

改性 ZSM-5 催化剂汽油降苯工艺研究

李国林¹, 姚 蕾¹, 刘艳升^{1*}, 郝代军²

(1. 中国石油大学(北京), 北京 102249; 2. 中石化洛阳工程有限公司, 河南 洛阳 471003)

摘要:在 10 mL 固定床实验装置上利用改性 ZSM-5 催化剂考察了反应温度、操作压力、进料空速、苯醇摩尔比对汽油降苯过程的影响。结果表明, 温度、压力、醇苯摩尔比的适当提升及空速的合理选择可以促进苯的烷基化反应, 增加苯的脱除效果。在温度为 400 ~ 420℃, 压力为 2.0 MPa, 醇苯摩尔比为 2.0, 苯重时空速为 2.0 h⁻¹ 条件下, 苯的脱除率可达 66% 以上。利用该催化剂对炼油厂重整油 C₆ 馏分进行降苯处理, 苯的脱除率达 65% 左右, 同时油品辛烷值得以提升, 催化剂稳定性良好, 较高脱苯活性可维持 800 h 以上, 经再生后活性可完全恢复。

关键词: 甲醇; 汽油; 降苯; 工艺; ZSM-5 催化剂

中图分类号: TQ241

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0061-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.01.015

Benzene reduction in gasoline by modified ZSM-5 catalyst

LI Guo-lin¹, YAO Lei¹, LIU Yan-Sheng^{1*}, HAO Dai-jun²

(1. China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. SINOPEC Luoyang Engineering Corporation, Luoyang 471003, China)

Abstract: The benzene reduction effect in gasoline catalyzed by modified ZSM-5 is investigated on a 10 mL of fixed-bed reactor. The effects of reaction temperature, pressure, space velocity and molar ratio of methanol and benzene on the benzene reduction in gasoline are studied. The results showed that a reasonable increasing of temperature, pressure and ratio of methanol/benzene can promote the alkylation reaction between methanol and benzene, leading to the decrease of benzene content in gasoline. The conversion of benzene can be up to 66% under the following conditions: 400-420℃ of temperature, 2.0 MPa of pressure, 2 h⁻¹ of weight hourly space velocity (WHSV) and 2 of methanol/benzene ratio. When the modified ZSM-5 catalyst is used to reduce the content of benzene in the reforming gasoline from refinery, the conversion of benzene is about 65% and the octane number is also improved. This catalyst has good stability and can maintain high activity over 800 hours' operation. More importantly, its activity can be recovered after regeneration.

Key words: methanol; gasoline; benzene reduction; process; ZSM-5 catalyst

随着世界汽车工业的飞速发展, 清洁燃料的生产引起人们广泛关注, 低芳烃、低硫、低烯烃、高辛烷值的清洁燃料已经成为当前研究的热点之一。而广泛存在于各类燃料油品中的苯的毒性显著, 具有致癌作用, 严重危害人类健康。为此, 各国环保立法对于汽油中苯的体积分数提出了明确要求。同欧盟、美国等国家一样, 在我国最新推行的国 V 汽油标准中, 苯的体积分数需要控制在 1.0% 以下^[1]。

车用汽油主要来自于重整及催化裂化工艺, 两者的体积分数在各国汽油池中均超过了 60%, 而这 2 种汽油恰恰是苯的重要来源。在我国, 汽油中的苯有半数以上来自重整工艺, 另有很大一部分苯来自于催化裂化及焦化汽油, 直馏汽油及加氢裂化汽油中苯的体积分数很低。因此, 针对我国目前现状,

对催化重整汽油的降苯处理是解决汽油中苯体积分数过剩的关键环节^[2-3]。

降低重整汽油中苯体积分数主要有物理分离及化学转化 2 种方法, 其中物理法主要通过蒸馏、抽提或者吸附直接分离出苯组分; 而化学转化主要是通过加氢、烃化等技术将苯转化为其他组分以降低苯的体积分数。由于单一方法降苯效果有限且操作费用较高, 为炼油厂的氢平衡增加额外负担, 因此需要对降苯工艺进行改进^[4]。

