

Catalytic Cracking of Residua Super-Critical Fluid Extraction Fractions

Xuewen Sun¹, Xiaoguang Pei¹, Ying Zhao¹, Ping Li², Hai Zeng², He Huang²

¹State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Beijing), Beijing

²China Petroleum Liaohe Petrochemical Industries Co., Panjin Liaoning

Email: sunxwb2000@163.com

Received: Feb. 27th, 2018; accepted: Mar. 12th, 2018; published: Mar. 19th, 2018

Abstract

Liaohe vacuum residue (Liaohe VR) and Venezuela Orinoco atmospheric residue (Orinoco AR) were separated into 13 and 15 narrow subfractions respectively using supercritical fluid extraction fractionation (SFEF) with n-pentane as solvent, and the properties of subfractions were characterized. The catalytic cracking reactions of different SFEF subfractions were conducted in a fixed fluidized bed reactor system. The results showed that coke yield increased as the SFEF subfraction became heavier, and the yields of naphtha and diesel decreased. Except Concarbon residue (CCR) of feed, the coke yields were affected by aromatic carbon rate (fa) and the parameter of aromatic ring condensation (H_{AU}/C_A). The coke yield was inverse exponentially correlated with the CCR content, fa and H_{AU}/C_A . A catalytic cracking product yield model was derived based on saturates/aromatics/resins/asphaltenes (SARA) contents of SFEF subtraction to determine the maximum resins content of feedstock for catalytic cracking process.

Keywords

Liaohe Vacuum Residue, Orinoco Atmospheric Residue, Subfractions, Catalytic Cracking

渣油超临界萃取窄馏分的催化裂化反应

孙学文¹, 裴晓光¹, 赵莹¹, 李平², 曾海², 黄鹤²

¹中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京

²中国石油天然气股份有限公司辽河石化公司, 辽宁 盘锦

Email: sunxwb2000@163.com

收稿日期: 2018年2月27日; 录用日期: 2018年3月12日; 发布日期: 2018年3月19日

摘要

本文以正戊烷为溶剂,采用超临界萃取装置分别将辽河减渣及委内瑞拉常渣切割成13个及15个窄馏分并对窄馏分性质进行了测定,在小型固定流化床装置上考察了不同窄馏分的催化裂化性能。研究结果表明,随着窄馏分变重,焦炭产率增加,汽油及柴油收率降低。焦炭产率除了与CCR值有关外,还与原料的芳碳率fa及芳香环系缩合度参数 H_{AU}/C_A 有关。焦炭产率与CCR比值与原料CCR、芳碳率及 H_{AU}/C_A 之间遵循指数变化关系。同时提出了依据原料四组分预测催化裂化产率的关联式。

关键词

辽河减渣, 委内瑞拉常渣, 窄馏分, 催化裂化

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

作为炼油厂的重要二次加工过程,催化裂化可以将重质石油馏分转化成高价值的发动机燃料,例如汽油和柴油以及诸如烯烃等化工原料。多年来,为了获得最大轻油收率,人们对催化裂化工艺进行了诸多改进,主要体现在高活性催化剂的开发、先进FCC反应器设计及附属设备设计上,这些方面的改进使得优化FCC操作及减少二次反应变成可能。

由于CCR和金属可以使催化剂快速失活并降低目的产品的选择性,原料的CCR和金属含量通常作为催化裂化原料选择的标准。因此,通常采用分馏或预加氢处理工艺来处理FCC原料,获得CCR与金属含量合格的催化原料。

为了依据原料性质预测产品产率,通常需要利用超临界流体萃取分馏将原料切割成不同的窄馏分并获得相应的原料及其窄馏分的基础数据。

原料性质对FCC产品分布的影响已经开展了广泛的研究,Ancheyta-Juárez等[1]利用三集总及四集总反应动力学模型预测FCC产品分布,Gao等[2][3]将提升管流动力学与复杂的FCC反应动力学模型耦合,开发出一个综合性的提升管模拟关系式,该关系式可以沿提升管反应器高度预测产品产率。Xu等[4]提出了一个依据原料四组分含量预测FCC产品产率的通用模型。但是,前人研究中所用原料的沸程变化很大,组成相当复杂,预测结果仍然存在较大误差。为了更准确地依据原料组成与性质来预测FCC产品分布,本文选择两种性质差别较大的辽河减渣及委内瑞拉常渣为研究对象,并利用两种渣油的窄馏分开展FCC实验,以期获得利用原料性质预测产品分布的关联式。

