

综述与专论

催化裂解技术及其催化剂的研究进展

李贤丰^{1,2}, 郭琳琳², 申宝剑²

(¹ 中国石油化工科技开发有限公司, 北京 100029; ² 中国石油大学(北京)化学工程学院, 北京 102249)

摘要: 以乙烯、丙烯为代表的低碳烯烃是重要的基本有机化工原料, 世界上对其需求和生产量都远高于其他化工产品。随着世界原油重质化的加深, 以重质油为原料直接制取低碳烯烃的技术将更具优势, 但存在如何解决催化剂的中毒、生焦、连续再生以及进一步增强工艺装置的安全可靠性等问题。本文介绍了催化裂解制取低碳烯烃的反应机理、国内外催化裂解技术及其催化剂的研究进展等方面的情况。与传统方法相比, 无论是从原料适应性、低碳烯烃收率, 还是从能耗、操作和产品分布的灵活性上看, 催化裂解经济和社会效益均非常显著, 具有广阔应用前景。最后指出面对问题今后应加强技术创新, 注重对现有工艺、催化剂、工程与生产技术的改进及现有装置的改造, 尤其需强化对核心技术催化裂解催化剂的开发。

关键词: 催化裂解; 催化剂; 乙烯; 丙烯; 重油; 生产

中图分类号: TQ206

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2017) s1-0203-08

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-0741

Advance in catalytic pyrolysis technology and its catalyst

LI Xianfeng^{1,2}, GUO Linlin², SHEN Baojian²

(¹ China Petrochemical Technology Co., Ltd., Beijing 100029, China;

² College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Light olefins, which are represented by ethylene and propylene, are the important basic organic chemical raw materials, and their demand and production are much higher than other chemical products in the world. With crude oil is becoming heavier worldwide, the technology of producing light olefins from heavy oil directly will be more advantageous, but there are still some problems such as catalyst poisoning, coke formation, continuous regeneration, and further enhancing the safety and reliability of processing units, need to be solved. This paper introduced the catalytic pyrolysis reaction mechanism for light olefins production, development overview of catalytic pyrolysis technology and its catalyst at home and abroad, and so on. Comparing to traditional methods, either from the adaptability of feedstock, light olefins yield, or from the energy consumption, flexibility of operation and product distribution point of view, the catalytic pyrolysis of the economic and social benefits is very significant, and has broad application prospect. Finally, it is pointed out that the technical innovation should be strengthened in the future, and the improvement of the existing process, catalyst, engineering and production technologies and the transformation of the existing equipment should be emphasized. Especially, as a core technology, the development of catalyst technology for catalytic pyrolysis should be intensified.

Key words: catalytic pyrolysis; catalyst; ethylene; propylene; heavy oil; production

以乙烯、丙烯为代表的低碳烯烃是重要的基本有机化工原料, 被誉为现代化学工业的基石, 世界上对它们的需求和生产量都远高于其他化工产品^[1]。2015 年世界乙烯产能 15932 万吨, 产量 14181 万吨; 丙烯产能 12200 万吨, 产量 9879 万吨。据悉, “十二五” 期间, 我国乙烯和丙烯的自

给率分别为 64% 和 77%^[2], 仍有近三分之一的乙

收稿日期: 2017-04-24; **修改稿日期:** 2017-07-21。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1462202)。

第一作者: 李贤丰 (1979—), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为分子筛的合成与改性、催化裂解、烷基化及银催化剂的研究。E-mail: lxfatbj@163.com。 **联系人:** 申宝剑, 教授, 研究方向为催化材料、炼油催化剂。E-mail: baojian@cup.edu.cn。

烯、丙烯依赖进口。其中，2016 年我国乙烯生产能力 2280 万吨/年，消费量达 3810 万吨。因此，伴随着低碳烯烃需求量的日益增长及应用领域的不断拓宽，对其高效制取方法的开发和研究就日显重要。

催化裂解是在催化剂作用下将烃类转化为低碳烯烃的一种技术，由于其可加工的原料种类丰富，涉及 C₄ 烃^[3]、庚烷^[4]、石脑油^[5]、催化裂化汽油、柴油、减压瓦斯油等，且可以重质油为原料直接制取低碳烯烃^[6]，因此早在 20 世纪 50 年代，这方面的研究就已开始进行。本文就催化裂解反应机理、国内外催化裂解技术及其催化剂的研究进展等方面进行了介绍，并对催化裂解技术的应用前景进行了展望。

1 催化裂解反应机理

催化裂解是石油烃类在酸性沸石催化剂和高温蒸汽的协同作用下转化为乙烯和丙烯等低碳气体烯烃的过程。酸性催化剂和高温的存在决定了催化裂解反应机理是一个正碳离子机理和自由基机理共存的局面^[7]，催化裂解过程实际上是催化裂解反应和热裂解反应共存的过程，具有双反应机理。正碳离子机理和自由基机理的特点和区别见表 1。

