

# 催化汽油“M-PHG”工艺与抽提脱硫+醚化工艺联合应用生产国VIb汽油调和组分

张超群\*, 张妮娜, 范鸣, 杨乾坚, 赵翔, 王培全  
(中国石油玉门油田炼油化工总厂, 甘肃玉门 735200)

**摘要:**分别介绍了“M-PHG”工艺和抽提脱硫+醚化工艺及其特点,并结合装置的实际运行情况,研究了应用联合工艺来实现催化汽油脱硫、降烯烃和保辛烷值等目的来生产国VIb汽油调和组分。

**关键词:**催化汽油;加氢改质;选择性加氢;抽提脱硫;醚化

**中图分类号:**TE-624

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)04-0223-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.042

## Combined application of catalytic gasoline “M-PHG” process and extraction desulfurization-etherification process to produce blending components for China’s national standards VIb gasoline

ZHANG Chao-qun\*, ZHANG Ni-na, FAN Ming, YANG Qian-jian, ZHAO Xiang, WANG Pei-quan  
(Refining and Chemical Complex, PetroChina Yumen Oilfield Company, Yumen 735200, China)

**Abstract:**The “M-PHG” process, the extraction desulfurization-etherification process and their characteristics are introduced respectively. Based on actual operation situation, it is studied that these two processes are jointly applied to produce the blending components for China’s national standards VIb gasoline to achieve the goals of desulfurization, olefin reduction and octane number maintenance for catalytic gasoline.

**Key words:** catalytic gasoline; hydrougrading; selective hydrogenation; extraction desulfurization; etherification

为了减少空气污染,降低碳排放,实现碳排放目标,车用汽油施行国VIb汽油质量标准,更高的燃油标准,不但有利于环境保护,由于烯烃更少,可以有效减少积碳的生成,对发动机的保护和寿命延长也有帮助<sup>[1-3]</sup>。

炼厂汽油成品各调和组分中,催化汽油作为烯烃和硫含量的主要来源,因此催化汽油在加工过程中实现脱硫、降烯烃和保辛烷值成了亟待解决的技术难题。传统的加氢脱硫技术,在脱硫的同时也伴随着汽油辛烷值急剧下降的问题,该技术不仅反应条件相对苛刻,对设备设施的要求也较高<sup>[4]</sup>。“M-PHG”(加氢改质+选择性加氢脱硫)技术在催化汽油加氢脱硫的同时,可通过芳构、异构化反应弥补一部分汽油损失的辛烷值,但随着加氢脱硫深度的增大,仍会导致汽油辛烷值大幅降低<sup>[5-6]</sup>。抽提脱硫工艺无需氢气、反应条件温和、工艺相对简单、操作成本较低,根据相似相溶的原理将有机硫化物从烃类混合物中分离出来,并且对硫的形态无要求,硫醇、硫醚、噻吩硫等硫化物均能有效地脱除<sup>[7-9]</sup>。经抽提脱硫后的轻汽油中的C<sub>4</sub>~C<sub>7</sub>叔碳烯烃与甲醇在催化剂的作用下进行醚化反应生成相应的醚类化

合物,从而降低催化汽油中的烯烃含量,提高汽油辛烷值<sup>[10]</sup>。本文中介绍了基于“M+PHG”工艺和抽提脱硫+醚化工艺的联合应用情况,实现催化汽油国六标准质量升级。

## 1 汽油国标提升指标对比

随着我国对环境污染的日益重视,车用汽油标准要求不断提升,表1是车用汽油国V、国VIa、国VIb指标提升对比表,从表中可以看出国VIa、国VIb较国V标准指标提升主要有以下几方面:①馏程50%蒸发温度从不低于120℃降低至不低于110℃;②苯含量从不低于1.0%(体积分数,下同)降低至不低于0.8%;③芳烃含量从不低于40%降低至不低于35%;④烯烃含量从不低于24%降低至不低于

表1 汽油国标提升指标对比

	国V 标准	国VIa 标准	国VIb 标准
馏程50%蒸发温度(不低于)/℃	120	110	110
苯体积分数(不低于)/%	1.0	0.8	0.8
芳烃体积分数(不低于)/%	40	35	35
烯烃体积分数(不低于)/%	24	18	15

