

# 原油直接裂解制化学品技术开发

孙世源<sup>1\*</sup>, 王龙延<sup>1</sup>, 靳长友<sup>2</sup>, 孟凡东<sup>1</sup>, 施晓萌<sup>2</sup>, 闫鸿飞<sup>1</sup>, 杨鑫<sup>1</sup>

(1. 中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心, 河南 洛阳 471003;

2. 中国寰球工程有限公司, 北京 100012)

**摘要:**为了应对能源需求结构的变化,开发了原油直接裂解制化学品技术(COTOC)。采用双提升管催化裂化技术,2根提升管分别加工原油的轻、重馏分,同时回炼催化轻汽油和C<sub>4</sub>烯烃,达到最大化生产低碳烯烃和芳烃的目的。中试试验结果表明,对于石蜡基和中间基原油,所开发的催化剂具有较高的活性和低碳烯烃选择性,低碳烯烃和芳烃产率可达50%以上。将该技术与配套的芳烃抽提工艺和低碳烷烃脱氢工艺相结合,化学品产率可达70%以上。

**关键词:**原油; 化学品; 催化裂化; 双提升管

**中图分类号:** TQ015.9; TP391.9; O6-39

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)10-0232-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.045

## Development of direct crude oil cracking to chemicals technology

SUN Shi-yuan<sup>1\*</sup>, WANG Long-yan<sup>1</sup>, JIN Chang-you<sup>2</sup>, MENG Fan-dong<sup>1</sup>, SHI Xiao-meng<sup>2</sup>,

YAN Hong-fei<sup>1</sup>, YANG Xin<sup>1</sup>

(1. Luoyang R&D Center of Technology, Sinopec Engineering (Group) Co., Ltd., Luoyang 471003, China;

2. China Huanqiu Contracting & Engineering Co., Ltd., Beijing 100012, China)

**Abstract:** To cope with the change of layout of energy demand, a direct crude oil cracking for producing chemicals technology is developed. The technology employs a dual-riser catalytic cracking technology, which processes light and heavy fractions of crude oil respectively. Meanwhile, catalytic light gasoline and C<sub>4</sub> olefins are recycled to maximize the production of light olefins and aromatics. The pilot test results show that the developed catalyst has high activity and high selectivity for light olefins as it is used to process paraffin-based or intermediate-base crude oil, and the yields of light olefins and aromatics can exceed 50 w%. The yield of chemicals can exceed 70w% when this technology is used together with aromatics extraction process and light alkane dehydrogenation process.

**Key words:** crude oil; chemicals; catalytic cracking; dual risers

近年来,受经济增速放缓、经济结构变化和新能源迅速发展等因素的影响,全球石油需求增速不断下降,预计在2025年迎来拐点。同时,石油消费结构正发生变化,用于生产化工产品的石油占比呈上行趋势,化工产品的需求增速远大于油品需求增速,这促使炼油产业发生深刻变革。在此背景下,原油直接制化学品技术逐渐兴起。

目前原油直接制化学品技术主要有埃克森美孚原油直接蒸汽裂解制烯烃技术、沙特阿美催化法原油制化学品技术(CC2C)、沙特阿美热裂解法原油制化学品技术(TC2C)<sup>[1]</sup>、中国石化石油化工科学研究院(石科院)的原油催化裂解技术<sup>[2]</sup>、中国石油大学(华东)的原油催化裂解制化学品技术<sup>[3]</sup>。埃克森美孚原油直接蒸汽裂解制烯烃技术改进了传统的乙烯裂解炉,该技术直接将原油供给裂解炉,并在裂解炉对流段和辐射段之间加入一个闪蒸罐。该技术最大特点就是省略了常减压蒸馏等炼油装置,使得工艺流程大为简化。CC2C技术先将原油送到加

氢裂化装置,之后将脱硫后的较轻组分分离出来送至传统的蒸汽裂解装置进行裂解,较重组分送至高苛刻度催化裂化装置最大化生产烯烃。TC2C技术通过深度加氢裂解工艺加工原油,生成的未转化油进入蒸汽裂解装置进一步裂解生产烯烃。石科院的原油催化裂解技术针对不同类型的原料油,匹配了不同的加工路径。对于石蜡基原油,该技术将其切割为轻、重馏分后,分别进入双提升管催化裂化装置的轻油、重油提升管加工。对于中间基和环烷基原油,重馏分油需要经过加氢处理。中国石油大学(华东)的原油裂解制化学品技术采用反应区串联的催化裂化装置,分区加工原油的轻、重组分。该技术还处于概念设计阶段。