表 1 正碳离子机理和自由基机理的特点和区别

项目	正碳离子机理	自由基机理
原料	石油烃类	石油烃类
条件	在酸性催化条件下	在高温条件下
过程	①正构烃类先在催化剂酸性表面生成伯碳正离子； ②通过碳正离子的重排反应转变成较稳定的叔碳正离子或仲碳正离子； ③大的叔碳正离子易在 β 位断裂生成小的碳正离子和丁烯； ④大的仲碳正离子进一步在 β 位断裂生成小的碳正离子和丙烯	①石油烃类在高温条件下首先均裂生成自由基； ②大的自由基极不稳定，进一步在 β 位断裂生成小分子的乙烯和一个小的自由基； ③小的自由基还可以进一步发生 β 位断裂生成乙烯和更小的自由基
产物	生成的气体产物中丙烯和丁烯的含量较高	生成的气体产物中乙烯和甲烷的含量较高

通常情况下，反应温度低，催化裂解反应中正碳离子机理占主导，丙烯含量增加，乙烯含量减少；反应温度高，则自由基机理占主导，乙烯含量会增加。此外，催化剂类型不同，占主导的反应机理也不同。在酸性沸石催化剂上进行低温裂解，正

碳离子反应机理将占主导；在 Ca-Al 系列催化剂进行高温裂解，自由基反应机理将占主导；在具有双酸性中心的沸石催化剂上进行中温裂解，则是正碳离子机理和自由基机理共同发挥重要作用。对催化裂解反应机理进行研究，有利于更好地开发相应的催化裂解催化剂，提高低碳烯烃收率。

在反应的过程中，氢转移反应和二次裂化反应会影响低碳烯烃的生成。生成的低碳烯烃可发生氢转移反应转变成烷烃，生成的正碳离子也容易与相邻酸性中心上吸附的其他烃分子发生氢转移反应，而减少碳-碳键断裂，导致低碳烯烃的生成减少。烯烃分子裂化反应速度较快且竞争吸附能力较强，容易发生二次裂化反应而分解得到较小的烯烃分子，导致低碳烯烃的生成增加。因此为了多产低碳烯烃，应该抑制氢转移反应（即抑制小分子烯烃的进一步转化），但同时应加强大分子烯烃的二次裂化反应。通常，可通过降低酸性沸石催化剂的酸密度和提高酸强度来实现抑制氢转移反应，通过提高温度强化二次裂化反应。而抑制氢转移反应也有利于降低生焦率。

对于碳五烯烃催化裂解制取乙烯、丙烯的过程，则被认为是^[8]：一部分 C₅ 烯烃将直接裂解生成 C₂ 烃和 C₃ 烃，另一部分 C₅ 烯烃可通过二聚形成 C₁₀ 中间体，然后裂解生成 C₄= 和 C₆=，紧接着 C₆= 烃会进一步发生裂解二次反应生成乙烯、丙烯等低碳烯烃。

2 国内外催化裂解技术的发展概况

在石油烃类催化裂解半个多世纪的研究中，一些工艺技术相继被报道，其中比较有代表性的有以下几种。

2.1 DCC 工艺

中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院（石科院）开发的 DCC^[9] 工艺通过高选择性的催化剂把重质原料裂解为低碳烯烃。该项技术包括 I 型催化裂解工艺（DCC-I）和 II 型催化裂解工艺（DCC-II），对应的催化剂分别为 CHP-1 催化剂及 CIP 催化剂。DCC-I 的工艺特点是反应条件较为苛刻，使用提升管加床层式反应器，可最大化生产以丙烯为主的气体烯烃。DCC-II 的工艺特点是反应条件较为缓和，使用提升管反应器，可最大化生产异戊烯和异丁烯，兼顾丙烯和优质汽油的生产。以大庆 VGO 为原料，经对比^[10]，DCC-I 型工艺乙烯、丙烯产率分别为 6.1%、20.5%（均为

质量分数)；DCC-II 型工艺乙烯、丙烯产率分别为 2.3%、14.3%；FCC 工艺乙烯、丙烯产率分别为 0.9%、6.8%。

2.2 CPP 工艺

中科院以 DCC 技术为基础，开发出了由重油直接制取乙烯、丙烯的催化热裂解 (CPP) 工艺。该工艺主要特点^[11]有：一是原料为重油，拓宽了乙烯原料来源；二是操作方式灵活，可根据需要调整产品结构；三是把催化反应和热裂化反应相结合，使用具有正碳离子和自由基双重反应活性的催化剂。采用质量分数 45% 大庆石蜡油掺 55% 的减压渣油为原料，在兼顾乙烯和丙烯生产的操作条件下进行工业化试验^[12]，乙烯产率为 13.71%，丙烯为 21.45%。世界首套将 CPP 催化热裂解工艺工业化的装置^[13]是沈阳化工集团 50 万吨/年催化热裂解 (CPP) 制乙烯项目。

