重质油超临界溶剂萃取梯级分离工艺的化学基础

赵锁奇^{*}, 张霖宙, 陈振涛, 许志明, 孙学文, 史权, 徐春明^{*}

中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249

^{*}通讯作者: sqzhao@cup.edu.cn; xcm@cup.edu.cn

收稿日期: 2017-10-12; 接受日期: 2017-12-04; 网络发表日期: 2018-03-02

国家自然科学基金(编号: U1162204, U1463207)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2004CB217801, 2010CB226901)资助项目

摘要 超临界溶剂萃取分馏方法可实现重质油的深度精细切割分离, 从而成为研究重质油化学组成结构的有力工具. 本文针对以此方法为基础的重油化学基础研究进展进行专题评述, 总结了在重质油超临界萃取分离组分的缔合作用、在液体及超临界戊烷溶剂中微量金属与沥青质的吸附缔合作用、分子组成变化规律、在多孔材料中的扩散规律及其热转化和加氢转化行为等方面的近期研究进展, 并介绍了这些研究进展对重油超临界溶剂萃取梯级分离工艺开发的指导作用.

关键词 重质油, 超临界流体萃取, 梯级分离

1 引言

重质油(简称重油)是由原油中相对分子质量较大、种类众多的化合物所组成的复杂混合物, 包括天然存在的重质原油和石油加工中产生的渣油, 其组成和结构具有复杂性和多层次性. 在微观分子层次上, 包含各种烃类分子与非烃类分子(含硫、含氮、含氧化合物及金属有机化合物); 在介观尺度上, 有以胶体形式存在的超分子聚集体; 在加工过程中, 可能同时以气、液、固多相共存; 每一层次上又存在着尺寸和结构的多样性. 这些不同层次的结构在重油加工转化和利用过程中有着不同的转化行为, 因此深入研究重油性质结构组成对重油加工新工艺和催化剂的研究开发具有重要的指导意义.

分离是深入研究重油的前提, 常见的分离方法包

括蒸馏(减压蒸馏、短程蒸馏)、液体萃取、液相色谱(开口柱液相色谱和高压液相色谱等)^[1], 这些方法分别基于重油各组分或馏分的沸点、溶解度和分子尺寸及极性的差异进行分离, 各有优缺点. 减压蒸馏的优点是可以制备数量较大的样品, 但其只能对沸点560℃以下的馏分进行分离, 更高的蒸馏温度将导致重油组分发生化学变化; 液体萃取根据采用的溶剂不同, 可获得简单几个组分的分离, 若用于多组分分离需要选择不同的溶剂或复杂的溶剂配比, 其优点是可在低温下实现所谓的“冷分离”, 使分离组分的组成不受到破坏; 液相色谱可以实现高精度分离, 但制备的样品量较少, 一般作为分析用. 在20世纪80年代, 中国石油大学开发了重质油超临界流体萃取分馏技术, 为重油的分离和化学性质组成研究提供了新方法, 以下针对重油超临界流体萃取分离技术及其早期发展进行了介绍, 然后

引用格式: Zhao S, Zhang L, Chen Z, Xu Z, Sun X, Shi Q, Xu C. The chemical fundamentals for heavy oil supercritical fluid extraction and multi-stage separation technology. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 369–386, doi: 10.1360/N032017-00165

重点评述了近期新的研究成果。

2 重油超临界流体萃取分离技术及其早期发展

对重油-轻烃(C3-C5)溶剂体系相平衡的研究发现^[2,3], 超临界溶剂具有独特的溶解性能和在重油中优良的扩散性能, 利用超临界流体-溶质混合体系的“倒退冷凝”或“倒退汽化”独特现象, 可以实现对重油中不同分子量分布组分的精细分离。模型化合物在超临界流体中的溶解行为更容易理解这些特性, 从图1 蔡-超临界CO₂体系相平衡数据可知^[4-6], 溶质在超临界流体中溶解度的等温线存在上下交叉点。倒退冷凝和倒退汽化指的是在两交叉点之间溶解度随温度升高而降低, 以及在高于一定压力的条件下, 溶质在超临界流体中的溶解度随压力增加而提高的现象。因此在恒压条件下可以在较低的温度萃取, 在较高的温度回收溶剂。

重油超临界流体萃取分馏即依据上述原理。彭春兰等^[7]最早用以异丁烷为主的混合溶剂, 采用超临界流体萃取分馏(supercritical fluid extraction and fractionation, SFEF)方法对模拟重油进行了分离, 考察了萃取条件对分离选择性的影响, 并成功分离了大庆和胜利减压渣油, 获得了性质组成分布有规律的渣油萃取窄馏分, 并发现对脱Ni和脱残炭而言, SFEF可以达到液相色谱的分离选择性。赵德智等^[8]以戊烷、异丁烷为超临界流体对孤岛渣油进行了萃取分离, 对所得的窄馏分进行了分析和评价。王仁安等^[9]进一步使方法规范化和程序化, 以C3、C4或C5及其混合物为溶剂, 在溶剂呈超临界状态下, 采用恒定温差、线性升压的方法改变溶剂的溶解能力, 可以将渣油按分子量大小切割成若干窄馏分。

图2给出了重油超临界流体萃取分馏评价工作内容框架示意图, SFEF重油分离方法具有良好的可靠性和重复性, 其特点在于: 低温分离, 不会改变原料性质; 能够获得数量可观的样品, 可以测定窄馏分的物性、组成和结构; 可以考察窄馏分的化学转化性能, 如热裂化、催化裂化和加氢反应性能等, 从而对渣油进行全面的分析表征和加工性能评价。

在对SFEF分离方法进行规范后, 主要对重质油及其萃取组分的性质组成进行了系统的研究, 包括沸点

图1 超临界流体萃取“倒退冷凝”和“倒退汽化”原理(蔡-超临界CO₂体系)(网络版彩图)

图2 超临界流体萃取分馏评价工作内容框架示意图(网络版彩图)

及沸点分布、密度、黏度、残炭、元素组成(C、H、S、N和O及微量金属金属, 如Ni、V、Na和Ca等)及四组分组成等的分布, 获得了重油性质和结构随萃取组分收率变化的分布规律^[10-12], 特别是发现组分性质-萃取收率关系存在转折点的重要认识, 为早期的重油分级加工利用思想的提出提供了理论基础。将不同原油的渣油整体按二次加工的难度分为3个类别; 对重油重要的热力学参数进行了研究, 获得了重油的沸点关联预测公式^[13,14], 将重油沸点关联由500℃拓展到900℃; 对临界性质的预测^[15-17]和重油萃取组分及萃取残渣的溶解度参数关联^[18], 使重油超临界流体萃取条件和萃取收率等参数的预测不再是经验性关联; 对国内渣油和加拿大油砂渣油萃取组分亚组分的组成结构研究, 发现同一馏分的胶质和芳烃分子大小差别并不大^[19,20], 胶质中芳香分含量和芳环数稍高一些, 硫含量和芳烃相当甚至低于芳烃, 但氮含量显著高于芳烃, 并

