时间分辨率为 3 ms.

催化剂的脱硫反应评价在一固定床反应装置上进行. 反应器由一长 400 mm、内径为 20 mm 的不锈钢管制成, 25 g 催化剂装填于反应器的中部, 其余空间亦用 0.45 ~ 0.9 mm 的石英沙填充. 反应器温度达到设定值后, 先用流量为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的高纯 N_2 吹扫反应器 20 min, 然后切换到油路中用油泵进油, 同时用电子秤计量进油量. 进油量为 10 g, 进油时间为 1 min. 进完油后, 再切换到高纯 N_2 吹扫 20 min. 接收器置于冰水混合物的冷凝器中接收反应产物, 收到的液体产物的量与进油量之比为汽油的收率, 裂化气中的 C_5^+ 不计入汽油收率. 接收器的裂化气出口接有内装醋酸铅溶液的吸收瓶, 吸收反应生成的 H_2S . 反应、吹扫结束后, 将 N_2 切换成空气, 再生催化剂. 再生过程中, 在反应器出口接有内装稀 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液的吸收瓶, 吸收烟气中的 SO_x , 再生结束后通过 NaOH 滴定并与空白实验对比测定催化剂上硫的量.

汽油的硫含量采用燃灯法分析 (GB380-77 (88)), 汽油中的硫化物采用配有 PHPD 检测器的 VARIAN 3800 色谱仪进行分析.

催化剂的 XRD 表征在北大青鸟公司生产的 BDX 3200 X 射线粉末衍射仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 原料汽油的硫含量及硫化物分析

用实沸点蒸馏将 FCC 汽油切割成低于 100°C 的馏分和高于 100°C 的馏分, 前者占 35% (质量分数, 下同), 后者占 65%. 燃灯法硫含量测定结果表明, 前者的硫含量仅为 $330 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 而后的硫含量高达 $1600 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. 可见, 该汽油 90% 左右的硫都集中在 100°C 以上的馏分中. 因而, 在后面的脱硫实验中, 我们仅以 100°C 以上的馏分为原料进行脱硫反应. 这样也便于液体产物的收集, 减小因轻组分的挥发损失所带来的误差.

100°C 以上的 FCC 汽油馏分的色谱分析结果表明, 该馏分中硫醇、硫醚和二硫化物之和仅占总硫化物的 11% 左右, 其余全部是噻吩类化合物. 从文献的报导来看, 噻吩可以在 HZSM-5 等固体酸催化剂上吸附并发生裂化反应生成 H_2S ^[7-14]. 这里我们首先以噻吩为模型化合物, 对其在 USY 沸石上是否

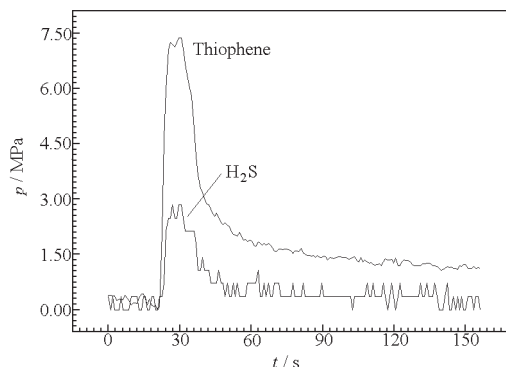


图 1 400°C 噻吩在 USY 沸石催化剂上的瞬变脉冲响应
Fig. 1 Transient responses of thiophene pulse over the USY zeolite catalyst at 400°C

能裂化生成 H_2S 进行了研究.

2.2 噻吩在 USY 沸石上的裂化

在质谱瞬变响应实验装置的反应器中部装入 30 mg 0.30 ~ 0.45 mm 的 USY 沸石催化剂. 载气高纯 Ar 的流量为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 温度升至 400°C , 用微量进样器脉冲 $2 \mu\text{L}$ 噻吩. 检测质核比为 84 的噻吩的特征峰和 34、33 两个 H_2S 的特征峰. 如图 1 所示 (仅给出了质核比为 34 的峰), 脉冲噻吩后明显有 H_2S 生成, 并且生成的 H_2S 几乎与噻吩同时响应, 说明噻吩可以裂化脱硫. 需要指出的是, 实验中催化剂床层约为 2mm, 反应物的停留时间小于 10^{-2}s . 在这样短的停留时间条件下能有 H_2S 生成并与未反应的反应物同时响应, 说明噻吩的裂化脱硫反应速率还是相当快的.