2.3 HCC 工艺

中国石化集团洛阳石油化工工程公司炼制研究所 (洛阳石化工程公司) 借鉴成熟的重油催化裂化 RFCC 工艺技术开发出 HCC 工艺。该工艺的特点是采用提升管反应器，工艺要求高温 (660 ~ 750℃)、短接触时间 (小于 2s)。该工艺不但适应于各种重质烃类 (包括 VGO、CGO、ATB 等) 直接裂解生产乙烯、丙烯、丁烯和轻质芳烃，而且可以同时裂解轻烃。该所曾以常压渣油为裂解原料进行中试^[14]，在 660℃ 的工况下，乙烯、丙烯收率分别为 24.82%、15.69%；在 700℃ 的工况下，乙烯、丙烯收率分别为 28.01%、14.88%。

2.4 TMP 工艺

两段提升管催化裂解多产丙烯 (TMP) 技术是中国石油大学 (华东) 开发的一种裂解生产丙烯和高品质汽柴油的新工艺。该工艺的特点是利用两段催化裂解反应，每一段的原料可不同。该方法以重质石油烃类或富含碳氢化合物的各种动植物油类为原料，使用分子筛型催化剂，以大幅度增产丙烯，兼顾轻油生产、抑制干气和焦炭为目的。该工艺已经在中国石油大庆炼化分公司 0.12Mt/a 工业化装置上进行了试验^[15]，以大庆常渣为一段原料，汽油+循环油为二段原料，在 580℃ 左右进行反应，乙烯、丙烯产率分别为 12.20%、31.83%。

2.5 俄罗斯烃类催化裂解工艺

莫斯科古波金石油天然气研究所联合俄罗斯有机合成研究院共同开发了以钒酸钾为催化剂，以比表面积小 ($<1\text{m}^2/\text{g}$) 的大孔陶瓷 (孔径为 10 ~

15 μm) 为载体的烃类催化裂解工艺。他们以汽油为原料进行工业实践^[16]，在 780℃ 左右进行反应，乙烯、丙烯产率分别为 34.5%、17.5%。

2.6 THR (total hydrocarbon reforming) 工艺

日本东洋工程公司开发的 THR 工艺过程是一种重质油催化转化和催化裂解过程。该工艺在催化裂解时所用的催化剂主要成分为 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 及 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ ，从石脑油到减压瓦斯油的馏分均可作为反应原料。其工艺特点是烯烃产率较高，可以在较高的压力下长时间连续操作，生成焦炭少。中试装置以石脑油为裂解原料^[17]，在 850℃ 左右进行反应，乙烯、丙烯产率分别为 36.30%、13.40%。

2.7 TCSC 工艺

德国有机化学研究中心开发的 TCSC 工艺采用 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比为 30/70) 作为催化剂，以未经处理的 AGO 作为裂解原料，在实验室固定床反应器上进行催化裂解实验^[16]，乙烯、丙烯产率分别为 26.8%、11.6%。

除上述工艺之外，国外具有代表性的工艺还有 Lummus 公司 SCC 工艺、UOP 公司 PetroFCC 工艺、Exxon-Mobil 公司双提升管工艺、KBR/Mobil 公司联合开发的 MAXOFINTM 工艺、LOCC/Neste Oy 公司 NEXCC 技术、印度石油公司 INDMAX 技术以及多家机构联合开发的 HS-FCC 技术。

此外，以轻油为原料的催化裂解制烯烃工艺主要有 C_4 催化裂解制烯烃工艺和石脑油催化裂解制烯烃工艺^[18]，前者包括 Atofina/UOP 公司 OCP 工艺、Lurgi 公司 Propylur 工艺、KBR 公司 Superflex 工艺和 Exxon-Mobil 公司的 MOI 工艺，后者主要有 KBR/SK 公司共同开发的 ACO 工艺。

从工艺的角度出发，原料组成、反应装置和操作条件是影响催化裂解的 3 个主要因素。

一般来说，原料油的 H/C 比和特性因数 K 越大，裂解得到的低碳烯烃产率越高。因此，各族烃类作裂解原料时，低碳烯烃产率的大小顺序一般为：烷烃 > 环烷烃 > 异构烷烃 > 芳香烃。

反应器作为装置的关键部件，为反应提供场所，是影响催化裂解产品分布的重要因素。在上述的工艺中，用到的反应器主要有固定床、移动床、流化床、下行床、提升管和管式裂解炉。目前，应用最为广泛的催化裂解反应器是提升管反应器。但是，随着催化原料的日益变重，提升管反应器存在反应时间过长、催化剂容易积炭等弊端，而下行床

反应器由于气固接触时间短,具有分布均匀、轴向返混小等优点,将成为今后研究的热点^[19]。

理想的裂解产物分布是乙烯等低级不饱和化合物收率高,甲烷和液体产物收率低,结焦少。在催化裂解反应过程中,水油比、剂油比、原料雾化及气化效果、反应温度、停留时间及烃分压等操作条件对烃类裂解产物分布的影响很大^[20-21]。从理论上分析,采用高温、短停留时间、大剂油比和大蒸汽量的操作方式,有利于催化裂解获得最大的低碳烯烃产率。蒸汽用作催化裂解的稀释剂可降低催化剂结焦。

