

# 清洁燃料生产技术的进展

李大东, 蒋福康

(中国石化股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

**[摘要]** 概述了我国汽、柴油生产特点及质量现状和差距, 指明了当今汽、柴油质量发展趋势和清洁燃料生产技术开发应用的原则, 简要介绍了我国清洁汽、柴油生产技术的进展。

**[关键词]** 清洁燃料; 质量; 标准; 汽油; 柴油; 生产技术; 进展

**[中图分类号]** TE626.21; TE626.24 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2003)03-0006-09

燃油质量影响到汽车的经济性、动力性、可靠性和排放废气的污染程度。随着我国汽车生产量和保有量不断增长, 汽车产品电控燃料喷射系统、机内净化系统技术和三元尾气转化器等被广泛采用以及国外公司进军中国市场, 汽车行业对提高燃油质量呼声愈来愈高。

提高汽、柴油质量的迫切性, 还来自于环保的要求。日趋严格的排放法规, 对燃油质量提出了更高的要求。由于汽车排放是大气污染主要来源之一, 机动车排放的污染量占大气污染比例一直呈上升趋势, 所以实施严格的排放法规势在必行。

作为燃油主要生产和供应商的石化行业, 必须与汽车行业的发展、环保部门的法规相协调, 开发应用新的生产技术, 生产高质量的清洁汽、柴油燃料, 满足市场需求, 并促进自身的发展。

由世界三大汽车行业协会(美国 AAMA, 欧洲 ACEA, 日本 JAMA) 制订的《世界燃油规范》, 各国环保主管部门制定的汽车尾气排放标准以及现行的各国汽、柴油产品质量标准, 不是完全一致的。它们是 3 个不同的概念, 但互有关联。世界不同国家和地区, 实施的排放标准与汽、柴油产品质量标准也不尽相同。因为各个国家、各个地区的经

济发展水平, 环境污染严重程度, 资金投入能力, 燃料生产结构不一样。汽车燃油质量需要兼顾到汽车行业的需求, 环境治理目标和石化行业发展。改善环境也需要汽车行业、石化行业、环保部门, 乃至交通部门几方面协调一致的不懈努力。汽车发动机燃料燃烧设计的改进, 降低油耗, 使用低硫的清洁燃料, 采用高效三元尾气催化转化器, 减少汽车在道路上怠速运行, 都有利于减少汽车尾气有害物排放。

为此必须对我国汽、柴油质量的现状及与国外的差距有一基本的了解, 对世界范围内汽、柴油质量发展趋势, 我国汽、柴油生产特点有一清晰的认识。当然人们更加关注我国清洁汽、柴油生产技术的进展。

## 1 我国汽、柴油质量标准现状和差距

表 1 列出了美国配方汽油简单模型和复杂模型质量标准。表 2 列出了美国配方汽油与普通汽油质量差别。在美国加州地区实施更加严格的排放法规情况下, 汽油质量的要求也相应更高。但在美国高质量配方汽油也只占汽油销售量的一部分。美国柴油标准主要指标列于表 3。加州地区对密度、多环

芳烃含量、十六烷值、馏程等指标的要求也高于全美<sup>①</sup>。

表1 美国汽油质量主要标准

Table 1 Main specifications of gasoline in USA

	简单模型	复杂模型	
		第一阶段	第二阶段
实施年份	1995~1997	1998~1999	2000
w(O) /%, ≤	2.0	2.0	2.0
φ <sub>苯</sub> /%, ≤	1.0	1.0	1.0
排放降低/% (以1990年为基准)			
毒物, ≤	15.0	15.0	20.0
VOC, 南部, ≤	—	35.1	27.5
北部, ≤	—	15.6	25.9
NO <sub>x</sub> , ≤	—	—	5.5

表2 美国配方汽油与普通汽油主要差别

Table 2 Distinctions between USA's formulated and general gasoline

	普通汽油	配方汽油	加州汽油 (低/高限)
w(S) /%	0~0.10	0~0.05	0.003/0.008
φ <sub>烯烃</sub> /%	0~30	0~25	4.0/10.0
φ <sub>芳烃</sub> /%	0~55	0~50	22/30
φ <sub>苯</sub> /%	0~4.9	0~2.0	0.8/1.2
w(O) /%	0~4.0	0~4.0	1.8/2.2
蒸汽压/kPa	44.1~68.9	44.1~68.9	≥48.3

表3 美国柴油质量标准主要指标

Table 3 Main specifications of diesel oil in USA

	ASTM D975-98	加州规格 CARB
ρ <sub>20℃</sub> /kg·m <sup>-3</sup>	—	823~856
w(S) /%, ≤	0.05	0.05
φ <sub>芳烃</sub> /%, ≤	30	10
φ <sub>多环芳烃</sub> /%, ≤	—	1.4
十六烷值	40	48
t <sub>90</sub> /℃	282~338	285~320
t <sub>95</sub> /℃	—	310~345

