

依托课程案例教学 强化绿色工程教育^{*}

——以石油炼制工艺学课程为例

欧阳福生,吕 涯,凌 昊,徐心茹

(华东理工大学 化工学院,上海 200237)

[摘要]石油炼制工艺学是华东理工大学油气储运工程专业的核心课程和标志性课程,也是上海市精品课程。多年的课程建设为提升课程教学效果奠定了扎实的基础。为了贯彻新时代的绿色发展理念,该课程以“油气资源高效利用与清洁化”为主线,设计了7个能体现绿色工程原则的案例,探索采用案例教学的方法将绿色发展理念与可持续发展理念融入课程教学中,以培养具有工程思维、可持续发展的工程文化和社会责任感的绿色工程人才。

[关键词]石油炼制工艺;绿色工程教育;教学方法;案例教学

Intensification on Green Engineering Education through Case Teaching in Petroleum Processing Technology Course

Ouyang Fusheng, Lü Ya, Ling Hao, Xu Xinru

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract: Petroleum Processing Technology is a professional primary and symbolic course of the specialty of oil & gas storage and transportation engineering in East China University of Science and Technology, and also an excellent course in Shanghai. Years of course construction has laid a solid foundation for improving the teaching quality of this course. In order to implement the green development ideas in the new era, taking "high efficient utilization and clean production of oil and gas resources" as the main line, seven cases that can embody green engineering ideas were conceived, and case teaching method was implemented to combing teaching content with green development ideas and sustainable development idea, so as to cultivate green engineering talents with engineering thinking, sustainable development engineering culture and social responsibility.

Key words: Petroleum processing technology; Green engineering education; Teaching method; Case-based teaching

[作者简介] 欧阳福生(1964-),男,教授,博士。

[通信作者] 欧阳福生, E-mail: ouyfsh@ecust.edu.cn。

^{*} 基金项目:华东理工大学教务处首批“绿色工程教育”支持项目;中央高校教育教学改革专项资金资助项目。

一、案例教学背景

习近平总书记在党的十九大报告中提出,要大力加强生态文明建设,贯彻绿色发展理念,树牢“绿水青山就是金山银山”的意识,节约资源,实现可持续发展。为了使我们生活的家园天更蓝、山更绿、水更清,每个人都应成为绿色发展理念的倡导者和践行者。

石油化工是我国的支柱产业。石油炼制工艺学课程涉及与我们日常生活密切相关的石油燃料(液化石油气、汽油、喷气燃料、柴油、燃料油)、润滑油、溶剂油和化工原料、石油蜡、沥青、石油焦这五大类产品的生产^[1],有助于学生对石油炼制与化工领域形成全面而深入的认识。作为上海市精品课程,我校石油炼制工艺学课程教学质量的优劣将直接关系到学生对专业的认同、学习兴趣的提升,以及对行业和社会可持续发展的责任意识、创新意识的培养,也关系到我校油气储运工程专业的定位和专业特色的体现。2003 年在美国佛罗里达州的桑德斯廷召开的首届绿色工程会议上提出了“绿色工程 9 项原则”^[2];此后,Anastas 和 Zimmerman 对“绿色工程 9 项原则”进行了修订,提出了“绿色工程 12 项原则”^[3]。在此基础上,本文探索将绿色发展理念与可持续发展理念融入石油炼制工艺学课程教学,以期培养具有工程思维、可持续发展的工程文化和社会责任感的绿色工程人才。

二、案例设计

目前,我国石油资源对外依存度高达 70%左右,天然气对外依存度高达 45%左右,国家正在加大环境保护的力度。鉴于此,培养学生高效利用资源、节能减排、保护环境意识非常重要。另外,民众对石化行业的印象就是污染、易燃易爆,有些民众甚至不主张身边的人从事这个行业的相关工作。作为未来的专业人士,油气储运专业学生应该了解炼油工作者对加快国家燃料清洁化标准实施所付出的努力,更应该了解燃料清洁化对雾霾、PM_{2.5} 治理的巨大贡献,努力学习专业知识,力争成为绿色发展理念和可持续发展理念的倡导者和践行者。