3 催化裂解催化剂

正碳离子机理的发生需要酸性催化条件,因此酸性催化剂的开发就成为催化裂解核心技术之一。由于催化剂的存在,与蒸汽热裂解相比,催化裂解对原料的适应性得到了增强,反应温度也可下降 200℃ 以上。

高效催化裂解催化剂的开发应注重 5 个方面:①适宜的酸性,增强正碳离子裂解活性;②适宜的孔道结构,为大分子重油提供吸附和扩散的空间;③产生、促进产生或稳定自由基的能力,增强自由基裂解活性;④较强的抗结焦、抗重金属中毒能力;⑤较强的再生能力,机械强度高,稳定性好,使用寿命长。

目前,国内外催化裂解制低碳烯烃的催化剂大致可分为 3 种类型^[22-28]。①负载型催化剂。此类催化剂主要是在沸石、硅铝酸盐、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 等载体上负载 V、Cr、Cu、In、Mn、Ni、Fe、Sn、Nb、稀土金属或银的金属氧化物。②沸石催化剂。其中, MFI 型沸石、MOR 型沸石、毛沸石在催化裂解领域中的研究较多。③碱金属和碱土金属的铝酸盐、氧化铝与碱金属或碱土金属氧化物的混合物、Mg-Cr 尖晶石,以及 HfO_2 、 ZrO_2 等碱性氧化物。

此外,如果按目的产物的不同,催化裂解催化剂又可分为多产乙烯和多产丙烯两类,表 2 是对国内外这两类催化剂活性组分的一个简单介绍。

通过表 2 可知,含有可变价金属的金属氧化物型裂解催化剂有利于多产乙烯,反应主要遵循的是自由基反应机理;沸石分子筛型裂解催化剂有利于多产丙烯,反应主要遵循的是碳正离子反应机理。对于金属氧化物型裂解催化剂,催化剂的活性组分、载体和助剂是影响催化作用的最重要因素;对于沸石分子筛型裂解催化剂,分子筛的孔结构、酸性及晶粒大小是影响催化作用的最重要因素。

一般来说,重油原料主要由烷烃、烯烃和芳烃组分组成。长碳链的烯烃比较容易裂化成低碳烯烃,但长链的烷烃和烷基类的芳烃比较难裂化^[29-30],因此提高重油原料中长链烷烃和烷基类芳烃的裂化将是开发高效重油催化裂解催化剂的一个重点和难点。沸石分子筛型裂解催化剂具有确定的孔体系、大的比表面积和较佳的酸性,同时具有分子筛分或择形作用,以及可改性或易掺杂等优点,已经被越来越多地应用于重油催化裂解领域。不同骨架结构的分子筛具有不同的制低碳烯烃活性^[31]。对于沸石分子筛型催化裂解催化剂,应根据原料的性质选择适宜的分子筛或对选择的分子筛进行改性,从而使制成的催化剂具有最佳的孔结构分布,因为催化剂的孔结构对裂解性能,如选择性、活性、稳定性、强度、中毒难易等都有影响^[32-35]。由于 ZSM-5 具有显著的水热稳定性和高的低碳烯烃选择性,已经被广泛地用作催化裂解催化剂的活性组分^[36-38]。然而,由于 ZSM-5 孔道较小,很多重油大分子不能进入 ZSM-5 的孔道裂化成低碳烯烃。因此,首先应用活性大孔基质^[39]及大孔分子筛(例如 Y、 β 分子筛)裂化重油大分子,断裂得到的小分子烃类再进入 ZSM-5 孔道,进一步裂化成低碳烯烃^[40]。ZSM-5 分子筛增加了

表 2 国内外几种成熟催化剂活性组分的介绍

以多产乙烯为主		以多产丙烯为主	
研究机构	活性组分	研究机构	活性组分
法国 Pierre L. D.	$MgO-Al_2O_3-CaO$	俄罗斯 L. Nowakowski	MZ-5(无定形硅铝含少量的 LaY)
日本 Toyo 工程公司	$CaO-BeO-SrO-Al_2O_3$	德国 H. H. Bittrich	以 Ca 交换的毛沸石
俄罗斯有机合成研究院	V_2O_5	齐鲁石化研究院	金属改性的超稳 Y 分子筛
洛阳石化工程公司	$Fe_2O_3-Al_2O_3-CaO$	石科院	氢型五元环 MFI
石科院	镁改性的 ZRP	石科院	ZRP

低碳烯烃的选择性，而大孔分子筛（Y 和 β 分子筛）增加了反应物的转化率。研究表明^[41]，烯烃在各种类型的分子筛上都比较容易裂化，而烷烃和芳烃只有在大孔分子筛上才相对比较容易裂化，可见大孔分子筛的添加是增加低碳烯烃（乙烯和丙烯）产率的一个有效方式，特别是针对丙烯。此外，在催化剂的活性组分中优化 ZSM-5 与大孔分子筛（例如 Y、 β ）的组配对多产低碳烯烃也非常重要，因为添加过多的微孔组分将会稀释大孔组分，从而抑制第一步重油组分的裂化，因此当仅以微孔 ZSM-5 分子筛作为活性组分时，低碳烯烃的产率比较低。同样，添加过多的大孔组分也会稀释到微孔组分，从而抑制第二步石脑油的裂化，因此当催化剂仅以大孔 Y 或 β 作为活性组分时，低碳烯烃的产率也比较低。另外，分子筛上负载适宜的金属可调变分子筛的酸性和氧化还原性，进一步拓宽催化裂解原料的多样性和增加低碳烯烃的产率^[42-43]。