表4和表5分别列出了欧洲汽、柴油质量标准，不同质量的燃油将达到不同的排放标准<sup>①</sup>。

表4表明，欧洲汽油质量变化趋势，最主要是降低硫含量，控制烯烃和苯含量，降低芳烃含量，

限制加铅。

表4 欧洲汽油质量标准

Table 4 Specifications of gasoline in Europe

实施年份	1993	1998	2000	2005
排放标准	欧 I	欧 II	欧 III	欧 IV
汽油标准	EN228-93	EN228-98	EN228-99	待批
w(S) /%, ≤	0.10	0.05	0.015	0.005
φ <sub>烯烃</sub> /%, ≤	—	—	18	18
φ <sub>芳烃</sub> /%, ≤	—	—	42	35
φ <sub>苯</sub> /%, ≤	5	5	1	1
w(O) /%, ≤	2.5	2.5	2.7	2.3
ρ(Pb) /mg·L <sup>-1</sup> , ≤	13	13	5	—

表5 欧洲柴油质量标准主要指标

Table 5 Main specifications of diesel oil in Europe

实施年份	1993	1998	2000	2005
排放标准	欧 I	欧 II	欧 III	欧 IV
柴油标准	EN590-93	EN590-98	EN590-99	建议
w(S) /%, ≤	0.2	0.05	0.035	0.005
ρ <sub>20℃</sub> /kg·m <sup>-3</sup>	820~860	820~860	820~845	820~825
φ <sub>总芳烃</sub> /%	未规定	未规定	未规定	待定
φ <sub>多环芳烃</sub> /%, ≤	—	—	11	8
十六烷值, ≤	49	49	51	58
t <sub>95</sub> /℃, ≤	370	370	360	340

表5表明，欧洲柴油质量变化趋势主要是降低硫含量，提高十六烷值，进一步降低密度和多环芳烃含量。

在世界主要发达国家，都把降低硫含量作为生产清洁汽、柴油的重中之重，予以高度重视。汽油硫含量指标的变化见表6。对柴油，欧洲将在2005年要求把w(S)从现在的350 μg/g降低到50 μg/g，φ<sub>多环芳烃</sub>从现在11%降低到8%。但是德国要求2003年把w(S)降到10 μg/g。瑞典目前用于城市公交的柴油质量已经要求w(S)不大于10 μg/g，φ<sub>总芳烃</sub>不大于5%，φ<sub>多环芳烃</sub>不大于2%。美国要求在2006年将柴油中的w(S)从现在500 μg/g降低到15 μg/g。

在我国，1993年制定了无铅车用汽油行业标准(SH0041-93)。1997年无铅汽油已占到汽油

① 李大东, 侯美生, 徐承恩, 等. 我国环境友好汽车燃料的发展方向. 工程科技论坛, 2001

总量的65%。2000年基本实现了汽油无铅化,实施车用无铅汽油国家标准(GB17930-1999),原汽油行业标准和无铅车用汽油行业标准、车用汽油国家标准(GB484-93)同时废止<sup>①</sup>。美国用了21年、日本用了12年走完的汽油无铅化历程,我国仅用7年时间。

表6 世界主要发达国家汽油硫含量控制趋势

Table 6 Trend of sulfur controlling in gasoline in main developed countries

实施年份	$w(S)$ 现行/		$w(S)$ 目标/	
	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
美国 EPA	2006	—	30	
加州	2006	30	15	
欧盟	2005	150	50	
德国	2003	—	10	
加拿大	2004	—	30	
澳大利亚	2006	500	50	

新的《车用无铅汽油》标准主要指标见表7。对汽油中硫和烯烃含量的要求分两步实施,2000年7月1日北京、上海、广州三大城市率先达到 $w(S)$ 不大于 $800\mu\text{g}/\text{g}$ , $\varphi_{\text{烯烃}}$ 不大于35%;2003年1月1日全国实施,并规定了1~6个月过渡期,炼油企业在2003年4月1日车用汽油质量必须达到该国家标准。该标准在汽油质量控制指标上引入了对汽油烃组分的要求,在控制烯烃、芳烃含量的同时要求增加了汽油抗爆指数(RON+MON)/2。它能满足汽车尾气达到欧I排放标准。伴随着北京等地新排放法规出台,车用汽油新标准的修订已提上议事日程。

新的轻柴油标准主要指标见表8。GB252-2000标准与原先1994年实施的GB252-94的差别在于:取消了柴油质量分级,增加了5号轻柴油标准, $w(S)$ 从0.5%降低到0.2%,十六烷值规定不得小于45,柴油闪点从 $65^\circ\text{C}$ 降低到 $55^\circ\text{C}$ ,氧化安定性改为限定总不溶物不大于 $25\text{mg}/\text{L}$ 。

《世界燃油规范》中对汽、柴油质量要求见表9和表10<sup>②</sup>。欧洲汽油车和柴油车排放限制值见表11和表12。汽、柴油质量标准和排放标准相对应关系见表13。现行欧洲汽、柴油标准,可达到欧II排放标准。我国现行汽、柴油质量标准,可以达到欧I排放标准。北京2003年1月1日提前实施,全国2004年7月1日实施欧II排放标准后,对汽、

