

美国石油炼制者协会 (NPRA)

1990年年会论文选译

(上册)

中石化茂名石油工业公司
中石化科学技术情报研究所 译印

一九九〇年十二月

前 言

在每年一次的美国石油炼制者协会年会上发表的论文，可以反映一年来美国乃至世界炼油技术的主要进展情况和未来炼油工业的发展趋势，因此我国每年都派人参加。所得到的报告受到我国广大炼油工作者的欢迎和重视。

为了让更多的读者能仔细阅读和分析这些论文，1988年以前由烃加工出版社组织翻译出版《美国石油炼制者协会年会报告选集》。从1989年起由中国石油化工总公司科技情报研究所和茂名石油工业公司合作组织出版《美国石油炼制协会年会论文选译》。在双方领导的支持下，参加译校、编辑和出版人员共同努力，在保证质量的基础上缩短排印出版周期，现在可以做到在当年的第四季度与读者见面。

1990年中国石油化工总公司派陈愈、李再婷、刘家琰三位同志参加1990年美国石油炼制者协会1990年年会，并首次在会上作了题为《从瓦斯油生产丙烯的新工艺 Lee》的报告，受到了与会各国人员的欢迎。这次会议共有48篇书面资料，我们选择了其中39篇组织翻译，大部分是全文翻译，一部分是节译，分综合、催化裂化、加氢技术、汽油生产、重油加工、环境保护及其他等六个部分汇编出版。

应当感谢茂名石油工业公司的领导和有关同志为出版此选译集所作的大力支持和辛勤劳动，使它能以较快速度与读者见面。本出仍由孙家玉担任主编。希望各单位踊跃组织订阅，使广大炼油工作者和有兴趣的工程技术人员及时读到这本《选译》，对我国炼油工业的发展起到应有的积极作用。

由于水平有限和时间仓促，本选译集错误之处在所难免，望读者批评指正。

中国石油化工总公司科技情报研究所

程哲生

1990年9月

目 录

TE 62-53/
004

综 述

美国炼油工业展望	(1)
在受限于法规的环境下维持产品质量	(6)
流化催化裂化与加氢处理、萃取蒸馏联合以优化汽油、柴油和 喷气燃料产品质量	(18)
改造馏分油脱硫装置以满足低硫规格的策略	(29)
降低柴油燃料的芳烃	(45)
润滑油调合先进技术——连续批量调合设备	(58)
重质原油脱盐和减少废物的新方法	(66)
世界节能趋势和实践	(76)
成功之道——炼厂风险处理	(82)

催化裂化技术

操作条件和催化剂类型对催化裂化汽油性质的影响	(94)
新的环球油品公司怎样影响卡塔里斯蒂克斯公司的催化裂化技术	(114)
经实证的渣油转化途径——不断改进的渣油催化裂化工艺	(138)
催化裂化紧接式旋风分离系统消除提升管后裂化	(147)
催化裂化装置先进的反应器设计	(156)
壳牌公司渣油催化裂化工艺的工业经验和未来的发展	(169)
谢夫隆金属钝化工艺在马波科公司的应用经验	(191)
催化裂化催化剂实验室评价的新方法	(201)

加氢技术

加氢裂化催化剂技术的进展——ICR207 的开发和工业化	(218)
加氢裂化生产石脑油的趋势及革新	(228)
加氢精制使馏分油芳烃降至超低水平	(239)
瓦斯油临氢脱蜡最新工艺进展与应用	(252)

目 录

汽油生产技术

符合未来汽油要求的异构化	(265)
氯化物基催化剂使可再生的烷烃异构化过程得以实现	(272)
C ₄ /C ₅ 馏分的醚化——选择哪一种路线?	(281)
烯烃转化为运输燃料的莫比尔工艺	(289)
炼油厂生产甲醇	(301)
Hitec 3000——将来的一种辛烷值添加剂	(306)

重油加工技术

增加减压蒸馏瓦斯油拔出量的现代工艺	(315)
现代延迟焦化: 为取得最大液体收率的设计和操作方面的考虑	(324)
ART 过程在现有炼厂中的地位	(331)
介于渣油热加工与催化加工之间的 TERVAHL 工艺	(344)
Valco 公司用 Criterion 催化剂使渣油加氢处理运转达到 30 个月	(353)
渣油转化工艺的经济对比	(362)
HDH, 一种减压渣油深度加氢裂化方法	(368)

环境保护

洗涤法——经过实证的控制催化裂化装置排放的最佳技术	(377)
对炼油厂排放的挥发性有机化合物的环境评定	(387)
炼油厂环保中的生物补救	(391)
炼油厂废渣和废水处理技术	(401)
液态硫的 Aquisulf 脱气工艺	(416)

美国炼油工业展望

John R. Doshier 著
(The Pace Consultants Inc)

蒋 琦译
朱百善校

对于美国炼油工业而言，20 世纪 80 年代是一个不平静的时期。1979 年原油价格的大幅度上涨，导致了 80 年代前半期的萧条局面，随后到 80 年代末逐渐恢复到比较合理的利润水平。对 90 年代的展望是令人兴奋的，但存在着许多不确定的因素和大量潜在的问题和机遇。

为了把我们的分析集中在对 90 年代炼油工业的展望上，我们要回答以下问题：

- 1、产品需求增长的前景如何？
- 2、环保要求对产品规格有何影响？
- 3、90 年代炼油工业是否会重复能力过份膨胀的常规循环？

对这些问题的答案将确定影响炼油工业全面展望的许多参数。显然，这些都是棘手的问题，因此我们的“答案”也不能认为是最终的正式答案。

就产品需求增长问题，表 1 列出 80 年代几个阶段中主要产品的增长率。1979 年原油价格上涨对炼制产品的需求有双重影响：第一、价格大幅度上涨对弹性的影响使需求减少了；第二、原油价格的冲击促使经济衰退，从而进一步减少需求。但是，如表 1 所示，一旦这些影响被吸收，对轻质油品的需求从 1982 年起至 80 年代末都在强有力地增长。