近年来, 我国煤化工技术的大力开发形成了甲醇产能过剩的局面, 甲醇价格持续走低。将汽油降苯的需求与甲醇资源的充分利用相结合, 通过烷基化反应将汽油中的苯转换为甲苯、二甲苯等多烷基苯化合物, 既提高了汽油的辛烷值, 又可以实现资源

的有效利用,达到汽油降苯的目的。因此,烷基化降苯方法的研究具有重要的现实意义。笔者利用改性 ZSM-5 分子筛对汽油降苯工艺过程进行分析优化,并考察了工业重整油的降苯效果,为烷基化降苯工艺的研发提供数据参考^[5-6]。

1 实验部分

1.1 催化剂及原料

苯及甲醇,分析纯,纯度 $\geq 99.0\%$ 。

催化剂由一定硅铝摩尔比的 HZSM-5 原粉与拟薄水铝石粘结剂混合均匀,酸化后加入特定助剂,经过挤条、烘干、焙烧等过程制备成型,通过适当条件水热改性并由浸渍法负载一定量的改性元素制得。其主要物化性质如表 1 所示。

表 1 催化剂的物化性质

项目	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm	压碎强度/ ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)	强酸量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	弱酸量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
数值	220.0	0.12	2.27	115	0.057	0.052

1.2 实验装置及方法

装填 5 g 催化剂于 10 mL 等温固定床反应器,程序升温至反应温度,氮气充压至设定压力。一定摩尔比混合的苯及甲醇原料通过计量泵进入反应体系,经预热段气化后进入反应器恒温段,冷却后进入气液分离器。气相产物收集于气袋,液相产物收集于取液瓶,利用色谱分析各产物组成。取 24 h 内产物平均值作为实验数据,苯转化率(X)及甲醇有效

利用率(Y)计算式如下:

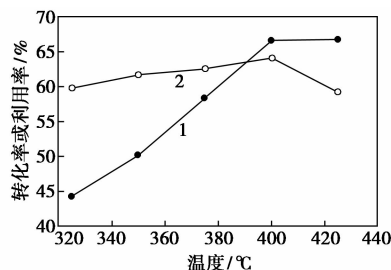
$$X = \frac{[(\text{原料中苯的摩尔数} - \text{产物中苯的摩尔数}) / \text{原料中苯的摩尔数}] \times 100\%}{Y = (\text{苯系物支链碳原子摩尔数} / \text{原料甲醇摩尔数}) \times 100\%}$$

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

苯与甲醇的烷基化反应是放热反应,温度对工艺过程的影响效果明显。过低的温度无法保证催化剂活性,反应速率减慢,对苯的脱除能力下降;而较高的温度抑制了烷基化过程,苯的平衡浓度较高,脱除效果不理想,而且还会引起芳烃组分的聚合生焦,降低产品收率。因此,需要确定适宜的反应温度^[6]。

利用 10 mL 恒温固定床反应器,在压力为 2.0 MPa,醇苯摩尔比为 2.0,苯的重时空速为 2.0 h^{-1} 的条件下,研究了反应温度对催化剂脱苯性能的影响。反应温度对苯的转化率及甲醇有效利用率的影响如图 1 所示。



1—苯的转化率;2—甲醇有效利用率

图 1 反应温度对苯转化率及甲醇有效利用率的影响

(上接第 60 页)

及规模化生产提供了理论依据。采用脱镁后磷矿粉模拟生产重过磷酸钙,所得产品质量达到 HG 2219—1991 优等品标准。此外,脱镁液经处理后制得的副产物 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 优质化肥具有潜在的经济价值。