收稿日期:2022-12-10;修回日期:2023-02-27

作者简介:张超群(1981-),男,硕士,高级工程师,主要从事炼油生产工艺技术管理工作,通讯联系人,190575736@qq.com。

18%。烯烃含量方面国 VIb 较国 VIa 降低至不高于 15%。

馏程 50%蒸发温度说明汽油在发动机中的加速性能,若这一温度过高,当发动机由低速骤然变为高速,而需要加大油门增加进油量时,燃料就会来不及汽化,使燃烧不完全,甚至燃烧不起来,发动机不能发出需要的功率,而燃烧不完全的汽油排至大气中会造成环境污染;苯、芳烃、烯烃均为高辛烷值组分,苯的毒性较大,蒸发或燃烧后排入大气会对人体健康造成危害;芳烃在不完全燃烧中会生成致癌物,还会对尾气中的氮氧化物和炭烟的生成有影响,还能增加燃烧室的积炭;烯烃是不安定组分,易聚合,在发动机进气系统形成胶质和积炭。控制汽油中的烯烃、芳烃和苯含量可以降低尾气排放,减少污染。但是该 3 种高辛烷值组分含量的控制,将给车用汽油的生产和调和造成一定的困难<sup>[11]</sup>。

## 2 工艺简介

### 2.1 工艺流程简介

M-PHG 技术是中国石油石化院与抚顺石化公司研究院合作开发的清洁汽油生产技术,有机耦合 FCC 汽油分段加氢脱硫、烯烃定向转化等核心技术<sup>[5]</sup>,可将 FCC 汽油在深度脱硫、降烯烃的同时减小辛烷值损失,该技术是将 FCC 汽油先经过预加氢单元,在基本不损失辛烷值的前提下使易生焦的二烯烃通过选择性加氢转变为单烯烃,且同时发生的二烯烃醚化反应会将轻汽油中低沸点硫醇转移至重汽油中<sup>[4]</sup>。预加氢处理后的 FCC 汽油经过分馏塔将按一定比例切割成轻、重汽油,塔底重汽油进入到加氢改质反应器,通过芳构化、异构化反应将 FCC 汽油中烯烃转化为高辛烷值的芳烃和异构烷烃。改质后的重汽油再经过加氢脱硫后进入稳定塔,从塔底出来的加氢重汽油作为汽油调和组分进入汽油调和罐。

预加氢处理后的 FCC 汽油经分馏塔顶切割出轻汽油送入抽提脱硫单元抽提塔,与经脱油塔及减压脱油塔脱油脱水后的贫溶剂在抽提塔内经多级逆流液液接触溶解轻汽油中的有机含硫化物,从而达到脱硫的目的。从抽提塔顶出来的抽余油经水洗塔水洗后硫含量降到 10 mg/kg 以下,再进入醚化单元作为反应进料。从抽提塔底出来的富溶剂先后进入到脱油塔和减压脱油塔中,将溶剂中的富硫油和水从溶剂中脱除后循环使用,大部分富硫油返回抽

提塔,少量外输作为柴油改质装置原料。

送入醚化单元的轻汽油与甲醇混合后经第一、第二醚化反应器进行醚化反应。醚化反应产物进入醚化分馏塔实现醚化产品与碳五、甲醇的分离。醚化分馏塔塔顶蒸出的过剩甲醇与碳五进入到第三醚化反应器进行深度醚化反应,使碳五活性烯烃的总转化率达到 90%以上。第三醚化反应产物进入甲醇萃取回收系统回收过量的甲醇循环利用。甲醇萃取塔顶部流出的剩余碳五及少量醚类产品与醚化分馏塔塔底流出的醚类产品混合,作为醚化装置产品送入罐区。简易流程图如图 1。