2. 实验部分

2.1. 超临界萃取窄馏分样品的制备

辽河减渣及委内瑞拉常渣的样品由中石油炼厂提供,并利用超临界萃取装置分割成多个窄馏分。辽河减渣及委内瑞拉常渣油品性质见表1。

制备窄馏分的装置及步骤在文献[5][6]中已有描述。萃取段与分馏段的温度分别设定为230℃和

Table 1. Properties of Liaohe VR and Orinoco AR
表 1. 辽河减渣与委内瑞拉常渣的性质

	Liaohe VR	Orinoco AR
Density at 20°C (g·cm ⁻³)	1.0271	1.0303
CCR (wt%)	24.01	18.44
Molecular weight (VPO), g·mol ⁻¹	1190	866
Saturates	20.55	20.15
S aromatics	26.20	40.69
SARA (wt%)	Resins	38.53
Asphaltenes	14.72	12.21
C	87.06	84.00
Elemental analysis (wt%)	H	9.88
	S	0.48
	N	1.55
	H/C	1.36
Metal content (μg/g)	Ni	175
	V	3.6
		549

250℃，以正戊烷为溶剂，将1公斤的原料泵入到萃取釜中，萃取初始压力设定为4.0 MPa，并以1 MPa/h速度升压至12 MPa，按照5 wt%收率分别获得一系列窄馏分。重复上述分馏实验，以便获得更多的窄馏分，作为后续催化裂化反应的原料。

2.2. 催化裂化实验

窄馏分的催化裂化实验在小型固定流化床装置上进行，该装置上部装有过滤器以防止催化剂逸出。装置如图1所示。

小型固定流化床装置有5部分组成，即油水系统、反应部分、温度控制系统、产品分离及收集系统。反应器中装有60 g 催化剂，利用过热蒸汽使催化剂流化，反应以间歇方式进行。

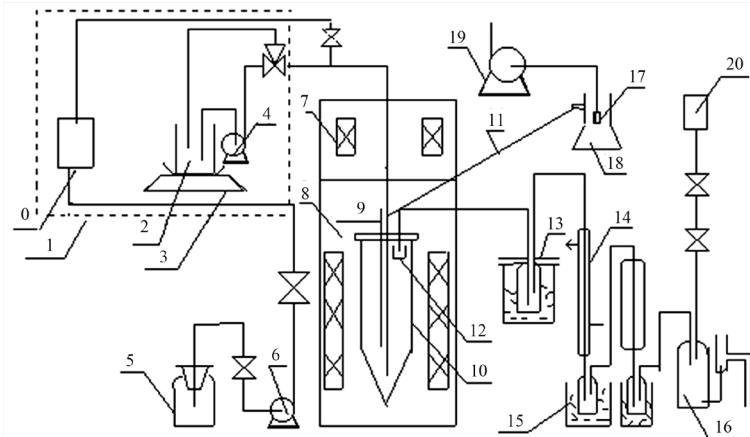
原料从原料罐中经泵进入预热炉加热到150℃后，与过热水蒸气在预混合器中混合进入反应器，原料罐下方的电子天平记录进入反应器的原料量。进入反应器的原料与流化的催化剂接触并随即发生反应，反应油气经过冷凝分离成气体与液体样品。反应结束后，继续用过热蒸汽吹扫催化剂几分钟，使得吸附在催化剂表面的油气脱附下来，利用真空泵从反应器中取出待生催化剂，然后分析催化剂表面吸附的焦炭量。

实验采用的工业平衡催化剂LHO-1取自中石油兰州炼油厂，其性质如表2所示。

催化裂化实验条件列于表3。

2.3. 分析方法

渣油及窄馏分的密度按照GB/T 1984-1992方法测定，60℃时以甲苯为溶剂，利用Knauer K-7000型气体渗透压装置测定平均分子量，根据SH/T 0170-92方法测定残炭值(CCR)，根据ASTM D2007-11进行四组分分析，利用元素分析仪测定碳、氢元素含量，使用EA1112和Antek7000测定其它及硫含量。使用ICP-OES测定金属含量。采用Varian Unity Inova 500 MHz光谱仪测定不同窄馏分的¹H-NMR，气体收率根据收集的气体量，利用理想气体状态方程计算得到，汽油和柴油收率分别根据模拟蒸馏色谱获得，焦炭收率利用HV-4B型定碳仪确定。