获得了硫类型分布的数据, 深化了对加拿大油砂沥青渣油的认识; 此外还发现, 劣质重油萃取馏分与常规渣油萃取馏分之间的差别并不是很大, 表明劣质重油中这部分萃取馏分的可加工性并不差, 但其萃余组分的收率明显高于常规渣油^[21,22]; 将SFEE用于加拿大油砂沥青渣油及其焦化和加氢裂化加工中衍生重油的分离评价^[23-25], 获得了对加拿大油砂沥青渣油不同加工过程的新认识。

采用核磁(NMR)方法对重质油窄馏分(及其四组分, SARA)和萃余残渣(沥青质及其亚组分)的化学结构研究表明, 重油及其萃取分离组分的平均结构也具有有一定变化规律^[19,22-24], 和性质组成变化规律有一致性。赵锁奇等^[25,26]采用X射线光电子能谱(XPS)对重质油中的硫化物结构类型进行了表征, 获得了不同重油及超临界窄馏分中硫化物类型(硫醚、噻吩类及亚砷类)的分布规律, 并认识到萃取组分加氢裂化和热反应中硫类型转化的区别, 表明随组分变重噻吩类及多环噻吩类含量增加, 加氢裂化SFEE组分的硫醚硫几乎全部脱除, 但噻吩类只有部分脱除, 而热转化中硫醚类部分裂化, 但噻吩类反而相对富集, 表明噻吩类在热反应中比较稳定, 尤其是发现萃余残渣的硫化物更复杂且难以转化, 其催化加氢脱硫效果和热反应相当, 说明其对催化剂活性位的可接近性较差。这些结果深化了重质油含硫化学结构的认识, 对重质油加氢脱硫催化剂研究及工艺开发具有重要的指导作用。张占纲等^[27-31]采用钨离子选择性催化氧化(RICO)法深化了对重质油SFEE组分的结构认识, 获得了芳环系统侧链分布、桥接芳碳烷基链的分布情况及不同芳羧酸所蕴含的芳香环系结构信息, 表明超临界萃取馏分与萃余残渣的结构有显著差别, 萃余残渣确系以稠环芳烃结构为主的结构特征, 与性质变化规律相一致。由此可发现, NMR结构参数算法高估了重油组分的缩合程度, 重质油轻质化的潜力不仅在于重质油分子的侧链结构的断裂, 重质油桥链的选择性断裂可进一步提高重油的转化效率。

石铁磐等^[32]基于重油超临界流体萃取分馏组成性质组成递变规律和不同渣油之间性质相似性对比, 提出了重质油特征化参数, 如式(1)所示:

$$K_H = 10 \frac{N_H/N_C}{\rho M^{0.1236}} \quad (1)$$

其中, N_H/N_C 为氢碳原子比, M 为重油平均相对分子质量, ρ 为重油在20℃的密度, 单位为 g/cm^3 。 K_H 越大, 重油的转化反应性能越好。根据 K_H 的大小, 可将石油渣油整体按加工难以程度分为如下3类: 第一类, $K_H > 7.5$, 二次加工性能好; 第二类, $6.5 < K_H < 7.5$, 二次加工性能中等; 第三类, $K_H < 6.5$, 二次加工性能差。其后将这种分类推广到重质油超临界萃取分馏馏分的加工性能分类^[33]。

徐春明等^[34]对采用SFEE获得的窄馏分的催化裂化反应性能进行了系统研究, 获得了重油萃取组分的催化裂化性能与四组分含量等性质组成的关联, 发现各窄馏分的汽油产率正比于饱和分含量, 轻油产率(汽油+柴油)正比于饱和分加芳香分含量, 焦炭产率正比于胶质含量(所有分离组分中不含沥青质)。

上述研究使得SFEE方法逐渐成为一种重油的精细化分离方法, 推进了对重油多层次组成和结构的认识, 据此发展出了“重油梯级分离加工利用”技术路线, 即将重油的轻质、中质组分采用超临界流体萃取技术分离出来, 各采用不同加工路线, 以提高轻质油品收率, 并减轻对后续加工过程催化剂的毒害作用, 而萃取重质组分或萃余组分宜采用热加工或气化制氢, 以实现重油资源的充分利用。

近年来, 基于SFEE方法和其他先进表征方法的结合, 为了指导重质油加工工艺和催化剂的开发, 在重油超临界萃取组分的缔合效应、金属与沥青质在液体和超临界戊烷溶剂萃取过程中的相互作用、重油超临界萃取组分的扩散、重油超临界萃取的分子层次分析表征、重质油超临界萃取分离组分热转化和加氢转化行为等方面开展了较为系统的研究, 下面分别进行评述, 并探讨进一步研究工作的方向, 以期为重油梯级分离工艺的研究开发提供基础支撑。

3 超临界轻烃萃取过程的缔合与吸附作用

3.1 重质油缔合与吸附

重油分子的缔合现象是影响重油加工利用中分相和生焦和积垢的重要因素, 其机制目前依然还没有认识清楚。Zhang等^[35,36]研究了重质油缔合现象, 提出了如下描述缔合效应的定量模型-分子受阻逐步缔合模型:

Reaction Expression	Aggregator Concentration	Associate Constant
$A_1 + A_1 \xrightarrow{K_1} A_2$	$C(A_2) = K_1 C^2(A_1)$	
$A_2 + A_1 \xrightarrow{K_2} A_3$	$C(A_3) = K_2 C(A_2) C(A_1)$	$K_2 = K_1 \times H$
$A_3 + A_1 \xrightarrow{K_3} A_4$	$C(A_4) = K_3 C(A_3) C(A_1)$	$K_3 = K_1 \times H^2$
.....		
$A_{n-1} + A_1 \xrightarrow{K_{n-1}} A_n$	$C(A_n) = K_{n-1} C(A_{n-1}) C(A_1)$	$K_{n-1} = K_1 \times H^{n-2}$

推导得出表观分子量(M_{Apparent})与质量浓度(c)之间的关系, 如式(2)和(3)所示:

$$M_{\text{Apparent}} = \frac{M_N \sum_{i=1}^n [i C(A_1)^i K_1^{i-1} H^{(i-2)(i-1)/2}]}{\sum_{i=1}^n [C(A_1)^i K_1^{i-1} H^{(i-2)(i-1)/2}]} \quad (2)$$

$$c = M_N \sum_{i=1}^n [i C(A_1)^i K_1^{i-1} H^{(i-2)(i-1)/2}] \quad (3)$$

据此可以确定重油在溶剂中的表观分子量与浓度关系, 借以描述其缔合效应。采用甲苯为溶剂, 研究了馏分油和渣油及其萃取分离组分的表观分子量随溶液浓度的变化规律, 计算得到缔和参数。结果表明, 对于柴油和减压蜡油(VGO)馏分而言, 其不同浓度下均以单体形式存在(图3)。减压渣油(VR)在高浓度状态下呈现出以二倍体为主的特征。石油沥青质是多分散缔合体系, 其缔合体大小分布随浓度变化而变化。不同

