

说明书

一种联合生产低辛烷值汽油和高辛烷值汽油的方法

技术领域

本发明属于石油炼制技术领域。

背景技术

1、发动机压缩比与热工效率

压缩比是指活塞在气缸中运动时，气缸中出现气体的最大体积和最小体积之比。活塞在最低点时气缸中气体体积最大，活塞在最高点时气缸中气体体积最小，前者叫气缸总容积，后者叫气缸燃烧室容积。压缩比=气缸总容积 / 燃烧室容积。压缩比是内燃机的重要指标，压缩比越大，其气缸压强越大，温度越高。

从理论上讲，压缩比越大，发动机效率越高。

汽油机的压缩比一般为 4~6。乘用车使用的汽油机为了获得更高的体积动力比，压缩比增加到 7~9.5，高档乘用车使用的汽油机的压缩比据说已经达到 12.5。高压压缩比汽油机需要使用高辛烷值（高标号）汽油，否则发动机运行过程中汽油容易在气缸内高温高压的环境下自燃，从而产生爆震。

柴油机的压缩比一般为 15~18，所以柴油机的热工效率比汽油机高大约 30%，排放产生的温室效应比汽油机低大约 45%，一氧化碳与碳氢排放也低。柴油机采用压燃点火方式，所以不存在爆震的问题。当然，因为气缸受材料强度的限制，柴油机的压缩比不能太大。

2、汽油的辛烷值与爆震

市场上常见的汽油标号（研究法）是 90 号、93 号、95 号、97 号、98 号（90#、93#、95#、97#、98#）无铅汽油，据说有些地方有 100#汽油。所谓 90 号、93 号、97 号是指汽油的“辛烷值”含量指标，相当于它们分别含有 90%、93%、97%的抗爆震能力强的“异辛烷”，以及 10%、7%、3%的抗爆震能力差的“正庚烷”。于是辛烷值的高低就成了汽油发动机对抗爆震能力高低的指标。应该用 97 号汽油的发动机，如果使用 90 号汽油，就容易产生爆震。

评定燃油的抗爆震性能，一般采用两种方法：马达法和研究法。同一种燃油用马达法测出的辛烷值为 85 时，相当于研究法辛烷值为 92；马达法为 90 时，研究法为 97。本说明书所述的辛烷值均为研究法。

常用汽油的辛烷值在 90 以上，燃点温度比较高，不能采用压燃的方法正常点火。因此，现在的汽油发动机都是点燃式汽油机。

为了提高汽油机的热工效率，同时为了避免爆震，汽油的生产者想方设法增

加汽油的辛烷值。因此，汽油的生产过程日益复杂，生产成本不断增加。

3、低辛烷值汽油

为了进一步提高汽油机的压缩比，提高汽油机的效率，有人提出了低辛烷值汽油和压燃式低辛烷值汽油发动机的概念。压燃式低辛烷值汽油机的工作原理与柴油机相似，当低辛烷值汽油被喷入汽缸中经过压缩的高温高压空气的时候，能够自动点火燃烧。压燃式低辛烷值汽油机的汽缸压缩比可以比点燃式汽油机的汽缸压缩比高，所以压燃式低辛烷值汽油机与点燃式汽油机相比，热工效率高，排放所产生的温室效应低。

低辛烷值汽油的定义与高辛烷值汽油一样，其标号为40号、30号、20号(40#、30#、20#)相当于含有40%、30%、20%的抗爆震能力强的“异辛烷”，以及60%、70%、80%的抗爆震能力差的“正庚烷”。根据需要，低辛烷值汽油的标号还可以有42号、33号、0号、-10号，等等。

低辛烷值汽油的两个特征：一是这种汽油新产品可以被压燃，区别于现在的汽油。二是这种汽油新产品的馏分与现在汽油的馏分相近或者相似，一般为C7-C11，必要时可以扩大到C6-C12，甚至C5-C19。

为了便于区别，本说明书把辛烷值低于50的汽油统称为低辛烷值汽油，把辛烷值在90以上的（现在常用的）汽油统称为高辛烷值汽油。

4、低辛烷值汽油发动机

低辛烷值汽油发动机同时具有柴油发动机的优点和汽油发动机的优点，尤其是当压缩比选择在10-15范围时，这种发动机具有汽油机“体积小、震动小、运行平稳”的优点，同时具有柴油机“效率高、马力大、排放所产生的温室效应低”的优点。

