

降低汽油苯含量的苯烃化技术试验研究

闫鸿飞, 孟凡东

(中国石化集团洛阳石油化工工程公司, 河南 洛阳 471003)

摘要:对于苯体积分数为1%~2%的汽油,采用苯烃化技术可显著降低汽油中的苯含量。在小型固定流化床试验装置上,采用自制的催化剂,考察了汽油苯烃化反应的影响因素并确定了优化的反应条件:反应温度250℃,反应压力1 MPa(表压),汽油空速 1.0 h^{-1} ,烯/苯摩尔比6~7。在优化的反应条件下,汽油中的苯含量可降低45%。

关键词:汽油;苯含量;苯烃化;干气

中图分类号:TE626.21;TQ241.11

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)07-0079-03

Research on benzene alkylation for reducing benzene content of gasoline

YAN Hong-fei, MENG Fan-dong

(Luoyang Petrochemical Engineering Corporation, SINOPEC, Luoyang 471003, China)

Abstract: The content of benzene can remarkably be reduced from gasoline by benzene alkylation technology with original volume fraction of 1%~2%. The effect of operating parameters on benzene alkylation process are discussed with self-made catalyst in a confined fluidized bed reactor. The result show that the content of benzene from gasoline can be reduced by 45%, which under the optimal reaction conditions: reaction temperature of 250℃, reaction pressure of 1 MPa (g), space velocity of 1.0 h^{-1} , the molar ratio of ethylene to benzene, 6~7.

Key words: gasoline; benzene content; benzene alkylation; dry gas

针对汽车尾气排放所带来的环境污染问题,国家计划于2010年后在全国执行硫含量不大于 $150\text{ }\mu\text{g/g}$,烯烃体积分数不大于30%,芳烃体积分数不大于40%,苯体积分数不大于1.0%的国Ⅲ汽油新标准。国Ⅲ汽油标准与之前标准相比,汽油的苯含量有了较大幅度的降低,体积分数由之前的2.5%降至1.0%。

在我国车用调和汽油组分中,催化汽油比例约占75%以上,大多数催化汽油苯体积分数在0.4%~0.8%,符合国Ⅲ汽油标准;重整汽油占调和汽油一定比例,其苯含量较高,一般通过苯抽提装置处理;而某些催化装置或类似催化装置的裂解、改质汽油因原料芳烃含量高或反应苛刻度较高,存在汽油苯体积分数为1%~2%的情况,这时应采取适当措施降低此类汽油的苯含量。

1 苯烃化技术试验研究

在降低汽油苯含量的相关技术中,苯抽提技术目前比较成熟,国内应用较广,但主要是针对重整汽油等苯含量较高的汽油,若苯含量较低,则抽提效果和效率就会大大降低,因此不太适合处理苯体积分数为1%~2%的汽油。

苯加氢技术使苯(辛烷值RON为99)加氢为环己烷(RON为83),不可避免会使辛烷值有所降低,而且该工艺操作费用高,反应放热大,固定床取热较

困难,目前实际工业应用很少^[1]。

利用苯烃化技术^[2]降低汽油苯含量在国内研究较少,采用该技术既可降低汽油苯含量,而且可将炼厂干气加以利用,提高汽油产量。

本文中利用苯烃化技术降低汽油苯含量进行了试验探索,主要研究对象为苯体积分数为1%~2%的汽油。即苯含量较高的汽油和催化干气中的乙烯在合适的催化剂上进行反应,生成乙苯,这样不仅降低了汽油的苯含量,而且可将炼厂干气中的乙烯转化为汽油,提高有价值产品收率。

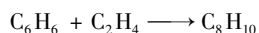
1.1 利用苯烃化技术降低汽油苯含量基本思路

在具体实施过程中,计划将汽油先分为轻、重汽油,因苯沸点为 $80.1\text{ }^\circ\text{C}$,因此切割点选为 $100\text{ }^\circ\text{C}$,这样可使汽油中的大多数苯都能集中在轻组分当中,提高反应汽油的苯含量,使苯烃化反应更有利于进行。在汽油与干气中的乙烯反应过程中,会有一部分较重组分生成,采用轻汽油为反应原料,可使新生成组分沸点还保留在全馏分汽油馏程范围之内,避免后续处理过程的复杂化。反应催化剂采用自制的ZSM-5分子筛催化剂,试验装置为小型固定流化床装置。