4 催化裂解技术的应用前景

目前，生产低碳烯烃技术已经出现多样性，如催化裂化、丙烷脱氢^[44]、甲醇制烯烃^[45]、乙醇制烯烃^[46]、易位反应^[47] 等技术，但目前全世界 95% 以上的乙烯和大约 66% 的丙烯仍是采用管式炉蒸汽热裂解工艺来生产^[48]。

目前，我国生产烯烃的工艺路线主要有 3 种^[49]，即石油基工艺路线制烯烃、煤（甲醇）制烯烃和丙烷脱氢制丙烯。2016 年我国烯烃产能约 5530 万吨/年，石油基制烯烃路线产能约 3883 万吨/年，占总产能的 70.21%；煤基甲醇制烯烃产能约 1186 万吨/年，占总产能的 21.45%；丙烷脱氢制丙烯产能约 461 万吨/年，占总产能的 8.34%。根据 2016 年石脑油价格测算，参照 2016 年华东市场聚烯烃价格，石脑油裂解制烯烃路线吨产品毛利约 2600 元/吨；根据 2016 年原煤价格为 200~400 元/吨测算，参照 2016 年华东市场聚烯烃价格，煤基甲醇制烯烃路线吨烯烃产品毛利约 2000~790 元/吨；根据丙烷进口价格为 400 美元/吨测算，参考 2016 年华东市场聚烯烃价格，丙烷脱氢制丙烯路线吨产品毛利 1900 元/吨。可见，目前石油基工艺路线制烯烃具有更好的经济效益。

石油基工艺路线主要包括蒸汽热裂解工艺和催化裂解工艺。新兴的催化裂解工艺与传统的蒸汽热裂解工艺相比，具有不同的特点，见表 3。

表 3 蒸汽热裂解工艺与催化裂解工艺的比较

类别	蒸汽裂解	催化裂解
反应温度	高	比蒸汽裂解温度低 200℃ 以上
能耗	高能耗	低能耗
反应机理	以自由基机理为主	正碳离子机理和自由基机理共存
原料种类	轻质石油烃为原料，如天然气、石脑油或轻柴油等	C ₄ 烃、庚烷、石脑油、催化裂化汽油、柴油、减压瓦斯油、重质油等
产品分布	乙烯收率明显高于丙烯，氢气和甲烷产率较高	丙烯收率明显高于乙烯，甲烷收率明显降低。所得产品的附加值高于采用蒸汽裂解技术得到的产品
综合效益	低	高

原料价格是影响石油基工艺路线制烯烃成本的主要原因，石脑油价格与原油价格波动密切相关。在同等加工规模的情况下，以石脑油为原料，可对蒸汽热裂解工艺与催化裂解工艺的经济性进行比较，据分析结果表明^[50]，如果乙烯装置能耗按 2003 年全国乙烯装置平均能耗 30.74GJ/t 计算，以 2004 年原料价格为标准，催化裂解制乙烯技术与蒸汽热裂解制乙烯技术相比，可节能 21%~30%，可增加效益 34485.53 万元/年。由于重油的价格远低于石脑油价格，可以预见重油催化裂解制烯烃路线的经济效益要优于石脑油催化裂解制烯烃路线，也更优于石脑油蒸汽热裂解制烯烃路线。另外，北京化工研究院赴俄罗斯的考察结果表明：催化裂解获得每吨乙烯所需的基本建设费用比蒸汽热裂解少 13%~15%；每单位工业产品操作费用和投资比蒸汽热裂解低 10%~32%；催化裂解制取乙烯的生产成本比蒸汽热裂解低 10.3%~12.0%。因此，相对于蒸汽裂解，催化裂解反应温度可大幅下降，并可加工更重的原料，即拓宽了原料来源又节约了能源，提高了经济效益。

催化裂解与催化裂化在目标产品、使用的催化剂、反应条件及工艺装置等方面均有区别。相对于催化裂化工艺，催化裂解的低碳烯烃产率更高，操作弹性更大，可根据市场需求来适当调整催化剂和工艺操作条件达到改变产品结构，从而即可多产低碳烯烃、少产汽油，也可多产汽油、少产低碳烯烃。

