分子炼油为导向的催化裂化加工重质油策略

王刚*, 孙静, 方东, 肖俊, 南杰, 高金森

中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249

*通讯作者, E-mail: wanggang@cup.edu.cn

收稿日期: 2017-10-13; 接受日期: 2017-12-19; 网络版发表日期: 2018-02-13

国家自然科学基金石油化工联合基金项目(编号: U1662105)资助

摘要 随着我国炼油工业的升级转型, 必须突破对石油馏分传统的粗放认知, 从分子层次认识和加工原料, 从而使每一个石油分子的价值最大化。因此, 根据分子组成、结构单元和性质深入认识重质油的催化反应特性, 按照重质油分子“易转化”与“难转化”结构单元在催化裂化及加氢改质过程中的反应行为, 以及两种差异性分子结构化学键选择性转化与催化剂构效之间的关系, 本文阐述了以分子炼油为导向的重质油催化裂化加工策略。首先, 提出了加氢工艺协同催化裂化实现烃分子芳环结构的“选形”改质, 采用分区转化配合专用催化剂实现环烷环及烷基链结构的“择形”裂化, 以及依据原料分子结构、目的产物、以及工艺操作域使用专用裂化催化剂的必要性。以分子炼油为导向, 可以推进炼油工艺发展由高转化率向高选择性的转变, 为实现重质油高效转化为清洁油品和化工原料提供新的技术路径。

关键词 重质油, 分子炼油, 协同工艺, 催化裂化, 加氢改质

1 引言

自2012年起, 我国经济逐渐步入中速增长的新常态, 主要成品油消费仍呈增长趋势, 汽油和煤油刚性需求增长较快, 而柴油需求增速大幅减少; 环保压力增大, 随着国V汽、柴油标准的实行以及国VI汽、柴油标准时间表相继推出, 油品质量升级步伐加快^[1]。此外, 2005~2015年, 表观消费柴汽比从2.27降至1.51, 预计到2020年, 中国消费柴汽比将下降到1.1:1~1.2:1, 这将对我国炼油结构调整带来挑战^[2]。我国炼油工业迫切需要转型升级和调整结构以应对石化市场发生的巨大变化, 由过去追求数量的“做大”, 转向不断提高质量

的“做强”, 增强企业竞争力和盈利效率^[3,4]。

目前我国大多炼厂的石油炼制过程是通过各种炼油工艺单元操作的组合^[5], 将复杂的石油馏分从“混合物水平”的原料转化成组成明确的“分子水平”的目标产品, 如图1所示。因此, 面对市场对产品需求的变化, 企业增强竞争力和盈利效率需要突破对石油馏分传统的粗放认知, 从分子层次深入认识原料中每一种或每一类分子的特点, 建立“分子炼油”的生产模式, 充分将其转化成所需要的产物分子, 并尽可能减少副产物的产生, 从而使每一个石油分子的价值最大化。因此, 利用“分子炼油”的理念指导高效率、清洁化加工重质油, 从体现重质油特征和价值的分子层次上揭示炼油

引用格式: Wang G, Sun J, Fang D, Xiao J, Nan J, Gao J. Molecular-refining oriented strategy of catalytic cracking for processing heavy oil. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 362~368, doi: 10.1360/N032017-00169

图1 炼厂加工原料和目的产品示意图(网络版彩图)

加工方案的瓶颈和优化组合工艺, 可指导炼厂最大量地生产轻质油品和高价值化工原料, 取得巨大的经济效益。

2 重质油催化裂化加工工艺

“重质油”是指常规原油中沸点高于 500°C 的重质部分和相对密度大于0.934的重质原油(又称为稠油)以及天然沥青。在原子组成上, 除了C (83~87 m%)、H (10~11 m%)主要元素外, 还包含少量杂原子S、N、O及微量金属Ni、V等。对于重质油的单分子结构, 其化学结构及组成极其复杂, 目前的研究尚无定论。按照结构导向的集总(structure-oriented lumping, SOL)方法^[6,7], 则可以将复杂的重质油分子视为由相互连接的多个单核(single-core)分子组成的多分子(multi-core), 每个多核分子可用多个结构单元(structural increment)及其相互连接的信息加以表述。如图2所示, 重质油分子各个结构单元之间由碳原子为主(或由S和O原子)的链相连, 结构中不但含有烷基侧链, 还含有大量的环烷、多环芳烃结构, 并且芳烃结构中“嵌含”有S、N、O杂原子等。其中烷基链、环烷环属于相对富氢的结构, S、N、O杂原子含量低; 芳香环是缺氢结构, 并且S、N、O杂原子含量高。大量的实验研究表明, 根据