灵活多效催化裂化工艺(FDFCC)采用双提升管技术,可分别实现重油馏分与轻油馏分的优化操作,在多产丙烯和增产汽油方面获得了广泛应用,取得了显著的经济效益<sup>[4-8]</sup>。本文中在FDFCC工艺技术上,提出了原油直接裂解制化学品技术(COTOC),

收稿日期:2021-11-24;修回日期:2022-08-04

作者简介:孙世源(1987-),男,博士,高级工程师,研究方向为炼油工艺,通讯联系人,sunshiyuan.segr@sinopec.com。

开发了具有较高活性和低碳烯烃选择性的催化剂,大幅提高低碳烯烃和芳烃产率。

## 1 原油直接裂解制化学品工艺介绍

COTOC 技术的工艺流程如图 1 所示,原油经闪蒸塔进行切割后分为轻组分和重组分;重组分进入到重油提升管中进行催化裂化反应,生成的催化汽油随轻组分一同进入轻油提升管进行催化裂解反应;重油提升管和轻油提升管生成的气体经分离得

到的  $C_3 \sim C_4$  烷烃进入烷烃脱氢装置进一步增产丙烯和丁烯,重油提升管和轻油提升管生成的气体经分离得到的  $C_4$  烷烃与脱氢装置生成的  $C_4$  烷烃再返回轻油提升管通过催化裂解生产乙烯和丙烯;轻油提升管生成的催化裂解汽油经芳烃抽提后可得到 BTX 等芳烃产品,2 根提升管生成的催化柴油经抽提可得到混合芳烃作为化工原料;催化汽油和催化柴油的抽余油返回轻油提升管进一步增产乙烯和丙烯。

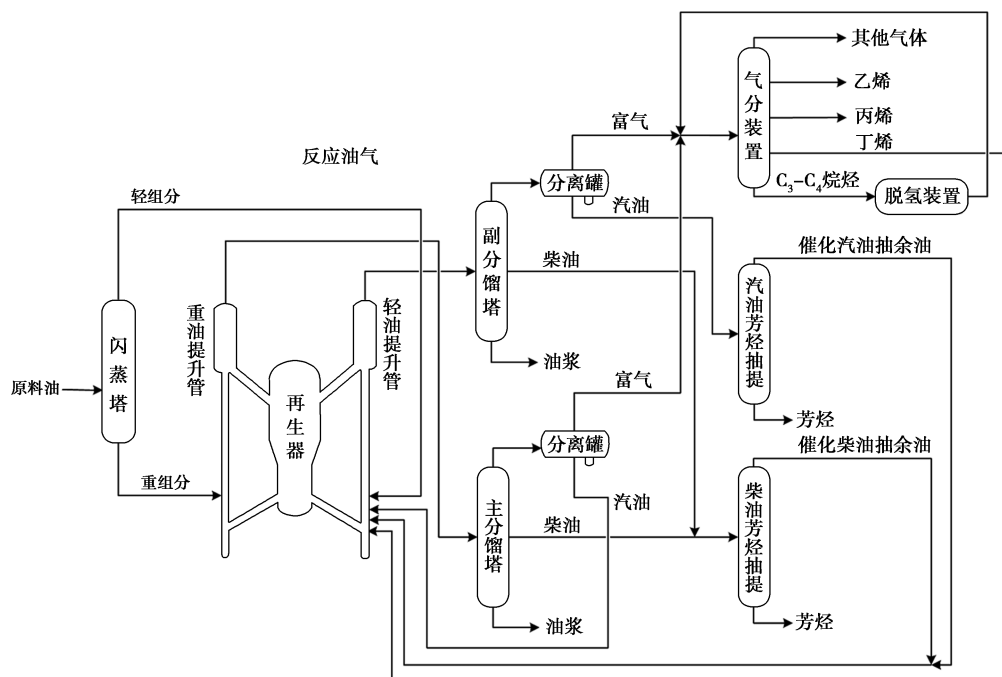


图 1 COTOC 工艺流程示意图

## 2 试验部分

### 2.1 原料和催化剂

试验所用原料为低硫石蜡基原油和低硫中间基原油,详细性质见表 1。根据 COTOC 工艺,将原油切割为汽油馏分、柴油馏分和常压渣油馏分,性质见表 2。催化剂性质见表 3,与常规催化剂相比,专用催化剂平衡活性更高,孔体积和比表面积更大,具有较高的裂解活性和轻烃选择性。