柴油质量要求将进一步提高。

我国现行汽油质量标准与国外及《世界燃油规范》II类汽油质量指标相比,主要差别在于:烯烃及硫含量高,因此,易形成积炭,劣化发动机燃烧性能,降低汽车尾气三元催化剂转化活性,增加有害物质排放。此外,我国汽油还存在以下问题:辛烷值分布差,马达法辛烷值低,汽油加速性能差;对汽油清净性能标准未做规定,未强制要求加清净剂等。

表7 《车用无铅汽油》国家标准主要指标

Table 7 Main specifications of national standard with "automobile gasoline without lead"

汽油牌号	90#	93#	95#
$w(S)/\%, \nlessgtr$	0.10 (0.08)	0.10 (0.08)	0.10 (0.08)
$\varphi_{\text{烯烃}}/\%, \nlessgtr$	35	35	35
$\varphi_{\text{芳烃}}/\%, \nlessgtr$	40	40	40
$\varphi_{\text{苯}}/\%, \nlessgtr$	2.5	2.5	2.5
蒸汽压/kPa			
9-16-3-15 $\nlessgtr$	88	88	88
3-16-9-15 $\nlessgtr$	74	74	74
抗爆性			
RON, $\nlessgtr$	90	93	95
抗爆指数, $\nlessgtr$	85	88	90

表8 GB252-2000 轻柴油主要指标

Table 8 Main specifications of light diesel fuel (GB252-2000)

柴油牌号	10	5	0	-10	-20	-35	-50
$\rho_{20^\circ\text{C}}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	实测						
$w(S)/\%, \nlessgtr$	0.2						
十六烷值, $\nlessgtr$	45						
总不溶物/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \nlessgtr$	25						
$t_{\text{闪点}}/^\circ\text{C}, \nlessgtr$	55	55	55	55	55	45	45
$t_{\text{凝点}}/^\circ\text{C}, \nlessgtr$	10	5	0	-10	-20	-35	-50
$t_{\text{冷滤点}}/^\circ\text{C}, \nlessgtr$	12	8	4	-5	-14	-29	-44
$t_{90}/^\circ\text{C}, \nlessgtr$	355						
$t_{95}/^\circ\text{C}, \nlessgtr$	365						

① 杨国勋. 国内外清洁汽车燃料规格的发展趋势. 工程科技论坛, 2001

② 张淑华, 等. 汽车工业发展对燃料的需求. 工程科技论坛, 2001

表 9 世界燃油规范 (汽油)

Table 9 The world specification of gasoline

燃油规范	I	II	III	IV
$w(S) / \%$	0.10	0.02	0.003	0.001
$\varphi_{\text{烯烃}} / \%, \nlessgtr$	—	20.0	10.0	10.0
$\varphi_{\text{芳烃}} / \%, \nlessgtr$	50.0	40.0	35.0	35.0
$\varphi_{\text{萘}} / \%, \nlessgtr$	5.0	2.5	1.0	1.0
$w(O) / \%, \nlessgtr$	2.7	2.7	2.7	2.7
$\rho(\text{Pb}) / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}, \nlessgtr$	0.013	未检出	未检出	未检出

我国现行柴油质量标准与国外及《世界燃油规范》II类柴油质量指标相比,主要差距在于:硫含量高,对芳烃和多环芳烃尚无限制,十六烷值偏低,部分柴油密度较高,冷滤点差。这将导致颗粒污染物 (PM)、NO<sub>x</sub> 排放增加,影响柴油低温流动性、发动机动力性能和排放。

表 10 世界燃油规范 (柴油)

Table 10 The world specification of diesel oil

燃油规范	I	II	III	IV
$w(S) / \%, \nlessgtr$	0.5	0.03	0.003	0.001
$\rho_{20t} / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	820~860	820~850	820~840	820~840
$\varphi_{\text{芳烃}} / \%, \nlessgtr$	—	25	15	15
$\varphi_{\text{多环芳烃}} / \%, \nlessgtr$	—	5.0	2.0	2.0
十六烷值, $\nlessgtr$	48	53	55	55
$t_{95} / \text{C}, \nlessgtr$	375	355	340	340

为了生产能满足更严格排放法规的要求,且能与汽车发动机和三元尾气催化转化器相匹配的清洁汽、柴油,首先必须结合国情,针对我国汽、柴油生产特点,修订汽、柴油质量标准。

表 11 欧洲汽油车排放限值

Table 11 Limited emission of gasoline vehicle in Europe

排放标准 (每 km 排放量)	欧 I	欧 II	欧 III	欧 IV
实施年份	1992~1995	1996~1999	2000~2005	建议
$m(\text{CO}) / \text{g}$	3.16	2.2	2.3	1.0
$m_{\text{PM}} / \text{g}$	—	—	0.2	0.1
$m(\text{NOx}) / \text{g}$	—	—	0.15	0.08
$m(\text{CnHm}) + m(\text{NOx}) / \text{g}$	1.13	0.5	—	—