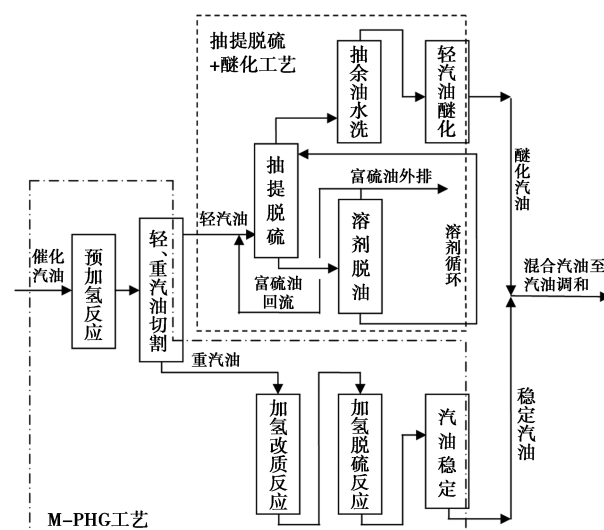


图 1 催化汽油 M-PHG 与抽提脱硫+醚化联合工艺流程示意图

### 2.2 联合工艺特点

(1) FCC 汽油经预加氢单元在基本不损失辛烷值的前提下使易生焦的二烯烃通过选择性加氢转变为单烯烃,同时轻汽油中低沸点硫醇转移至重汽油中<sup>[3-5]</sup>。

(2) M-PHG 单元分馏塔底重汽油馏分中的烯烃通过芳构、异构化反应转化为芳烃或异构烷烃,实现降烯烃的同时尽可能降低辛烷值的损失<sup>[6]</sup>。

(3) 抽提脱硫技术利用有机硫化物在烃类和选择性溶剂中溶解度的不同,通过多级溶解平衡将硫化物富集到溶剂中,在没有烯烃饱和导致辛烷值损失的基础上实现汽油的脱硫,生产低硫含量的汽油<sup>[7-8]</sup>。

(4) 醚化单元将  $C_4 \sim C_7$  叔碳烯烃转化为醚类化合物,提高轻汽油中的辛烷值,降低汽油饱和蒸气压。此外,低价值的甲醇通过醚化反应转化为高价

值的汽油,提高了经济效益<sup>[10]</sup>。

### 3 工艺条件及运行情况

#### 3.1 M-PHG 工艺条件及运行情况

催化汽油加氢装置 2022 年检修平稳运行 2 个月于 11 月对装置进行了标定,标定期间操作条件见表 2,分析结果见表 3。

表 2 催化汽油加氢主要操作条件

项目	预加氢 反应器	加氢改质 反应器	加氢脱硫 反应器
反应压力/MPa	2.3~2.4	2.4~2.5	2.0~2.2
体积空速/(t·h <sup>-1</sup> )	1.6~2.2	1.2~1.8	1.2~1.8
反应温度/℃	100~110	380~390	250~300
氢油体积比	6~10	330~380	330~380

表 3 催化汽油加氢分析结果

项目	原料油	预加氢 反应 产物				
		切割 轻汽油	切割 重汽油	改质 重汽油	稳定 汽油	
密度(20℃)/ (kg·m <sup>-3</sup> )	712.2	716.8	653.3	771.6	771.8	768.2
硫含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	205.1	210.1	32.6	498.9	471.1	10.0
馏程,50%/℃	96.0	95.0	43.0	117.0	116.0	118.0
馏程,干点/℃	171.0	174.1	103.0	179.5	185.0	187.0
烯烃质量分数/%	33.3	32.9	38.7	26.5	21.6	16.8
芳烃质量分数/%	11.2	11.0	1.9	19.1	20.1	19.9
二烯烃/(g·100 g <sup>-1</sup> )	4.19	0.26	0.10	0.55	0.27	0.17
辛烷值(RON)	89.2	89.1	94.3	86.4	86.2	84.7

从表 3 可以看出 FCC 汽油经预加氢后二烯烃含量明显降低,二烯烃脱除率达 93.79%,硫含量、烯烃、辛烷值无明显变化,说明在预加氢反应器内发生二烯烃选择性加氢。重汽油经加氢改质处理后,烯烃含量大幅下降,芳烃含量小幅提升,馏程干点后移 5.5℃,辛烷值提升 1.1 个单位,说明在加氢改质反应器中降烯烃反应、烯烃异构反应生成高辛烷的异构烷烃,同时烯烃发生芳构化反应生成干点更高的芳烃,油品变重,降烯烃的同时恢复了辛烷值,硫含量小幅下降说明在改质反应器内有少量的脱硫反应发生。经加氢脱硫反应及稳定后硫含量降至 10.0 mg/kg,脱硫率达 97.96%,说明在该反应器内主要发生加氢脱硫反应,同时烯烃含量大幅下降,脱硫同时发生烯烃饱和反应,由于大量烯烃饱和,辛烷