参考文献

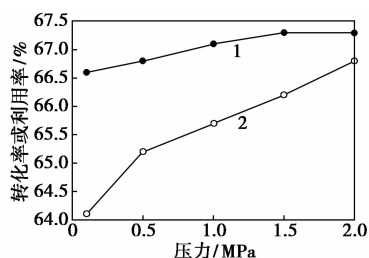
- [1] 刘荣,郑之银,陈宇等. 化学法脱除磷矿中镁杂质的研究进展[J]. 磷肥与复肥,2012,27(4):11-13.
- [2] Abdel Zaher M Abouzeid. Physical and thermal treatment of phosphate ores: An overview[J]. International Journal of Mineral Processing,2008,85(4):59-84.
- [3] Jdid E A, Blazy P. Removal of ferrous dolomite by magnetic separation from the Egyptian Abu Tartur phosphate ore [J]. Miner Process,1997,(49):49-58.

- [4] 魏祥松,黄启生,李宇新. 花果树磷矿重介质选矿研究与应用综述[J]. 化工矿产地质,2010,32(3):186-188.
- [5] 吴祥斌,段希祥,戴惠新. 中低品位磷矿富集的新方法—干式电选法[J]. 化工矿物与加工,2003,9:7-9.
- [6] Watti A, Alnjjar M, Hammal A. Improving the specifications of Syrian raw phosphate by thermal treatment[J]. Arabian Journal of Chemistry,2011,10(3):109-111.
- [7] Elmahdy A M, El-Mofly S E. Abdel-Khalek a bacterially induced phosphate-dolomite separation using amphoteric collector[J]. Separation and Purification Technology,2013,102:84-102.
- [8] Gharabaghi M, Noaparast M, Irannajad M. Selective leaching kinetics of low-grade calcareous phosphate ore in acetic acid[J]. Hydrometallurgy,2009,95(3/4):341-345. ■

由图 1 可知,随着操作温度的提升,苯的转化率呈现明显的上升趋势,当反应温度大于 400°C ,苯的转化率几乎不再变化。这是由于当反应温度较低时,升温可以为反应物提供活化能,使反应朝正向进行。但当温度上升到一定范围,反应受到热力学控制,此时苯的转化率便不再上升。另外,从甲醇的利用率可以看出,当温度上升到 400°C 时,甲醇的有效利用率达到 65% 左右,此时再升高温度,部分甲醇不与苯发生烷基化反应而直接合成气态低碳烃类排放,甲醇有效利用率开始降低。而且温度的升高易引起高碳烃的裂化及结焦反应,影响产物收率,因此选择 $400 \sim 420^{\circ}\text{C}$ 温度比较理想。

2.2 系统压力的影响

苯与甲醇的烷基化过程是分子数量减少的反应,增加压力可以促进反应正向进行。但压力的增加带来了投资与安全问题,需要合理确定压力的大小。在温度为 400°C ,醇苯摩尔比为 2.0,苯的重时空速为 2.0 h^{-1} 的条件下,考察了压力对苯转化率及甲醇有效利用率的影响,结果如图 2 所示。



1—苯的转化率;2—甲醇有效利用率

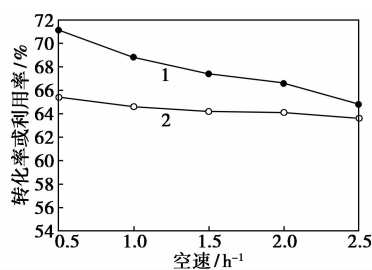
图 2 反应压力对苯转化率及甲醇有效利用率的影响

由图 2 可知,伴随着操作压力与甲醇分压的上升,反应平衡受到了影响,将更有利于苯与甲醇的烷基化反应。同时,甲醇向芳烃的转化倾向增加,有效利用率提升。总体结果表明,在实验范围内,增加反应压力可提高苯的转化率,而在高压范围内,压力对产物平衡组成影响将不再显著,压力为 $1.5 \sim 2.0 \text{ MPa}$ 时苯的脱除率最高。具体装置的操作压力应根据油品实际情况确定压力参数,考虑到设备投资、装置能耗及安全操作,工艺操作也可以在常压下进行。但是在苯体积分数较低的情况下,为保证苯的充分反应,可适当提升压力满足产品指标。