表 1 美国产品需求年增长率，%/ 年

	1978—82	1982—85	1985—89
汽 油	-3.2	1.5	1.7
喷气燃料 / 煤油	-1.6	5.7	7.3
柴油 / 馏分油	-6.6	2.4	2.5
残渣燃料油	-15.2	-12.6	2.8

汽油需求的增长对许多人说来是一件出乎意料的事。随着政府推行燃料效率标准，人们一致预测是：汽油需求即将达到最高点并在 80 年代后期开始下降。图 1 说明这一情况没有发生的主要理由。该图表明，公众宁愿增加低效率、轻型货车的购买量而不愿意购买政府要求的小型轿车。轻型货车的销售额从 1981 年占总销售额的 21% 提高到 1989 年的 33%。这类轻型货车包括 Chevrolet Suburban，也称 Texas Cadillac。

表 2 表明 Pace 咨询公司对 90 年代主要产品需求增长的展望。此预测基于该时期经济年均增长率为 2.5%，作为对比，1982—1989 年间国民生产总值年均增长率约为 4%。经

济增长对石油需求有很大影响。这一对经济增长率的较低预测值自然会得出较低的石油增长率。

表 2 美国产品需求, 亿吨/年

	1989	2000	年均增长, %
汽 油	3.14	3.39	0.70
喷气燃料	0.60	0.94	4.06
馏分油	1.60	1.91	1.66
残渣燃料油	0.74	0.73	-0.03
总 计	6.08	6.97	
增 加		0.89	

我们的预测还基于到 2000 年平均原油价格将增至约 25 美元/桶(不变美元)的假设。

90 年代汽油需求量可望每年增加 0.7% 左右。我们预测轻型货车的销售额将稳定在汽车销售总额的 30% 左右, 所有车辆的平均效率应以缓慢、稳定的速率提高。

馏分燃料油的需求量可望以相当于经济增长率的 60% 左右的速率增长。大部分是柴油的增长, 家庭取暖用油的需求量几乎持平。

如表 2 所示, 我们预测喷气燃料是增幅最大的产品, 预测年增长 4%, 比经济增长率高出 50%。如图 2 所示, 1973—1989 年期间营业性民航完成的人·英里数以每年 6.5% 以上的速率增加。因此我们预测的 2000 年前年均增长率 5.8% 用历史标准来衡量并不算高。我们预期 2000 年以前每人·英里的燃料效率将每年提高 1.8%。

因此, 在回答我们第一个问题时可以说, 90 年代对炼制产品的需求量可望明显提高。如表 2 所示, 2000 年主要产品的需求量可望比 1989 年高出约 9000 万吨/年。

我们第二个问题是由环保要求确定的可能的产品规格。目前对这个问题政府正在进行讨论, 工业界正在进行研究。

美国环保署已提出将柴油硫含量的限制从 0.5%(重)降到 1993 的 0.05%(重)。目前这个要求看来很可能被采纳, 许多炼制商已在制定计划以满足所提规格的要求。有关柴油的另一建议是强行限制芳烃含量。此建议的结局还不能断定, 但由于涉及巨额费用, 我们预期不会被采纳为苛刻的全国标准。

不久前布什政府建议, 超标区未来的汽车应按使用替代燃料(如甲醇或压缩天然气)进行设计。但最近政府与工业界似乎达成一致意见, 认为“新配方汽油”可以取得和替代燃料一样的好处, 而费用要低得多。

新配方汽油的特点是: 含氧化合物更多; 芳烃含量更少, 烯烃含量更少; 干点更低; 蒸汽压更低; 硫含量更少。

美国参议员 Jeffords 和 Durenberger 已提出新配方汽油的建议规格, 如表 3 所示。

表 3 “新配方”汽油建议标准

雷特蒸汽压 8 psi (55kPa)
苯含量不高于 0.8%(体)
芳烃含量 25%(体), 二甲苯不超过 5%(体)
烯烃含量不高于 5%(体)
氧含量 2.7%(重)
不含铅
硫含量 250ppm
含防止沉积物生成和将其除去的添加剂

目前看来, 在 90 年代中期至后期的某一时间要求使用一种性能近似表 3 规定的新配方汽油的可能性越来越大了。工业界或许能就这些规格的某些折衷方案进行谈判, 以获得最佳成本/利润结果。现在主要问题是共有多少汽油需要量将受新要求支配。目前超标区的汽油用量约占总用量的 25%。作者认为, 在超标区将要求所有汽车使用新配方汽油, 而要求其它地区所售汽油变化相对较小。

初步估计表明, 新配方汽油的生产费用将比传统汽油高 7—12 美分/加仑。可能要采用不同税率来促使驾车人使用价格高的燃料。

因此, 我们第二个问题的回答是, 90 年代可望使用低硫柴油和新配方汽油。

炼油界的董事们常常问我们第三个问题, “如何能使炼油工业防止像过去那样的滥建?” 此问题常常是通过观察以下现象而提出的, 即石化工业在不到 3 年的时间内滥建了许多产品生产能力。

目前美国炼油工业几乎没有建设项目。尽管一致认为炼油业在 1988 和 1989 年间已在非常接近炼油能力的情况下运转。前面我们预测到 2000 年需求量将增加 9000 万吨/年, 这相当于 18 座高转化率新炼厂的产量。前面所讨论的环保规定也要求增加许多新设备。