在反应物汽油中的苯和干气中的乙烯之间,存在着一定的过量关系。在工业装置中,若裂解装置汽油产率按40%(汽油相对于装置进料的质量分数)计算,汽油中苯质量分数为1.5%(体积分数

1.3%),干气产率为4.5%,干气中的乙烯质量分数约为33%。

对于反应式



在实际工业应用过程中 $n(\text{C}_2\text{H}_4):n(\text{C}_6\text{H}_6) \approx 7$ 。也就是说,在实际工业应用过程中,干气中乙烯的量是汽油中苯的量的7倍。因此,在试验过程中,可参考这个过量关系进行试验。

1.2 苯烃化催化剂的制备

苯烃化技术采用流化催化剂,将高岭土、改性ZSM-5分子筛和粘结剂混合,经加水打浆、喷雾干燥、焙烧等步骤制成粒度分布、密度和抗磨性合适的微球型催化剂。

通过以上步骤制成DB系列苯烃化催化剂,经大量试验筛选比较,确定DB-Y4为性能相对较优的苯烃化催化剂,表1为DB-Y4催化剂物理性质。

表1 催化剂性质

催化剂名称	DB-Y4
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	211.57
孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.1431
化学组成(质量分数)/%	
SiO ₂	45.31
Al ₂ O ₃	45.17
Re ₂ O ₃	4.15
Fe ₂ O ₃	0.37

2 苯烃化反应条件的考察及优化

表2为苯含量较高的汽油、轻汽油和重汽油性质。采用苯含量更高的轻汽油和模拟干气为试验原料,并以DB-Y4催化剂作为苯烃化催化剂进行试验考察。

表2 试验汽油性质

项目	粗汽油	轻汽油	重汽油
		($\leq 100^\circ\text{C}$)	($> 100^\circ\text{C}$)
收率/%	100	40	60
密度(20°C)/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	759.6	697.0	806.7
硫含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	1170	570	1630
苯质量分数(体积分数)/%	1.58(1.37)	3.55	0.36
RON	93.2	93.3	93.1
饱和烃体积分数/%	37.4	46.5	31.9
烯烃体积分数/%	32.3	44.8	19.2
芳烃体积分数/%	30.3	9.0	48.9

汽油苯含量采用SH/T 0693—2000气相色谱法

测定。测量结果以质量分数(%)表示,根据汽油和苯的密度,质量分数可换算为体积分数。

2.1 反应温度考察

首先保持压力为1 MPa、汽油重时空速 1.0 h^{-1} 、烯/苯摩尔比为6.1的情况下,考察反应温度变化对苯烃化效果的影响。

表3 反应温度变化对试验的影响

反应温度/ $^\circ\text{C}$	170	210	250	290
汽油收率/%	99.82	99.67	99.56	99.51
生成油苯质量分数/%	2.37	1.78	1.56	1.58
降苯率/%	33.2	49.9	56.1	55.5

由表3数据可知,反应温度从 170°C 升高至 290°C ,汽油收率均在99.5%以上,理论上讲,苯烃化反应过程中汽油中的苯因与乙烯发生反应生成乙苯,收率应在100%~101%。但因为轻汽油易挥发,导致试验过程中有少量损失,而且由于烯烃的缩合反应,催化剂上会有微量结焦,从而使汽油收率低于100%。

由表3数据可知,当反应温度逐渐提高,汽油降苯率也随之提高,而当反应温度达到 250°C 后,汽油降苯率相对最高,达到55%以上,反应温度超过 250°C 后,汽油降苯率趋于稳定。综合考虑,反应温度定为 250°C 时较为合适。

2.2 反应压力考察

保持其他各操作条件不变(反应温度 250°C 、汽油重时空速 1.0 h^{-1} 、烯/苯摩尔比为6.1),考察反应压力变化对苯烃化效果的影响。

表4 反应压力变化对试验的影响

反应压力/MPa(表压)	0	0.4	1.0	1.4
汽油收率/%	99.45	99.40	99.56	99.60
生成油苯质量分数/%	2.89	2.30	1.56	1.99
降苯率/%	18.6	35.2	56.1	43.9

苯与乙烯生成乙苯,为分子缩小的反应,根据化学平衡原理,反应压力的提高更有利于此反应的进行。由表4数据可看出,常压下此反应汽油降苯率仅为18.6%,说明苯烃化反应较弱,而随反应压力逐步提高至1 MPa,汽油苯含量持续降低,汽油降苯率明显提高,在反应压力1 MPa时达到降苯率极值。压力继续提高,汽油苯含量有所反弹,说明过高的压力也不适合该反应的进行。显然,反应压力1 MPa对于该反应效果较好。