2.3 汽油催化裂化脱硫催化剂的设计

纯的噻吩可以在 USY 沸石上发生裂化反应脱硫, 但 FCC 汽油中的噻吩类化合物处于一个由烷烃、烯烃、环烷烃和芳烃等上百种烃和非烃化合物组成的混合物中, 其裂化必然要受到其它烃类和非烃类的影响. 要通过催化裂化反应脱出汽油中的硫, 在裂化其中的硫化物的同时, 必须保证烃类不发生明显的裂化反应, 这样才有实际意义. 根据噻吩类化合物是 Lewis 碱^[1,2], 易于在 Lewis 酸中心上吸附的特点, 我们设计了汽油催化裂化脱硫催化剂. 如图 2 所示, 选择能形成 Lewis 酸中心的亲硫材料 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 选择具有较强酸性和较高裂化活性的 USY 沸石为硫化物裂化活性组分, 制成催化剂. 载体负责从汽油中选择性吸附硫化物, 而酸性沸石负责裂化硫化物, 将其转化成烃和 H_2S , 从

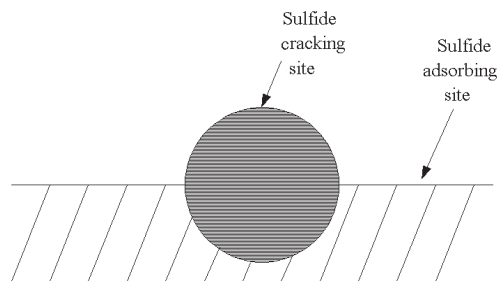


图2 汽油催化裂化脱硫催化剂示意图

Fig. 2 Schematic for the catalyst of gasoline desulfurization via catalytic cracking

而达到选择性裂化脱硫的目的。

2.4 催化剂脱硫效果的评价及裂化脱硫反应分析

将 25 g 制备好的 USY/ZnO/Al₂O₃ 催化剂装入不锈钢固定床反应器中,在剂油比为 2.5 的条件下进行不同温度下的汽油裂化脱硫反应实验,结果如表 1 所示。在 421℃(指反应起始温度,在反应过

表 1 温度对脱硫效果和汽油收率的影响(剂油比为 2.5)

Table 1 Effect of reaction temperature on desulfurization and yield of gasoline (Catalyst/Gasoline: 2.5)

T/℃	Sulfur content (μg·g ⁻¹)	Yield of gasoline (%)
309	1434	99.5
388	711.2	99.2
401	666.2	97.7
421	407	96.0
449	418	87.3
470	603	84.2

程中温度有不同程度的升高)反应,在汽油收率为 96% 的情况下,硫含量可以降低到 407 μg·g⁻¹,脱硫率高达 74.6%。在 388℃ 反应,在汽油收率高达 99.2% 的条件下,脱硫率还在 55% 以上。可见,该催化剂在保证汽油收率的前提下,具有显著的脱硫效果。从表 1 还可以看出,随着温度的升高,汽油收率不断降低,说明烃的裂化反应随温度的升高而加剧。此外,在反应温度低于 421℃ 前,硫含量随着温度的升高而降低;进一步升高温度,硫含量不降反升。单从脱硫的角度看,420℃ 左右是汽油催化裂化脱硫的最佳反应温度。

在汽油的催化裂化脱硫过程中,氢转移反应对于硫化物的裂化脱硫起到了举足轻重的作用^[15]。裂

化反应为吸热反应而氢转移反应为放热反应,在汽油催化裂化脱硫反应过程中,我们观察到催化剂床层在反应过程中有 5~15℃ 的温升,这也说明了催化剂床层上可能发生了显著的氢转移反应。对于氢转移反应,温度低是有利的;对于裂化反应,则温度高有利。因而,随着温度的升高,汽油的收率因裂化反应加剧而下降。但对噻吩类硫化物,需要裂化和氢转移反应同时进行才能脱硫,温度低因裂化反应受到抑制而影响脱硫效果,而温度高氢转移反应又受到了抑制。出现最佳脱硫温度可能是两者综合作用的结果。罗国华等^[13]在研究噻吩/乙醇在 HZSM-5 上的裂化时也观察到了在 400℃ 左右有一个最佳脱硫温度,并认为是热力学与动力学共同作用的结果。我们的观点与之相近。

在脱硫反应过程中,裂化气通过醋酸铅溶液后有明显的黑色 PbS 沉淀,说明有 H₂S 生成。另外,对 401℃ 反应后再生烟气 SO_x 吸收液的滴定结果表明,进入再生烟气的硫占原料汽油总硫的 9%,说明在该温度条件下脱除的硫中,仅有 15% 沉积或吸附在催化剂上,其余全部转化成 H₂S 进入到裂化气中。对在该温度下反应后未经再生的积炭催化剂进行 XRD 表征,没有检测到 ZnS 等金属硫化物的峰。另外,取 200 mg 该积炭催化剂装入质谱瞬变响应实验装置的反应器中,在含 20% O₂ 的 O₂/Ar 混合气流(流量为 30 mL·min⁻¹)中进行程序升温氧化反应,升温速率为 20℃·min⁻¹,结果如图 3 所示。从中可以看出,在 300℃ 到 700℃ 之间,有明显的 H₂O 和