炼化一体化一直是国家产业政策导向，在多项

产业政策或规划中被明文提出,其好处是可优化配置资源,统筹炼油和石化各种实物物料和外部资源,以及资金和管理资源等。催化裂解可将现有的炼油厂和化工厂联合起来,有利于炼油一体化的形成,为炼油与化学工业之间架起一座桥梁。例如,催化裂解可以和蒸汽裂解联合使用^[51],一方面为下游化工装置提供所需要的烯烃原料,另一方面所产的乙烷、丙烷和丁烷可作为蒸汽裂解的原料,进一步生产低碳烯烃。为满足高辛烷值汽油的需求,现有炼油厂的催化裂解装置除可提供乙烯、丙烯外,还可提供异戊烯和异丁烯来生产 TAME 和 MTBE。此外,停用的催化裂化装置可以改造成催化裂解装置,提高老旧装置的价值,为设备的更新利用提供一个好的途径。

因此,与传统方法相比,无论是从原料适应性,还是从目标产品收率,或是从能耗、操作和产品分布的灵活性上看,催化裂解的社会效益和经济效益均非常显著,具有广阔的应用前景。

当然,由于蒸汽裂解已经比较成熟和完善,催化裂解代替蒸汽裂解成为市场主导的过程仍需时日。此外,催化裂解工艺也仍有一些技术难题需要解决,比如如何开发选择性高且寿命符合要求的催化剂、如何解决催化剂的中毒及连续再生问题、如何降低生焦率、如何设计安全可靠的工业装置、如何开发组合工艺等。面对难题,今后应加强技术创新,注重对现有工艺、催化剂、工程与生产技术的改进及现有装置的改造。作为核心技术的催化裂解催化剂的开发应转向新型分子筛及分子筛的改性、特定性质的基质及新的制备技术,实现活性组分复合化、多功能化。

5 结语

目前,世界上可开采的原油日趋重质化,轻质油含量变少,而市场对低碳烯烃需求日益增长,重质油催化裂解制取低碳烯烃技术的开发和工业推广受到了越来越多的重视。

催化裂解反应机理的特点决定了催化裂解的核心技术在于催化剂的开发。金属氧化物型裂解催化剂有利于多产乙烯,沸石分子筛型裂解催化剂有利于多产丙烯,可以通过对可变价金属的选择及对分子筛的改性达到多产乙烯或多产丙烯的目的。催化裂解工艺能显著降低裂解温度,拓宽生产烯烃的原料来源,得到较高的目的烯烃收率,减少贵金属耗量和节约能源,具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] DENG R S, WEI F, JIN Y. Downer catalytic pyrolysis (DCP): a novel process for light olefins production[J]. Chemical Engineering & Technology, 2002, 25: 711-716.
- [2] 魏晓丽, 龚剑洪, 毛安国, 等. 直馏柴油催化裂化加工技术探索[J]. 石油炼制与化工, 2016, 47 (12): 1-6.
WEI X L, GONG J H, MAO A G, et al. Exploration on catalytic cracking of straight-run middle distillate [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2016, 47 (12): 1-6.
- [3] LI L, GAO J S, XU C M, et al. Reaction behaviors and mechanisms of catalytic pyrolysis of C4 hydrocarbons[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 116: 155-161.
- [4] PANT K K, KUNZRU D. Catalytic pyrolysis of *n*-heptane on unpromoted and potassium promoted calcium aluminates [J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 87: 219-225.
- [5] JEONG S M, CHAE J H, KANG J H, et al. Catalytic pyrolysis of naphtha on the KVO₃-based catalyst [J]. Catalysis Today, 2002, 74: 257-264.
- [6] MENG X H, XU C M, GAO J S, et al. Studies on catalytic pyrolysis of heavy oils: reaction behaviors and mechanistic pathways[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 294: 168-176.
- [7] 戴厚良. 烃类裂解制乙烯催化剂研究进展[J]. 当代石油化工, 2003, 11 (9): 9-13.
DAI H L. Advances in catalyst research for ethylene production by hydrocarbon pyrolysis [J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2003, 11 (9): 9-13.
- [8] 刘俊涛, 滕加伟. 碳五烃催化裂解制取低碳烯烃反应性能及机理[J]. 化学反应工程与工艺, 2015, 31 (3): 213-219.
LIU J T, TENG J W. Reaction performance and mechanism for production of propylene and ethylene from C5 hydrocarbon by catalytic cracking [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2015, 31 (3): 213-219.
- [9] 周佩玲. 深度催化裂解 (DCC) 技术[J]. 石油化工, 1997, 26 (8): 540-544.
ZHOU P L. Deep catalytic cracking (DCC) technology[J]. Petrochemical Technology, 1997, 26 (8): 540-544.
- [10] 钱伯章. 丙烯的需求及增产丙烯的技术进展[J]. 石油与天然气化工, 1998, 27 (2): 92-95.
QIAN B Z. Propylene demand and technical progress of propylene[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 1998, 27 (2): 92-95.
- [11] 雒士军, 闫杰, 王陆, 刘春辉. 催化热裂解工艺及应用前景分析[J]. 石油规划设计, 2010, 21 (5): 14-16.
LUO S J, YAN J, WANG L, et al. Catalytic pyrolysis process and its application prospect[J]. Petroleum Planning & Engineering, 2010, 21 (5): 14-16.
- [12] 谢朝钢, 汪燮卿, 郭志雄, 等. 催化热裂解 (CPP) 制取烯烃技术的开发及其工业试验[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32 (12): 7-10.
XIE C G, WANG X Q, GUO Z X, et al. CPP technology for olefin production and its commercial trial[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2001, 32 (12): 7-10.
- [13] 董国辉, 许凌子, 王珠海, 等. 催化裂解制低碳烯烃的研究及工业应用[J]. 广东化工, 2011, 38 (5): 30-35.
DONG G H, XU L Z, WANG Z H, et al. Research and industry application of light olefins produced by catalytic cracking[J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38 (5): 30-35.
- [14] 沙颖逊, 崔中强, 王明党, 等. 重质油裂解制烯烃的 HCC 工艺[J]. 石油化工, 1999, 28 (9): 618-621.