对于压燃式汽油发动机，汽油标号越低，发动机的压缩比可以越低（选择范围为10-15，也可以选择在7-22），对发动机的机械强度的要求越低，发动机结构可以做得更轻巧简便，发动机的运行更加轻柔平稳。一般说来，压燃式低辛烷值汽油发动机的压缩比即使很低，也应该比点燃式汽油发动机的压缩比高，所以它的效率高，排放所产生的温室效应低。

低辛烷值汽油的碳链比较短，燃烧比较容易，所以低辛烷值汽油发动机的尾气中黑色颗粒状杂质（黑烟）很少。试验证明，低辛烷值汽油在压缩比为18的发动机上应用时几乎看不到尾气的黑烟。

各种标号的低辛烷值汽油所对应的必须的最低压缩比，可以通过业内人士所熟悉的实验方法（测试辛烷值的方法）得到。

5、部分碳氢化合物的辛烷值和沸点数据列表1。

表 1: 烃类结构与辛烷值和沸点的关系

名 称	化学式	沸点 (°C)	辛烷值
正十四烷	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_3$	252-254	< -45
正十三烷	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$	234	< -45
正十二烷	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$	216.3	< -45
正十一烷	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$	196	< -45
正癸烷	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	174	< -45
正壬烷	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	150.8	-45
正辛烷	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	125.7	-17
正庚烷	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	98.5	0
正己烷	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	68.7	25
辛烯-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	121.3	34.7
乙基环己烷	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_{11})$	131.8	44
戊烷	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	36	61
1,1-二甲基环己烷	$\text{CH}_3-(\text{C}_6\text{H}_{10})-\text{CH}_3$	119.5	62
辛烯-4	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$		74.3
环己烷	C_6H_{12}	80.2	77
己烯-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	63.3	80
乙苯	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$	136.2	98
异辛烷	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	99.2	100
二甲苯	$\text{CH}_3-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_3$	138.35~144.42	103
甲苯	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	110.6	104
苯	C_6H_6	80.1	108

6、石油炼制

原油是一种黑色的液体，称为石油。这种液体包含脂肪族碳氢化合物，或者仅由氢和碳组成的碳氢化合物，碳原子链接在一起，形成不同长度的碳链。

现在的石油炼制技术，主要工艺流程包括常压蒸馏、减压蒸馏、加氢裂化、催化裂化、渣油裂解等等，把石油的轻组分（石油轻油）蒸馏出来，把重组分（长链烷烃、长链不饱和烃）转化为轻组分蒸馏出来。轻组分在被蒸馏出来的过程中，根据轻油蒸汽的冷凝点不同，实际是根据轻油各个不同组分的沸点不同，分段提取汽油、航空汽油（航空煤油）、煤油、柴油。根据用途不同，石油蒸馏过程还可以按照一定的冷凝点温度范围，截取出化工产品的原料——“化工轻油”，又称为“石脑油”。

为了提高汽油的辛烷值，石油炼制工艺还有重整、催化裂化等工艺，在催化剂的作用下，把辛烷值低的直链烷烃转化为辛烷值高的芳烃。这些工艺过程得到的轻油也需要经过蒸馏或者精馏，根据冷凝点温度不同，分段提取出汽油、煤油、柴油。

7、本发明创新的方法

现在的蒸馏方法是根据石油轻组分冷凝温度的高低,分段截取不同冷凝温度区间的组分作为汽油、煤油、柴油等产品,一般情况是一个馏分对应一个产品。本发明不同,在石油蒸馏过程中根据石油轻油的各个组分的辛烷值不同,将这些组分分别“定点抽提”出来,按照一个组分对应一个馏分提取点的原则,将不同结构的组分逐一提取出来,然后将辛烷值低的组分调配组合成低辛烷值汽油产品,将辛烷值高的组分调配组合成高辛烷值汽油产品。这种方法迄今为止未见工业化应用,也未见研究报道。

发明内容

一、技术措施:

在石油精馏或者石油轻油(例如:石脑油、重整生成油、催化(加氢)裂化生成油、催化裂解生成油、芳烃抽余油)常压蒸馏或者减压蒸馏的过程中,细分馏出液的提取点,缩小馏分提取温度区间,按照含量优先的原则,把碳 6 到碳 12 (C6-C12) 中含量高的低辛烷值的组分与含量高的高辛烷值的组分逐一提取出来,然后把低辛烷值的组分组合成压燃式低辛烷值汽油产品,把高辛烷值组分组合成高辛烷值汽油产品,剩余的 C6-C12 的各个馏分,按照其辛烷值的高低分别补充进入低辛烷值汽油或者进入高辛烷值汽油。“含量高的组分”的概念是指:含量排序在前 30 位以内的组分,或者包括在 90%含量以内的组分。