SFEF窄馏分在不同浓度下的缔合体分布如图4所示, 由图可见, SFEF#1是一个非缔合体系, 在不同浓度下单体所占的比例始终高于90%。对于SFEF#4、7、10和13, 在浓度较低时单体优势, 当浓度增加时单体的浓度下降, 缔合体的浓度开始显著上升。由于这几个组分缔合的位阻较大, 因此其缔合体主要以二倍体为主。对于SFEF#13馏分, 可以观察到有三倍体的形成。萃取残渣中富集了大量的强缔合组分, 即使在极低的浓度状态(1 g/L)下, 体系中仍然存在2到4倍体, 当浓度增加时, 缔合体的缔合数显著增大, 整体而言, 萃取残渣形成的缔合体缔合数在2~8, 与Mullins等^[37,38]的预测一致。

3.2 液体条件下金属卟啉与沥青质的缔合作用

前述结果表明, 重质油中大分子的缔合作用明显, 这也体现在微量金属化合物和沥青质之间。重油中金属卟啉对加氢处理、加氢裂化和催化裂化催化剂的毒害作用十分严重, 因此金属和沥青质及金属与油之间作用的定量描述, 对研究金属在超临界流体萃取中的分配具有重要意义。Chen等研究了钒卟啉模型化合物与戊烷液体中分散的沥青质的吸附作用^[39], 随后又对比了镍卟啉与沥青质的吸附作用的异同^[40], 以加拿

图3 委内瑞拉重质原油馏分的VPO分子量及HSA模型预测结果(甲苯为溶剂)^[35]. (a) 柴油, (b) 减压蜡油, (c) 减压渣油, (d) 沥青质(网络版彩图)

大油砂沥青(VTB)的沥青质(VTB-asp)以及主体芳香结构与沥青质相似的石墨烯(graphene)为原料, 金属卟啉化合物则选取与石油初卟啉结构类似的 $C_{36}H_{44}N_4Ni$ (Ni-OEP)和 $C_{36}H_{44}N_4OV$ (VO-OEP), 以正戊烷为溶剂, 模拟重油液体溶剂萃取环境, 对金属镍、钒卟啉化合物与沥青质和石墨烯的吸附动力学和热力学机制进行了研究, 并将两种沥青质对金属卟啉化合物的吸附动力学和热力学进行对比, 进一步了解了金属卟啉化合物与沥青质的吸附机理。

采用正离子电喷雾电离的傅里叶变换磁回旋质谱(positive-ion ESI FT-IRC MS), 结合紫外(UV)光谱分析戊烷溶液中VO-OEP的浓度变化, 证明沥青质确实对钒卟啉有吸附作用。分析表明, 吸附后沥青质中发现

VO-OEP, 而吸附前则没有, 且戊烷溶液中VO-OEP的浓度随时间延长而降低(图5)。

研究发现, 加拿大油砂沥青质对Ni-OEP及VO-OEP之间的吸附过程均分为3个阶段: 第一阶段为快速吸附阶段, 吸附速率很快, 吸附量急剧上升; 第二阶段为缓慢吸附阶段, 随着时间的延长, 吸附量上升速度减缓; 第三阶段为吸附平衡阶段, 吸附达到平衡, 吸附量不再随时间上升。VTB-asp对卟啉钒或卟啉镍的吸附动力学均符合拟一级吸附动力学, 如图6所示。考察了吸附剂的加入量、初始卟啉化合物的浓度以及温度对吸附动力学的影响, 发现随温度升高, 吸附速率增大; 溶液吸附质卟啉浓度增大, 吸附速率减小; 吸附剂沥青质质量增大, 吸附速率增大。

图 4 窄馏分在不同浓度下的缔合数(1、5、10、30 g/L, 甲苯为溶剂)^[36] (网络版彩图)

图 5 VO-OEP和吸附前后VTB-asp的傅里叶变换磁回旋质谱图^[39] (网络版彩图)

图6 3个温度下VO-OEP (a)和Ni-OEP (b)拟一级吸附动力学曲线^[40] (网络版彩图)

图7 VO-OEP (a)和Ni-OEP (b)的Freundlich吸附等温曲线^[40] (网络版彩图)

上述体系的吸附过程均符合Langmuir等温吸附模型和Freundlich等温吸附模型(图7), 表明该吸附过程不是单一的单层吸附, 是复杂的吸附过程. 采用Freundlich等温吸附模型计算了热力学参数 ΔG^0 、 ΔH^0 和 ΔS^0 , 结果表明, 既存在着物理吸附, 也存在着化学吸附, 既存在着单层吸附也存在着多层吸附, 卟啉钒的热力学参数的绝对值稍大于卟啉镍.

3.3 超临界流体萃取过程中金属与沥青质的作用

前述研究表明在液体戊烷中, 沥青质对金属Ni和V卟啉的模型化合物有吸附作用, 在超临界溶液体系条件下, 金属和沥青质的缔合作用的定量描述有助于理解金属在超临界流体萃取油相和萃余沥青相中的分配, 揭示一、二段萃取中的分配系数差别较大的本质, 也有助于开发金属浓集分离的助剂, 使金属更最大限度地分配在萃余沥青中. 余传波等^[41]研究了重油在超临界轻烃萃取条件下其中的金属与沥青质的缔合作用, 获得了在超临界萃取条件下金属在油相和沥青相的分

配系数与超临界溶剂的密度、缔合焓及温度的关系, 式(4)为金属与沥青质间发生缔合作用时金属的分配系数, 式(5)为无沥青质存在时金属与油分发生缔合作用时的金属分配系数.

$$\ln \alpha_{Me} = n \ln \rho_s + \frac{\Delta H_1}{RT} + b_1 \quad (4)$$

$$\ln \alpha_{Me} = n \ln \rho_s + \frac{\Delta H_2}{RT} + b_2 \quad (5)$$

其中, α_{Me} 是金属在萃取相和萃余相中的分配系数(无溶剂基), ρ_s 是溶剂密度, ΔH 是过程的总焓变, 包括溶剂化作用和缔合两个部分, b 对特定的体系是常数. 上述模型揭示金属的分配因子与溶剂密度、缔合焓值及温度有关, 为重油超临界萃取脱金属行为的研究提供了热力学基础. 图8给出了委内瑞拉渣油超临界戊烷脱沥青萃取过程中金属镍钒的分配因子的双对数图, 可以看出, 当沥青质存在时, 金属的分配因子仅为0.006~0.10; 体系中不含沥青质时, 金属的分配因子高达0.3~0.5; 金属V的含量比Ni的高很多, 但两者的分配

图 8 渣油超临界戊烷萃取过程中金属镍钒的分配因子的双对数图^[41] (网络版彩图)

因子却近似相等。这些现象可以由金属与沥青质缔合和金属与油分缔合的焓差来解释, 金属-沥青质-溶剂体系的缔合焓与金属-油分-溶剂体系的缔合焓间的差为 $-25\sim-40$ kJ/mol, 这意味着金属-沥青质的缔合作用远强于金属-油分之间的作用。