(一)案例设计思路

石油炼制工艺学课程重点从案例教学的角度开展绿色工程教育,案例设计的思路如下:1.案例内容应紧紧围绕“油气资源高效利用与清洁化”的主线,体现绿色工程理念,帮助学生树立绿色发展理念和可持续发展理念,强化学生的环保意识和责任意识;2.案例内容应贴近时代、贴近生活,具有知识性、趣味性、实用性,以加深学生的理解,提高学生综合运用所学知识的能力,培养学生的科学思维和创新意识,开发他们的潜能;3.针对近年来全世界非常关注的节能减排、能源清洁化、替代能源、煤制油等热点问题,适时补充合成油品、生物柴油、乙醇汽油、煤制油过程及其油品的后加工等内容,紧扣石油加工与环境的关系问题,关注国民经济的可持续发展,提升学生的环保意识和社会责任感。

(二)案例内容

1.石油燃料的清洁化方向

石油产品近 80%是燃料,对大气环境有巨大影响。本案例首先从石油燃料燃烧排放的主要污染物对大气的影响入手,引出石油燃料的质量要求;其次对比欧美发达国家和我国汽油、柴油质量标准的变化,使学生了解我国汽油、柴油质量升级工作虽然起步较晚,但目前质量升级要求已完全达到甚至高于欧美标准,让学生认识到我国政府在大气环境治理、生态文明建设方面的坚定信心;最后分析我国清洁燃料生产面临的压力和困难,让学生认识到我国石油资源的现状(对外依存度高,来自中东的高含硫原油又约占 2/3)及我国对石油资源的高效利用和燃料清洁化的迫切需求,了解生产清洁燃料技术的要求和更高的生产成本。

本案例旨在提升学生的环保意识和作为未来石化工作者应具有的责任意识,以便将来为实现燃料清洁化做出贡献。此外,我国油气资源严重短缺,案例学习也有助于学生树牢高效利用资源和节约资源的意识(对应绿色工程 9 项原则中的第 2 项和第 5 项)。

2. 催化裂化新技术在汽油清洁化和资源高效利用中的作用及工程实现

催化裂化工艺是重油轻质化的核心技术,也是三大炼油化工一体化工艺之一。我国自产原油偏重,进口原油中重质原油比例也高,这就使得作为主要重油加工手段的催化裂化显得尤为重要。我国近 70% 的汽油、约 1/3 的柴油、约 40% 的丙烯^[3]、大部分的液化气是通过催化裂化工艺生产的。汽油清洁化对降低硫含量和烯烃含量提出了严格要求。原油日益重质化和劣质化导致催化裂化加工的原料重且杂质含量高,进而必然造成催化汽油中硫的含量偏高;同时,烃类的催化裂化反应必然会产生烯烃,又使得汽油中烯烃含量居高不下。国外成品汽油中催化汽油占比在 1/3 左右,炼厂通常在传统的催化裂化工艺中使用降汽油烯烃催化剂,并与其他汽油进行调合,从而降低成品汽油中的烯烃含量。我国汽油生产结构严重不合理,催化汽油占比超过 70% (国外约为 1/3),这使得我国成品汽油中 95% 以上的硫和烯烃来自催化裂化汽油。因此,降低催化汽油中的烯烃含量和硫含量成为我国汽油清洁化的关键。

我国炼油科技工作者借鉴国外降汽油烯烃催化剂的开发思路,从反应类型出发,开发了一系列能够显著降低汽油中烯烃含量的催化剂^[4],但仍难以达到日益严格的汽油质量升级要求。传统的催化裂化工艺技术无法解决这个问题,我国绿色发展战略的实施及炼油工业的发展因此面临严峻挑战,工艺必须进行重大调整。以我校许友好校友为代表的炼油科技工作者从研究反应机理入手,由表及里,从微观到宏观,攻坚克难,不断创新,相继开发了 MIP 工艺、FDFCC 工艺和 TSRFCC 工艺。这三种工艺均以强化烯烃的二次转化反应为基础,通过扩大传统的提升管反应器上部直径或增加一根提升管反应器,降低汽油中的烯烃含量,并且将其转化成具有高附加值的丙烯和丁烯(成本低于普遍采用石脑油蒸汽裂解制备乙烯的工艺及 MTP 技术)。新的工艺配合降汽油烯烃催化剂,从根本上满足了我国汽油清洁化对降低烯烃含量的要求,实现了我国催化裂化