表 1 原料油性质

项目	石蜡基原油	中间基原油
密度(20℃)/(kg·m <sup>-3</sup> )	860.4	891.4
残碳/%	2.69	3.74
胶质、沥青质/%	9.3	15.92
氢质量分数/%	13.24	12.69
硫质量分数/%	0.10	0.15

表 2 汽油馏分、柴油馏分、常压渣油性质

油品	大庆直馏汽油	大港直馏汽油
收率/%	9.55	9.38
密度(20℃)/(kg·m <sup>-3</sup> )	696.7	764.6
苯体积分数/%	0.13	0.52
族组成(荧光法,体积分数)/%		
饱和烃	97.7	84.8
烯烃	0.0	0.0
芳烃	2.3	15.2
馏程(IBP/FBP)/℃	39/180	55/200
油品	大庆直馏柴油	大港直馏柴油
收率/w%	19.69	20.10
密度(20℃)/(kg·m <sup>-3</sup> )	834.2	848.1
氢质量分数/%	13.80	13.30
族组成(质量分数)/%		
链烷烃	44.8	41.9
环烷烃	33.7	34.1
芳烃	21.5	24.0
馏程(IBP/FBP)/℃	180/350	200/355

续表

油品	大庆常压渣油	大港常压渣油
收率/%	70.76	70.52
密度(20℃)/(kg·m <sup>-3</sup> )	903.7	925.8
氢质量分数/%	4.08	6.82
氮质量分数/%	12.98	12.38
族组成(质量分数)/%		
饱和烃	73.6	59.9
芳烃	16.8	24.9
胶质	9.4	13.1
沥青质	0.2	2.1

表 3 催化剂性质

项目	专用催化剂	项目	专用催化剂
MA 质量分数/%	70.0	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	205.4
孔体积/(mL·g <sup>-1</sup> )	0.263	RE <sub>2</sub> O 质量分数/%	7.25

## 2.2 试验装置

催化裂化中试试验装置见图 2。该装置提升管总高约 3 m, 两器为高低并列式, 常规进料量为 1.5 kg/h。装置标定期间, 通过对裂化气、烟气和生成油的计量、分析计算物料平衡, 之后对反应生成油进行实沸点蒸馏, 得到汽、柴油产品并进行化验分析。

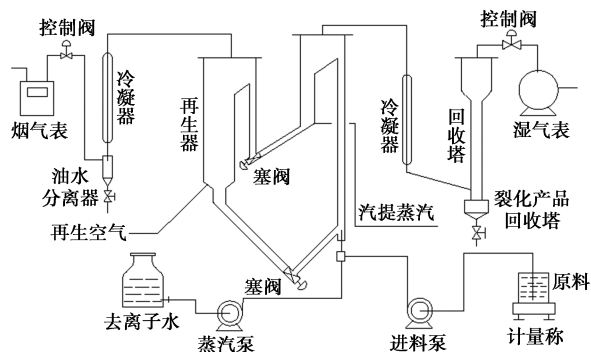


图 2 中型提升管试验装置

## 2.3 分析方法

裂化气用湿式流量计计量体积, 用 Agilent 7890A 型气相色谱仪进行离线分析, 测定裂化气中 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> 烃的馏分组成。液体产品经采集称量后用 PerkinElmer Clarus 500 气相色谱仪按照 ASTM D-2887 方法获取模拟蒸馏数据, 其中汽油切割温度为 205℃, 柴油切割温度为 350℃, 油浆切割温度高于 350℃。烟气用烟气流量计计量体积, 用 Agilent 6890 型气相色谱仪对烟气进行离线分析, 测定烟气组成, 用于计算焦炭产率。