值下降 1.5 个单位,切割重汽油经加氢改质及加氢脱硫后辛烷值下降了 1.7 个单位。

#### 3.2 抽提脱硫、醚化工艺条件及运行情况

轻汽油醚化装置于 10 月底对装置进行了标定,标定期间抽提脱硫及醚化操作条件抽提脱硫工艺操作条件见表 4、表 5,抽提脱硫及醚化分析结果见表 6、表 7。

表 4 抽提脱硫主要操作条件

项目	操作条件	操作参数
抽提脱硫塔	抽提温度/℃	75~80
	溶剂比	2.0~2.5
	烯烃回流比/%	8~15
脱油塔	塔顶温度/℃	100~110
	塔底温度/℃	165~175
	塔顶压力/MPa	0.07~0.09
	塔顶回流比/%	0.8~1.0
	第一富硫油外排/(t·h <sup>-1</sup> )	0.50~1.0
减压脱油塔	塔顶温度/℃	130~140
	塔底温度/℃	160~170
	塔顶压力/MPa	-0.02~0.02

注:溶剂比等于溶剂循环量与抽提进料量比值;烯烃回流比等于第一富硫油回流量与抽提进料量比值。

表 5 轻汽油醚化主要操作条件

项目	第一醚化	第二醚化	第三醚化
	反应器	反应器	反应器
轻汽油进料流量/(t·h <sup>-1</sup> )	15.48	—	11.25
甲醇进料流量/(t·h <sup>-1</sup> )	2.15	—	—
入口温度/℃	40	52	58
出口温度/℃	65	55	60
温升/℃	25	3	2
反应压力/MPa	0.70	0.70	0.90
质量空速/h <sup>-1</sup>	0.63	0.63	0.38

表 6 抽提脱硫分析结果

项目	抽提原料油	水洗后抽余油	富硫油
硫含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )	69.2	4.9	598
干点/℃	111	108	115
烯烃质量分数/%	35.3	32.2	46.7

从表 6 可以看出轻汽油经过抽提后干点 111℃ 降至 108℃,降幅不明显;硫含量从 69.2 mg/kg 降至 4.9 mg/kg,达到了硫含量不高于 10 mg/kg 的国 VIb 标准要求,烯烃损失 3.1%。

表 7 轻汽油醚化反应分析结果(质量分数)及转化率 %

项目	轻汽油	分馏塔底产物	剩余碳五	醚化轻汽油产品	转化率
1-丁烯+异丁烯	1.24	未检出	0.13	0.07	—
2-甲基-1-丁烯	3.78	0.10	0.21	0.33	—
2-甲基-2-丁烯	10.58	0.21	1.22	0.80	—
总 C <sub>5</sub> 叔碳烯烃	14.36	0.31	1.43	1.13	92.13
2-甲基-1-戊烯	2.13	0.22	0.12	0.58	—
2-甲基-2-戊烯	3.89	1.72	0.24	0.82	—
顺-3-甲基-2-戊烯	1.11	1.20	0.21	1.03	—
反-3-甲基-2-戊烯	1.65	1.43	0.24	1.19	—
总 C <sub>6</sub> 叔碳烯烃	8.78	4.57	0.81	3.62	64.16
总叔碳烯烃	24.38	4.88	2.24	4.75	—
甲醇	—	0.05	0.09	0.06	—
MTBE	—	3.12	0.44	2.12	—
TAME	—	29.71	5.76	17.74	—
THxME	—	10.23	0.81	5.13	—
总醚化物	—	43.06	7.01	23.76	—

由表 7 可知,轻汽油中可醚化叔碳烯烃总含量为 24.38%,其中 C<sub>4</sub> 叔碳烯烃含量 1.24%,C<sub>5</sub> 叔碳烯烃含量 14.36%,C<sub>6</sub> 叔碳烯烃含量 8.78%。经醚化反应后 C<sub>5</sub>、C<sub>6</sub> 叔碳烯烃总转化率分别为 92.13%、64.16%,反应后的轻汽油烯烃含量降低了 19.63%,醚化物含量增加了 23.76%,醚化产品中甲醇含量 0.06%。