值得注意的是, VO-OEP/Ni-OEP-沥青质/液体戊烷体系在室温下的吸附热(表1中 ΔH°)和金属Ni、V在超临界和近临界条件下与沥青质的缔合热(表2中的 ΔH_1)之间的差别, 在超临界溶剂条件下, 由于多个溶剂分子与卟啉之间作用的溶剂化焓与液体条件下溶剂化焓的差别是导致这种差别的主要原因。

表 1 VO-OEP/Ni-OEP-沥青质/戊烷体系吸附热力学参数

样品	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/(K mol))	ΔG° (kJ/mol)		
			288 K	293 K	298 K
VTB+V	-54.91	-133.33	-16.54	-15.78	-15.21
VTB+Ni	-48.13	-113.51	-15.40	-14.96	-14.26

表 2 金属与沥青质缔合的模型参数

原料	金属	n	ΔH_1 (kJ/mol)	b_1	ΔH_2 (kJ/mol)	b_2	$\Delta H_2 - \Delta H_1$ (kJ/mol)
常渣	Ni	4.14	-20.7	6.068	-46.7	14.587	-26
	V	4.87	-20.5	6.663	-60.8	18.956	-40.3
减渣	Ni	4.87	-15.7	5.573	-41	13.991	-25.3
	V	5.47	-19.5	6.843	-44.9	15.387	-25.4

4 超临界梯级分离组分的扩散性能

4.1 重质油组分的扩散性能

重质油的高效催化转化(主要是加氢和催化裂化)是解决当前劣质重油供应增加和清洁油品需求强劲这一矛盾的关键, 涉及复杂的气-液-固非均相反应过程。重质油的分子尺寸可达到数纳米至数十纳米, 而工业渣油加氢处理催化剂的平均孔径为 $8\sim 20$ nm, 重油催化裂化催化剂的孔径则更小。一般的观点认为, 重质油分子在催化材料孔道中的扩散存在显著的传质阻力, 使得反应物分子的浓度由催化剂外表面至中心处存在显著差别, 第3节中讨论的重油分子间缔合作用也会影响其扩散行为, 但缺乏详尽的数据支持。国内外学者主要采用隔膜池、吸附扩散和反应动力学等3种方法对重质油在催化剂孔道内的扩散传质进行了探索性研究。但重质油是由数以万计的结构和尺寸各异的分子组成的复杂混合物, 由于缺乏对重质油复杂组成结构和沥青质分子缔合行为的认识, 以前的研究大多难以获得重质油在孔道中扩散受限的深入认识。

Chen等^[42-44]利用超临界溶剂萃取分馏技术将重油切割成多个窄馏分并将其制成稀溶液, 获得了重质油大分子扩散行为的深入认知, 掌握了重质油大分子扩散受阻的内在规律, 为重质油加工催化剂孔道设计提供了依据。

加拿大油砂沥青减压塔底油(VTB)通过4种孔径有机膜孔的扩散结果如图9所示, 由图可见, 随着有机

膜孔径的减小和扩散时间的延长, 有效扩散系数均逐渐降低。这表明重质油是组成较为复杂的多分散体系, 不同组分在尺寸和结构上的差异导致了扩散系数存在一定的分布, 并不是常数; 随着扩散时间的延长, 尺寸相对较小的组分首先扩散至低浓端, 导致剩余溶质的扩散能力相对降低, 扩散系数因此不断变小; 随着孔径的减小, 扩散系数逐渐降低, 表明孔径大小是影响重油在微孔中扩散性能的一个重要因素。

上述结果表明, VTB的扩散系数值存在较宽的分布。因此, 进一步对超临界流体萃取窄馏分的扩散行为进行了详细考察, 5个馏分(4个萃取馏分和1个萃余残渣)通过额定孔径为15 nm聚碳酸酯膜的扩散结果如图10所示。随着实验时间的延长, 各个馏分的扩散系数也逐渐降低, 但幅度远小于渣油全馏分。这表明, 一方

图9 VTB通过有机膜的扩散规律(网络版彩图)

图10 VTB超临界流体萃取窄馏分通过有机膜的扩散规律^[42] (网络版彩图)

面馏分轻重是影响重油在微孔中扩散性能的另一个重要因素, 另一方面超临界溶剂萃取分馏技术可大幅度降低重油的复杂性, 从而为重油扩散和反应性能的研究提供了较好的原料。

后续研究发现, 不同平均分子量相近馏分的扩散系数存在一定的差别。将窄馏分二次分离成亚组分(饱和分、芳香分和胶质), 结果显示, 不同亚组分的扩散系数存在一定的差异。对于同一馏分, 扩散系数的大小基本遵循如下规律: 饱和分的扩散系数最大, 芳香分次之, 胶质最小。由此可见, 对于组成和结构不同的重油的催化转化, 需要根据原料的性质选择与之相匹配的催化剂体系。

4.2 含硫化合物的扩散

原油供应重质化、源劣质化趋势的加剧与环保法规的日益严格给全球能源利用提出了新的挑战。渣油加氢技术因其技术成熟、轻质油收率高等优点已成为重质油高效转化的重要技术。但是目前有关石油硫化物加氢反应动力学的研究大多局限于苯并噻吩、二苯并噻吩以及烷基二苯并噻吩等小分子量级的化合物, 而对重油中大分子含硫化合物扩散、反应动力学行为的研究还相当缺乏。

Chen等^[44,45]将委内瑞拉常压渣油(VAR)利用超临界溶剂萃取分馏技术切割成15个窄馏分, 再利用正庚烷将萃余残渣二次分离得到可溶质和沥青质。利用隔膜池和固定床高压加氢微反装置对窄馏分及其亚组分中含硫化合物的扩散行为和加氢反应规律进行了深入的研究。

4个窄馏分及萃余残渣胶质和沥青质通过15 nm聚碳酸酯膜的实验结果如图11所示。由图可见, VAR窄馏分扩散系数的变化规律和数值大小与VTB窄馏分的结果较为接近。对比发现, VAR残渣可溶质的扩散系数较其沥青质高一个数量级。许多研究者对于不同体系的受阻扩散进行了研究, 并建立了受阻扩散因子(微孔中有效扩散系数和自由扩散系数之比)和无因次直径(溶质平均直径和孔径之比 λ)的许多关联模型。VAR窄馏分中硫化物的关联结果为 $F(\lambda) = (1 - \lambda)^{7.3}$, 幂指数为7.3, 明显大于基于球状分子在圆柱形直孔道中受阻扩散理论(Renkin方程)的预测结果。这表明重油中的硫化物在微孔中的扩散阻力明显高于球状分子, 这可能是

图 11 VAR超临界溶剂萃取窄馏分通过有机膜的扩散规律^[45] (网络版彩图)