0: steam furnace; 1: constant temperature box; 2: feedstock; 3: electronic balance; 4: oil pump; 5: water tank; 6: water pump; 7: preheater; 8: reactor furnace; 9: thermocouple; 10: reactor; 11: inlet and outlet of catalysts; 12: filter; 13,14: condenser; 15: collecting bottle for liquid products; 16: gas collection; 17: filter; 18: suction flask; 19: vacuum pump; 20: gas sample bag

Figure 1. Schematic diagram of fixed fluidized bed catalytic cracking reactor system

图 1. 小型固定流化床催化裂化反应装置

Table 2. Properties of LHO-1 catalyst
表 2. 催化剂 LHO-1 性质

Properties	Value
Na ₂ O (wt%)	0.16
Re ₂ O ₃ (wt%)	5.8
Specific area (m ² ·g ⁻¹)	261
Pore volume (mL·g ⁻¹)	0.38
Apparent density (g·cm ⁻³)	0.74
Micro-activity (800°C for 4 h) (%)	83

Table 3. Process operating parameters of FCC experiments
表 3. 催化裂化实验操作参数

Parameters	Value
Reaction temperature (°C)	500
Steam flow rate (mL·min ⁻¹)	2
Amount of catalyst (g)	60
Catalyst to oil ratio (wt/wt)	6
Steam to oil ratio (wt/wt)	0.07
Residence time (s)	1.5~4