有关环保对产品要求的不确定因素无疑对减少建设项目起了作用。预计明年会解决许多不定因素, 我们预期会开始大量建设工作。

与许多预测相反, 我们并不预期一旦开始这种建设就会很快出现能力过剩。

炼油是一个与专用石化品工业性质不同的大工业。为了说明这一点, 我们提出了投资密集度指数的概念。该指数定义为使美国能力增加 5% 所需的投资额。表 4 列出炼油和几个大品种石化产品的指数值。石化产品的指数值在 1—5 亿美元之间, 而炼油为 75 亿美元。这说明专用石化产品可以因投入比较少量的资金而出现能力过剩, 而要影响炼油工业则需要大量投资。

表 4 投资密集度指数*(亿美元)

聚 乙 烯	3.29
乙 烯	5.35
苯 乙 烯	1.05
聚氯乙烯	1.85
炼 油	75.00

※为使美国生产能力增加 5%所需的投资额

另一必须考虑的因素是，与过去其它大规模建设时期相比，今天工艺建设行业的能力已下降。我们估计目前这一能力约相当于上一个建设周期高峰的 1980 年的 55%。有经验的工程师、技工和设备安装工已永久性退出这个行业。我们还注意到管理公司确定、监控设计和建设活动的的能力也已严重下降。

我们的研究表明，在 90 年代大部分时间里，工艺建设行业在满足新建炼厂需要方面将受到很大压力。即使炼油工业竭尽全力扩大生产能力，90 年代后期以前炼油能力不可能过剩。

对此预测，有一点要注意。我们基本上是在经济增长率 2.5%和原油价格缓慢上涨的假设下进行的预测，炼油工业在以所要求的速度增加加工能力方面会受到很大压力。但是，无论经济增长还是原油价格上涨都不可能以平稳的形式出现，加工能力大于需要的时期将可能出现。历史也表明，仅少量的能力过剩可对工业毛利产生较大的压力。换句话说，炼油工业仍将是冒风险的行业。

归纳起来，对炼油工业展望如下：

需求增长将要求大量投资于建设新设备；

低硫柴油和新配方汽油将投入使用；

90 年代后期以前炼油能力不可能过剩。

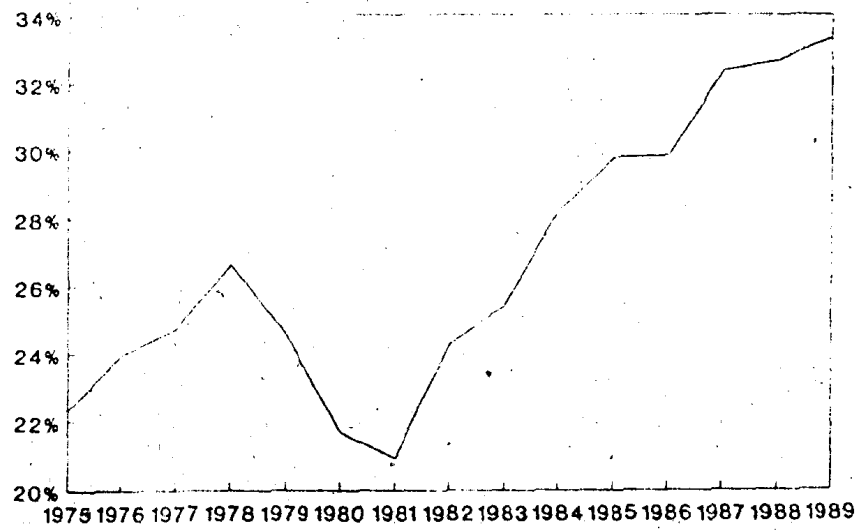


图1 美国货车占售出汽车的市场份额

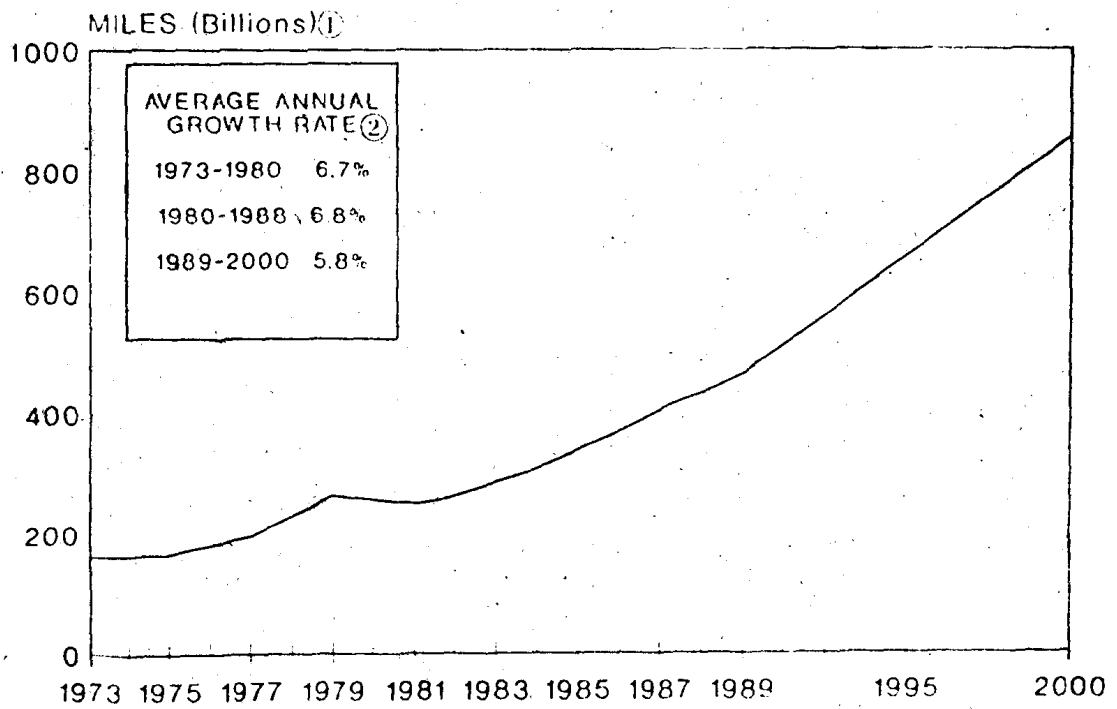


图2 美国营业性的国内和国际民航完成的人·英里数(1英里=1609.344米)