图2 重质油复杂大分子结构示意图(网络版彩图)

分子结构的转化性能可以将重质油分子结构区分为“易转化(烷基链、环烷环)部分”和“难转化(芳香环)部分”。“易转化(烷基链、环烷环)部分”使用分子筛催化剂, 通过催化裂化可高效转化为汽油、柴油等轻质燃料和乙烯、丙烯等化工原料等目的产品; “难转化(芳香环)部分”在催化裂化反应中不能发生开环分解, 倾向于发生缩合反应生成焦炭, 因此只能采用加氢的方法除去绝大多数的S、N、O及金属Ni、V等杂原子, 饱和部分芳烃使其成为相对富氢的组分, 进而采用催化裂化才能转化为目的产品。“难转化(芳香环)部分”

不仅在加工过程中转化效率低, 而且对加工过程产生恶劣的影响。

炼厂核心的重质油转化装置——催化裂化(图3)工艺是在催化剂和热的作用下, 重质油发生平行-顺序反应转化为裂化气、汽油、柴油及焦炭等^[8]。催化裂化工艺的副产物——焦炭主要来自重质油分子中“难转化部分”的多环芳烃结构, 特别是当原料中的多环芳烃结构含量过高时, 或加工催化循环油时, 造成焦炭产率大幅度升高, 轻质油品收率降低, 更严重时将不能用于催化裂化工艺加工。

目前, 众多工艺方法和催化剂的进步在很大程度上提高了催化裂化装置的重质油转化率。但是由于重质油组成及结构非常复杂、分布范围很宽, 不同结构及组成的重油烃类或非烃类分子适宜的最优转化操作条件也不相同。如果将组成复杂的重质油当作一个“混合物”整体对待, 没有按照“分子组成、结构和转化难易的差异”区分原料, 而是采用单一炼油技术, 按照一套操作条件对重质油分子结构“难转化部分”和“易转化部分”进行加工, 往往顾此失彼, 难以实现烃类的碳氢分配最佳化和石油产品最大化, 这是催化裂化加工重质油的技术难题根源。在炼化一体化发展迅速的当前, 为了实现催化裂化工艺在轻质油和低碳烯烃生产方面双向灵活切换, 需要在分子层次考虑工艺的优化方向。

3 分子炼油为导向的催化裂化加工策略

3.1 加氢工艺协同催化裂化实现分子“选形”改质

针对重质油高效转化的技术难题, 石油炼制领域

的研究者开展了大量卓有成效的研究工作和工业实践, 提出并应用了多种组合工艺进行重质油的转化。例如, 对于在催化裂化过程中富含芳香烃结构的轻循环油, 毛安国等^[9]提出了轻循环油加氢-催化裂化组合生产高辛烷值汽油和轻质芳烃技术LTAG^[10,11], 并在石家庄、青岛等多家炼厂实施了工业应用, 工业应用表明该技术可大幅度降低柴汽比, 将低价值的劣质催化裂化柴油转化为高价值的高辛烷值汽油或化工原料轻质芳烃, 满足了炼化企业调结构、提效益的迫切需求。

对于重循环油的转化, 传统的工艺流程中直接返回催化裂化装置进行加工, 由于芳烃含量高、可裂化性能差, 造成焦炭和干气产率大幅度提高, 产品选择性很差。李大东^[12]基于重循环油低黏度和高芳烃含量的特性, 提出了渣油加氢-催化裂化双向组合技术RICP, 工艺思路是将低黏度、富含多环芳烃的重循环油掺入到渣油加氢原料中, 一起加氢后再作为催化裂化原料。重循环油的掺入可降低渣油加氢进料的黏度, 促进沥青质溶解并减少沥青质析出结焦, 延长了渣油加氢装置的操作周期; 同时重循环油经过加氢, 催化裂化性能显著优化, 从而达到提高催化裂化转化率和高价值产品选择性的目的。此外, 许友好等^[13]基于重油催化裂化转化率-产品选择性之间关联性的分析, 发现使用高活性催化剂、回炼富含芳烃结构的循环油保证催化裂化装置在较高转化率区运转, 结果会造成“过度”裂化, 目的产品选择性下降、收率降低; 将催化循环油经过分馏塔分离出来, 经过加氢饱和, 增加氢含量, 再进入催化裂化装置进行加工, 可显著提高催化裂化装置的轻质油收率。由此, 提出了多产轻质油的选择性加氢处理与催化裂化工艺集成技术IHCC。