3. 结果与讨论

3.1. 窄馏分性质随累积收率变化的关系

从表 1 数据可知, 辽河减渣的沥青质含量为 14.72%, 而委内瑞拉常渣的沥青质含量为 12.21%。其窄馏分性质见图 2。

从图中可以看出, 委内瑞拉常渣经过超临界萃取分馏, 可以得到 15 个窄馏分, 累积收率为 76.58 wt%,

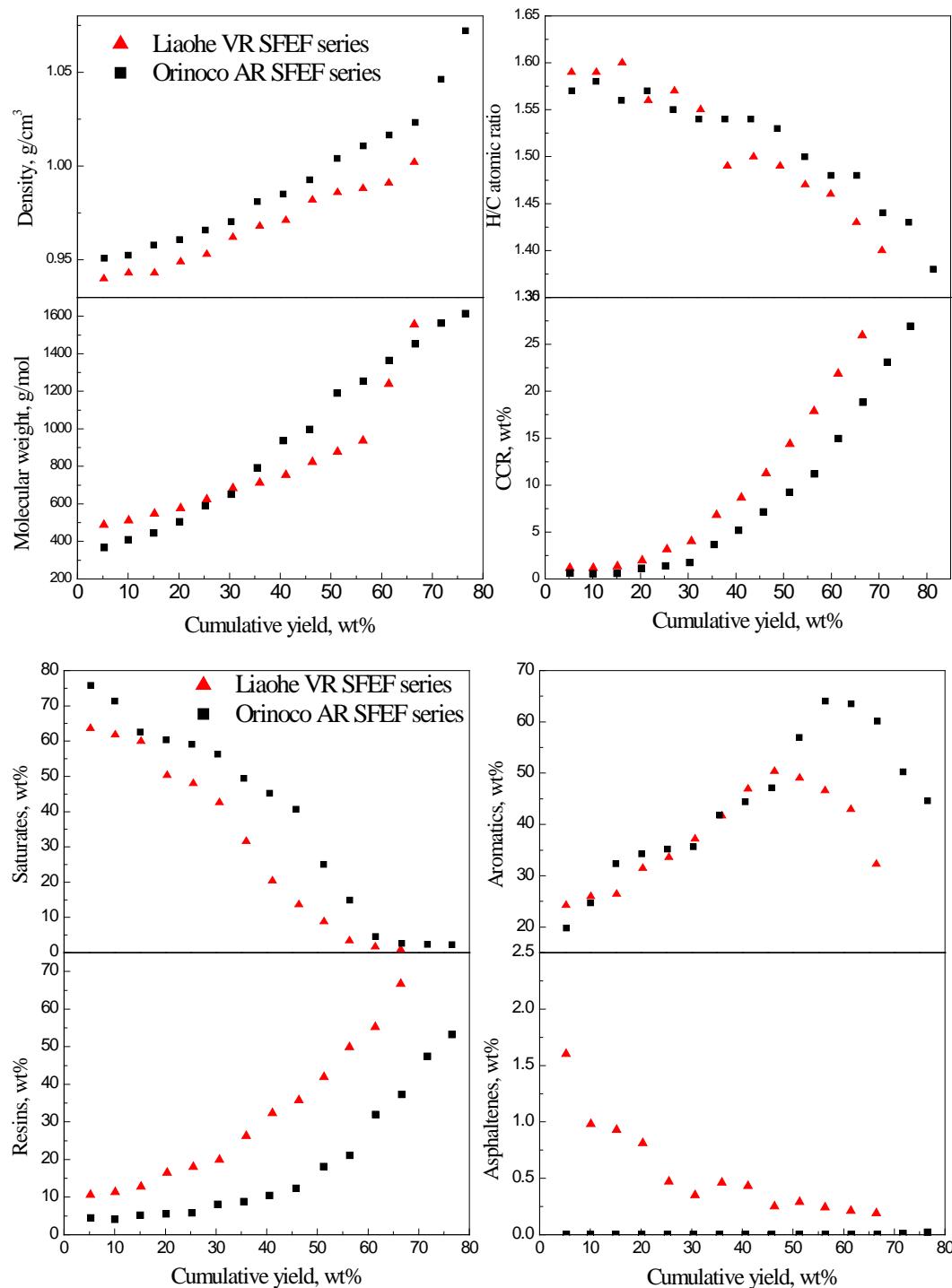


Figure 2. Properties of Orinoco AR and Liaohe VR SFEF subfractions: density; hydrogen to carbon atomic ratio; number average molecular weight; CCR and SARA

图 2. 两种渣油的萃取窄馏分性质：密度、氢碳原子比、平均分子质量、残炭及四组分

对于辽河减渣，可以得到 13 个窄馏分，累积收率为 66.48 wt%。窄馏分的密度、平均分子质量和 CCR 值随累积收率增加而增大，但 H/C 原子比随累积收率增加而降低。对比两种原料窄馏分性质发现，辽河减渣窄馏分的密度、H/C 原子比、饱和分和芳香分含量低，但其 CCR、胶质和沥青质含量高。

3.2. 催化裂化产物收率与特性因数 K_H 的关系

根据文献[7], K_H 可以用来表示催化原料的平均化学组成, 因此原料的催化裂化性能与 K_H 之间可能存在良好的关联性。对于所有的窄馏分, 汽油与焦炭产率与 K_H 的关系如图 3 所示。

由图 3 可知, 随着 K_H 增加, 汽油产率增大, 而焦炭产率降低。对于所有的窄馏分, 可以看到二者之间存在较好的线性关系。对比发现, K_H 相同时, 辽河减渣窄馏分的汽油收率比委内瑞拉常渣窄馏分汽油收率低, 这是由于委内瑞拉常渣窄馏分的饱和分含量高而芳香分与胶质含量低的原因造成的。当 K_H 超过 6.57 时, 委内瑞拉常渣窄馏分的焦炭产率超过辽河减渣窄馏分的焦炭产率, 这意味着焦炭产率不仅受 K_H 的影响, 也受原料其他结构参数的影响。

3.3. 汽油收率与四组分的关联

如图 2 所示, 委内瑞拉常渣的萃取窄馏分中几乎不含有沥青质, 辽河减渣的萃取窄馏分中仅含有少量的沥青质。沥青质主要集中在超临界萃取残渣中[8]。由于饱和分主要是由烷烃与环烷烃组成, 因此在催化过程主要转化为气体、汽油和柴油, 只有少量经过顺序反应转化成焦炭。芳香分发生断侧链反应生成汽油, 而芳香环在催化裂化条件下不能发生开环, 部分也进入到汽油馏分中。但芳香环将进一步吸附在催化剂表面, 逐步缩合成焦炭。