①英里(10亿) ②年均增长率

(译自 NPRA AM-90-06)

在受限于法规的环境下维持产品质量

George H. Unzelman 著
(HyOx 公司)

麦绍文译
李普庆校

综 述

现在可为 90 年代筹划的为在受限于法规环境下维持运输用燃料的质量问题，将会变成在制定法规机构与炼油工业之间的平衡问题。对汽油和柴油燃料中成分作修改的法规将要颁布，以改善空气的质量并减少人们暴露在危险的烃类中。如能给予足够的时间凑足资金和安装处理设施则市场可保持合理的平衡。

法规制订机构的目标包括进一步对汽油挥发性控制，在汽油中限制苯的最高含量，在汽油与柴油中限制不希望要的烃类。在某种程度上，为控制汽油成分所必需的加工过程的改变亦将会改变柴油燃料的成分。

对于关键的空气污染地区，如洛杉矶，如按法规，将要求采用替用燃料。

石油工业已经认识到要调整汽油组成，这不仅是为了符合即将颁布的美国与其各州的法规，也为了保护从原油制备的运输燃料的市场。石油与汽车工业广泛联合的研究试验计划的第一阶段正在进行，目标是找出减少排放的最佳燃料构成，特别是减少会促进地面臭氧形成的成分。汽油的新的可能规格的初期标志基于当前“控制排放”的汽油，以及美国环保署为制定未来法规所作的研究。

汽油在夏天的雷特蒸汽压将降低 1-2 磅 / 英寸² (6.9-13.8kPa)，芳烃将限制在 25-30% (体) 间，某点还要把苯含量控制在 0.5-1.0% (体)。通过限制汽油溴价来限制烯烃量。然而，限制芳烃与烯烃总量也可能是有漏洞的，因为它未必然消除有害烃的量。

为满足汽油新组成目标，并维持质量，对石油炼制说最难点是减少芳烃。醚类是炼厂中唯一可能取代芳烃的。然而，在进一步限制蒸汽压时，醚类会缓和这一问题。对整个美国汽油组成作调整，以符合法规目标并维持合理的质量等级，将需要花费 90 年代的大部分时间。

结 论

1. 当前美国石油整体的辛烷值 (88.4) 看来似能适应 90 年代的等级分布，但是这一质量水平可能难于与控制空气质量所需的燃料变化相适应。

2. 汽油各组分的在大气中的活性可以通过羟基的气相反应来估计。在烃族中，活性最小的有烷烃，其次是芳烃与烯烃，酒精与乙醚具有较低的大气活性。

3. 最使人头痛的烃类物质有：(1) 苯类，因为已知致癌。(2) 二甲苯与重芳烃，因为它们具有高的大气活性。(3) 轻烯烃，因为它们具有极高的活性和高蒸汽压。所有这些烃类都是当前提高汽油辛烷值的成分。

4. 醚类可以取代美国汽油中可能要限制的高辛烷值烃类。控制芳烃含量将要求降低重

整深度和催化裂化转化率。有害的 C_5 轻烯烃通过醚化, 例如转化成甲基叔戊基醚来除去, 减少芳烃与烯烃所得的副效益可能是增大汽油产量与减低挥发性。

5. 如果在无铅汽油中允许加锰抗爆剂(MMT), 可以弥补由于减少汽油中芳烃而降低的辛烷值。

6. 研究美国汽油整体的组成, 推测出炼厂可使平均夏季蒸汽压降低到 9 磅/英寸²(62kPa), 可将芳烃由 32%(体)降至 30%(体)(加 MMT 可接近 28%体)。

7. 不降低辛烷值, 90 年代美国炼油工业不可能将芳烃含量降至 25%(体)。

8. 含 20~25%(体)芳烃, 含氧化物等的特种汽油, 供关键区域使用是可行的。

9. 加工灵活性与投资均有限的小炼厂感到压力最大。90 年代将不再加铅。可以预料将会有进一步兼并和外资成分。

汽油整体组成与各等级的质量

背景

不加铅对美国汽油组成有重大影响。总的挥发性增大了, 芳烃与异链烷烃增加了。低辛烷值的正构烷烃则减到最少, 用 MTBE 来提高汽油辛烷值。到 1987 年底, 不加铅引起的汽油整体组成变化基本结束。允许的汽油含铅量为 0.1 克/加仑, 含铅汽油量每年下降 5~6%。

然而, 美国公众愿用大功率的较大型小汽车, 与不加铅矛盾, 汽油整体的组成会继续变化。石油公司抓紧机会销售无铅优质汽油。由于竞相生产优质汽油, 导致尤其是美国东部的管输汽油要求是较高辛烷值优质汽油。因而使汽油中芳烃上升, 醚类与异构化工艺更受重视。

美国汽油整体组成

表 1 为构成 1989 年汽油平均组成的炼厂汽油组成, 异构化油与 MTBE 所占比例是不错的, 轻直馏油也较少。为了使无铅汽油的辛烷值达到 88.4, 芳烃含量已稍超过 32%(体), 1980 年美国无铅汽油辛烷值约为 83, 芳烃仅 22%(体)。当前汽油成分的芳烃含量得出机动车辆制造者协会的数据, 和由乙基公司以前资料外推得出。各组分的芳烃含量, 取自于典型的工业样品, 算出整个汽油组成的芳烃为 32.1%。