## 3 结果与讨论

### 3.1 重油催化裂化

模拟双提升管催化裂化装置重油提升管反应条

件, 在中型提升管试验装置上分别考察以石蜡基常压渣油和中间基常压渣油为催化裂化原料的产品分布情况。提升管出口温度为 530℃, 反应压力(表压)为 0.1 MPa, 剂油比为 7.6, 反应时间为 2.7 s, 产品分布及催化汽油、催化柴油族组成见表 4。由表 4 可知, 2 种常压渣油的乙烯收率相对较低, 而丙烯及丁烯收率相对较高; 其中丙烯在液化气中占比达到质量分数 40% 以上, 说明该催化剂具有较高的低碳烯烃选择性。催化汽油的烯烃含量较高, 仍具有较好的裂化性能, 催化汽油和丁烯可以返回双提升管装置的轻油提升管进一步增产低碳烯烃。催化柴油总芳烃含量相对较高, 且多以双环芳烃为主, 不适合再进行深加工处理, 可以进行芳烃抽提, 将抽出的芳烃作为化工原料使用。

表 4 产品分布及汽、柴油族组成(质量分数) %

	石蜡基常渣	中间基常渣
产品分布		
干气	4.83	5.02
其中乙烯	2.10	2.21
液化气	35.29	30.17
其中丙烯	15.72	12.59
其中丁烯	8.21	7.82
汽油	29.52	31.27
柴油	12.66	14.08
油浆	8.68	9.20
焦炭	8.72	9.96
损失	0.30	0.30
合计	100	100
产品性质		
汽油族组成		
饱和烃	43.5	35.7
烯烃	37.6	33.6
芳烃	18.9	30.7
柴油族组成		
链烷烃	11.9	10.7
环烷烃	3.8	4.1
总芳烃	84.3	85.2

### 3.2 轻油催化裂解

模拟双提升管催化裂化装置轻油提升管反应条件, 在中型提升管试验装置上考察石蜡基原油的汽油馏分、柴油馏分、催化汽油以及中间基原油的汽油馏分、柴油馏分、催化汽油和 C<sub>4</sub> 混合烯烃催化裂解产品分布。提升管出口温度为 630℃, 反应压力(表压)为 0.1 MPa, 剂油比为 24.0, 反应时间为 3.5 s, 产品分布及催化汽油、催化柴油族组成见表 5。由表 5 可知, 在轻油提升管 630℃ 反应温度下, 能够得

到较高的乙烯和丙烯等高附加值产品收率。轻油催化裂解得到的汽油产品中烯烃含量普遍较低,芳烃含量较高。综合考虑,轻油催化裂解得到的汽油产品适合作为芳烃抽提原料生产 BTX 等轻芳烃产品。轻油催化裂解得到的催化柴油芳烃含量较高,可与重油提升管催化柴油混合进行芳烃抽提,将抽出的芳烃作为化工原料使用。

表 5 产品分布及汽、柴油族组成(质量分数)

	石蜡基 汽油 馏分	石蜡基 柴油 馏分	石蜡基 催化 汽油	中间基 汽油 馏分	中间基 柴油 馏分	中间基 催化 汽油	中间基 混合 C <sub>4</sub> 烯烃
产品分布(质量分数)/%							
干气	15.76	16.32	18.26	14.56	14.42	13.31	20.62
其中乙烯	8.33	9.25	9.01	7.58	8.14	6.48	17.33
液化气	28.73	39.13	27.56	21.31	25.40	21.31	60.00
其中丙烯	14.92	20.92	15.02	13.71	16.80	12.83	35.18
其中丁烯	7.57	12.50	6.63	7.09	10.46	6.05	13.93
汽油	51.01	22.91	43.67	52.95	28.64	50.14	12.70
柴油	1.97	17.62	6.28	3.13	19.68	7.44	0.66
油浆	0.00	1.29	0.84	0.00	2.16	1.28	0.00
焦炭	2.23	2.43	3.09	2.44	2.72	3.38	5.72
损失	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
合计	100	100	100	100	100	100	100
产品性质							
汽油族组成(体积分 数)/%							
饱和烃	60.8	12.8	15.9	50.7	10.6	15.2	62.6
烯烃	2.5	11.5	1.5	2.9	9.7	1.3	6.8
芳烃	36.7	75.7	82.6	46.4	79.7	83.5	30.6
柴油族组成(体积分 数)/%							
链烷烃	48.2	11.4	11.1	42.8	9.4	7.4	55.2
环烷烃	3.8	3.7	3.1	4.4	3.3	2.8	2.4
总芳烃	48.0	84.9	85.8	52.8	87.3	89.8	42.4