表 12 欧洲柴油车排放限值

Table 12 Limited emission of diesel vehicle in Europe

排放标准 (每 km 排放量)	欧 I	欧 II	欧 III	欧 IV
实施年份	1992~1995	1996~1999	2000~2005	建议
$m(\text{CO}) / \text{g}$	3.16	1.0	0.64	0.50
$m_{\text{PM}} / \text{g}$	0.18	0.10	0.05	0.025
$m(\text{NOx}) / \text{g}$	—	—	0.50	0.25
$m(\text{CnHm}) + m(\text{NOx}) / \text{g}$	1.13	0.90	0.56	0.30

表 13 欧洲汽、柴油质量标准与排放标准

Table 13 The specification of quality and emission in gasoline and diesel oil and in Europe

排放标准	欧 I	欧 II
实施日期		
直喷柴油车	1994-01-01	1999-10-01
其它轻型车	1992-07-01	所有车 1997-01-01
对应的燃油标准		
汽油	EN228-1993	EN228-1998
柴油	EN590-1993	EN590-1998

## 2 汽、柴油质量发展趋势和我国汽、柴油生产特点

世界范围汽油质量的发展趋势是:满足更加严格的排放法规要求,不断降低汽油中的硫含量,同时进一步降低汽油中烯烃、芳烃和苯的含量,并对汽油清净性(喷嘴和燃烧室沉积物)提出更严格要求,规定汽油中必须加清净剂,注意改进汽油辛烷值分布。

我国汽油生产特点是:汽油调合组分中催化裂化汽油比例高,普遍在 80% 以上,个别企业达到 100%;而重整汽油比例低,致使汽油芳烃和苯含量普遍不高;高辛烷值汽油调合组分比例更少,导致汽油生产中 90 号汽油比例高。因此在我国,提高汽油质量的突出的问题是降低硫含量和烯烃含量。由于我国刚刚引进汽油清净性评定台架,对汽油喷嘴和燃烧室沉积物评定试验方法刚建立,对市场各类汽油清净添加剂尚无统一的质量检验,所以对汽油也未提出清净性指标。

世界范围柴油质量的发展趋势是:满足更加严

格的排放法规要求, 不断降低硫含量, 同时进一步降低芳烃、多环芳烃含量和柴油密度, 提高十六烷值, 控制馏程。

我国柴油生产特点是: 二次加工柴油比例高, 柴油加氢精制能力不足; 因为生产柴汽比要求高, 柴油馏程较宽; 轻柴油消费结构中车用柴油比例较小, 大致占 1/3。由于我国评价柴油喷嘴清洁度和润滑性的评定台架和试验方法刚建立, 所以对柴油也未提出清净性(喷嘴清洁度)和润滑性指标要求。

依据我国原油资源情况, 进口高硫原油比例逐年增加。针对现有炼厂, 催化裂化仍将是生产汽、柴油的主要工艺, 重整汽油扩大生产受到重整原料短缺的制约, 烷基化、异构化汽油生产很难大幅度增长, 提高燃油质量的关键将是降低催化裂化产物中的硫含量和烯烃含量。通过加氢使汽油脱硫、降烯烃, 柴油脱硫、脱芳并提高十六烷值。为此, 生产清洁燃料技术的开发重点是: 开发降低汽油烯烃和硫含量的催化裂化催化剂和工艺, 研究开发各类提高汽、柴油质量的加氢催化剂和工艺, 以及其它相关技术。

### 3 我国清洁燃料生产技术开发应用的原则

尽管通过技术进步、科研与生产结合, 2000年7月1日炼油企业实现了向北京、上海、广州三大城市供应新标准汽油的目标, 同时, 销售的轻柴油也已满足新标准要求, 在企业集团内部已将生产质量达到《世界燃油规范》II类标准汽、柴油提上日程; 但为了加快我国汽、柴油质量与国际标准逐步接轨的进程, 开发适合我国国情的清洁汽、柴油生产技术, 我们必须对石化科研开发超前作出安排。我国清洁燃料生产技术的开发和应用需要遵循以下一些原则:

1) 针对我国炼厂原油资源和加工流程的多样性及不同炼厂的装置构成不同等情况, 提高技术对不同原料和炼厂的适用性;

2) 针对我国炼厂生产结构和汽、柴油生产构成与国外不同的特点, 优先着眼于解决提高我国汽、柴油质量的关键问题, 解决急需;

3) 立足于催化裂化和加氢技术的有效结合, 形成一系列可供企业选择的、满足不同生产需求的技术, 适应不同地区市场需求;

4) 技术开发要投入少产出快, 企业改造的代价及生产操作费用要低, 以利于企业以最低的成本确保达到质量目标, 促使企业有积极性并尽快采用;

5) 坚持科研、设计、企业相结合, 加快技术成果向工业转化, 使大部分技术成果迅速实现产业化, 并得到推广应用, 取得实际效益。

6) 优先解决供应三大城市的汽、柴油质量问题, 逐步解决全国不同地区、不同炼厂的汽、柴油质量问题; 把生产满足《世界燃油规范》质量要求的汽、柴油作为技术开发目标, 实施持续开发战略。