美国汽油的等级分布

表 II 给出 1988 年美国汽油等级分布估计数。1989 年夏, 管输优质汽油价昂使市场疲软, 一部分汽油回到无铅普通等级。表 III 是对当前美国汽油等级分布的估计, 反映出优质汽油减少, 及含铅汽油减少。无铅优质汽油减少约 3%, 辛烷值则上升到 92.5, 加铅普通汽油降为 10%(体), 无铅普通汽油已占市场的约 60%。各等级的平均无铅辛烷值为 88.5, 在过去 18 个月中相对稳定, 事实上这是从 70 年代限制加铅以来第一个整个汽油辛烷值较为稳定的时期。

整个汽油成分的暂时稳定

在某种程度上, 整个汽油中烃类成分的稳定性与静态无铅汽油辛烷值是息息相关的。芳烃含量已稳定并可能稍为下降了。由于限制夏天雷特蒸汽压, 正丁烷加量减少及所加的铅量下降, 整个汽油的辛烷值有所下降。弥补辛烷值的办法有: 增加 MTBE, 而逐渐地

和不断地用异构化使正构烷类变成异构烷烃。

90 年代公布的辛烷值标准

为控制空气质量，受新的法规限制的成分恰恰是具有高辛烷值的烃类，尤其是芳烃，轻烯烃与正丁烷要维持管输汽油的质量就成了问题。

表Ⅲ中的平均无铅辛烷值 88.5，应是为 90 年代汽车提供的满意的平均辛烷值标准。假定含铅普通汽油从市场上消失，而中级汽油并入优质汽油，则优质汽油与普通汽油之比约 30/70。与 70 年代早期 40/60 的传统比例相差不远，对工业界基本的挑战是变更到表 1 所列的汽油整体组成，以求既满足规范、又满足等级混合的要求。

受到规范限制的关键烃类

背景

本世纪初以来，石油工业就已知道在汽油沸点范围内的大部分烃类的辛烷值。调合辛烷值因汽油成分而异，但各种烃的质量范围是很窄的。

目前，已有大量的背景材料，说明各种烃类对环保的好坏，科学界正在进一步继续研究某些具体烃类对健康的影响。

例如，虽然汽油只含少量苯(1-5%体)，但苯是致癌物，它对人类健康的影响正在研究中。事实上，整个芳烃都引起了环保方面的注意，因为它在汽油中的含量近年来正在稳步上升。

如表Ⅳ所示，芳烃不仅辛烷值高，而且蒸汽压低。正丁烷，是唯一的具有 $(R+M)/2$ 调合辛烷值高于 90 的正构烷烃。缺点是雷特蒸汽压高达 60 磅/英寸²(413.7 kPa)。对于当前为控制地面上臭氧生成而由美国环保署制定的在夏季汽油蒸汽压的限制值，这是缺点。90 年代初期还要求进一步限制汽油蒸汽压。

烃类在大气中的活性

苯和正丁烷均有缺点，但它们在大气条件下与羟基的气相活性均低。所谓 OH 反应速率，表示了与地面臭氧形成有关的光化学活性。表Ⅴ把烷烃，芳烃，与烯烃中有代表性的烃及 5 种含氧化合物的调合雷特蒸汽压按大小顺序列了出来。

正构烷烃与异构烷烃大气活性均低。当越来越多的异构化装置安装起来后，在汽油中将有更多高辛烷值的异构烷类来取代正构烷烃，这种做法对活性只有微小的影响。但异构物挥发性高，它们在汽油中的增加将会使正丁烷的含量更降低。

芳烃在大气中的活性

一般来说，重芳烃比苯和甲苯会展示出更大的活性(见表Ⅳ)，由于它们沸点高，人们对其活性不那么关注，但当丁烷与其他轻烃气化逸出时，也会带出部分重烃。此外，特别在气候较暖和时，重芳烃会泄漏出或在汽车湿车阶段通过引擎罩的下部进入大气。它们也相对更难燃烧，而更可能成为尾管排出的烃。在发动机内燃烧时，重芳烃可分解为苯从尾管排出。

美国环保署等部门已经研究过汽油中含苯量的限制，并且可能对芳烃总量加以某种限制。最能让人接受的汽油芳烃是甲苯，因为它的大气活性低，辛烷值高，毒性比苯低，而比更重的芳烃在发动机中能更完全地燃烧。

烯烃在大气中的活性

烯烃具有较高的光化学活性。目前汽油中的大部分烯烃均来自催化裂化汽油，烯烃对前段辛烷值颇重要。轻烯烃与正丁烷对汽油低沸点段的辛烷值起很大作用。几种轻烯烃在低浓度下有超过 100 的调合辛烷值。

一般 C_4 烯烃在炼厂中用于烷基化，石油化工和生产 MTBE。只有很少量直接与汽油调合，表 V 列出了两种光化学活性强的 C_5 烯烃，即 2-甲基 2 丁烯和 2-甲基 1 丁烯，它们存在于催化裂化汽油的轻馏分中。蒸汽压分别高达 12 与 15 磅/英寸²(82.7—103.4kPa)，并对蒸发排放起显著作用。汽油中更重的烯烃与这两种烃相等或光化学活性更大，但逸入大气的倾向较低。

建议通过限制溴价来控制汽油中烯烃总量可能会没有效果，因为这样做未必限制了汽油中最有害的烃类。该问题由加州大学环境科学与化学教授史蒂文斯 1987 年作了扼要的总结如下：