2.3 进料空速的影响

空速影响着反应物的转化深度,也与单位时间内油品产量有关。在压力为 2.0 MPa ,醇苯摩尔比为 2.0,反应温度为 400°C 的条件下,苯的重时空速

对转化率及甲醇有效利用率的影响如图 3 所示。



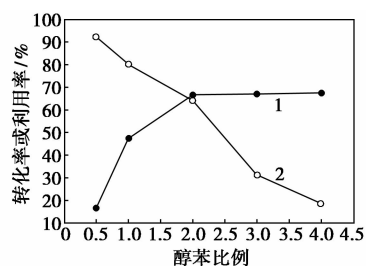
1—苯的转化率;2—甲醇有效利用率

图 3 重时空速对苯转化率及甲醇有效利用率的影响

由图 3 可知,随着苯重时空速的提高,原料停留时间缩短,苯来不及烷基化便离开催化剂,甲醇向芳烃的转化能力及脱苯效果下降,甲醇也得不到有效利用。空速的提升伴随着苯转化率的下降,但是过低的空速易导致芳烃的聚合生焦与裂化反应,同时影响到单位时间内汽油产量,因此空速选择在 $1.0 \sim 2.0 \text{ h}^{-1}$ 比较理想^[7]。

2.4 醇苯摩尔比的影响

醇苯摩尔比影响着原料的使用量及反应转化能力。在压力为 2.0 MPa ,重时空速为 2.0 h^{-1} ,反应温度为 400°C 的条件下,醇苯摩尔比对苯的转化率及甲醇有效利用率的影响如图 4 所示。



1—苯的转化率;2—甲醇有效利用率

图 4 醇苯摩尔比对苯转化率及甲醇有效利用率的影响

由图 4 可知,随着醇苯摩尔比的提升,苯的转化率迅速上升,当醇苯摩尔比为 2 时,苯的脱除率接近 67%。进一步提升醇苯摩尔比,苯的转化率几乎不变。主要因为苯与甲醇烷基化过程中,由于空间位阻效应,苯所能产生的支链有限,不能与所有甲醇接触。从甲醇有效利用率可以看出,当醇苯比为 0.5 时,甲醇几乎完全发生烷基化,得到了充分利用。而进料甲醇的增加致使大量甲醇无法接触反应,有效利用率降低。因此,选择 2.0 以上的醇苯摩尔比较恰当。当原料中苯体积分数较低时,可适当增加甲醇流量,保证与苯的充分接触,提升脱除率。

2.5 炼油厂重整油 C₆ 馏分降苯

为了进一步验证催化剂实用性,以炼油厂重整油 C₆ 馏分为原料,在反应温度为 400℃,压力为 2.0 MPa,苯的重时空速为 1.0 h⁻¹的条件下进行实验。重整 C₆ 馏分油组成如表 2 所示。油品中富含的非芳组分基本不参加反应,会降低苯与催化剂接触效率,为提升脱除率,选择 3:1 的醇苯摩尔比进行操作。

表 2 重整油 C₆ 组分组成

组分	苯	异己烷	正己烷	环己烷	其他
质量分数/%	19.96	6.04	41.88	31.88	0.24

反应前后油品指标及脱除效果如表 3 所示,处理后油品各组分分布如表 4 所示。由表 3、表 4 可以看出,油品经烷基化反应后,苯的质量分数大大降低,脱除率达到 65.2%,脱除效果理想。因甲醇的转化,汽油产量也得以增加。同时因芳烃支链的增多,辛烷值得到了显著提升。该 C₆ 馏分经过降苯处理,再将此轻馏分与重馏分汽油调和后得到全馏分油品,汽油中苯质量分数将会显著下降,同时辛烷值得以提升。