利用多元素线性关联催化产品产率与四组分的关系, 方程(1)表达了渣油窄馏分的汽油收率与饱和分、芳香分和胶质的关系, 关联系数为 0.9969。

$$\text{汽油收率\%} = 0.4236\text{Sat\%} + 0.2679\text{Ar\%} + 0.1510\text{Re\%} \quad (1)$$

式中, Sat\%, Ar\% 和 Re\% 分别代表饱和分、芳香分和胶质的质量百分含量。

汽油收率的实验值与计算值比较结果见表 4, 结果吻合度较好。

方程(1)中的系数表明, 有 42% 的饱和分, 26% 的芳香分及 15% 的胶质转化成汽油。胶质馏分贡献小, 主要是由于胶质中的芳香环数较多, 很难裂解, 只有部分发生断侧链反应, 一部分进入汽油馏分, 另一部分进入柴油及重油馏分中。同时胶质的存在, 也抑制了饱和分和芳香分的裂解, 最终吸附在催化剂表面而形成焦炭[9]。

3.4. 轻油收率与四组分的关联

催化裂化工艺的目的是最大限度获得轻油(汽油 + 柴油)收率, 方程(2)表达了轻油收率与渣油窄馏分四组分的线性关系, 相关指数达到 0.9989。

$$\text{轻油收率\%} = 0.6372\text{Sat\%} + 0.5290\text{Ar\%} + 0.2237\text{Re\%} \quad (2)$$

从方程(2)中可知, 催化裂化过程中的轻油主要由饱和分与芳香分产生, 胶质对轻油收率的贡献相对较小。轻油收率的实验值与计算值的比较情况见表 5, 二者的吻合度较好。

从方程中可以看出, 渣油窄馏分的饱和分与芳香分对轻油收率的影响显著。饱和分与芳香分对轻油收率的影响结果如图 4 所示。

3.5. 柴油收率与四组分的关联

利用方程(2)减去方程(1), 即可得到柴油收率与四组分的关联式(3)。

$$\text{柴油收率\%} = 0.2136\text{Sat\%} + 0.2611\text{Ar\%} + 0.0727\text{Re\%} \quad (3)$$

方程(3)中的关联系数表明, 21% 的饱和分, 26% 的芳香分以及 7% 左右的胶质转化成柴油。这也说明少于 2 个环的芳香分直接转化成柴油, 而胶质中只有从芳环上断裂下来的侧链转化成柴油, 其余部分已经超出柴油的馏程范围或转化成焦炭。

Table 4. Calculated and experimental values for naphtha yields (wt %)
表 4. 汽油收率的实验值与计算值比较

Cuts No.	Liaohe VR SFEF series		Orinoco AR SFEF series	
	Exptl	Calcd	Exptl	Calcd
1	36.77	35.04	37.49	38.07
2	36.01	34.83	37.25	37.42
3	35.09	34.38	37.46	35.93
4	33.88	32.20	36.42	35.53
5	31.76	32.03	34.35	35.31
6	30.72	31.00	31.37	34.60
7	27.31	28.51	32.03	33.46
8	24.82	26.07	31.17	32.62
9	23.97	24.66	31.82	31.68
10	22.83	23.18	31.50	28.56
11	22.17	21.44	25.58	26.65
12	21.53	20.54	26.24	23.77
13	20.64	19.07	23.95	22.85
14			21.17	21.61
15			19.73	20.92

Table 5. Calculated and experimental values for light oil yields (wt %)
表 5. 轻油收率实验值与计算值比较

Cuts No.	Liaohe VR SFEF series		Orinoco AR SFEF series	
	Exptl	Calcd	Exptl	Calcd
1	57.33	55.72	60.61	59.74
2	55.52	55.62	59.90	59.38
3	54.43	55.00	59.80	58.10
4	53.44	52.34	59.00	57.74
5	50.52	52.34	57.25	57.52
6	48.72	51.25	54.38	56.51
7	45.92	48.05	54.46	55.56
8	43.94	45.02	53.95	54.62
9	42.16	43.32	54.54	53.55
10	40.27	40.90	52.29	50.09
11	38.04	37.93	46.23	48.08
12	36.95	36.12	44.86	43.64
13	34.22	32.52	42.76	41.82
14			40.71	38.67
15			37.06	36.91