“当前在加州南部销售的汽油中活性最强的组分是烯烃，30 年以前，曾有人建议在汽油中消除烯烃就可能消除烟雾。当研究表明这种办法行不通时，这种想法就搁置了，尽管当时确对汽油中烯烃的含量加上了一个 15% 的限制。现在，也许现在是重新考虑以限制烯烃量来控制烟雾的时候了”。

他并建议靠醚化来除去有害的烯烃。

用含氧化合物代替有害的高辛烷值烃类

含氧化合物在大气中的活性

表 V 列出了几种含氧化合物的大气或光化学活性，均低于烷烃。

用醇类作汽油调合组分

表 VI 列出了可能为汽油中调合组分的 5 种含氧化合物的调合辛烷值，雷特蒸汽压和沸点。如果要用来调合汽油，甲醇必须与助溶剂一起使用。在 80 年代有一段时间里，ARCO 化学公司以 Oxinal 的商品名把甲醇与叔丁醇按各种比例调配销售。乙醇目前在炼厂后调入汽油，约为 60000 桶/天，占美国汽油的 0.8%(体)。乙醇在“下游调入”使表 III 与表 I 辛烷值有微小差别。

前 10 年的经验表明醇类对炼厂没有多大吸引力。醇类易吸水，与烃类调合后蒸汽压高。甲醇在汽油中蒸汽压约与正丁烷相同，而乙醇则介于正戊烷与异戊烷的蒸汽压之间。由于它们的共沸特性，当以低浓度与烃类调合时，大大地增加了蒸汽压，抵消了光化学活性低的好处。但是，纯甲烷蒸汽压仅为 4.6 磅/英寸²(31.7kPa)，甲醇与汽油的混合物，如 M-85(甲醇含量为 85%)的蒸汽压也较低，美国总统的净化空气建议，以及空气污染严重地区都强烈支持用甲醇燃料。

MTBE——甲基叔丁基醚

MTBE 的调合辛烷值的范围为 106 至 110，蒸汽压 8 至 10 磅/英寸²(55.2—69kPa)，光化学活性指数为 2.6，接近正丁烷，在炼油厂中生产，并可用汽油的同一贮运系统。1980 年产量基本上为零，目前有 100000 桶/天调入汽油。

这样的增长对炼油工业是符合逻辑而自然的。早期建设大多在美国西部，该处乙烯裂

解产异丁烷量与甲醇原料都可很经济地获得。由于异丁烷易得，MTBE 装置的投资是适中的。在停止加铅的压力下，一个生产 MTBET 的工厂不仅能生产高辛烷值调合组分，还可以减轻烷基化在处理量上的负担，以腾出能力处理其他烯类进料。这样就有两套炼油装置在提高整个汽油的辛烷值。

最近，炼厂已从催化裂化异丁烷来生产醚类，由于可供的异丁烯量较少，浓度较低，这些装置都较小，每桶成本也高些。由于环保要求与炼厂相容的含氧化合物在增长，将需要从正丁烷异构化和脱氢来生产异丁烯。菲利普斯公司最近宣布为得克萨斯州波格炼厂设计了一套 7500 桶/天的这种装置。较小的炼厂则可购进商品 MTBE。

MTBE 取代芳烃

当 MTBE 在整个汽油中的比例持续增长时，这并不是对芳烃进行“一顶一”替换。MTBE 的调合辛烷值比表 IV 中列出的芳烃都高，但芳烃的调合蒸汽压则低得多。吸收正丁烷的能力对汽油调和的经济性是重要的，在对蒸汽压限制更严格时，更是如此。例如，甲苯的蒸汽压，约为 0.5 磅/英寸²(3.5 kPa)，而 MTBE 为 6-8(41.4-55.2 kPa)，沸点的差异是另一个因素，因为它影响 ASTM 蒸馏曲线，纯 MTBE 沸点为 55℃，而芳烃平均 121℃ 以上。

调整重整、减少芳烃

既然 MTBE 可取代芳烃，炼厂可通过改变重整装置以及其它装置的操作来调整加工流程。可用重整装置为例，表 VII 列示了两种操作条件下的收率。从工业数据估计了 C₅⁺ 汽油的芳烃%(体)和(R+M)/2 辛烷值。当重整反应深度由 90 研究法辛烷值增至 95 时，C₅⁺ 汽油中的芳烃增加约 8%(体)，(R+M)/2 辛烷值提高 4，而汽油产量降低 3.7%(体)。

反之，汽油中增加 5%(体)的 MTBE，将使重整深度回落 1 个(R+M)/2 单位，从而使重整汽油芳烃减少 2%(体)。汽油产量将增加约 0.9%(体)。汽油蒸汽压约降 0.1 磅/英寸²(0.69 kPa)，由于加了 MTBE 和除去了某些芳烃，整个汽油的比重降低，得失相抵，会使整个汽油向着具有更干净成分的方向偏移。

ETBE——乙基叔丁基醚

ETBE 比 MTBE 辛烷值高，调合蒸汽压按汽油组成在 3-5 磅/英寸²(20.7-34.5 kPa)。由于混合芳烃的调合蒸汽压小于 1 磅/英寸²(6.9 kPa)，ETBE 对控制蒸汽压更具吸引力。在很大程度上依赖于原料的经济性及是否有乙醇可供作原料，最近有人建议，按所含的乙醇对 ETBE 减税 60 美分/加仑。较为有利的决定将会使某些当前的 MTBE 装置转移到以甲醇或甲醇/乙醇混合物作进料。将来的新装置可能会设计成生产 ETBE 而不是 MTBE，特别是那些农业州。美国总统布什也主张发展 ETBE。

