

文章编号: 1001-3555(2007)04-0319-05

改性纳米 HZSM-5 催化剂上噻吩转化反应的研究

左广玲¹, 王文寿¹, 王 刃², 郭洪臣^{1*}, 王祥生¹, 赵乐平³

(1. 大连理工大学 催化化学与工程系及精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116012;

2. 大连理工大学 化工学院化学系, 辽宁大连 116012; 3. 抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001)

摘 要: 采用脉冲微反色谱研究了噻吩在不同方法制备的四种纳米 HZSM-5 沸石催化剂上的催化转化, 并利用色质联用技术对反应产物定性. 结果表明, 在 370 °C 下, 噻吩在各种催化剂上除了脱硫生成硫化氢以外, 还生成少量 2-甲基噻吩、3-甲基噻吩和苯并噻吩等新的硫化物. 噻吩转化率和脱硫率受反应气氛和催化剂酸度影响很大. 氢气气氛比氮气气氛有利于提高噻吩转化率和脱硫率. 临氢作用的实质是气相中的分子氢被催化剂上的 L 酸活化向噻吩裂化脱硫反应供氢. 通过改性适当降低催化剂上的 B 酸中心数量和强度, 增加 L 酸的比例, 有利于发挥临氢作用.

关 键 词: 噻吩; 纳米 HZSM-5; 脉冲微反色谱; 酸度; 气氛

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

随着环保意识的增强, 世界各国都对汽油中的硫含量作了越来越严格的限制. 我国 80% 以上的车用汽油为催化汽油, 硫化物含量很高, 对我国成品油汽油的质量升级影响很大, 迫切需要有效的脱硫方法. 尽管国内外已开发出多种催化汽油选择性加氢脱硫工艺可供选择^[1~2], 但由于这些工艺存在辛烷值损失等问题, 所以不能令人满意. 催化汽油中的硫化物主要为噻吩类硫化物, 约占硫化物总量的 80% 以上. 因此研究噻吩类硫化物的催化转化规律对于开发催化汽油脱硫催化剂大有裨益.

纳米 HZSM-5 催化剂在汽油的烷基化、芳构化降烯烃工艺^[3~6]中表现出较好的催化性能, 但对于硫化物在纳米 HZSM-5 催化剂上的转化及脱除研究目前还未见报道. 因此, 本文研究了噻吩在氢型和三种不同改性的纳米 HZSM-5 沸石催化剂上的转化反应, 以期开发新的汽油改质催化剂积累实验依据.

1 实验部分

1.1 催化剂制备与表征

将 SiO₂/Al₂O₃ 为 25 ~ 30 的钠型纳米 ZSM-5 沸石(20 ~ 50 nm)用小孔氧化铝(代号 3824)挤条成型, 然后用铵交换制得氢型催化剂(HZnm). 再将

HZnm 依次用水汽处理、水汽处理 + 稀土元素改性、水汽处理 + 稀土元素 + VIII 族元素改性, 依次得到 HZnm-A、HZnm-B 和 HZnm-C. 其中, 水汽处理条件为 540 °C, 3 h; 改性稀土元素为镧, 起始原料采用硝酸镧试剂(分析纯), 氧化镧实际负载量约为 1% (质量); VIII 族改性元素为镍, 起始原料采用硫酸镍试剂(分析纯), 氧化镍实际负载量约为 2% (质量). 用吡啶-红外(FT-IR Nicolet-740 型红外光谱仪)表征不同催化剂上的酸类型分布和 L 酸、B 酸比例.