表 3 反应前后油品性质

指标	反应前	反应后
汽油质量/g	80.2	80.8
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	700.8	711.5
黏度(20℃)/(mPa·s)	0.4991	0.5165
馏程/℃	58.1~99.8	40.4~188.9
辛烷值(RON)	68.4	81.6
苯质量分数/%	19.96	6.90
降苯率/%		65.2
总液收/%		96.6
气体产率/%		0.8

表 4 处理后油品组分分布表

液相产物(质量分数/%)												
物质	非芳	苯	甲苯	乙苯	对二甲苯	间二甲苯	异丙苯	邻二甲苯	正丙苯	甲基乙基苯	三甲苯	其他
含量	72.3	6.9	3.6	2.8	0.8	1.6	1.4	0.6	2.2	1.7	2.1	4.0
气相产物(体积分数/%)												
物质	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷	丙烯	丁烷	丁烯	戊烷	C ₆ ⁺	氢气	一氧化碳	二氧化碳
含量	10.3	1.8	33.5	9.9	7.4	3.1	1.6	0.96	0.44	16.9	1.2	12.9

为验证催化剂稳定性,保证装置长周期的操作,在上述实验条件及原料下,对操作周期进行了考察,

其脱苯率如图 5 所示。由图 5 可知,在实验操作条件下,催化剂脱苯效果理想,800 h 内脱苯率可维持在 65% 左右。之后催化剂活性因结焦而下降,但经烧焦再生后,催化活性可以完全恢复,催化剂稳定性好,寿命较长。

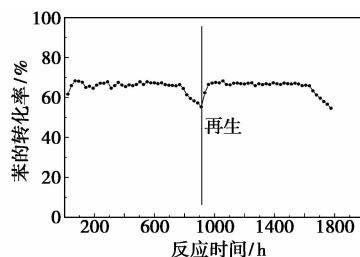


图 5 催化剂稳定性考察

3 结论

(1) 通过廉价甲醇与苯的烷基化反应,可以在非临氢条件下将苯转化为多烷基芳烃组分,增加了汽油产量;而且在降低非理想组分苯质量分数的同时,提升了汽油馏分的辛烷值。该工艺流程简单,转化率高,解决了我国甲醇产量过剩的问题,经济性好。

(2) 对苯与甲醇烷基化的工艺条件进行了探索,结果表明,在温度为 400~420℃,压力为 2 MPa,醇苯摩尔比为 2.0,苯重时空速为 2.0 h⁻¹ 条件下,催化剂对苯的转化率可达 66% 以上,苯的烷基化活性良好。

(3) 以炼油厂重整油 C₆ 馏分为原料,在温度为 400℃,压力为 2.0 MPa,醇苯摩尔比为 3.0,苯重时空速为 1 h⁻¹ 的条件下,重整油中苯的转化率达 65% 左右,催化剂单程寿命可达到 800 h,经再生后,催化剂活性不变,稳定性较高。

参考文献

- [1] 姚勇,邸敏燕. 国内清洁汽车汽油的现状与发展趋势[J]. 小型内燃机与摩托车, 2008, 37(3): 93-96.
- [2] 高明,陈洁,郑立,等. 清洁汽油的生产[J]. 石油与天然气化工, 2003, 32(4): 222-225.
- [3] 刘海燕,于建宁,鲍晓军. 世界石油炼制技术现状及未来发展趋势[J]. 过程工程学报, 2007, 7(1): 176-185.
- [4] 邢恩会,谢文华,慕旭宏. 降低汽油苯含量技术进展[J]. 中外能源, 2011, 16(5): 81-87.
- [5] 马爱增,张大庆,潘锦程,等. 降低汽油中苯含量的技术选择[J]. 石油炼制与化工, 2009, (9): 1-7.
- [6] 朱伟,朱建华,任潇航,等. 一步法甲醇制汽油工艺的研究[J]. 现代化工, 2014, (1): 68-71.
- [7] 闫鸿飞,孟凡东. 降低汽油苯含量的苯烃化技术试验研究[J]. 现代化工, 2010, (7): 79-81. ■