或者将碳 5 到碳 12 (C5-C12) 范围中的各个组分逐一提取出来,按照这些组分的辛烷值高低,根据目标产品的辛烷值指标,用于调配组成低辛烷值汽油产品和高辛烷值汽油产品,分别作为压燃式汽油机和点燃式汽油机的燃料。

非主要含量的组分或者非逐一提取的馏分,也根据其辛烷值的高低,分别添加进入低辛烷值汽油产品或者高辛烷值汽油产品。不适合作为汽油成分的组分或者馏分,例如:烯烃类、炔烃类、苯,用作其它用途。

当低辛烷值汽油的辛烷值不够低的时候,可以采用 C12 以上的长碳链低辛烷值馏分调配之。碳链长度在 12 或者 13 以上的烷烃,即使不是直链烷烃,其辛烷值也偏低,所以添加长碳链烷烃是降低汽油辛烷值的有效措施。

对于沸点接近的组分(例如:正庚烷与异辛烷),无法通过简单精馏方法分离的,可以先通过精馏将混合组分提取出来,再采用其它方法进行二次分离。

显然,调配进入低辛烷值汽油和高辛烷值汽油这两个组合内的各组分的沸点是不连续的、跳跃的。与此不同,现在的石油精馏,主要是按照温度从高到低的顺序,依次提取柴油、煤油、航空煤油、汽油,每一个产品(馏分)内部的沸点温度是连续的。

戊烷的沸点为 36℃,辛烷值为 61,一般不作为汽油(高辛烷值汽油)的组

分。但是，在气温较低的季节（例如：冬季，或者温度低于 15℃ 的应用环境），戊烷可以作为低辛烷值汽油的组分添加到低辛烷值汽油，作为新的汽油燃料组成。己烷也是低辛烷值汽油的原料。

二、解决的技术问题：

- 1、解决了将汽油组分细分、逐一提取、择优选用的技术问题。
- 2、解决了目前生产高辛烷值汽油（90#以上汽油）高能耗高成本的问题和资源缺乏的问题。
- 3、解决了低辛烷值汽油辛烷值不够低的问题。
- 4、解决了正庚烷与异辛烷分离的技术问题。
- 5、解决了戊烷、己烷因为辛烷值低不可以作为汽油燃料的问题。

三、取得的效果：

- 1、低成本获取低辛烷值汽油产品，为高效、环保、低排放的压燃式低辛烷值汽油发动机提供廉价的燃料。

以往，汽油低辛烷值组分一直是汽油生产者的累赘和负担，现在则变成了宝贝。低辛烷值汽油是一种低成本的、清洁的、环保的优质内燃机燃料。

- 2、不但获得低成本的低辛烷值汽油，而且低成本获得了高辛烷值汽油，简化了汽油生产过程，使得汽油生产的原料易得，产品结构简单，成本低廉。

长期以来，汽油生产者想方设法提高汽油的辛烷值，例如采用重整工艺、催化裂化工艺等，增加了汽油产品的成本和能源消耗。为了提高辛烷值，甚至不得不向汽油中添加 MBTE、MMT 等抗爆剂，降低了汽油产品的环境友好性，使得汽油及其燃烧尾气的有害成分增加。

- 3、与现有的生产方法相比，本发明只是将原油中汽油馏分的各个组分分离开来，重新调配，即可以得到高辛烷值汽油和低辛烷值汽油，不需要进行各个组分之间的相互转换，是一种相对自然的方法、简单的方法、低成本的方法、环境友好的方法。

具体实施方式

一、一般实施方式：

- 1、首先分析和测试所加工（蒸馏）原料（石油或者石油轻油）的组成，再按照各组分的沸点（如表 1 所示），在石油轻油蒸馏的过程中将它们分别（逐一）提取出来，按照各个组分的辛烷值，根据目标产品的辛烷值指标进行多种方式的组合（调配），分别得到低辛烷值汽油产品和高辛烷值汽油产品。例如：二甲苯、异辛烷、乙苯、己烯-1 等用于调配 97 号汽油、93 号汽油或者其它标号的高辛烷

值汽油；正十一烷、正癸烷、正壬烷、正辛烷、正庚烷、正己烷、辛烯-1、乙基环己烷等用于调配 35 号汽油、0 号汽油或者其它标号的低辛烷值汽油；环己烷、辛烯-4、1, 1-二甲基环己烷等，可以根据需要和许可分别添加进入高辛烷值汽油或者低辛烷值汽油。