1.2 反应装置及评价参数

采用上海天美 GC7890F 型气相色谱仪, 自行组装了一种 U 型管式脉冲微反色谱系统(见图 1). 氢气经过进一步净化后, 分为两路. 其中一路进入色谱仪, 另一路作为反应载气. 反应器主要由一个内径为 4 mm 的 U 型不锈钢管构成. 催化剂粒度 0.450 ~ 0.280 mm, 盛于 U 型管底部, 每次装量 0.2 g, 并装填适量 0.450 ~ 0.280 mm 粒径的石英砂. 反应在常压、370 °C 和临氢气氛下进行. 为了对比, 还考察了噻吩在常压、370 °C 和氮气气氛下的反应结果. 实验时, 原料噻吩(分析纯)由微量注射器从微反应器入口端注入, 一次进料量为 0.2 μL. 采用液氮冷阱收集反应产物, 然后通过六通阀和瞬间汽

收稿日期: 2006-04-21; 修回日期: 2006-07-04.

基金项目: 中国石油化工股份有限公司项目(104002)、辽宁省优秀青年科技人才培养基金(批准号: 3050004).

作者简介: 左广玲, 女, 1979 年生, 硕士研究生.

* 通讯联系人, Tel: 0411-88993913; E-mail: hongchenguo@163.com.

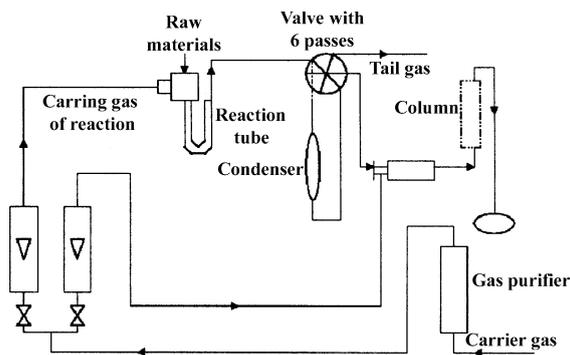


图1 微型脉冲色谱装置简易流程图

Fig.1 Micro-pulsed reactor chromatography system flow chart

化方法进样。产物分布用氢火焰检测器分析，并用外标法计算噻吩含量。为了评价方便，定义了噻吩转化率(X_c)和噻吩脱硫率(X_d)两个参数，如(1)

$$X_c = \frac{m_0 - m_l}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_d = \frac{m_0 - m_l - m_c}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中， m_0 为噻吩进料量， m_l 为反应后剩余的噻吩量， m_c 为转化生成噻吩衍生物的噻吩量。

1.3 反应产物定性

用 GC-MS 和标准样品色谱保留时间两种方法相结合进行。GC-MS 分析在 HP6890/5973MS 气质联用仪上完成。GC 条件：色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱 30 m × 0.25 mm；载气为高纯氮气(99.999%)；柱流量 3 mL/min；分流进样，分流比为 50:1；进样口温度 200 °C，柱温采用程序升温，初温 40 °C，然后以 5 °C/min 的速度升至 300 °C。MS 条件：电离方式 EI，电子能量 70ev，离子源温度 280 °C，质量扫描范围 15 ~ 500 m/z，溶剂延迟时间 1 min。结果用美国 WILEY275.5.L 质谱库检索确定。根据上述方法对典型产物色谱峰的定性结果示于图 2。

由图 2 可见，在氢气气氛下噻吩的转化产物主要是丙烯和丁烯，此外还生成碳二(乙烷和乙烯色谱峰重叠，乙烯峰远大于乙烷峰)、丁烷、碳五~碳八非芳烃、苯、甲苯和碳八~碳九芳烃，以及少量叔丁基硫醇和噻吩衍生物。为了简化产物分布，将