由于硫醚和噻吩类化合物的构型明显偏离球形所致。

固定床微反装置的实验结果表明, 窄馏分的催化加氢遵循二级反应规律; 外扩散对硫化物的加氢反应的影响较小, 而内扩散对其加氢反应的影响显著, 且随着馏分变重, 其中的含硫化合物通过催化剂孔道的扩散系数逐渐降低, 扩散对反应的影响也加剧。前人的研究大多是将重油或其馏分作为一个整体进行扩散和反应等动力学行为的考察, 并应用平均结果进行定量表征。但本研究表明, 不同SFEF窄馏分中的硫化物的反应速率常数和扩散系数均存在明显的差异, 因此将渣油切割成不同的窄馏分, 并对不同窄馏分的扩散和反应等进行系统考察, 才能获得重油中硫化物分子在催化剂孔道内更加全面、准确的扩散、反应动力学行为认知。

5 超临界流体萃取窄馏分的分子组成

从分子层次表征重质油并建立重油分子组成库, 是定量描述重油分子分离和转化的基础^[46]。采用超临界戊烷将委内瑞拉重油的减压渣油(VR, 500℃以上组分)分离成13个组分和1个萃余残渣, 张霖宙等^[47]、张亚和等^[48]共选用5个SFEF窄馏分(1、4、7、10、13号窄馏分和抽提残渣), 分别使用负/正ESI FT-ICR MS对窄馏分中的酸性和碱性化合物进行分析, 通过先甲基化再结合正ESI FT-ICR MS对其中的含硫化合物进行了表征, 以期对这些萃取组分的杂原子分子组成在萃取过程中分布规律有更深入的了解和认识。

5.1 SFEF分离组分的分子类型相对变化趋势

图12给出了VR及其SFEF窄馏分通过负ESI FT-ICR MS检测到的所有杂原子化合物的相对丰度图。在质谱图中共鉴定出13种化合物类型: N1、N1O1、N1O2、N1S1、N1S2、N2、N2S1、N2O1、O1、O1S1、O1S2、O2、O2S1和O2S2等。在较轻的SFEF窄馏分中, 主要的杂原子化合物都是只含单一类型杂原子的化合物, 如N1 (吡咯及衍生物)和O2 (羧酸类)等, 但在较重的SFEF窄馏分中, 多杂原子化合物的丰度逐渐上升, 如N2、N1S1和N1S2系列化合物。

吡啶结构和亚砷结构已确定可被正ESI源电离(暂不考虑金属卟啉化合物)。如图13所示, 共有11种不同类型的杂原子化合物被检测到: N1、N1O1、N1O1S1、N1O2、N1S1、N1S2、N2、N2O1、O1S1和O1S2等, 主要为吡啶系列和亚砷类化合物及二者与其他杂原子结构杂化形成的多杂原子化合物。在SFEF1中, N1类化合物占据了55%的丰度, 但在SFEF13中该比例下降至20%。随窄馏分逐渐变重, 多杂原子化合物的相对丰度快速上升。与负ESI不同, 正ESI检测到的O1S1类化合物是亚砷类, 而O1S2类是亚

图 12 委内瑞拉减压渣油及其超临界窄馏分酸性化合物类型分布^[47] (网络版彩图)

图 13 委内瑞拉减压渣油及其超临界窄馏分碱性化合物的类型分布^[47] (网络版彩图)

砜的衍生物(负ESI模式下, O1S1和O1S2分别是酚类杂化了一个或两个硫原子). 这类化合物的相对丰度较低(总含量小于7%), 但仍可观察到明显随SFEF窄馏分变重而逐渐下降的趋势.

如图14所示, 在重油的甲基化产物中除检测到S1、S2和S3等化合物外, 还检测到多种含硫原子的多杂原子化合物. 这些含硫原子的多杂原子化合物主要包括 $NxSy$ 和 $OxSy$ 两大系列, 主要来自于硫化物与含氮基团(吡啶或吡咯)或含氧基团(如酚类等)杂化形成. 可以发现, 在SFEF的重组分中多硫原子化合物丰度明显增加, 目前关于这些多硫原子混合物的加氢脱除反应尚未见报道, 是一个值得研究的课题.

5.2 分子组成结构对SFEF分离行为的影响

委内瑞拉VR及其SFEF窄馏分的正/负ESI FT-ICR MS的结果显示, N1类化合物的丰度均为最高. 图15显示了吡咯和吡啶系列化合物在不同SFEF窄馏分中的DBE分布. 每个SFEF窄馏分中的DBE分布都基本呈钟形. 随着SFEF窄馏分变重, DBE的分布发生明显的右移. 由上述结果估算, SFEF萃取过程的压力每提高1 MPa, 氮化物的DBE分布上升2. 同时, 由于较重的SFEF组分中含有更多的芳香环结构, 而且这些组分的沸点也受其所含芳香环数量影响, 因此有理由认为化合物的芳香性是决定其在SFEF过程中走向的主要影响因素.

另一方面, 这些极性杂原子化合物在SFEF窄馏分中的分布规律也可归因于芳香性的增加. 随着萃取压力的增加, 如N1O1、N1S1、N1S2, 这些在正/负ESI

图14 委内瑞拉减压渣油及其超临界窄馏分含硫类化合物类型分布(网络版彩图)

FT-ICR MS下都可检测到的由吡咯、酚或硫化物等杂化形成的多杂原子化合物丰度逐渐增大. 吡咯环和酚环结构都具有芳香性, 也有研究表明, 石油中65%~80%的硫是以噻吩结构形式存在的. 在SFEF分离过程中, 这些多杂原子化合物也会倾向于进入芳香性更高的窄馏分中.

6 劣质重油热加工性能与组成、结构、性质的关联

超临界流体萃取分馏不但为研究重质油性质组成结构提供了手段, 也为研究重油化学转化的特征和深入认识提供了更多的选择, 包括以下两个方面. (1) 对重质油的化学反应产物的重油部分进行深度精细分离, 获得其性质组成的随萃取深度的变化规律; (2) 将重油切割分离成不同性质组成的宽窄组分, 再研究这些组分的化学反应性能, 并和原料组分的性质组成结

图15 正(a)、负(b)离子ESI FT-ICR MS N1类化合物DBE分布图^[47] (网络版彩图)

构相关联.

6.1 热改质渣油与直馏渣油萃取组分的性质组成结构差别

许志明等^[49]对加拿大油砂沥青直馏渣油及其热改质渣油性质组成结构的研究结果表明, 经过热反应改质的渣油, 由于部分轻质化过程伴随着显著的缩合作用, 导致其与直馏渣油的性质组成有系统的差别, 如

H/C比、四组分组成、残炭、黏度、金属Ni和V的分布等均呈现不同程度的差别(图16), 组成结构变重, 且反应后萃取组分和萃余残渣的溶解度参数差别变大, 显示体系的相分离稳定性变差(图17).