另外一种定点抽提方法：如果要将蒸馏原料中 10 个主要含量的组分定点抽提出来，在蒸馏塔外挂 10 个小的蒸馏塔，小塔的塔顶温度控制分别为这 10 个组分的沸点，除了所需要的组分外，其它馏分全部回流进入主塔，在主塔的其它馏出口馏出。

2、根据需要，C12-C14（甚至更长的碳链烷烃，例如：C15-C19）组分可以添加进入低辛烷值汽油，在这种情况下，低辛烷值汽油的其它组分的辛烷值可以适当提高，例如：乙基环己烷、戊烷、1, 1-二甲基环己烷，甚至辛烯-4、环己烷等都可以作为低辛烷值汽油的组分。

3、表 1 中没有列出的组分，根据其辛烷值高低不同，分别调配进入高辛烷值汽油或者低辛烷值汽油。

4、正庚烷和异辛烷的分离：

由于正庚烷的沸点是 98.5℃，异辛烷的沸点是 99.2℃，两者相距很近，难以通过常压蒸馏和减压蒸馏的方法分离，所以本发明先将这两个组分同时提取出来（例如，常压蒸馏时截取 92-105℃的馏分），然后采用气相吸附的方法，或者采用共沸精馏的方法将正庚烷和异辛烷分离。再将正庚烷用于调配低辛烷值汽油，将异辛烷用于调配高辛烷值汽油。

工业生产中，通常采用 5A 分子筛作为正庚烷等直链烷烃的吸附剂，通常采用蒸汽作为脱附剂。采用这种方法可以提取正庚烷，从而分离正庚烷与异辛烷。

工业生产中，通常采用甲醇作为正庚烷的共沸剂，作为分离和提取正庚烷的方法。采用这种方法可以分离正庚烷与异辛烷。

现有的炼油工业生产过程中，没有见到专门分离正庚烷和异辛烷的工艺流程。所以，这项技术是本发明的创新之一。

正庚烷和异辛烷的分离可以同时得到辛烷值为 100 的高辛烷值组分和辛烷值为 0 的低辛烷值组分，对于本发明联产低辛烷值汽油和高辛烷值汽油具有重要贡献。

二、简化的实施方式：

1、为了降低石油轻油“定点抽提”（逐一提取）过程的复杂性，可以根据实际情况省略一些提取点，减少馏分提取点。例如：把“含量高的组分”的序列数从 30 降低到 28，或者 24，或者 20，等等。

2、在“逐一提取”的馏分之外的馏分，可以分别按照辛烷值就近的原则靠近高温侧“逐一提取”的提取点或者低温侧“逐一提取”的提取点加以提取。

举例说明：假设 C7-C11 中某一组分的含量排序为 31 位，它的辛烷值为 34.7，沸点为 121.3℃，它邻近的高温馏分提取点 131.8℃，辛烷值 44；邻近的低温馏分提取点 119.5℃，辛烷值 62。则该组分与 131.8℃馏分提取点合并，因为它们的辛烷值分别是 34.7 和 44（相差 9.3），比 34.7 和 62（相差 27.3）更接近。

3、二甲苯包含三种异构体，它们的沸点彼此接近，辛烷值也彼此接近，可以作为一个馏分提取出来，作为高辛烷值汽油的混合组分。

4、二甲苯和乙苯可以作为一个馏分提取出来，作为高辛烷值汽油组分。

5、甲苯和二甲苯、乙苯可以作为一个馏分提取出来，作为高辛烷值汽油组分。

6、在石油或者石油轻油蒸馏塔上高密度均匀设置馏分提取点，例如，按照每隔 1℃间隔（或者 2℃间隔，或者 0.5℃间隔，或者其它温度区间间隔）设置一个馏分提取出口，提取不同冷凝点的馏分，测试（分析）各馏分的轻油构成或者辛烷值，按照各馏分辛烷值的高低，分别用于调配组成低辛烷值汽油产品或者高辛烷值汽油产品，或者用作其它用途。对于构成复杂的馏分（例如：正庚烷与异辛烷的混合物馏分），必要时采用其它方法进行二次分离。这个方法看起来很笨，蒸馏设备也复杂，但是生产组织简单，对原料来源不同的情况适应性强。

对于确定的、并且沸点包含小数的组分（例如：1,1-二甲基环己烷的沸点是 119.5℃，正辛烷的沸点是 126.7℃），精馏塔在精确到小数点后一位数的温度位置设置馏分提取点（例如：在 119.5℃和 126.7℃分别设置馏分提取点）。