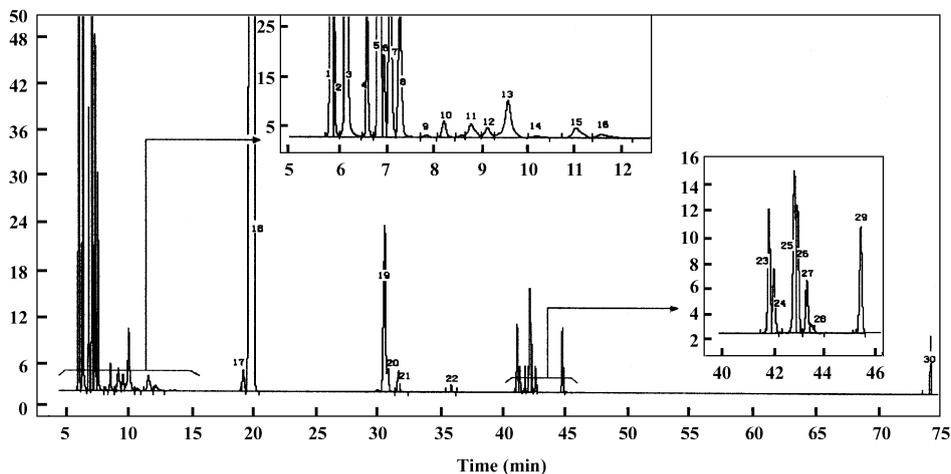


图2 噻吩转化典型产物分布图

Fig.2 Typical product distribution of thiophene conversion in present study

1. ethylene; 2. ethane; 3. propylene; 4. isobutane; 5. 1-butene; 6. n-butane; 7. t-butene; 8. cis-butene;
- 9 ~ 12. C5; 13. t-butyl-mecaptan; 14 ~ 16. C6; 17. benzene; 18. thiophene; 19. toluene; 20. 2-methylthiophene;
21. 3-methylthiophene; 22. octane; 23. ethybenzene; 24. ethylthiophene; 25-26. xylene; 27 ~ 28. dimethylthiophene;
29. trimethylbenzene; 30. benzothiophene

噻吩衍生物中的甲基噻吩、二甲基噻吩和乙基噻吩合并为烷基噻吩(表 1 中记为 alkylthiophenes(9))。此外，GC-MS 还检测到产物中有硫化氢分子。由此可见，噻吩在催化剂上一方面发生脱硫反应生成了硫化氢和不含硫的烃类产品，另一方面还生成了少量叔丁基硫醇、烷基噻吩和苯并噻吩新含硫化

合物。

2 结果与讨论

2.1 噻吩在不同催化剂上的催化转化反应

在氢气流速为 10 mL/min、反应温度 370 °C 的条件下，研究了噻吩在上述催化剂上的转化反应，

产物分布见表1. 从表1数据可见, 4种催化剂表现出不同的催化性能. 从产物分布上比较, 对改性

表1 噻吩在不同纳米 HZSM-5 催化剂上转化反应的产物分布

Table1 Product distribution of thiophene conversion over different nano-sized HZSM-5 catalysts

Product	Under H ₂ as carry gas (10 mL/min), Product istribution (%)			
	HZnm	HZnm-A	HZnm-B	HZnm-C
C2 ⁰ + C2 ⁼ (1)	34.3	19.5	22.2	14.1
C3 ⁼ (2)	10.2	27.3	30.5	42.5
C4 ⁰ (3)	1.2	1.1	3.1	5.0
C4 ⁼ (4)	1.9	15.2	12.7	23.5
C5 ~ 8 (5)	0.0	0.0	7.1	3.5
Benzene + Toluene (6)	35.7	10.8	10.0	5.1
C8 ~ 9A (7)	4.5	5.9	4.7	1.4
<i>t</i> -ButylSH (8)	0.4	0.0	1.0	2.3
Alkylthiophens (9)	9.1	7.7	7.0	2.1
Benzothiophene (10)	2.7	12.4	1.9	0.6
Σ (8) + (9) + (10)	12.2	20.1	9.9	5.0
Σ (1) ~ (10)	100.0	100.0	100.0	100.0
X _c (%)	72.3	54.4	60.3	72.4
X _d (%)	64.8	45.0	55.2	69.2