图3 重质油催化裂化装置与平行-顺序反应转化示意图(网络版彩图)

基于上述协同工艺分析可以发现, 对于催化裂化装置轻、重循环油转化, 目前炼油业内研究者提出的工艺方案可以归纳为: 催化循环油由原来的催化裂化装置“体内循环”转变为“体外循环”, 即改变催化循环油直接返回催化裂化装置进行加工的方式, 而是先进入加氢改质装置单元, 通过加入氢元素调整分子组成与结构, 将循环油中的芳烃结构基团转化成为易裂化的环烷烃结构基团, 实现重质油分子的“选形”改质, 再返回催化裂化装置单元转化. 该工艺方案将现有的催化裂化与加氢改质装置单元进行深度协同和组合, 使炼厂的重油转化效率大幅度提高; 但是加氢后循环油的分子组成、结构与常规催化原料也存在较大区别, 主要由环烷烃或环烷基芳烃构成, 对于加氢后的烃分子如何更加有效地“择形”裂化, 尚需要匹配优化的反应区间和催化剂.

3.2 分区转化配合专用催化剂实现分子“择形”裂化

3.2.1 催化裂化分区转化

加氢改质后的油品分子结构与催化裂化初始原料存在很大差异, 催化裂化反应调控要有效保证这两类分子结构的裂化. Nylén等^[14]研究发现, 在高温裂解条件下, 双环环烷烃催化裂解比单环环烷烃的转化率高, 并且带有取代基的环烷烃反应活性高. Castaño等^[15]研究表明, 从催化裂化反应途径上分析, 芳烃上的环烷结构主要分为3个反应途径(图4): (1) 环烷环发生氢转移反应脱氢生成多环芳烃进一步生成焦炭; (2) 环烷环发生异构化反应生成其他类型的环烷环; (3) 环烷环吸附

氢负离子而开环裂化生成更小的分子. 反应途径(1)是应该被抑制的反应, 而反应途径(3)是需要促进的反应.

本课题组^[16]近期对催化轻循环油加氢后的裂化性能进行了研究, 以双环芳烃(萘)加氢后得到的四氢萘为对象, 发现四氢萘参与催化裂化反应与催化剂酸中心 H^+ 作用存在多种途径, 发生 β 断裂的能垒明显高于四氢萘脱氢; 并且四氢萘与其他正碳离子发生氢转移反应的能垒更低, 反应更强烈(图5). 因此, 为了保证催化轻循环油加氢后高效进行“择形”裂化, 需避免加氢催化轻循环油与重油直接混炼, 要为加氢催化轻循环油匹配适宜的裂化反应器和反应环境, 并且提出了双提升管反应器、使用不同操作苛刻度分别对催化轻循环油和重质油原料进行催化裂化的新工艺方法.

加氢工艺协同催化裂化实现了分子“选形”改质, 大量环烷烃分子在提升管反应器中有效“择形”裂化的关键是减少环烷结构发生氢转移反应, 这需要高温、短接触的高苛刻度裂化条件, 同时需要选择专用裂化催化剂实现.

3.2.2 专用裂化催化剂的选择

近年来研究者针对重质油分子组成、结构及转化特点, 开发了新型催化材料、催化剂. 例如, Corma等^[17]、Sabawi等^[18]、Borm等^[19]以大孔高岭土材料为基质、微孔分子筛为主要活性组分、适当引入介孔材料, 目标是实现重油大分子中的桥链结构预裂化, 同时促进分子中的环烷环和芳环侧链结构断裂, 提高催化剂的总裂化活性和选择性. 需要注意的是, 国内外市场对轻质油品和化工原料产品的需求总是发生交替变

图 4 芳烃上环烷结构催化裂化反应途径示意图

图5 四氢萘参与催化裂化多种反应途径分析^[16] (网络版彩图)