6.2 劣质重油窄馏分焦化反应性能与其宏观性质的关系

通过超临界流体萃取技术对重油进行分离, 可以

图 16 加拿大油砂沥青热改质渣油和直馏渣油的性质组成随中平均收率变化的对比^[50]. (a) 残炭; (b) 金属; (c) 芳碳率; (d) 四组分(网络版彩图)

图 17 加拿大油砂沥青热改质渣油和直馏渣油的溶解度参数分布对比^[49]. (a) 直馏减渣; (b) 热改质渣油(网络版彩图)

得到一系列性质组成各异的馏分。基于上述研究研发的超临界流体萃取评价装置能够一次性处理公斤级的原料, 制备得到十余个窄馏分和萃余组分, 在制备足量组分的基础上, 可以进行反应性能评价实验, 研究其与宏观性质和组成结构之间的关系。

分别选取国内的辽河重油及委内瑞拉奥里诺科重油的减渣分别代表低硫和高硫重油, 对这两种减渣及其窄馏分进行了焦化实验, 获得了包括气体、液体和焦炭等详细的焦化产物收率数据^[50]。

康氏残炭值(CCR)长期以来都被视为评价延迟焦化焦炭收率的重要参数。一般认为, 重油焦化的焦炭产率和康氏残炭值呈线性关系, 且焦炭与残炭值的比通常在1~2^[51,52]。研究发现, 这一结论并不适合于SFEF分离切割得到的窄馏分的焦化过程。图18(a)为焦炭收率与CCR的函数关系, 可见焦炭收率随CCR的增加而增加, 但二者不呈现线性关系。焦炭收率/CCR的计算值如图18(b)所示, 可以看出, 焦炭收率/CCR在较大的范围内变化, 但并不呈线性关系。对两种VR SFEF窄馏分都用带负指数的幂函数对其焦炭收率(Y_{Coke})/CCR与CCR关系进行回归, 得出如下公式:

$$Y_{\text{Coke}} / \text{CCR} = a + b \times \text{CCR}^c \quad (6)$$

其中, a 、 b 和 c 分别为0.7914、8.4356和-0.8248, 回归方程的相关系数为0.9847。图18(红色虚线)中的回归线也显示了式(6)与实验数据的良好吻合, 结果表明焦炭产率与CCR呈指数型关系, 传统的线性关系是其指数关系在较高CCR值时的特例, 这一观点重新定义了重油焦化评价指标。

6.3 劣质重油窄馏分焦化反应性能与其化学组成结构的关系

研究发现, 焦化反应性能也与其他结构参数有关。图19显示了焦炭收率和总液收与 $N_{\text{H}}/N_{\text{C}}$ 的关系, 总体而言, 随着H/C的增加, 总液收增加, 而焦炭收率降低, 二者呈比较明显的线性关系。

SARA是评价油品组成特征的传统方法之一, 为此还研究了重油热反应的产品分布规律与其四组分含量之间的关系。从定性角度来看, 重油及其窄馏分的极性组分(胶质及沥青质)的含量越高, 其焦炭含量越高。为了定量描述重油的焦炭产品组成与原料产品组成之间的关系, 将四组分含量与焦化产物收率进行线性关

图18 两种原料的CCR和焦炭收率的关系^[51]。(a) 焦炭收率与CCR的函数关系; (b) 焦炭收率/CCR的计算值(网络版彩图)

图19 焦炭收率和总液收与 $N_{\text{H}}/N_{\text{C}}$ 的函数关系^[51]

联, 得出:

$$W_{\text{Coke}} = aW_{\text{Sat}} + bW_{\text{Ar}} + cW_{\text{Re}} + dW_{\text{Asp}} \quad (7)$$

其中, W_{Coke} 、 W_{Sat} 、 W_{Ar} 、 W_{Re} 和 W_{Asp} 分别代表焦炭、饱和分、芳香分、胶质和沥青质的质量百分含量, a 、 b 、 c 和 d 是回归系数。回归结果列于表3, 实验和预测数据图显示在图20。由表3和图20可以看出, 式(7)具有良好的预测能力。

式(7)表明, 可以基于组分组成来预测焦化过程的收率。从回归系数可以看出, 胶质和沥青质的系数分别为0.56和0.57, 明显高于饱和分和芳香分的系数值。

表 3 模型预测的四组分产物收率的参数和平均绝对误差

	气体	总液收	汽油	柴油	蜡油	焦炭
<i>a</i>	0.03	0.91	0.19	0.35	0.37	0.06
<i>b</i>	0.19	0.69	0.18	0.29	0.22	0.15
<i>c</i>	0.07	0.38	0.11	0.16	0.09	0.56
<i>d</i>	0.16	0.31	0.12	0.15	0.04	0.57
AAD%	7.8	2.4	9.5	3.5	7.6	9.8

图 20 四组分的产物收率实验值和预测值对比图^[51]. (a) 气体; (b) 总液收; (c) 汽油; (d) 柴油; (e) 蜡油; (f) 焦炭(网络版彩图)

对于总液收而言, 各组分贡献大小的顺序为: 饱和分>芳香分>胶质>沥青质。

7 重油萃取组分加氢

近年来, 重质油超临界流体萃取组分的分子结构与其加氢转化难易程度关系的研究也得到了重视^[53]. 研究发现, 重油脱沥青油在加氢反应后, 产物中残留的难转化的氮化物以高缩合度和高芳香性的大分子氮化物为主, 同时选取长侧链的委内瑞拉重油脱沥青油及短侧链的辽河重油脱沥青油进行对比实验, 发现在使用相同催化剂的条件下, 原料氮化物的侧链长度会严重影响脱氮效果, 短侧链、高缩合的含氮化合物的脱除效率较高, 这使得辽河油的脱氮效果明显好于委内瑞拉油的脱氮效果(图21). 可以认为, 长侧链的氮化物

具有明显的空间位阻作用(图22), 这一认识对于重油加氢催化剂的研究及脱氮工艺的设计具有指导意义。

刘美等^[54-56]研究了重油含硫及含氮化合物在加氢过程中的转化规律, 将中东常压渣油采用超临界萃取分馏技术分离成4个萃取宽馏分, 在典型渣油固定床加氢脱硫条件下, 研究了硫化物的定性转化规律, 发现硫化物结构变化规律与氮化物类似, 同时研究发现含有多个硫原子的化合物比只含有单个硫原子的化合物更容易转化. 硫化物的转化主要受芳香环系大小的影响, 环系小的更容易转化. 宽馏分不同系列的化合物转化前后的碳数变化规律如图23所示。

8 对重油加工利用的指导作用

根据重油化学性质组成结构的系统研究^[57,58], 提

图 21 委内瑞拉及辽河超重油超临界萃取油吡咯类化合物在加氢前后DBE和碳数变化^[53] (网络版彩图)

图 22 侧链结构对含氮化合物在催化剂活性位吸附影响示意图^[53] (网络版彩图)

出了重油梯级分离利用的进一步细分方案(表4), 即将重油采用超临界萃取技术分离成3到4类组分, 轻质化反应性质优良的可采用催化加工手段处理, 转化性能中等的采用固定床加氢处理-催化裂化组合工艺加工, 而转化性能差的采用热转化或气化制氢。