### 3.3 双提升管产品分布

按照石蜡基原油和中间基原油汽油馏分、柴油馏分和常压渣油馏分原始的实沸点蒸馏比例并综合重油提升管催化裂化和轻油提升管催化裂解的中试试验产品分布及产品性质数据进行汇算,得到了双提升管全装置的产品分布及产品性质数据。全装置的产品分布及汽、柴油性质见表 6。由表 6 可知,采用双提升管技术加工中间基原油和石蜡基原油,化学品收率可达到 50% 以上。

表 6 产品分布及汽、柴油性质

原料	石蜡基原油	中间基原油
产品分布(质量分数)/%		
干气	14.42	13.11
其中乙烯	8.07	7.27
液化气	36.36	30.99
其中丙烯	24.05	20.27
汽油	20.04	23.22
柴油	14.01	15.88
油浆	6.57	7.21
焦炭	8.20	9.19
损失	0.40	0.40
合计	100	100
化学品收率(乙烯+丙烯+芳烃)/%	56.57	57.23
产品性质		
汽油族组成(质量分数)/%		
饱和烃	29.7	24.6
烯烃	4.4	4.1
芳烃	65.9	71.3
柴油族组成(质量分数)/%		
链烷烃	16.1	13.8
环烷烃	3.6	3.8
总芳烃	80.2	82.4

### 3.4 COTOC 工艺产品分布

为了获取更高的化学品产率,可以将双提升管工艺、芳烃抽提工艺和低碳烷烃脱氢工艺相耦合。双提升管工艺生产的汽油和柴油都是良好的芳烃抽提原料,可通过芳烃抽提获取更高的化学品收率;同时芳烃抽提工艺生产的抽余油又具有良好的裂解性能,可返回轻油提升管继续转化;双提升管工艺具有较高的丙烷和丁烷产率(大于 10%),与低碳烷烃脱氢工艺相耦合可进一步提高低碳烯烃产率。耦合双提升管工艺、烷烃脱氢工艺和芳烃抽提工艺,得到 COTOC 工艺产品分布见表 7。

表 7 产品分布

原料	石蜡基原油	中间基原油
产品分布		
H <sub>2</sub> S	0.07	0.09
H <sub>2</sub>	1.28	1.11
CH <sub>4</sub>	4.44	4.09
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	11.18	10.06
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.20	2.97
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	34.54	29.62
轻芳烃	17.07	20.46
重芳烃	11.29	13.19
油浆	6.77	7.41
焦炭	9.68	10.53
损失	0.48	0.47
合计	100.00	100.00
化学品	74.08	73.33

从表 7 可以看出, COTOC 工艺加工石蜡基原油和中间基原油, 化学品(乙烯+丙烯+芳烃)收率均可达到 73% 以上。相对于石蜡基原油, 中间基原油的乙烯、丙烯收率较低, 芳烃收率较高。产品中乙烯选择性较高, 在干气中占比达到质量分数 55% 以上。采用  $C_4$  烯烃回炼、 $C_3 \sim C_4$  烷烃脱氢等技术, 可以将液化气中的丙烷、丁烷和丁烯全部转化为乙烯和丙烯等高附加值产品。总体而言, COTOC 工艺丙烯收率显著高于乙烯, 是以多产丙烯为主的原油直接裂解制化学品技术。

COTOC 工艺氢气和甲烷产率较高。氢气既是化工原料也是能源载体, 本身具有较高附加值。目前, 甲烷制烯烃和芳烃技术快速发展, 已经到了从实验室走向产业化的阶段, 随着甲烷转化制化学品技术的进一步发展和成熟, COTOC 工艺与甲烷转化技术耦合, 将进一步提高本工艺的化学品收率至 80% 左右。