### 3.3 汽油中间罐分析数据

92<sup>#</sup>汽油成品罐各种组分有催化汽油加氢稳定汽油产品、轻汽油醚化装置醚化汽油产品、重整装置脱苯汽油、异构化装置异构化汽油,取稳定汽油及醚化汽油混合样(混合汽油)及 92<sup>#</sup>汽油成品罐样(成品汽油),分析结果见表 8。

表 8 混合汽油及成品汽油分析结果

项目	馏程		硫含量/ (mg· kg <sup>-1</sup> )	烯烃质 量分数/ %	芳烃质 量分数/ %	苯质量 分数/ %	
	辛烷值	50%/ 干点/ ℃					
混合汽油	88.3	98.0	183.0	7.8	21.2	14.2	0.20
汽油成品	92.3	102.0	193.0	5.5	14.7	33.3	0.46

催化汽油经 M-PHG 催化汽油加氢及抽提脱硫-轻汽油醚化联合工艺处理后辛烷值下降 0.9 个单位,馏程 50%温度提升 2℃,干点 183℃较原料后移 12℃,烯烃下降 12.1%,芳烃上升 3%,92<sup>#</sup>汽油成品馏程 50%温度 102℃、烯烃 14.7%、芳烃 33.3%均

满足国 VIb 车用汽油质量标准要求。

## 4 结语

(1)M-PHG 技术可实现二烯烃在低温下选择性加氢脱除,避免在高温加氢反应器内积碳结焦。二烯烃脱除率达 93.79%,硫含量、烯烃、辛烷值无明显变化。

(2)M-PHG 单元分馏重汽油经加氢改质、加氢脱硫稳定塔稳定后,硫含量降至 10 mg/kg,而烯烃通过芳构、异构化反应转化为芳烃或异构烷烃,实现降烯烃的同时尽可能降低辛烷值的损失,烯烃降幅 9.7%,芳烃提升 0.8%,辛烷值下降 1.7 个单位( RON)。

(3)分馏轻汽油通过抽提脱硫技术降低硫含量至 4.9 mg/kg,再通过轻汽油醚化技术降低烯烃 19.63%,使低价值的甲醇通过醚化反应转化为高价值的汽油生成高辛烷值的醚化物。

(4)M-PHG 催化汽油加氢与抽提脱硫+轻汽油醚化联合工艺的应用可实现催化汽油生产符合国 VIb 车用汽油标准的汽油调和组分,联合工艺的应用催化汽油辛烷值降低 0.9 个单位( RON),馏程干点后移 12℃,烯烃下降 12.1%,芳烃提升 3%。

## 参考文献

- [1] 高步良.高辛烷值汽油组分生产技术[M].北京:中国石化出版社,2005:160-181.
- [2] 李大东.加氢处理工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2004:93-94.
- [3] 刘晓步,夏少青,刘瑞萍,等.采用 DSO 技术催化汽油加氢装置的首次工业应用[J].炼油技术与工程,2014,44(7):28-31.
- [4] 兰玲,鞠雅娜.催化裂化汽油加氢脱硫(DSO)技术开发及工业试验[J].石油炼制与化工,2010,41(11):53-55.
- [5] 兰玲,钟海军,鞠雅娜,等.FCC 汽油选择性加氢脱硫(DSO)系列催化剂[J].石油科技论坛,2015,(S1):206-208.
- [6] 赵悦.FO-35M 催化剂在乌石化 0.6 Mt/a 汽油加氢装置工业应用[J].石油化工,2017,46(9):206-2108.
- [7] 田龙胜,唐文成.FCC 汽油抽提脱硫的研究[J].石油炼制与化工,2001,32(9):7-9.
- [8] 张登前,唐文成,习远兵,等.溶剂抽提-选择性加氢脱硫组合技术的开发及工业应用[J].石油炼制与化工,2019,50(1):37-41.
- [9] 汪家鼎,陈家铺.溶剂萃取手册[M].北京:化学工业出版社,2001:862-864.
- [10] 李长明,张松显,孔祥冰,等.催化裂化轻汽油醚化(LNE)系列工艺技术的工业应用[J].石油炼制与化工,2016,47(9):13-17.
- [11] 刘晓步,夏少青,刘瑞萍,等.采用 DSO 技术催化汽油加氢装置的首次工业应用[J].炼油技术与工程,2014,44(7):28-31. ■