HZSM-5 催化剂按 HZnm-A、HZnm-B、HZnm-C 顺序, 噻吩转化率 (X_c) 和脱硫率 (X_d) 明显升高. 有趣的是, 在生成物中, 改性催化剂与未改性催化剂相比, 丙烯比例的增加最为显著, 丁烷、丁烯以及叔丁基硫醇的比例也呈明显增加趋势. 与此同时, 碳二烃类、各种芳烃以及烷基噻吩的比例都明显减少, 而苯并噻吩除 HZnm-A 外也减少. 改性 HZnm-C 和未改性 HZnm 的噻吩转化率 (X_c) 和脱硫率 (X_d) 都非常接近. 但是改性催化剂的催化产物中丙烯、丁烯和丁烷的比例分别达到 42.5%、23.5% 和 5.0%, 依次为未改性催化剂催化产物中丙烯、丁烯和丁烷所占比例的 4 倍、10 倍和 4 倍左右, 而

表2 不同纳米 HZSM-5 的酸分布

Table2 Acidity distribution of the different nano-HZSM-5 catalysts

Catalysts	Total Acidity (mmol/g)	B Acidity (mmol/g)	L Acidity (mmol/g)	L/B	Total Acidity Distribution (%)	
					150 ~ 350 °C	> 350 °C
HZnm	1.691	0.764	0.927	1.21	84.6	15.4
HZnm-A	1.060	0.546	0.514	0.94	87.7	12.3
HZnm-B	1.094	0.529	0.565	1.07	89.1	10.9
HZnm-C	1.304	0.366	0.938	2.56	92.8	7.20

目和 L 酸中心数目同时大幅度的下降. 催化剂的芳构化能力下降, 表1数据中表现为产物分布中芳烃含量下降了 25%. 稀土元素改性后, 催化剂的 L 酸有所增加, B 酸略有下降. 负载金属钨氧化物后, 分子量较大的反应产物百分含量下降较大, 尤其是

改性催化剂的催化产物中各种芳烃的总比例为 6.5%, 约为未改性催化剂的催化产物中各种芳烃的总比例 (40.2%) 的六分之一. 噻吩催化转化反应产物的分布在改性后纳米 HZSM-5 催化剂上发生了非常明显的变化, 即一次反应脱硫产物增加, 二次反应中裂化性能提高. 这是因为, 不同的改性操作对催化剂的酸量和酸性质都有很大的影响, 分析实验结果和红外表征催化剂结果发现噻吩的脱硫性能与催化剂的酸强度分布和酸类型分布有密切的关系. 红外表征数据见表2.

由表2可见, 同未改性的催化剂相比, 水汽处理后, 催化剂的总酸量明显下降, 而且 B 酸中心数

苯并噻吩下降了近 10%. 同 HZnm 相比, 催化剂 HZnm-C 的 B 酸含量大幅度下降, L 酸量基本不变, L/B 比值增加很多. 但从反应结果 (表1) 来看, 两种催化剂的转化率基本上一致, 而噻吩的脱除率却是 HZnm-C 高于 HZnm 5%, 这说明, 适当降低 B 酸

中心的数目和强度利于噻吩的脱除。

2.2 反应气氛对噻吩转化的影响

从对比实验中发现,以氮气取代氢气作反应载气时,按照 HZnm、HZnm-A、HZnm-B、HZnm-C 顺

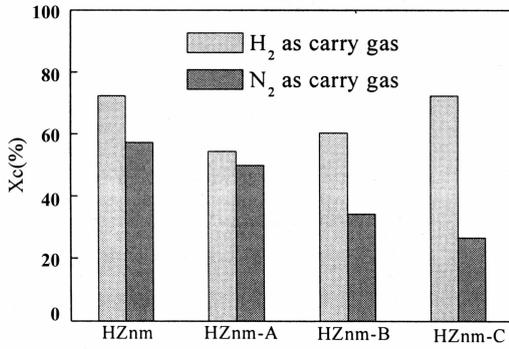


图3 噻吩在不同气氛下转化率(X_c , %)与脱除率(X_d , %)的比较

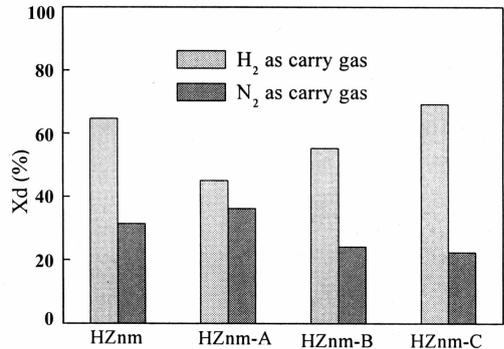
Fig. 3 A comparison on the conversion (X_c , %) and the desulfurization (X_d , %) of thiophene over nano-sized HZSM-5 zeolitic catalysts under H₂ (grey column) and N₂ (black column) atmospheres