2.3 汽油重时空速考察

保持其他各操作条件不变(反应温度 250℃、反应表压 1.0 MPa、烯/苯摩尔比为 6.1),考察汽油重时空速变化对苯烃化效果的影响。见表 5。

表 5 汽油重时空速变化对试验的影响

汽油重时空速/h ⁻¹	1.0	1.5	2.0	2.5
汽油收率/%	99.56	99.60	99.67	99.63
生成油苯质量分数/%	1.56	2.01	2.33	2.57
降苯率/%	56.1	43.3	34.4	27.6

汽油重时空速由 1.0 h⁻¹ 提高至 2.5 h⁻¹, 烯苯反应时间缩短, 汽油降苯率由 56.1% 降至 27.6%。汽油空速 1.0 h⁻¹ 时降苯率相对最高, 汽油空速过低也不适合实际应用, 因此汽油空速选定为 1.0 h⁻¹。

2.4 烯/苯摩尔比考察

保持其他各操作条件不变(反应温度 250℃、反应表压 1.0 MPa、汽油重时空速 1.0 h⁻¹), 考察烯苯摩尔比变化对苯烃化效果的影响。见表 6。

表 6 烯苯比变化对试验的影响

烯/苯摩尔比	3.5	4.8	6.1	7.1
汽油收率/%	99.69	99.65	99.56	99.47
生成油苯质量分数/%	1.89	1.76	1.56	1.53
降苯率/%	46.8	50.4	56.1	56.9

由数据可知, 在实际工业应用允许范围内(烯/苯摩尔比 ≤ 7), 烯/苯摩尔比达到 6~7 时汽油降苯率较高, 汽油降苯率可达到 55% 以上。

3 利用苯烃化技术降低汽油苯含量效果

表 7 为轻汽油降苯后性质、降苯轻汽油与原重汽油调和后全馏分汽油性质。

降苯后轻汽油苯含量显著降低, RON 和芳烃含量略有提高; 将降苯后轻汽油按原切割比例与重汽油调和, 得到全馏分降苯汽油, 由分析性质可知, 其苯质量分数从之前的 1.58% (体积分数 1.37%) 降至 0.85% (体积分数 0.74%), 达到国 III 汽油质量标

准, 汽油其他性质变化较小。

表 7 降苯汽油性质

项目	降苯后轻汽油	降苯后全馏分汽油
密度(20℃)/kg·m ⁻³	698.6	760.4
硫含量/μg·g ⁻¹	562	1155
苯质量分数(体积分数)/%	1.56	0.85(0.74)
RON	93.6	93.4
饱和烃体积分数/%	47.3	37.6
烯烃体积分数/%	43.1	31.9
芳烃体积分数/%	9.6	30.5

4 结论

(1) 为降低汽油中苯体积分数为 1%~2% 的苯含量, 可采用苯烃化技术予以实现。即苯含量较高的汽油和催化干气中的乙烯在合适的 ZSM-5 分子筛催化剂上进行反应, 生成乙苯, 通过此方法不仅可降低汽油的苯含量, 而且可将炼厂干气中的乙烯转化为汽油, 提高有价值产品收率。

(2) 该技术在具体实施过程中, 将汽油分为轻、重汽油, 使苯含量更高的轻汽油与干气反应, 反应后将降苯轻汽油与重汽油调和, 以达到降低汽油苯含量的目的。

(3) 在开发研制的催化剂基础上, 进行了详细条件考察, 并确定了优化的反应条件: 反应温度 250℃, 反应压力 1 MPa (表压), 汽油空速 1.0 h⁻¹, 烯/苯摩尔比 6~7。

(4) 在最优操作条件下, 轻汽油苯体积分数可降低 55% 左右, 全馏分汽油苯含量可降低 45% 左右, 苯体积分数为 1.37% 的汽油可降至 0.74%, 达到国 III 汽油质量标准, 汽油其他性质变化较小。

参考文献

- [1] 方志平, 温朗友, 杜泽学. 清洁燃料生产中的催化蒸馏技术[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(2): 31-35.
- [2] 王桂芝. 降低汽油中苯含量工艺技术的探讨[J]. 化工技术经济, 2002(1): 12-16. ■

欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的, 目前开通近 10 年, 已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容, 为浏览者提供更多有价值的信息, 编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容, 同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。