化, 以重质油为原料催化裂化生产轻质油和低碳烯烃需要不同的转化深度(图6), 提高目的产品的选择性需要根据催化裂化操作域使用不同的专用裂化催化剂。

对于重质油裂化催化剂, 需要具备的共性特征是催化剂结构稳定性好、有良好的孔分布梯度、活性高、水热稳定性好、抗重金属污染及重油裂化能力强^[20-22]。在常规裂化区域, 面对提高轻质油收率和生产高辛烷值汽油的目标, 应选择一次裂化反应能力强、二次裂化反应能力适当及氢转移活性适中的专用催化剂。当油气结合, 以重质油为原料生产乙烯和丙烯为目标时, 应选择重质油一次裂化反应能力强、汽油二次裂化反应能力强、氢转移活性低、抗水热环境强度高的专用催化剂。裂化催化剂的特殊结构和反应性能如图7所示。选择适宜的催化材料、调变梯度分布孔道表面性质是合成不同专用裂化剂的基础。例如, 对于多产低碳烯烃的催化剂, 使用高L酸/B酸比的改性择形沸石材料是提高乙烯与丙烯产率比值的关键。

在环烷环的催化裂化反应过程中, 需要考虑催化剂的孔结构和酸性的共同影响。唐津莲等^[23-26]分别对全氢菲、八氢菲、十氢萘和四氢萘在Y分子筛和ZSM-5催化剂上的开环反应进行了研究。其在不同催化剂上的转化率与选择性的关系见表1。其中NRO/DHC表示环烷环开环反应选择性与脱氢缩合反应选择性之比。

从表1中数据可见, 对于使用孔径越大的分子筛催化剂, 进入催化剂孔道内的反应物越容易接近催化剂活性中心, 转化率越高。但是, Y型分子筛孔道内高酸

图6 催化裂化生产轻质油和低碳烯烃转化深度区间图(网络版彩图)

性也使其对环烷环的吸附能力变强, 对环烷环的扩散产生阻碍, 易于脱氢生成多环芳烃和焦炭, 因此Y分子筛上NRO/DHC比值以及焦炭产率大于ZSM-5分子筛, 这与Sabawi^[27]的研究结果一致。

催化裂化如果追求生产小分子烯烃, 则还需要进一步解决碳五、碳六短链分子的裂化反应难题。碳五、碳六烃类辛烷值不高, 在汽油中影响蒸气压, 进一步裂化可提高液化气中低碳烯烃的浓度。但是, 由于碳五、碳六烃类裂化键能很高, 仅凭借目前的裂化催化剂和高苛刻度反应条件依然没有获得良好的裂化效果。因此, 需要进一步分析重质油原料在催化裂化过程中的烃类链长的变化规律, 考虑催化剂合成中使用复合分子筛材料。例如, Beta和ZSM-5分子筛的搭配, 从大分子裂化反应源头减少碳五、碳六短链烃分子的生成, 增加小分子烯烃选择性。这是催化裂化装置担任

图 7 裂化催化剂的梯级孔材料结构和反应性能示意图(网络版彩图)

表 1 烃分子中环烷环结构在不同催化剂上的裂化反应选择性^[23-26]

项目		转化率 (%)	产物选择性 (%)				
			非芳烃	单环芳烃	多环芳烃	焦炭	NRO/DHC
全氢菲	CAT-Y	92.85	35.28	34.83	10.05	1.21	7.88
	CAT-Z	89.97	30.52	33.9	13.38	1.59	5.68
八氢菲	CAT-Y	90.68	25.14	26.27	20.04	1.48	3.65
	CAT-Z	84.24	22.6	23.88	25.02	1.06	2.83
四氢萘	CAT-Y	87.48	9.13	45.77	43.66	1.44	1.22
	CAT-Z	60.75	9.41	39.24	50.11	1.24	0.95

炼化一体化炼厂流程中桥梁作用需要解决的一个反应“瓶颈”。

4 结论

突破对石油馏分传统的粗放认知, 从分子层面重新理解重质油催化裂化反应途径选择与催化剂特性之间的关系, 有利于发展重质油分子“选形改质”与“择形裂化”相结合的渐进式转化方法, 新型催化裂化与加氢

改质协同组合工艺技术的出现和发展, 大力推动了炼油工艺发展由高转化率向高选择性的转变。

基于分子炼油, 直面未来油气结合、油化并举的石油化学工业, 对于重质油催化裂化, 需要重点解决烃分子中环烷结构和汽油碳五、碳六组分的裂化效率, 从优化催化材料入手提高环烷烃开环、减少其氢转移反应, 增加碳五、碳六短链分子的裂化反应, 这也是本课题组目前研究的重要方向。