脱除率(X_d)均高于氮气气氛中的结果,这在 HZnm-C 催化剂上表现的最明显:该催化剂在氢气气氛中的噻吩转化率(X_c)和脱除率(X_d)分别达到了72.4%和69.2%,但在氮气气氛中的噻吩转化率(X_c)和脱除率(X_d)只有26.7%和22.3%。

由图3可以看出:在氮气作为反应载气的时候,随催化剂改性的进行噻吩的转化率(X_c)和脱除率(X_d)依次降低,而在氢气作反应载气时,噻吩的转化率(X_c)和脱除率(X_d)则是先下降后升高,因此,我们认为这种变化应该跟催化剂的酸类型分布及酸强度分布有密切的关系。由表2的红外表征数据看出,不管是水汽处理还是金属改性,都改变了催化剂的酸类型分布,同时也就改变了对噻吩转化的催化性能。在临氢的情况下,噻吩的转化率和脱除率跟催化剂的L酸中心的量变化一致,而在氮气气氛下却与B酸中心的变化一致。

近年来发表的文献在研究催化裂化条件下噻吩类硫化物的转化问题上(催化剂类型包括FCC平衡剂、USY、HY、H β 和HZSM-5)已经取得了下面几个相当一致的观点^[9~13]:(1)噻吩类硫化物的吸附活化主要在B酸中心上进行;(2)吸附态噻吩类硫化物的转化按照正碳离子机理进行,甲基噻吩比噻吩活泼;(3)吸附态噻吩类硫化物发生裂化脱硫反应时需要耗氢,因此质子化的噻吩类硫化物在进行裂化反应脱硫的同时还必须与供氢剂(如,具有活泼氢的烃分子)之间发生氢转移反应。另外,文献^[14, 15]认为,在临氢反应情况下,气氛中的氢分

序,噻吩转化率(X_c)依次降低。这与用氢气作反应载气时,噻吩转化率(X_c)和脱除率(X_d)先降低而后增加的现象显然不同(如图3所示)。另外还发现,4种催化剂在氢气气氛中的噻吩转化率(X_c)和



子能在催化剂的L酸中心上通过异裂方式被活化成氢原子,参与氢转移反应。根据图3可以看出,氢气气氛下噻吩的转化率与脱除率要明显高于氮气气氛下的结果。因此,我们认为:在临氢的情况下,噻吩的转化与L酸中心密切相关,但是还需要B酸中心的协同作用;噻吩在纳米HZSM-5上的催化转化脱除反应的控制步骤不是噻吩在B酸中心上的吸附过程,而是L酸催化的氢转移过程。

3 结 论

3.1 反应气氛对噻吩在纳米ZSM-5沸石催化剂上的转化反应有重要影响。在常压下临氢反应即可明显提高噻吩的转化率和脱除率。

3.2 临氢作用的实质是气相中的分子氢被催化剂上的L酸活化向噻吩裂化脱硫反应供氢。噻吩在纳米HZSM-5上的转化是两种酸中心协同作用的结果,通过改性适当降低催化剂上的B酸中心数量和强度,增加L酸的比例,有利于发挥临氢作用。

参考文献:

- [1] Desai P H, et al. NPRA 1999 Annual Meeting[C], AM-99~40
- [2] Song Ai-ping (宋爱萍). *Chin. Acad. J. Elect. Publ. House* (石油规划设计)[J], 2001, **12**(6): 10~12
- [3] Guo Hong-chen (郭洪臣), Wang Xiang-sheng (王祥生), Yang Fu (杨付), et al. *J. Mol. Catal.* (分子催化)[J], 2004, **18**(2): 109~114