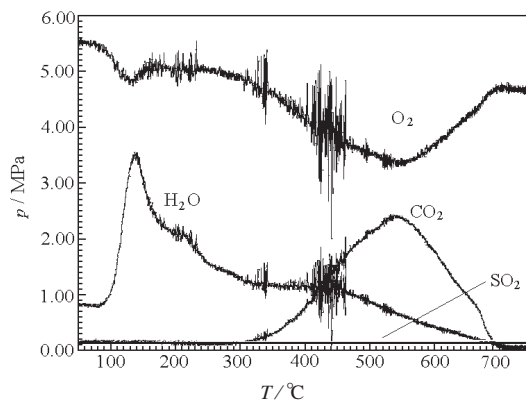


图3 在 400℃ 反应后的催化剂样品的程序升温氧化反应图

Fig. 3 TPO spectrum of the coke-deposited catalyst at 400℃

CO₂ 生成, 但没有检测到明显的 SO₂ 峰. 这就有力地说明了催化剂上即使有硫存在, 它的量也非常少, 脱除的硫绝大多数以 H₂S 的形式进入到裂化气中.

3 结 论

研制的 USY/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在保证汽油收率的前提下, 具有良好的脱硫效果. 脱除的硫主要裂化成 H₂S 进入到裂化气中, 沉积在催化剂上的硫很少, 这有利于硫的回收利用和减少氧化再生生成的 SO_x 对环境的污染. 脱硫效果以 420℃ 左右为最佳, 这可能是由于硫化物的裂化脱硫涉及裂化和氢转移两种反应, 而这两种反应对温度的要求又截然不同造成的.

References

- 1 Wormsbecher R F, Kim G. US Patent 5 376, 608, 1994
- 2 Wormsbecher R F, Kim G. US Patent 5 525, 210, 1996
- 3 Cheng W C, Kim G, Peters A W, Zhao X, *et al. Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **1998**, **40**(1&2): 39
- 4 Balko J, Podratz D, Olesen J. NPRA Annual Meeting, Texas, 2000. AM-00-14
- 5 Li CY, Shan HH, Yang CH, Zhang JF. Chinese Patent: 00 120 711. 3 (Application Number), 2000 [李春义, 山红红, 杨朝和, 张建芳. 中国专利: 00 120 711. 3 (申请号), 2000]
- 6 Shen S K, Li C Y, Yu C C. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, **119**: 765
- 7 Blyholder G, Bowen D O. *J. Phys. Chem.*, **1962**, **66**: 1288
- 8 Rochester C H, Terrell R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1977**, **73**: 596
- 9 de Angelis B A, Appierto G. *J. Colloid Interface Sci.*, **1975**, **53**(1): 14
- 10 Lorprayoon V, Condrate R A. *Appl. Spectrosc.*, **1982**, **36**(6): 696
- 11 Garcia C L, Lercher J A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 2669
- 12 Wang XS, Luo GH. *Chinese J. Catal.*, **1996**, **17**(6): 530 [王祥生, 罗国华. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **1996**, **17**(6): 530]
- 13 Luo GH, Wang XQ, Wang XS. *Chinese J. Catal.*, **1998**, **19**(1): 53 [罗国华, 王学勤, 王祥生. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **1998**, **19**(1): 53]
- 14 Wang P, Fu J, He MY. *Petroleum Processing & Chemical Engineering*, **2000**, **31**(3): 58 [王 鹏, 傅 军, 何鸣元. 石油炼制与化工 (*Shiyou Lianzhi Yu Huagong*), **2000**, **31**(3): 58]
- 15 Lu Y, He MY, Song JQ, Shu XT. *Petroleum Refining Design*, **1999**, **29**(6): 5 [路 勇, 何鸣元, 宋家庆, 舒兴田. 炼油设计 (*Lianyou Sheji*), **1999**, **29**(6): 5]

USY/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Gasoline Desulfurization via Catalytic Cracking

Li Chun-Yi Shan Hong-Hong Zhao Bo-Yi Yang Chao-He Zhang Jian-Fang

(National Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemistry & Chemical Engineering, University of Petroleum, Donying 257061)

Abstract The USY/ZnO/Al₂O₃ catalyst, prepared with impregnation and co-deposition method, for gasoline desulfurization via catalytic cracking was evaluated in a fixed-bed reaction apparatus. The results show that the catalyst has excellent sulfur removal activity and selectivity (Table 1). Most of the sulfur removed from gasoline is transformed as H₂S into the cracking gas and only a little deposits on the catalyst (Fig. 3), which is very favorable for sulfur recovery and protecting the environment. Cracking desulfurization of sulfide is the result of synergism between cracking and hydrogen transfer. The two reactions require different appropriate temperatures. There is then an optimal temperature at around 420℃ for gasoline desulfurization.

Keywords: Gasoline, Catalytic cracking, Desulfurization, USY/ZnO/Al₂O₃ Catalyst