- SHA Y X, CUI Z Q, WANG M D, et al. Olefine production by heavy-oil contact cracking[J]. Petrochemical Technology, 1999, 28 (9): 618-621.
- [15] 赵长斌. 增产丙烯工艺的方案对比[J]. 广州化工, 2011, 39 (6), 159-160.
- ZHAO C B. Scheme comparison of increasing propylene production process[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39 (6), 159-160.
- [16] 茅文星. 烃类催化裂解制烯烃技术[J]. 乙烯工业, 1996, 8 (1): 35-44.
- MAO W X. Catalytic pyrolysis technology of hydrocarbons to olefins[J]. Ethylene Industry, 1996, 8 (1): 35-44.
- [17] 陈滨. 乙烯工学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 407.
- CHEN B. Ethylene engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press (CIP), 1997: 407.
- [18] 张海桐, 赵宜. 低碳烯烃生产技术综述[J]. 化学工业, 2014, 32 (6): 17-21.
- ZHANG H T, ZHAO X. The review of light olefins production technology [J]. Chemical Industry, 2014, 32 (6): 17-21.
- [19] 盖希坤, 田原宇, 夏道宏, 等. 重油催化裂解技术研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30 (6): 1219-1223.
- GAI X K, TIAN Y Y, XIA D H, et al. Progress of heavy oil catalytic cracking[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30 (6): 1219-1223.
- [20] 姚树君. 催化裂解工艺的研究与发展[J]. 油气地面工程, 2004, 23 (2): 54-59.
- YAO S J. Research and development of catalytic pyrolysis process [J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2004, 23 (2): 54-59.
- [21] 谢朝钢, 潘仁南. 重油催化热裂解制取乙烯和丙烯的研究[J]. 石油炼制与化工, 1994, 25 (6): 30-34.
- XIE C G, PAN R N. Studies on producing ethylene and propylene from heavy hydrocarbons by catalytic pyrolysis process[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1994, 25 (6): 30-34.
- [22] 王萍, 茅文星, 李德新, 等. 催化裂解初探[J]. 乙烯工业, 1999, 11 (3): 36-38.
- WANG P, MAO W X, LI D X, et al. The primary exploration of catalytic pyrolysis technology [J]. Ethylene Industry, 1999, 11 (3): 36-38.
- [23] 徐龙伢, 王清遐, 杨力, 等. 碱土金属氧化物担载 Fe-MnO 催化剂的 CO 加氢反应制低碳烯烃性能[J]. 燃料化学学报, 1995, 23 (2): 125-130.
- XU L Y, WANG Q X, YANG L, et al. The performances of light olefins production from CO hydrogenation on alkaline earth metal oxides catalyst supported Fe-MnO[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23 (2): 125-130.
- [24] 程金燮, 胡志彪, 王科, 等. 我国合成气一步法制低碳烯烃催化剂研究新进展[J]. 化工进展, 2016, 35 (8): 2439-2445.
- CHEN J X, HU Z B, WANG K, et al. New advances in the catalysts for one-step light olefins production from syngas in China [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35 (8): 2439-2445.
- [25] 谢朝钢, 潘仁南, 李再婷, 等. 石油烃的催化热裂解方法: 1083092 [P]. 1994-03-02.
- XIE C G, PAN R N, LI Z T, et al. Catalytic pyrolysis of petroleum hydrocarbons: 1083092 [P]. 1994-03-02.
- [26] 魏飞, 汤效平, 周华群, 等. 增产丙烯技术研究进展[J]. 石油化工, 2008, 37 (10): 979-986.
- WEI F, TANG X P, ZHOU H Q, et al. Development of propylene production enhancement technology [J]. Petrochemical Technology, 2008, 37 (10): 979-986.
- [27] 杨丽静, 田松柏, 田辉平. 催化裂化多产丙烯催化剂研究进展[J]. 石化技术与应用, 2006, 24 (4): 319-322.
- YANG L J, TIAN S B, TIAN H P. Research progress of catalysts for catalytic cracking of propylene [J]. Petrochemical Technology & Application, 2006, 24 (4): 319-322.
- [28] 李小明, 宋芙蓉. 催化裂解制烯烃的技术进展[J]. 石油化工, 2002, 31 (7): 569-573.
- LI X M, SONG F R. Advances in olefin production technology by catalytic cracking [J]. Petrochemical Technology, 2002, 31 (7): 569-573.
- [29] BUCHANAN J S. The chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units [J]. Catalysis Today, 2000, 55 (3): 207-212.
- [30] 林世雄. 石油炼制工程[M]. 3 版. 北京: 石油工业出版社, 2000: 697.
- LIN S X. Petroleum refinery engineering[M]. 3rd ed. Beijing: Petroleum Industry Press, 2000: 697.
- [31] AL-SHAMMARI A A, ALI S A, AL-YASSIR N, et al. Catalytic cracking of heavy naphtha-range hydrocarbons over different zeolites structures[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 122: 12-22.
- [32] WACHTER W A. Monodispersed mesoporous catalyst matrices and FCC catalysts thereof: US5051385 [P]. 1991-09-24.
- [33] MURRELL L L, Dispenziere N C. Catalysts comprising silica supported on a boehmite-like surface, their preparation and use: US4708945 [P]. 1987-11-24.
- [34] GRENOBLE D C, KIM C J, MURRELL L L, et al. Transition metal oxide acid catalysts: US440872 [P]. 1984-04-03.
- [35] 姚楠, 熊国兴, 杨维慎, 等. 硅铝催化材料合成的新进展[J]. 化学进展, 2000, 12 (4): 376-384.
- YAO N, XIONG G X, YANG W S, et al. Process in the synthesis of silica-alumina catalyst [J]. Progress in Chemistry, 2000, 12 (4): 376-384.
- [36] LI C Y, LI Z T. The report of the annual meeting of the american petrochemical refiners association in 1994 [C]// NPRA Annual Meeting. USA: National Petrochemical & Refiners Association, 1994: 57.
- [37] BUCHANAN J S, ADEWUYI Y G. Effects of high temperature and high ZSM-5 additive level on FCC olefins yields and gasoline composition[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 134 (2): 247-262.
- [38] AITANI A, YOSHIKAWA T, INO T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition[J]. Catalysis Today, 2000, 60 (1/2): 111-117.
- [39] 许昀, 刘宇键, 田辉平, 等. 高掺渣油比催化裂解催化剂 RMMC-1 的开发[J]. 石油学报 (石油加工), 2014, 30 (4): 581-586.
- XU Y, LIU Y J, TIAN H P, et al. RMMC-1 catalyst for catalytic cracking of high residue blending portion[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2014, 30 (4): 581-586.
- [40] DWYER F, DEGNAN T. Chapter 13 shape selectivity in catalytic cracking [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1993, 76: 499-530.
- [41] LI X F, SHEN B J, GUO Q X, et al. Effects of large pore zeolite additions in the catalytic pyrolysis catalyst on the light olefins production [J]. Catalysis Today, 2007, 125: 270-277.
- [42] NGUYEN A D, RAWEEWAN K, SUJITRA W, et al. Light olefins and light oil production from catalytic pyrolysis of waste tire[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,