经过近几年努力, 已经开发应用、推广了一批清洁燃料生产技术。并正在努力开发一批达到更高质量标准的新技术。

需要指出的是, 不断提高汽、柴油质量, 满足愈来愈高的要求是世界范围内大势所趋。无论是开发新技术, 还是采用新技术, 实施装置改造、组织生产都要付出代价, 需要很大的投入。世界各国面向未来, 投入了大量的资金, 加快开发清洁燃料生产的适用技术。中国作为一个发展中国家, 用有限的资金和相对低的投入来解决汽、柴油质量的问题, 是有一定难度的。国外的一些成熟技术也不完全适用于中国, 因为我国炼厂结构和汽、柴油组成与国外有较大的差异。在提高汽、柴油质量的同时, 要讲究企业的投入产出效益。

## 4 清洁汽油生产技术进展

### 4.1 降低汽油烯烃含量的技术

已经开发应用的主要技术有: 降低催化裂化汽油烯烃含量的催化剂, 最大量生产异构烃的催化裂化工艺(MIP), 最大量生产柴油和液化气的催化裂化工艺(MGD)。

GOR系列催化汽油降烯烃催化剂与常规催化裂化催化剂相比, 可以降低汽油中 $\varphi_{\text{烯烃}}$  8%~12%。新开发应用的GOR-II催化剂与第一代催化剂相比, 在降烯烃能力相当时, 轻油的 $w_{\text{收率}}$ 上升1.7%, 柴油 $w_{\text{收率}}$ 上升2%, 催化汽油研究法辛烷值大于90。工业应用结果见表14<sup>①</sup>。该系列剂已得到推广应用。

<sup>①</sup> 许明德, 田辉平. 第二代降低催化汽油烯烃的裂化催化剂GOR-II的研制开发和工业试验. 石科院报告, 2002

新的 MIP 技术，主要特点是将传统催化裂化反应区分为两个区，增加的第二反应区抑制了二次反应，增加了异构化和选择性氢转移反应，降低了汽油烯烃含量，增加了异构烃含量。工业应用结果，汽油中  $\varphi_{\text{烯烃}}$  可下降 8%~11%，汽油抗爆指数维持不变， $w_{\text{液收}}$  较常规催化裂化高 2%~3%。首次工业应用，企业年新增利税 3 400 万元。该项技术已经在国内炼厂推广应用。表 15 是工业应用试验标定结果<sup>①</sup>。

MGD 技术，对常规催化裂化装置稍作改动，在多产柴油和液化气同时可以使汽油中的  $\varphi_{\text{烯烃}}$  降低 9%，辛烷值有所提高。典型的工业应用结果见表 16<sup>[1]</sup>。首次工业应用，企业平均年新增利润 1 900 万元。该项技术已在全国 20 多套催化裂化装置上推广应用。

正在开发应用的技术还有：MIP 技术专用催化剂，可以较现应用催化剂增加轻油  $w_{\text{收率}}$  2%， $\varphi_{\text{烯烃}}$  降低 3%， $\varphi_{\text{异构烷烃}}$  增加 1%，并保持汽油辛烷值基本不变（见表 17）；降低催化裂化汽油烯烃的助剂，可以降低  $\varphi_{\text{烯烃}}$  6%~8%，同时保持汽油研究法辛烷值  $\geq 90$ 。

表 14 GOR 催化剂工业应用结果

Table 14 The result of industry using for GOR catalysts

催化剂	降烯烃		
	常规 LV-23	GOR-DQ	GOR-II
产品分布			
$w_{\text{干气+损失}}/\%$	3.37	3.16	3.68
$w_{\text{液化气}}/\%$	16.15	21.37	18.67
$w_{\text{汽油}}/\%$	41.40	38.70	38.34
$w_{\text{柴油}}/\%$	27.17	24.26	26.34
$w_{\text{油浆}}/\%$	3.67	3.54	4.01
$w_{\text{焦炭}}/\%$	8.24	8.97	8.96
$w_{\text{总液收}}/\%$	84.72	84.33	83.35
汽油性质			
RON	90.2	90.5	90.0
MON	79.4	79.8	79.6
$w(\text{S})/10^{-6}$	118	88	93
$\varphi_{\text{饱和烃}}/\%$	34.96	44.83	42.90
$\varphi_{\text{烯烃}}/\%$	54.30	42.43	44.20
$\varphi_{\text{芳烃}}/\%$	10.74	12.74	12.90

表 15 MIP 技术工业应用结果

Table 15 The result of industry using for MIP technology

	FCC	MIP
产品分布		
$w_{\text{干气}}/\%$	3.79	2.88
$w_{\text{液化气}}/\%$	15.44	14.63
$w_{\text{汽油}}/\%$	44.14	49.28
$w_{\text{柴油}}/\%$	22.57	21.22
$w_{\text{油浆}}/\%$	4.64	3.04
$w_{\text{焦炭}}/\%$	8.92	8.64
$w_{\text{损失}}/\%$	0.50	0.31
$w_{\text{总液收}}/\%$	82.15	85.13
汽油性质		
RON	89.4	88.8
MON	79.2	80.2
抗爆指数	84.3	84.5
$w(\text{S})/10^{-6}$	—	94
$\varphi_{\text{烯烃}}/\%$	43.1	34.1
$\varphi_{\text{芳烃}}/\%$	17.5	14.5
$w_{\text{异构烃}}/\%$	33.29	39.55