基于上述重油超临界萃取分离技术研究, 开发了重油深度梯级分离系列新工艺。(1) 重油梯级分离技术是将萃取油分离出来, 萃余组分作为液体沥青, 包括渣油萃取组分催化裂化/加氢裂化, 萃余组分制备道

路沥青, 这一技术已经实现80万吨/年的工业应用; 特种渣油资源超临界萃取分离-萃取油脱蜡生产微晶蜡-萃余沥青延迟焦化组合应用; 润滑油切割分离-制备多种黏度的润滑油产品。(2) 重油梯级分离深度萃取技术, 萃余组分作为固体沥青, 包括重油梯级分离-耦合萃余沥青残渣造粒技术(萃余残渣软化点 $>170^{\circ}\text{C}$)^[59], 已经成功进行1.5万吨工业试验^[60]。(3) 重油梯级分离耦合萃余沥青流化热转化技术^[61], 获得最大化的轻质油和液体收率, 已经进行了百吨级中试验证。

同时将这种认识扩展到重油加工过程中的副产物催化油浆^[62], 获得催化油浆的性质组成变化规律, 提出了催化油浆“拔头去尾”的高附加值利用方案, 将催化油浆总的灰分、催化剂粉末和沥青质等杂质分离到萃余组分, 萃取轻组分有良好的裂化性能, 可返回催化裂化或加氢裂化, 中间组分富含芳烃, 是生产针状焦等的优质原料, 该技术目前已成功投产20万吨/年工业装置两套, 一套40万吨年工业装置正在建设中。

图 23 DBE=6、9、12 的单硫原子化合物在加氢处理前后的相对响应变化^[55] (网络版彩图)

表 4 渣油萃取分馏馏分可加工性能判据

分类	第一判据 K_H	轻质化加工性能	第二判据 $Ni+V$ ($\mu g/g$)	加工方式
第一类	$K_H > 8.5$	优	< 2	加氢裂化
		优	> 2	加氢处理+加氢裂化
第二类	$7.0 < K_H < 8.5$	良	< 20	催化裂化
		良	> 20	调和催化裂化
第三类	$5.0 < K_H < 7.0$	中	< 150	固定床加氢处理-催化裂化
第四类	$K_H < 5.0$	差	> 150	沸腾床、悬浮床加氢裂化流化焦化、 气化制氢

9 总结与展望

以重质油超临界轻烃为溶剂的萃取分离为基础, 获得了重质油及其超临界萃取分离组分的性质组成结构变化规律, 也认识了重油中各组分的缔合及扩散性能强弱与组分性质组成结构的关系, 以及重油中金属 Ni、V 与沥青质的缔合作用及在超临界萃取条件下的分配规律, 从分子层次认识了重油超临界萃取过程中酸性环合物、碱性化合物和含硫化合物的变化规律。

获得重质油及其超临界萃取分离组分热转化过程

的转化规律新认识: 重质油超临界分离组分的焦化反应呈规律性变化, 但其转化性能明显不同于将重质油作为一个整体, 工业界普遍采用的重油反应性能预测公式并不适用于其亚组分, 提出了表征反应性能的新方法。对重油超临界萃取油的加氢脱氮和加氢脱硫进行了研究, 认识了重油中难加氢氮化物的位阻效应。提出了更为细致的重油梯级分离加工利用判据及方案, 对重油梯级分离加工技术的开发发挥重要的指导作用, 也开发了几类重油梯级分离技术并实现工业化应用。展望未来, 对重油梯级分离的化学基础研究还需要不断扩展, 进一步加深对各种重质油梯级分离组

分性质组成,特别是分子组成开展系统研究,并开展各
组分的催化裂化、加氢裂化和热转化反应性能的分

层次研究,以期对各种不同重质油的加工利用制定精
细的加工利用方案提供基础。

参考文献

- 1 梁文杰. 重质油化学. 东营: 石油大学出版社, 2000
- 2 Zhao S, Wang R, Lin S. *Pet Sci Tech*, 2006, 24: 285–295
- 3 Zhao S, Wang R, Lin S. *Pet Sci Tech*, 2006, 24: 297–318
- 4 赵锁奇, 王仁安, 杨光华. 化工学报, 1996, 3: 324–331
- 5 赵锁奇, 王仁安, 杨光华. 高校化学工程学报, 1996, 1: 17–22
- 6 赵锁奇, 王仁安, 杨光华. 化工学报, 1996, 5: 546–554
- 7 彭春兰, 王仁安, 李华, 范耀华, 杨光华. 石油炼制与化工, 1986, 12: 43–48
- 8 赵德智, 王仁安, 范耀华. 抚顺石油学院学报, 1992, 2: 39–46
- 9 王仁安, 胡云翔, 许志明, 苏桐. 石油学报(石油加工), 1997, 1: 56–62
- 10 Chung KH, Xu C, Hu Y, Wang R. *Oil Gas J*, 1997, 95: 66–69
- 11 Shi TP, Hu YX, Xu ZM, Su T, Wang RA. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 3988–3992
- 12 Yang G, Wang RA. *J Pet Sci Eng*, 1999, 22: 47–52
- 13 周永昌, 赵锁奇, 许志明, 梁咏梅. 化工学报, 2004, 8: 1224–1229
- 14 Zhao S, Zhou Y, Xu Z, Xu C, Chung KH. *Pet Sci Tech*, 2006, 24: 253–263
- 15 Zhang J, Zhang B, Zhao S, Wang R, Yang G. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 2059–2060
- 16 Zhang J, Zhao S, Wang R, Yang G. *Fluid Phase Equilib*, 1998, 149: 103–109
- 17 Zhao S, Xu Z, Xu C, Chung KH. *J Pet Sci Eng*, 2004, 41: 233–242
- 18 Wang X, Xu Z, Zhao S, Xu C, Chung KH. *Energy Fuels*, 2009, 23: 386–391
- 19 Zhao S, Kotlyar LS, Woods JR, Sparks BD, Gao J, Chung KH. *Pet Sci Tech*, 2003, 21: 183–199
- 20 王珺, 许志明, 李凤娟, 赵锁奇. 燃料化学学报, 2007, 4: 412–418
- 21 Zhao S, Kotlyar LS, Woods JR, Sparks BD, Gao J, Kung J, Chung KH. *Fuel*, 2002, 81: 737–746
- 22 Zhao S, Xu Z, Xu C, Chung K, Wang R. *Fuel*, 2005, 84: 635–645
- 23 Zhao S, Kotlyar LS, Woods JR, Sparks BD, Chung KH. *Pet Sci Tech*, 2000, 18: 587–606
- 24 Zhao S, Kotlyar LS, Sparks BD, Woods JR, Gao J, Chung KH. *Fuel*, 2001, 80: 1907–1914
- 25 Zhao S, Kotlyar LS, Woods JR, Sparks BD, Hardacre K, Chung KH. *Fuel*, 2001, 80: 1155–1163
- 26 Zhao S, Sparks BD, Kotlyar LS, Chung KH. *Pet Sci Tech*, 2002, 20: 1071–1085
- 27 张占纲, 郭绍辉, 赵锁奇, 牟彤. 燃料化学学报, 2006, 4: 427–433
- 28 张占纲, 郭绍辉, 闫光绪, 赵锁奇, 宋兰琪, 陈立波. 化工学报, 2007, 10: 2601–2607
- 29 张占纲, 郭绍辉, 闫光绪, 赵锁奇, 宋兰琪, 陈立波. 燃料化学学报, 2007, 5: 553–557
- 30 张占纲, 郭绍辉, 赵锁奇, 闫光绪. 石油学报(石油加工), 2007, 4: 82–88
- 31 Zhang ZG, Guo S, Zhao S, Yan G, Song L, Chen L. *Energy Fuels*, 2009, 23: 374–385
- 32 Shi TP, Xu ZM, Cheng M, Hu YX, Wang RA. *Energy Fuels*, 1999, 13: 871–876
- 33 Zhao S, Sparks BD, Kotlyar LS, Chung KH. *Catal Today*, 2007, 125: 122–136
- 34 Xu C, Gao J, Zhao S, Lin S. *Fuel*, 2005, 84: 669–674
- 35 Zhang L, Shi Q, Zhao C, Zhang N, Chung KH, Xu C, Zhao S. *Energy Fuels*, 2013, 27: 1331–1336
- 36 Zhang L, Zhao S, Xu Z, Chung KH, Zhao C, Zhang N, Xu C, Shi Q. *Energy Fuels*, 2014, 28: 6179–6187
- 37 Mullins OC. *Energy Fuels*, 2010, 24: 2179–2207
- 38 Mullins OC, Sabbah H, Eyssautier J, Pomerantz AE, Barré L, Andrews AB, Ruiz-Morales Y, Mostowfi F, McFarlane R, Goual L, Lepkowiec R, Cooper T, Orbulescu J, Leblanc RM, Edwards J, Zare RN. *Energy Fuels*, 2012, 26: 3986–4003
- 39 Chen F, Liu Q, Xu Z, Sun X, Shi Q, Zhao S. *Energy Fuels*, 2013, 27: 6408–6418