在积累经验的基础上，多数馏分可以直接经过管道输送到低辛烷值汽油储罐或者高辛烷值汽油储罐。

7、对于精馏抽提（定点抽提）的剩余部分，按照馏分沸点的高低分为两部分，一般情况下，高温段馏分进入低辛烷值汽油，低温段馏分进入高辛烷值汽油。这个做法只是一个经验法，具体是否进入或者进入多少，需要根据实际的辛烷值的测试结果决定。

三、补充说明：

1、采用本发明方法生产高辛烷值汽油，可以最大限度地不添加抗爆剂。汽油添加抗爆剂一般说来不经济，对环境不友好。

2、本说明书仅提供了生产高辛烷值汽油和低辛烷值汽油的技术方案，至于各有关组分能否作为汽油产品的安全和环保组分，根据有关国家的汽油产品标准执行。

3、使用各个辛烷值不同的馏分调配不同标号汽油的工作不需要创造性劳动。

4、本发明不排斥在高辛烷值汽油产品中添加乙醇，或者添加 MBTE、MMT 等抗爆剂的方法。在满足辛烷值标准的前提下，低辛烷值汽油也可以添加乙醇作混合燃料。

5、在本说明书所述的“定点抽提”或者“逐一提取”的精馏抽提方法中，某一个被抽提组分也许并不纯粹，只要这个目标组分的大部分被抽出，而且实际抽出组分中目标组分占大部分，就是成功的。随着抽提技术的提高，例如，理论塔板数增加，精馏提取物的沸点范围越来越窄，本方法（定点抽提或者逐一提取）各抽提组分中目标组分的含量（浓度）会越来越高。

6、为了分离正庚烷和异辛烷，可以通过减压和增加理论塔板数的方法。

7、采用液相吸附分离的方法分离异辛烷与正庚烷。液相吸附分离的方法也是一种常用的工业生产方法，例如：从混合二甲苯中提取对二甲苯（PX）主要采取的就是这种方法。吸附剂的设计和生产是一个专业技术领域，他们能够方便地提供吸附分离正庚烷与异辛烷所需要的吸附剂。这种方法的吸附剂可以是吸附正庚烷的，也可以是吸附异辛烷的。吸附剂技术本身并不包括在本发明的权利要求范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种联合生产低辛烷值汽油和高辛烷值汽油的方法，在石油或者重整生成油、催化（加氢）裂化生成油、裂解生成油、芳烃抽余油的常压蒸馏或者减压蒸馏过程中，将碳 5 到碳 12 范围中的各个组分逐一提取出来，或者按照含量优先的原则，将各主要含量的组分逐一提取出来，然后按照这些组分的辛烷值高低，根据目标产品的辛烷值指标，分别用于调配组成低辛烷值汽油产品和高辛烷值汽油产品，分别作为压燃式汽油机和点燃式汽油机的燃料；

为了将蒸馏原料中 N 多个主要含量的组分定点抽提出来，在蒸馏主塔外挂 N 多个小的蒸馏塔，小塔的塔顶温度控制分别为这 N 多个组分的沸点，在小塔内部除了所需要的组分外，其它馏分全部回流进入主塔，从主塔的其他馏出口馏出。

2、根据权利要求 1，先通过蒸馏方法将正庚烷与异辛烷的混合馏分提取出来，再采用吸附分离的方法分离正庚烷与异辛烷；作为吸附分离方法的替代方案，采用共沸精馏的方法分离正庚烷与异辛烷。

3、根据权利要求 1，为了进一步降低“低辛烷值汽油”的辛烷值，可以采用向低辛烷值汽油添加长碳链直链烷烃的方法，例如，添加 C13-C14 直链烷烃，甚至添加 C13-C19 直链烷烃（或者非直链烷烃）中的任意组分，即采用添加煤油或者轻柴油组分作为降低辛烷值的调配剂。

4、根据权利要求 1，在石油或者石油轻油蒸馏塔，每隔 1℃（或者 2℃，或者 0.5℃）设置一个馏分提取出口，提取不同的馏分，测试（分析）各馏分的轻油构成或者辛烷值，按照各馏分辛烷值的高低，分别用于调配组成低辛烷值汽油产品或者高辛烷值汽油产品，对于构成复杂的馏分（例如：正庚烷与异辛烷的混合物馏分），必要时采用其它方法进行二次分离；

对于确定的、并且沸点包含小数的组分（例如：1,1-二甲基环己烷的沸点是 119.5℃，正辛烷的沸点是 126.7℃），精馏塔在精确到小数点后一位数的温度位置设置馏分提取点（例如：在 119.5℃和 126.7℃分别设置馏分提取点）。