表 16 MGD 工业应用典型结果

Table 16 Typical result of industry using for MGD

工艺技术	常规 FCC	MGD
产品分布		
$w_{\text{干气+损失}}/\%$	4.67+0.52	4.62+0.47
$w_{\text{液化气}}/\%$	16.70	18.00
$w_{\text{汽油}}/\%$	38.00	31.95
$w_{\text{柴油}}/\%$	25.78	31.06
$w_{\text{油浆}}/\%$	6.96	6.13
$w_{\text{焦炭}}/\%$	7.37	7.77
汽油性质		
RON	93.2	93.9
MON	81.3	81.7
$w(\text{S})/10^{-6}$	365	355
$\varphi_{\text{烯烃}}/\%$	40.5	31.5
$\varphi_{\text{芳烃}}/\%$	19.6	20.7
$\varphi_{\text{饱和烃}}/\%$	39.9	47.8

① MIP 工艺技术攻关组，多产异构烷烃的催化裂化工艺 (MIP) 工业试验小结，石科院报告，2002

#### 4.2 降低汽油硫含量的技术

已经开发应用的技术有：降低催化裂化汽油硫含量助剂，催化汽油选择性加氢脱硫技术(RSDS)，催化汽油加氢异构脱硫降烯烃技术(RIDOS)。

表 17 MIP 专用催化剂 RMI

Table 17 Special catalyst RMI for MIP

催化剂	常规 FCC 催化剂	MIP 催化剂
	MLC-500	RMI
产品分布		
$w_{\text{H}_2}$ /%	1.50	1.54
$w_{\text{液化气}}$	21.29	19.82
$w_{\text{汽油}}$	54.44	56.07
$w_{\text{柴油}}$	10.74	11.24
$w_{\text{重油}}$	4.84	4.47
$w_{\text{焦炭}}$	7.21	6.86
汽油组成		
$\varphi_{\text{正构烷烃}}$ /%	4.53	4.46
$\varphi_{\text{异构烷烃}}$ /%	34.59	35.55
$\varphi_{\text{烯烃}}$ /%	30.37	27.08
$\varphi_{\text{环烷烃}}$ /%	7.72	8.74
$\varphi_{\text{芳烃}}$ /%	22.79	24.17
RON	90.0	89.8
MON	79.5	79.6

降低催化裂化汽油硫含量助剂，加入质量分数为 5%~10% 的助剂，汽油中硫的质量分数相对可降低 10%~20%，现正在进行工业试验。

催化汽油选择性加氢脱硫技术(RSDS)，可以使汽油中的  $w(\text{S})$  降低到  $100 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ ，而汽油研究法辛烷值损失小于 2 (见表 18<sup>①</sup>)。原料适应性研究表明，RSDS 对我国多种催化裂化汽油具有较好适应性。

催化汽油加氢异构脱硫降烯烃技术(RIDOS)是一项国际领先技术，可以同时实现汽油的深度脱硫和降烯烃，例如把汽油中的  $\varphi_{\text{烯烃}}$  降低到 20% 或 10%， $w(\text{S})$  降低到  $200 \times 10^{-6}$  或  $30 \times 10^{-6}$ ，而汽油抗爆指数损失则小于 2 或 3。工业应用标定结果：催化汽油中  $\varphi_{\text{烯烃}}$  由 51.8% 降到 18.7%， $w(\text{S})$  降到  $30 \times 10^{-6}$  以下，抗爆指数损失小于 1.3。这为石化企业向北京等三大城市供应质量达到或高于国家新标准的清洁汽油开辟了一条重要技术途径，为生产质量达到相当于《世界燃油规范》II、III 类标准的汽油打下了坚实技术基础，也为 2008 年北京

实现“绿色奥运”提供了技术保障。其工业化试验汽油组成和辛烷值对比数据见表 19<sup>②</sup>。

表 18 催化汽油选择性加氢脱硫试验数据

Table 18 Test data of selecting hydrodesulfur for FCC gasoline

	原料汽油		加氢汽油	
	1	2	1	2
$w(\text{S}) / 10^{-6}$	902	368	182	82
$w_{\text{硫醇硫}} / 10^{-6}$	40	—	—	—
$\varphi_{\text{正构烷烃}}$ /%	43.4	35.4	48.1	41.2
$\varphi_{\text{烯烃}}$ /%	41.5	41.8	36.5	36.8
$\varphi_{\text{芳烃}}$ /%	15.1	22.8	15.4	22.0
RON	93.2	93.2	92.0	92.8
MON	81.1	80.5	80.7	80.4
抗爆指数	87.2	86.9	86.4	86.6
脱硫率/%	—	—	79.8	77.7
RON 损失	—	—	1.2	0.4
抗爆指数损失	—	—	0.8	0.3