- 40 Chen F, Zhu Q, Xu Z, Sun X, Zhao S. *Energy Fuels*, 2017, 31: 3592–3601
- 41 Yu C, Zhang L, Guo X, Xu Z, Sun X, Xu C, Zhao S. *Energy Fuels*, 2015, 29: 1534–1542
- 42 Chen Z, Xu C, Gao J, Zhao S, Xu Z. *AIChE J*, 2010, 110: NA–NA
- 43 Chen Z, Zhao S, Xu Z, Gao J, Xu C. *Energy Fuels*, 2011, 25: 2109–2114
- 44 Chen Z, Wu Y, Zheng M, Liu J, Xu Z, Zhao S, Xu C. *Fuel*, 2016, 183: 99–106
- 45 Chen Z, Liu J, Wu Y, Xu Z, Liu X, Zhao S, Xu C. *Energy Fuels*, 2015, 29: 4730–4737
- 46 Zhang L, Hou Z, Horton SR, Klein MT, Shi Q, Zhao S, Xu C. *Energy Fuels*, 2014, 28: 1736–1749
- 47 Zhang LZ, Zhang YH, Zhao SQ, Xu CM, Chung KH, Shi Q. *Sci China Chem*, 2013, 56: 874–882
- 48 Zhang Y, Zhang L, Xu Z, Zhang N, Chung KH, Zhao S, Xu C, Shi Q. *Energy Fuels*, 2014, 28: 7448–7456
- 49 Xu Z, van den Berg FGA, Sun X, Xu C, Zhao S. *Energy Fuels*, 2014, 28: 1664–1673
- 50 Zhang L, Li S, Han L, Sun X, Xu Z, Shi Q, Xu C, Zhao S. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 5593–5600
- 51 Maples RE. *Petroleum Refinery Process Economics*. 2nd ed. Tulsa: PennWell Books, 2000
- 52 Gary JH, Handwerk GE. *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 4th ed. New York: Marcel Dekker, 2001
- 53 Zhang T, Zhang L, Zhou Y, Wei Q, Chung KH, Zhao S, Xu C, Shi Q. *Energy Fuels*, 2013, 27: 2952–2959
- 54 Liu M, Wang M, Zhang L, Xu Z, Chen Y, Guo X, Zhao S. *Energy Fuels*, 2015, 29: 702–710
- 55 Liu M, Zhang L, Zhao S, Zhao D. *Energy Fuels*, 2016, 30: 740–747
- 56 Liu M, Zhao DZ, Zhang LZ, Zhao SQ. *Fuel Processing Tech*, 2017, 158: 238–246
- 57 徐春明, 赵锁奇, 卢春喜, 孙学文, 许志明, 鄂承林. 化工学报, 2010, 9: 2393–2400
- 58 徐春明, 赵锁奇, 毛羽, 卢春喜, 孙学文, 陈建义, 鄂承林, 许志明, 鲍晓军. 重油梯级分离过程-从概念到工业试验. 见: 李洪钟. 过程工程: 物质 能源 智慧. 北京: 科学出版社, 2010. 600–633
- 59 Zhao S Q, Xu C, Xu Z, Sun X, Chung K H. Deep separation method and processing system for the separation of heavy oil through granulation of coupled post extraction asphalt residue. US Patent, 7597797B2, 2009-10-06
- 60 Zhao SQ, Xu CM, Sun XW, Xu ZM, Chung KH, Xiang YD. *Oil Gas J*, 2010, 108: 52–59
- 61 Zhao SQ, Sun XW, Xu ZM, Xu CM, Chung KH. Combined Process for processing heavy oil. Europe Patent, EU2647691B1, 2016-01-13
- 62 Li W, Chen Y, Zhang L, Xu Z, Sun X, Zhao S, Xu C. *Energy Fuels*, 2016, 30: 10064–10071

The chemical fundamentals for heavy oil supercritical fluid extraction and multi-stage separation technology

Suoqi Zhao^{*}, Linzhou Zhang, Zhentao Chen, Zhiming Xu, Xuewen Sun, Quan Shi, Chunming Xu^{*}

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

**Corresponding authors (email: sqzhao@cup.edu.cn; xcm@cup.edu.cn)*

Abstract: The supercritical fluid extraction and fractionation method (SFEF) can realize deep cut and separation for heavy oils, which have provided a powerful tool for heavy oil chemistry research. This work summarizes recent research progress on aspects include the association and aggregation, the diffusion phenomena of SFEF cuts, the association and interaction between trace metal species and asphaltene in liquid solvent and supercritical conditions. The molecular level composition changes in supercritical extraction, thermal reaction and hydrotreating processes will also be discussed. The inspiration of the relevant chemical fundamentals to the development of heavy oil multi-stage separation by supercritical fluid processing technologies will be introduced as well.

Keywords: heavy oil, supercritical fluid extraction, multi-stage separation

doi: [10.1360/N032017-00165](https://doi.org/10.1360/N032017-00165)