TAME——甲基叔戊基醚

表 V 中活性最高的烃类是 C₅ 烯烃，2 甲基 2 丁烷和 2 甲基 1 丁烷，都是催化裂化汽油的组分，辛烷值约为 100，蒸汽压 15 至 20 磅/英寸²(103.4-137.9 kPa)，它们都可以与甲醇反应生成 TAME，其辛烷值超过 100，调合蒸汽压为 1-2 磅/英寸²(6.9-13.8 kPa)。

当前英国和法国的工厂中实际上在生产“TAME 汽油”，而不是生产纯 TAME。催化裂化汽油的前段用来作为烯烃进料，C₅ 烯烃则转化为醚类。无疑，C₅ 烯烃，某些最易生成臭氧的烃，将随着对汽油组成改变的研究，在 90 年代中受到最大的压力。1989 年 ARCO 化学公司作者总结了 TAME 对于环保的优点：

“在所有的醚中，TAME 大概可以提供最大的环保益处。它减少了尾管排放量，并把汽油中某些挥发性很强和活性很高的 C_5 烯烃转化为一种蒸汽压很低和能清洁地燃烧的醚。TAME 有可能全年从汽油里除去高活性 2-甲基丁烯 7-9 万桶/日，而不增加经济负担”。

MMT——一种供无铅汽油用的抗爆剂

MMT(甲基环戊二烷三羧酸锰)自从 1957 年以来已在工业上用于汽油作为改善辛烷值的添加剂，主要用于含铅汽油，加拿大多年以来已成功地用它来调合无铅汽油，其数量为每加仑汽油 1/16 克锰，即使添加量为每加仑 1/32 克，仍可依据汽油的组成和辛烷值提高约 $(R+M)/2 - 1.0$ 。表 VII 可用来估计它对占美国汽油 34%(体)的重整的积极影响。

MMT 1977 年被美国净化空气行动修正案禁用于无铅汽油。需要美国环保署复议。

在 100000 桶汽油的调合中，大约两桶 55 加仑的 MMT 可以产生相当于加 5000 桶 MTBE 的辛烷值提高。

将来的运输燃料的组成

对汽油、柴油燃料和其代用品的长远估计，可由官方机构制订的环保目标和石油工业对汽油新组成猛烈攻关的事实作出。几年来，美国环保署和各州机构已研究了汽油中的苯，柴油和汽油里的芳烃，柴油中的硫对环保的重大影响。已开始靠限制夏季蒸汽压来限制汽油的挥发性，这一限制将越来越严。有些州已要求一些城市在冬季用含氧化合物汽油，来减少一氧化碳的排放。

工业燃料新组成的研究计划

1989 年 10 月，美国 3 家汽车制造公司和 14 家石油公司宣布了一个扩大的联合研究与试验计划，来评价各种汽油。目标是要精确地订出燃料的组分来减少排放，特别是地面臭氧生成。参加者强调应对燃料种类不持偏见。

第一阶段计划在 1990 年中完成，但可能延至 1991 年，因为起头难。

第一阶段涉及在原型汽车中用甲醇或乙醇调合汽油，以及在现有有代表性车型中用新组成汽油时，检验排放及对空气质量的影响，对甲醇汽车将特别设计得能既用汽油，又用乙醇。新组成汽油包括各种烃和含氧化合物，后者包括乙醇，MTBE 与 ETBE 计划中对所有汽车/燃料组合的排放，废气和蒸发物将用测定并作化学分析，输入空气-质量模型，来估价对臭氧形成可能性的影响。

计划第二阶段正处于设计阶段，并将使用从第一阶段中得到的结果来建成最后的目标。将来生产的汽车，代用燃料与新组成汽油将成为这一研究阶段的基础，可能整个研究工作要花几年来完成。

控制排放的汽油

迄今有 3 家公司已宣布有重组汽油在特定区域销售以取代含铅汽油，ARCO 公司的 EC-1(排放控制-1)已在南加州地区销售，以减少地面臭氧生成。Diamond Shamrock 与大陆油公司已为降低一氧化碳和地面臭氧推出了丹佛地区特殊构成公式。季节性的调整还包括在夏季降低蒸汽压而在冬季调入含氧化合物。

ARCO 公司的 EC-1

ARCO 的 EC-1 级油符合 ASTM D4814, 典型的性质如下:

(1)雷特蒸汽压, 南加州标准减 1 磅/英寸²(6.9kPa), (2)芳烃, 20%(体), (3)苯, 1%(体), (4)溴价, 20, (5)氧, 重量的 1%(最小), (6)硫, 300ppm(最大), (7)铅, 低于 0.05 克/加仑。

上述性质接近 90 年代环保目标, 例外是芳烃总量占汽油 20%(体)对美国整个汽油说来是太严格了。美国环保署对美国汽油的最终目标是: (1)雷特蒸汽压 8.0—9.0 磅/英寸²(55.2—62kPa) (夏季平均值), (2)芳烃, 25—30%(体), (最大), (3)苯, 0.5—1.0%(体), (最大), (注: 也可能仅规定光化学活性高的芳烃含量), (4)对某些地区还强制要求氧。

美国环保署对含氧化合物调合的限制

汽油中含氧化合物的最大浓度应为含约 3.5%(重)的氧, 含醇汽油则为了使下游调合具有灵活性, 法规限制为 3.7%(重)。看来, 将来美国环保署不大可能同意把限制值提高, 因为一旦超过 3.5%氧, 有催化转化器汽车的氧化氮排放量将增加。如按美国汽油总量每天为 750 万桶则该限制将允许在汽油里有接近于 150 万桶的醚类。