表 19 RIDOS 技术工业对比数据

Table 19 Contrastive data of industry for RIDOS technology

	原料汽油		加氢调合汽油	
	1	2	1	2
$w(\text{S}) / 10^{-6}$	86	130	8	15
$\varphi_{\text{烷烃}}$ /%	39.7	36.6	70.3	65.7
$\varphi_{\text{烯烃}}$ /%	49.3	50.3	18.3	19.8
$\varphi_{\text{芳烃}}$ /%	11.0	13.1	11.4	14.5
RON	91.0	91.8	87.6	88.9
MON	79.3	79.4	79.1	79.5
抗爆指数	85.2	85.6	83.4	84.2

正在开发的低压 RIDOS 技术，可使汽油中  $\varphi_{\text{烯烃}}$  降低到 20% 以下， $w(\text{S}) < 35 \times 10^{-6}$ ，抗爆指数损失小于 2。

① 胡云剑，石玉林，戴立顺，等。催化裂化汽油重馏份油选择性加氢脱硫工艺研究与开发。石科院报告，2002

② 石玉林，胡云剑，熊震霖，等。催化裂化汽油加氢脱硫降烯烃工艺研究与开发。石科院报告，2002

## 5 清洁柴油生产技术进展

### 5.1 已开发应用的技术

柴油加氢精制催化剂 RN-10, 具有比国外同类催化剂更高的加氢脱硫活性和芳烃转化能力, 与国内外催化剂的对比结果见表 20。直馏柴油采用 RN-10/RN-22 加氢催化剂的工业应用结果见表 21。

表 20 加氢催化剂相对活性对比数据\*

Table 20 Contrastive data of relative activity of hydro-catalysts

催化剂	国外剂	RN-10
组分	Ni-Mo	Ni-W
脱硫率/%	100	120
脱氮率/%	100	140
芳烃转化率/%	100	115

\* 以国外剂为 100% 相比较

表 21 直馏柴油深度加氢脱硫脱芳结果

Table 21 Results of deeply hydrodesulfur and hydrodearomatics for atmospheric diesel oil

	原料	产品
$\rho_{20^\circ\text{C}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\geq 0.84$	0.8238
$w(\text{S})/\%$	$\geq 0.70$	50
$w_{\text{总芳烃}}/\%$	$\geq 32$	22.0
$w_{\text{多环芳烃}}/\%$	$\geq 12$	5
十六烷值	$\leq 50$	54.8
$w(\text{N})/10^{-6}$	$\geq 100$	10
馏程/ $^\circ\text{C}$	—	180-345

中压加氢改质技术 (MHUG), 可以生产达到《世界燃油规范》II、III 类标准柴油。 $w(\text{S})$  可降到  $30 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ ,  $\varphi_{\text{芳烃}}$  降到 15%~25%, 十六烷值提高到 53~55 (见表 22)。

表 22 MHUG 试验结果

Table 22 Test results for MHUG

	工业应用		中试			
	原料	产品	原料	产品	原料	产品
$w(\text{S})/10^{-6}$	800	3.6	10 400	16	3 600	11
$w_{\text{芳烃}}/\%$	37.6	14.1	48.2	17.8	35.0	18.7
十六烷指数	—	77.5	39.0	52.0	48.4	61.7

提高柴油十六烷值加氢处理技术 (RICH), 采

用一种兼具良好加氢精制和开环裂化性能的新型催化剂, 用传统的加氢精制工艺, 可生产低硫、低密度、高十六烷值柴油,  $w(\text{S})$  可降到  $200 \times 10^{-6}$  左右,  $\rho_{20^\circ\text{C}}$  的降低幅度可达  $0.035 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 十六烷值指数提高 8~10 (见表 23), 现已完成原料适应性试验研究, 可以推广应用<sup>①</sup>。

中压加氢裂化技术 (RMC) 是一项炼油与石油化工相结合的关键技术, 既可解决清洁柴油生产, 又可扩大生产乙烯的原料。它采用单段一次通过流程, 选用脱氮活性高的加氢精制催化剂和抗氮性能好的加氢裂化催化剂, 采用高压加氢裂化装置的原料, 可在生产高芳潜重整原料和优质尾油同时, 生产符合世界燃料规范 II 类油标准的柴油。工业应用中选用  $\rho_{20^\circ\text{C}} = 0.8547 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,  $w(\text{S}) = 794 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{N}) = 416 \times 10^{-6}$ , 馏程为 237~516  $^\circ\text{C}$  的原料, 在 8.22 MPa 氢分压下, 按最大产出柴油方案, 在生产  $w_{\text{芳潜}}$  为 50.7% (相对进料) 的重石脑油同时, 柴油质量收率为 32.48% (相对进料), 其  $w(\text{S}) = 1.1 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{N}) = 0.5 \times 10^{-6}$ , 十六烷值达 61.2, 而尾油 (BMCI 8.48) 是优质的乙烯裂解原料, 其乙烯产率超过石脑油裂解的乙烯产率<sup>②</sup>。