### 3.5 工业放大的技术重点

COTOC 工艺还未进行工业应用, 尚有以下工程化问题需要在进一步的工作中进行合理解决。

(1) COTOC 工艺重油提升管采用常规催化裂化的操作条件, 轻油提升管采用催化裂解的操作条件, 两者在反应温度、反应深度、剂油比、蒸汽用量等方面都有较大区别, 在同一套反应-再生装置内, 实现 2 种工艺的耦合, 要合理控制再生器与不同反应器之间的压差, 优化压力控制系统, 实现催化剂在两器之间的良好流化和输送。

(2) 轻油提升管加工原料包括原油轻馏分、催化汽油、混合丁烯、汽油抽余油和柴油抽余油, 需要合理布局进料喷嘴, 优化各股进料流量, 充分发挥双提升管装置灵活多效的优势, 实现各原料的充分催化裂解。

(3) 为降低投资, COTOC 工艺采用 1 套气体分离系统。气体分离装置的设计, 既要考虑装置大型化的问题, 还需优化气体分离系统的工艺流程, 降低

工艺能耗。

(4) COTOC 工艺气体产率高, 为了降低气体分离系统负荷, 需要改进再生催化剂汽提系统, 尽可能降低再生催化剂携带进入反应系统的烟气量。

## 4 结论

原油直接裂解制化学品技术(COTOC)利用双提升管灵活多效的优势将原油最大化转化为高附加值化学品, 原油制化学品转化率可达到 70% 左右。同时, 该技术具有原料适应性强、工艺流程短、操作灵活、反应苛刻度和整体能耗较低等特点, 与传统的炼化一体化技术(化学品收率 50% 左右)相比, 具有更高的化学品产率和显著的成本优势, 在目前炼油产业结构调整的背景下, 商业化前景巨大。

### 参考文献

- [1] Corma Avelino, Corresa E, Mathieu Y, *et al.* Crude oil to chemicals: Light olefins from crude oil [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(1): 12-46.
- [2] 中国石化原油直接制化学品技术取得突破性进展[J]. *石油炼制与化工*, 2021, 52(7): 100.
- [3] 李春义, 喀山·巴沙尔, 王国玮, 等. 一种原油催化裂解制低碳烯烃和芳烃的方法; CN201811189551.1[P]. 2019-02-22.
- [4] 孟凡东, 王龙延, 郝希仁. 降低催化裂化汽油烯烃技术——FDFCC 工艺[J]. *石油炼制与化工*, 2004, 35(8): 6-10.
- [5] 陈曼桥, 孟凡东. 增产丙烯和生产清洁汽油新技术—FDFCC-III 工艺[J]. *石油炼制与化工*, 2008, 39(9): 1-4.
- [6] Sun Shiyuan, Meng Fandong, Yan Hongfei. Coker gasoline as a hydrogen donor for FCC[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2019, 37(4): 396-401.
- [7] Sun Shiyuan, Meng Fandong, Yan Hongfei, *et al.* Research on HICO entering the secondary riser of FDFCC unit to improve light aromatics production[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 178: 857-862.
- [8] Sun Shiyuan, Meng Fandong. Processing of secondary cracking light cycle oil by combined process [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2020: 1-7. ■
- [9] 贾艳明. HZSM-5 分子筛催化剂上甲醇转化制芳烃反应性能及机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [10] Jiapeng G, Ning Z, Lin S, *et al.* Modular based flexible digital twin for factory design [J]. *Journal of Ambient Intelligence and Humanized Computing*, 2019, 10(3): 1189-1200.
- [11] Knozinger H, Kochloeff K, Meye W. Kinetics of the bimolecular ether formation from alcohols over alumina[J]. *Journal of Catalysis*, 1973, 28(1): 69-75.
- [12] Kubelkova L, Novakova J, Nedomova K. Reactivity of surface species on zeolites in methanol conversion[J]. *Journal of Catalysis*, 1990, 124(2): 441-450.
- [13] 刘锡文, 韩旭, 赵河立, 等. PDMS 软件在海水淡化工程中的应用[J]. *计算机应用与软件*, 2013, 30(7): 104-107. ■

(上接第 231 页)