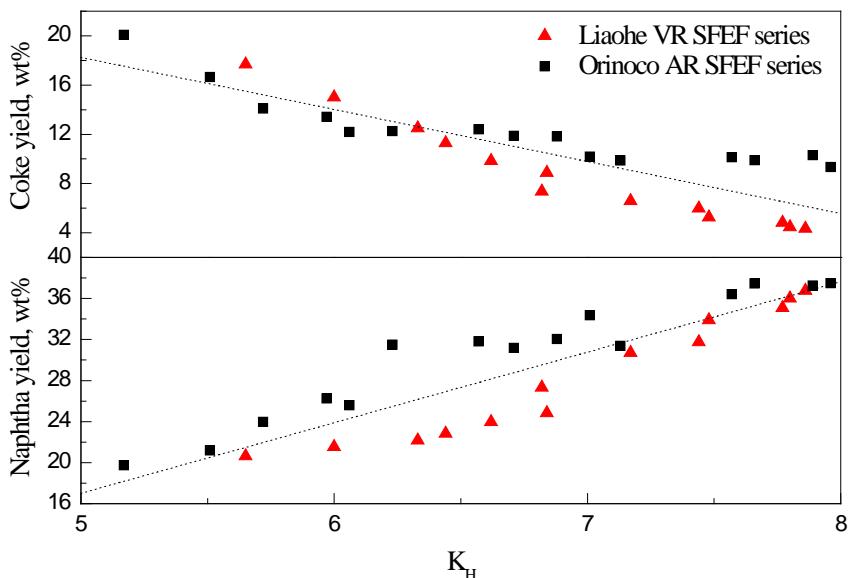


Figure 3. The relationship of naphtha and coke yield to K_H for narrow cuts
图 3. 窄馏分汽油及焦炭收率与 K_H 的关系曲线

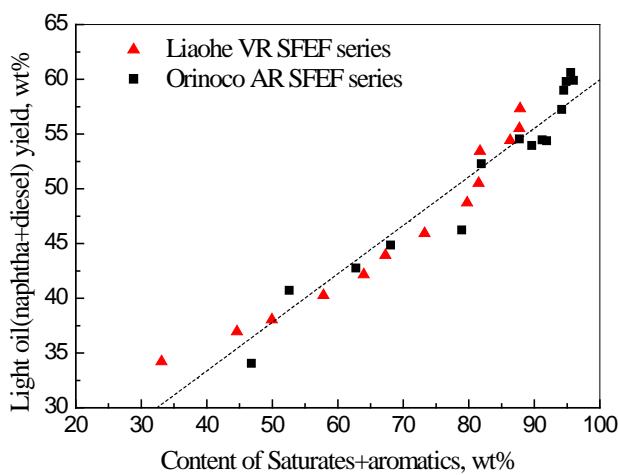


Figure 4. Relationship between light oil yield and saturates plus aromatics contents
图 4. 轻油收率与饱和分和芳香分之和的关联曲线

3.6. 焦炭产率与四组分的关联

众所周知, FCC 过程中生成的焦炭有三种类型, 即附加碳、催化碳及可汽提碳, 附加碳主要与原料的 CCR 有关。饱和分及某些类型芳香分的生焦量是比较低的, 而胶质及沥青质分子中大量的芳香环在催化裂化条件下不能开环, 但却很容易聚合形成焦炭。焦炭收率与胶质 + 沥青质含量的关系如图 5 所示。

从图中可以看出, 尽管两种渣油窄馏分焦炭收率胶质+沥青质含量的直线斜率相近, 但直线的截距却相差很大, 这意味着焦炭收率不仅仅受胶质与沥青质含量影响, 也受其它参数诸如碳型结构、杂原子化合物的影响。从组成分析也可以看出, 正是由于大多数 V 原子与芳香环结合在一起[10], 超过一半以上的硫化物以噻吩的形式存在[11], 且委内瑞拉常压渣油的芳碳率比辽河减渣的芳碳率高, 这些杂原子的存在也增加了催化原料的芳香度, 从而导致委内瑞拉窄馏分催化裂化过程中生成过量的焦炭。