表 23 RICH 技术工业应用结果

Table 23 Result of industry using for RICH technology

	原料柴油		产品柴油	
	初期	末期	初期	末期
$\rho_{20^\circ\text{C}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.883 5	0.888 2	0.847 7	0.853 0
$w(\text{S})/10^{-6}$	9 153	6 043	34	1.9
$w(\text{N})/10^{-6}$	497	649	1.0	<0.5
$w_{\text{总芳烃}}/\%$	—	44.7	—	39.3
$w_{\text{多环芳烃}}/\%$	—	29.7	—	0.7
十六烷值 (实测)	35.7	34.4	44.1	44.8
脱硫率/%	—	—	99.63	99.97
脱氮率/%	—	—	99.79	99.92
密度降低值/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	—	—	0.035 8	0.035 2
十六烷值增加值	—	—	8.4	10.4

① 贾景山, 曲哲. 催化柴油深度加氢处理技术 (RICH) 工业应用报告. 石科院报告, 2002

② 石亚华. 中压加氢裂化技术 (RMC) 的开发与应用. 石科院报告, 2002



## 5.2 正在开发应用的技术

正在开发的技术有：柴油单段加氢脱硫脱芳烃技术 (SSHT)，可用于生产符合《世界燃油规范》Ⅱ、Ⅲ类标准柴油；柴油两段加氢脱硫脱芳烃技术，可以生产符合《世界燃油规范》Ⅲ类标准柴油；高压加氢裂化技术 (RHT)，可以由重质原料直接生产符合《世界燃油规范》Ⅲ类标准柴油；还有生产超低硫柴油技术，柴油临氢异构降凝技术。

在清洁燃料生产技术上正在开发的其他技术还有：降低催化汽油硫和烯烃含量新工艺，催化裂化芳构化技术，新一代汽油、柴油清净剂，满足欧Ⅲ排放法规的汽车尾气转化催化剂，C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>异构化技术，固体酸烷基化技术，高液收、低积炭重整催化剂，抽提脱硫和吸附脱硫技术，改善油品质量的汽、柴油添加剂等。

## 6 结束语

1) 为生产质量达到《世界燃油规范》Ⅱ类指标的汽油，已经开发并正在推广应用降低催化汽油硫含量助剂，降低催化汽油烯烃含量裂化催化剂，MGD技术，MIP技术和MIP专用催化剂，RSDS技术和RIDOS技术等；为生产质量达到《世界燃油规范》Ⅱ类指标的柴油，已经开发并正在推广应用新一代柴油加氢精制催化剂，MHUG技术，RICH技术和RMC技术等。这些技术可以有针对性地供企业选择采用。

2) 面向未来，加快我国汽车工业发展，改善环境，提高燃油质量是我们面临的共同任务。汽车、环保、燃料生产部门应该进一步加强协调和合作，努力提高汽、柴油质量，降低油耗，进一步提

高汽车燃油经济性。要制定和执行切实可行的更严格排放法规，需要研究制订相应的更严格油品质量标准。为此，开展必要的基础研究，研究我国汽、柴油组成与排放的关系，催化裂化和加氢过程降烯烃、脱硫反应规律等。

3) 为实现清洁燃料生产，必须适时调整炼油企业汽、柴油生产结构。汽油生产，将优先着眼于催化裂化技术改造，选用适当的加氢技术，提高催化裂化汽油质量，同时适度增加高辛烷值汽油组分的生产。要设法提高催化重整、烷基化、异构化汽油的生产能力，解决这些装置原料来源问题，并尽量采用新技术。柴油生产，将主要着眼于开发应用新的加氢催化剂和工艺，提高柴油加氢比例和加氢深度。

4) 为生产质量达到《世界燃油规范》Ⅲ类指标的汽、柴油，还需要继续深入研究开发催化裂化汽油深度脱硫降烯烃技术，柴油深度脱硫脱芳技术，提高汽油辛烷值和柴油十六烷值新技术。技术开发和应用仍将立足于少投入，在现有基础上求创新。

毫无疑问，为应对加入WTO带来的机遇和挑战，依托我国石化行业多年发展积累起来的技术基础，我们有信心、有能力解决好我国清洁燃料生产的技术问题，并及时为炼厂提供适用于我国资源特点和炼厂生产结构的新技术。我国汽、柴油产品质量必将不断提高，并逐步与国际接轨。

### 参考文献

- [1] 陈祖庇, 张久顺, 钟乐荣, 等, MGD工艺技术的特点[J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(3): 21

# The New Evolution of Technology for Clean Fuel Production

Li Dadong, Jiang Fukang

(China Petroleum & Chemical Corporation Research Institute of  
Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

[Abstract] This article summarizes the production status of gasoline and diesel oil in China. It shows clearly the evolution trend of the quality of gasoline and diesel oil and the principle of exploiting clean fuels productive technology.

[Key words] clean fuel; quality; standard; gasoline; diesel oil; productive technology; evolution