柴油中的硫与芳烃

在 80 年代中期, 美国环保署很关心柴油中的硫与芳烃。制定法规来行动, 因为氧化硫、氧化氮、微粒与未燃烧烃类排放物全都与柴油组成有关。过去 20 年中, 中馏分的硫与芳烃增加了, 原因是原油变重, 催化裂化装置提高转化率来生产辛烷值更高的汽油, 以及对中馏分日益增加的需求, 促使要调合裂化产品。美国环保署考虑过限制硫为 0.05%(重), 芳烃为 20%(体)。更为可能的做法是通过十六烷值控制芳烃, 这样允许芳烃超过 20%(体)一些, 美国环保署也可能考虑在局部地区加以限制而推迟在全美国加限制。

任何对柴油芳烃的限制, 将会耗费大量投资, 因为需要加氢饱和芳环, 由于石油工业能用于适应法规的投资有限, 只得先对汽油组分采取行动。强制性地减少汽油芳烃, 将趋于降低催化裂化转化率, 这样还会降低催化柴油的芳烃。

代用燃料

70 年代早期石油危机以来, “代用燃料”就已在新闻上时隐时现。传统汽油的代用品包括: (1)与含氧化合物调合的汽油, (2)甲醇, (3)乙醇, (4)天然气, (5)电, (6)太阳能。

汽油与含氧化合物、尤其是与醚类调合, 是 90 年代的先行者。新组成汽油将依赖于醚类。

甲醇曾受到布什政府的重视, 因为 M100 或 M85 的烃类排放量都比汽油少。但是要用甲醇大量顶替传统汽油, 需要为工厂建设付出大量的投资。因为这些工厂可能在美国以外, 人们就担心美国的出口将更依赖于能源, 还存在甲醛排放与安全的问题(甲醇以无色火焰燃烧)。然而, 这是供车队使用的最为可行的候选燃料, 用它可减轻空气污染, 尤其是在污染严重地区。

乙醇, E-100 或 E-85 也可以起到和甲醇类似的作用, 但是要对乙醇补贴才能使其在经济上立足。乙醇的独特优点是可以得自农业。

天然气资源丰富, 排放远低于汽油, 难于克服的缺点是要有高压贮罐, 而汽车加燃料也将更为频繁。最可能用于污染严重而有气源地区。

电力和基于氢的太阳能燃料电池是下一世纪在重污染地区用远景性能源。

总之，除含氧化合物与汽油调合外，其他代用能源都不大可能在 90 代对石油产品有大的冲击。

在受限制情况下维持产品质量

可以对两个主要的项目，降低挥发性和降低芳烃，结合整个汽油的辛烷值进行估计。

表Ⅲ已列出 1989 年美国整个汽油的组成、辛烷值及芳烃含量，把辛烷值平均值维持在 88.4，可以满足 90 代各种汽车的需要。

表Ⅳ列示了已经把夏季汽车雷特蒸汽压值降到 9.0 磅/英寸²(62kPa)及最大芳烃含量降为 30%(体)时的假定的美国汽油组成情况。假定汽油需求量为 750 万桶/天。

表Ⅳ是从表Ⅲ派生出的，对假定所作的说明和调整有如下几点：

(1)丁烷调入量比 1989 年减少 1.5%——约 112500 桶/天，从理论上说，蒸汽压要下降到 9.0 磅/英寸²(62kPa)就需要从汽油中减少 150000 桶/天的正丁烷。

(2)进一步降低整个汽油的蒸汽压，要靠降低重整深度和催化裂化转化率，这些汽油占全部汽油的 70%，上述操作改变可减少丁烷产量和降低汽油蒸汽压。

(3)轻直馏汽油仅为 65(R+M/2)，应从汽油组分中消除。办法是进行异构化，可使平均(R+M)/2 辛烷值增加到 85，C₅-C₆ 的异构化汽油的较高挥发性，可靠增加醚化等工艺来弥补。

(4)汽油中芳烃降低到 32—30%(体)，主要通过降低重整深度实现。重整汽油(R+M)/2 辛烷值将降低 2 个单位以上，但汽油收率提高。

(5)整个汽油将因少调入 1.5%(体)丁烷而使辛烷值下降。

(6)补偿辛烷值靠轻直馏汽油异构化取消焦化汽油的直接调合，更重要的是添加 1.1%(体)的醚。醚类(取代芳烃)保住了汽油调合的灵活性。

(7)降低催化裂化装置转化率，将或多或少地减少汽油中的芳烃。假设催化裂化汽油的辛烷值将靠现有的与新的催化裂化催化剂技术来维持，把异构烯烃转化为 TAME，将可有助于维持催化裂化汽油的辛烷值。

(8)由于更多的催化裂化异丁烷将用于醚化，烷基化汽油将相对减少。

美国整个汽油中芳烃限制到低于 30%(体)实在是很难的，芳烃的两个来源是重整汽油和催化裂化汽油，它们占汽油总量的 70%以上。由于受现有的技术所限，不能生产出足够多的异构烷烃来取代芳烃。如果汽油的整体辛烷值要维持，而又要把芳烃减少到占 30%(体)以下，只有通过无铅汽油中多加醚类或使用抗爆剂，如 MMT，这样可使芳烃再降至 28%(体)(注：MMT 对芳烃感受性较差)。

90 年代如不降低销售汽油的辛烷值，就不可能使美国整个汽油的芳烃减到 25%(体)以下。含芳烃 20%至 25%(体)的汽油，已在污染严重区(凹地地区)销售，在本 10 年内为石油炼制中控制芳烃的技术可行的措施有：

(1)美国环保署放弃对 MMT 禁用的规定，在维持当前质量(表Ⅲ)情况下，要进一步减少芳烃含量，将要求把大量的石油炼制过程，在 90 年代的后期转移为醚化处理。

(2)假定所有的销售的等级平均降低辛烷值 87(表Ⅲ全部无铅普通汽油)，则在不禁用 MMT 后，芳烃含量可降到 27%—25%(体)。