3.7. 焦炭产率与 CCR 的关联

由分析结果知, CCR 值随窄馏分累积收率增加而增加, 焦炭收率也随着窄馏分变重而增加。尽管二者增加的趋势是一致的, 但二者并非呈线性关系变化, 且随着 CCR 值增加, 焦炭产率相反比 CCR 值还低, 说明传统上利用 CCR 值判断生焦量是不够准确的。研究发现, 对于不同的窄馏分, 焦炭产率与 CCR 的比值变化很大, 变化范围在 0.65~19.58 之间, 表明 CCR 不能作为萃取窄馏分生焦量的唯一判据。由于多环芳香碳具有强吸附能力, 很容易吸附在催化剂表面并不能及时脱附, 从而促进了催化碳的生成, 这正是焦炭产率与 CCR 值之比随窄馏分变重逐步降低的原因, 也说明催化过程中的生焦量还受原料的芳碳率及芳香环系缩合度影响。焦炭产率与 CCR 值之比随 CCR 值、芳碳率及芳香环系缩合度参数 H_{AU}/C_A 的变化关系如图 6 所示。

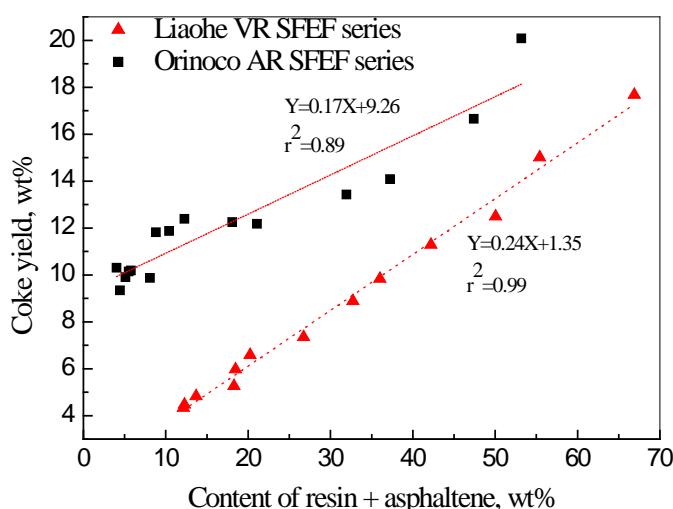


Figure 5. Relationship between coke yield and resin plus asphaltene contents

图 5. 焦炭收率与胶质和沥青质之和的关联曲线

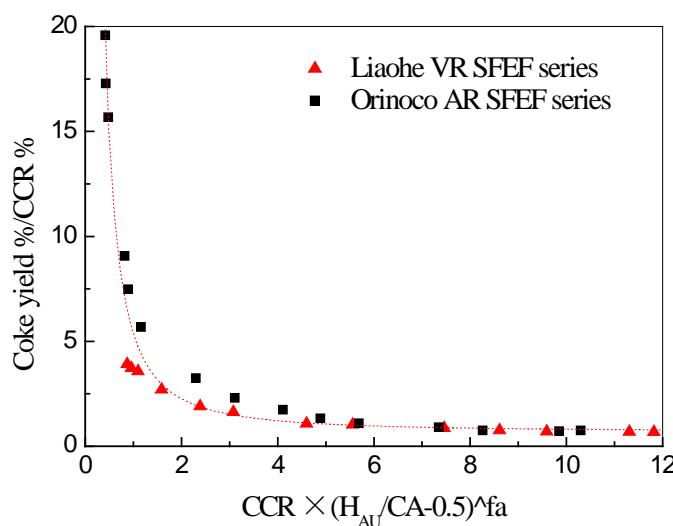


Figure 6. Relationship between coking yield and $CCR \times (H_{AU}/C_A - 0.5)^{fa}$ for different SFEF series

图 6. 不同窄馏分焦炭收率与 $CCR \times (H_{AU}/C_A - 0.5)^{fa}$ 的关联曲线

因此,对于超临界萃取窄馏分,我们提出了一个 Coke/CCR 与 $CCR \times (H_{AU}/C_A - 0.5)^{fa}$ 的指数关联式(4):

$$\text{Coke yield \% / CCR \%} = a + b \times \exp(CCR \times (H_{AU}/C_A - 0.5)^{fa})^c \quad (4)$$