- 2009, 86: 281-286.
- [43] LI X F, SHEN B J, XU C M, et al. Interaction of titanium and iron oxide with ZSM-5 to tune the catalytic cracking of hydrocarbons [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 375: 222-229.
- [44] LIU L, DENG Q F, LIU Y P, et al. HNO_3 -activated mesoporous carbon catalyst for direct dehydrogenation of propane to propylene [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 16 (1): 81-85.
- [45] DOLINSKII S. Economically attractive technologies of deep conversion of associated petroleum gas [J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, 81: 2574-2593.
- [46] XIA W, WANG F F, MU X C, et al. Catalytic performance of H-ZSM-5 zeolites for conversion of ethanol or ethylene to propylene; effect of reaction pressure and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 91: 62-66.
- [47] 钱伯章. 增产丙烯的技术进展 [J]. *化工技术经济*, 2006, 24 (4): 33-40.
QIAN B Z. Technology progress of propylene production [J]. *Chemical Techno-Economics*, 2006, 24 (4): 33-40.
- [48] 侯祥麟. 中国炼油技术新进展 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1998: 725.
HOU X L. New development of oil refining technology in China [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 1998: 725.
- [49] 朱青. 不同原料路线制烯烃的经济性比较 [C]//亚洲炼油和石化科技大会. 中国: 中国石油和化学工业联合会, 2017.
ZHU Q. Economic comparison of different feedstock routes for olefin production [C]//Asia Downstream Technology & Markets Conference. China: China Petroleum and Chemical Industry Federation, 2017.
- [50] 刘学龙, 鲁建春, 周春艳, 等. 石脑油催化裂解制烯烃技术经济分析 [J]. *石油化工*, 2005, 34: 80-81.
LIU X L, LU J C, ZHOU C Y, et al. Technical and economic analysis of naphtha catalytic cracking to olefins [J]. *Petrochemical Technology*, 2005, 34: 80-81.
- [51] 郑铁年. 催化裂解技术及其应用前景 [J]. *石油炼制与化工*, 1996, 27 (6): 37-41.
ZHENG T N. Deep catalytic cracking technology and its application prospect [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 1996, 27 (6): 37-41.