- [4] Zhang Pei-qing(张培青), Guo Hong-chen(郭洪臣), Wang Xiang-sheng(王祥生), *et al. Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(5): 929 ~ 934
- [5] Hu Yong-kang(胡永康), Zhao Le-ping(赵乐平), Li Yang(李扬), *et al. Petro. Ref. Engin.* (炼油技术与工程) [J], 2004, **34**(1): 1 ~ 4
- [6] Zhang Pei-qing(张培青), Wang Xiang-sheng(王祥生), Guo Hong-chen(郭洪臣). *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2005, **26**(10): 911 ~ 916
- [7] Leflaive P, Lemberton J L, Pérot G, *et al. Appl. Catal. A: General*[J], 2002, **227**: 201 - 215
- [8] Valla J A, Lappas A A, Vasalos I A. *Appl. Catal. A: Genera*[J], 2006, **1297**: 90 ~ 101
- [9] Shan H H, Li C Y, Yang C H, *et al. Catalysis Today* [J], 2002, **77**: 117 ~ 126
- [10] Shan Hong-hong(山红红), Li Chun-yi(李春义), Zhao Hui(赵辉), *et al. J. Fuel. Chem. Technol.* (燃料化学学报) [J], 2001, **29**(6): 481 ~ 485
- [11] Wang peng(王鹏), Fu Jun(傅军), He Ming-yuan(何鸣元). *Petro. Proce. Petrochem.* (石油炼制与化工) [J], 2000, **31**(3): 58 ~ 62
- [12] FU Jun, WANG Peng, HE Mingyuan. *Actaperol EI Sini-ca*[J], 2002, **18**(3): 36 ~ 41
- [13] Zheng Ke-Wen(郑柯文), Gao Jin-shen(高金森), Xu Chun-ming(徐春明). *J. Chem. Indus. Engin.* (China) (化工学报) [J], 2004, **55**(1): 87 ~ 90
- [14] Kanai J, Martens J A, Jacobs P A. *J. Catal.* [J], 1992, **133**: 527 ~ 546
- [15] Cairon O, Thomas K, Chambellan A, *et al. Appl. Catal. A: General*[J], 2003, **238**: 167 ~ 183

Catalytic Conversion of Thiophen over Nano-sized HZSM-5 Catalysts

ZUO Guang-ling¹, WANG Wen-shou¹, WANG Ren², GUO Hong-chen¹,
WANG Xiang-sheng¹, ZHAO Le-ping³

(1. *Department of Catalytic Chemistry and Engineering & State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;*

2. *Department of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;*

3. *Fushun Research Institute of Petroleum Processing, Fushun 113001, China)*

Abstract: Pulsed micro-reactor-chromatography technique and GC-MS technique were used to investigate the conversion of thiophene over four kinds of modified nano-sized HZSM-5 catalysts. Results show that, in addition to the formation of H₂S by desulphurization, new sulfur-containing compounds such as t-butyl sulfalcohol, 2-methyl-thiophene, 3-methylthiophene and benzothiophene are also produced during the conversion of thiophene over the different catalysts. Both atmosphere and the acidity of catalyst have significant influence on these reactions. Compared with nitrogen, the use of hydrogen as carrying gas can pronouncedly promote the conversion and desulphurization of thiophene even if under atmospheric condition. Such an effect of hydrogen carrier is connected to the supply of hydrogen atoms for the cracking of thiophene via the activation of hydrogen molecules on Lewis acid sites. It is observed that the effect of hydrogen carrier can be enhanced by decreasing the concentration and the strength of Bronsted acid site of the catalyst through suitable modifications.

Key words : Thiophene; Nano-sized HZSM-5; Pulsed micro-reactor-chromatography; Acidity; Atmosphere