式中系数 a, b, c 分别为 0.68, 4.67 and -1.56, 关联式的相关度指数为 0.97。

4. 结论

1) 辽河减渣及委内瑞拉常渣经过超临界萃取分馏, 分别可以得到 13 个和 15 个窄馏分, 累积收率分别为 66.48 wt% 和 76.58 wt%, 且窄馏分的密度、平均分子质量及残炭随着累积收率的增加而增加, 氢碳原子比随累积收率的增加而降低;

2) 随着窄馏分的变重, 催化裂化的生焦率增加, 总液收下降。对于萃取窄馏分而言, 汽油、柴油及轻油收率与饱和分、芳香分和胶质的关系分别为: 汽油收率% = 0.4236Sat% + 0.2679Ar% + 0.1510Re%, 柴油收率% = 0.2136Sat% + 0.2611Ar% + 0.0727Re% 和轻油收率% = 0.6372Sat% + 0.5290Ar% + 0.2237Re%;

3) 生焦率与残炭值之比随窄馏分变重呈下降趋势, 生焦量除了与残炭、胶质、沥青质含量有关外, 还与窄馏分的芳香环系缩合度参数 H_{AU}/C_A 及原料的芳碳率有关, 其指数关联模型为: Coke yield %/CCR % = $0.68 + 4.67 \times \exp(CCR \times (H_{AU}/C_A - 0.5)^{fa})^{(-1.56)}$ 。

参考文献

- [1] Ancheyta-Juárez, J. and Murillo-Hernández, J.A. (2000) A Simple Method for Estimating Gasoline, Gas, and Coke Yields in FCC Processes. *Energy & Fuels*, **14**, 373-379. <https://doi.org/10.1021/ef990140y>
- [2] Gao, J., Xu, C., Lin, S., Yang, G. and Guo, Y. (2001) Simulations of Gas-Liquid-Solid 3-Phase Flow and Reaction in FCC Riser Reactors. *AIChE Journal*, **47**, 677-692. <https://doi.org/10.1002/aic.690470315>
- [3] Gao, J., Xu, C., Li, S. and Yang, G. (1999) Advanced Model for Turbulent Gas-Solid Flow and Reaction in FCC Riser Reactors. *AIChE Journal*, **45**, 1095-1113. <https://doi.org/10.1002/aic.690450517>
- [4] Xu, C., Gao, J., Zhao, S., et al. (2005) Correlation between Feedstock SARA Components and FCC Product Yields. *Fuel*, **75**, 669-674. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.009>
- [5] Shi, T.-P., Hu, Y.-X., Xu, Z.-M., Su, T. and Wang, R.-A. (1997) Characterizing Petroleum Vacuum Residue by Supercritical Fluid Extraction and Fractionation. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **36**, 3988-3992. <https://doi.org/10.1021/ie970152b>
- [6] Yang, G. and Wang, R.A. (1999) The Supercritical Fluid Extractive Fractionation and the Characterization of Heavy Oils and Petroleum Residua. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **22**, 47-52. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00056-4](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00056-4)
- [7] 徐春明, 杨朝合. 石油炼制工程[M]. 第四版. 北京: 石油工业出版社.
- [8] Chung, K.H. and Xu, C. (2001) Narrow-Cut Characterization Reveals Residua Processing Chemistry. *Fuel*, **80**, 1165-1177. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00181-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00181-2)
- [9] Gao, J. and Xu, C. (1999) A Review of the Chemistry for Catalytic Cracking of Heavy Oils. *Petroleum Science and Technology*, **17**, 471-490. <https://doi.org/10.1080/10916469908949729>
- [10] McKenna, A.M., Purcell, J.M., Rodgers, R.P. and Marshall, A.G. (2010) Heavy Petroleum Composition. 1. Exhaustive Compositional Analysis of Athabasca bitumen HVGO Distillates by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Definitive Test of the Boduszynski Model. *Energy Fuel*, **24**, 2929-2938. <https://doi.org/10.1021/ef100149n>
- [11] Zhao, S., Sparks, B.D., Kotlyar, L.S. and Chung, K.H. (2002) Reactivity of Sulphur Species in Bitumen Pitch and Residua during Fluid Coking and Hydrocracking. *Petroleum Science and Technology*, **20**, 1071-1085. <https://doi.org/10.1081/LFT-120003698>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-8844，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjct@hanspub.org