参考文献

- 李大东. 石油学报(石油加工), 2015, 31: 208-218
- 金云, 朱和. 国际石油经济, 2016, 24: 37-43
- 袁晴棠, 李希宏. 当代石油石化, 2015, 5: 1-8
- 柯晓明. 国际石油经济, 2015, 23: 7-13
- 徐春明, 杨朝合. 石油炼制工程. 第四版. 北京: 石油工业出版社, 2009
- Jaffe SB, Freund H, Olmstead WN. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 9840-9852
- 倪腾亚, 刘纪昌, 沈本贤, 孙辉. 石油炼制与化工, 2015, 46: 15-22

- 8 许友好. 催化裂化化学与工艺. 北京: 科学出版社, 2013
- 9 毛安国, 龚剑洪. 石油炼制与化工, 2014, 45: 1–6
- 10 许帆婷, 侯明铨. 中国石化, 2015, 8: 38–39
- 11 龚剑洪, 龙军, 毛安国, 张久顺, 蒋东红, 杨哲. 石油学报(石油加工), 2016, 32: 867–874
- 12 Li D. *Chin J Catal*, 2013, 34: 48–60
- 13 许友好, 汪燮卿. 中国工程科学, 2007, 9: 6–15
- 14 Nylén U, Sassu L, Melis S, Järås S, Boutonnet M. *Appl Catal A-Gen*, 2006, 299: 1–13
- 15 Castaño P, Arandes JM, Olazar M, Bilbao J, Pawelec B, Sedrán U. *Catal Today*, 2010, 150: 363–367
- 16 Jin N, Wang G, Yao L, Hu M, Gao J. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 5108–5115
- 17 Corma A, Orchillés AV. *Micropor Mesopor Mater*, 2000, 35–36: 21–30
- 18 Sabawi MA, de Lasa H. *Fuel*, 2012, 96: 511–523
- 19 Borm RV, Reyniers MF, Martens JA, Marin GB. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 10486–10495
- 20 闫平祥, 刘植昌, 高金森, 徐春明, 于春光, 王殿芬. 当代化工, 2004, 33: 136–140
- 21 高金森, 徐春明, 卢春喜, 毛羽. 炼油技术与工程, 2006, 36: 1–6
- 22 Gao ZW, Zhang HT. *Mod Chem Ind*, 2011, 31: 9–12
- 23 唐津莲, 许友好, 汪燮卿, 程从礼. 燃料化学学报, 2012, 40: 1422–1428
- 24 唐津莲, 许友好, 汪燮卿. 石油炼制与化工, 2012, 43: 20–25
- 25 唐津莲, 许友好, 汪燮卿. 石油炼制与化工, 2012, 43: 721–726
- 26 唐津莲, 许友好, 汪燮卿. 石油学报(石油加工), 2012, 28: 900–906
- 27 Sabawi MA, de Lasa H. *Chem Eng Sci*, 2010, 65: 626–644

Molecular-refining oriented strategy of catalytic cracking for processing heavy oil

Gang Wang^{*}, Jing Sun, Dong Fang, Jun Xiao, Jie Nan, Jinsen Gao

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

^{*}Corresponding author (E-mail: wanggang@cup.edu.cn)

Abstract: With the upgrading and transformation of Chinese refining industry, the cognition of oil fractions should be transformed from mixture level to molecular level and maximizing the value of any petroleum molecule entirely. Based on molecular composition, building block and structural characteristic, and revealing fluid catalytic cracking and hydrogenation reaction behaviors of “tractable” and “refractory” building blocks in the heavy oil molecule, the relationship between conversion of above two blocks and structure-performance of catalyst, molecular refining-oriented strategy for catalytic cracking is presented in this work. Aimed at breaking through the limitation of improving heavy oil conversion efficiently, synergistic process of fluid catalytic cracking and hydrogenation is established to realize “molecular reforming” of polyaromatics, and then “shape-selective cracking” of the naphthenic and alkyl-chain structure in heavy oil molecule will be achieved with feedstocks zoning-cracking and special catalyst. Moreover, the proper use of specific catalyst according to molecular composition in feedstock, aim of production, operating conditions is necessary. Under the guidance of molecular refining, which will provide a new technological approach for China to shift processing mode from deep conversion to high selectivity.

Keywords: heavy oil, molecular refining, synergistic process, catalytic cracking, hydro-upgrading

doi: 10.1360/N032017-00169