技术从跟踪模仿到自主创新。另外,我国开发的深度催化裂解(DCC, CPP)工艺技术和变径流化床催化裂化(MIP)工艺技术在整体上处于世界领先地位。

本案例教学邀请专家介绍在传统催化裂化技术基础上诞生的 3 种新技术的开发思路,培养学生的科学思维能力和攻坚克难的创新精神、绿色发展理念及资源高效利用的意识(对应绿色工程 9 项原则中的第 2 项、第 5 项和第 8 项)。

3. 催化加氢技术在解决原油劣质化问题中所表现出的灵活性及其在清洁燃料生产中的作用

虽然催化裂化工艺是原油二次加工重油的主要手段,但是面对原油重质化和劣质化程度的加剧,受催化剂失活(焦炭量增加和重金属污染)和催化剂烧焦再生负荷、温度的限制,催化裂化原料中渣油掺炼比难以提高,这严重影响到占原油比例 40% 以上的渣油的转化利用。直接加工重油和渣油(富集了原油中大部分杂质元素)会提高催化裂化产品中的硫含量,因此为了实现产品清洁化,对产品进行后续改质的要求很高。另外,生焦失活催化剂的烧焦再生还面临烟气排放对 SO_x 和 NO_x 含量的严格限制。即便是原油直接蒸馏得到的汽油、航煤和柴油半成品,其硫含量依然远高于清洁燃料的标准。催化加氢技术在解决上述问题并实现清洁化生产和产品清洁化方面表现出了良好的灵活性,具有不可或缺的作用。

21 世纪以前,我国的催化加氢技术水平有限,采用的主要加氢技术和关键的设备几乎全部来自国外,生产成本高昂,严重制约了我国清洁化生产和产品清洁化目标的实现。为此,我国科技工作者从催化剂开发到工艺工程不断突破,开发了从原料的脱杂质(为催化裂化提供优质原料)到对一次和二次加工所得半成品进行进一步改质处理以及加氢裂化等一系列成套催化加氢技术,打破了国外在该领域的垄断地位,为我国燃料质量的不断升级和环境保护打下了坚实的基础。此外,我们还最大限度地将来烟气排放中的 SO_x 转化为可资源化利用的硫磺产品。

本案例教学将重点介绍国内外能够为催化裂

化提供优质原料的渣油加氢技术和对催化裂化汽油进行精制的选择性加氢技术,从实现产品清洁化和过程清洁化的角度讲述后者的工艺开发思路(原理)和工程实现(对应绿色工程 9 项原则中的第 2 项、第 5 项和第 8 项)。

4. 催化重整技术在汽油清洁化中的重要作用

催化重整是炼油化工一体化的重要工艺之一,它不仅是生产芳烃(主要化工原料)的主要技术,也是生产高辛烷值汽油(标号可达 95 号以上)的主要技术。该技术生产的汽油几乎不含硫和烯烃,因此其在汽油清洁化中起着举足轻重的作用。

催化重整按催化剂再生形式分为半再生固定床重整和连续(再生)重整两种工艺。由于后者的液收率、芳烃转化率、汽油的辛烷值、氢气产率均高于前者,特别是在规模上远远大于前者,因此进入 21 世纪后,新建立的催化重整装置全部采用连续(再生)重整工艺。在 2010 年前,该工艺的关键设备供应由美国 UOP 公司垄断。我国引进连续(再生)重整技术已 30 多年,虽然重整催化剂实现了国产化,但工艺、工程和关键设备仍受制于 UOP 公司,不仅代价高,而且严重制约了我国芳烃和清洁汽油产能的扩大。从 21 世纪初开始,我国对原有的半再生固定床催化重整装置进行改造,将 4 个固定床反应器中的后面 2 个改成移动床反应器,从而实现了低压组合床催化重整,提高了催化重整效率和芳烃产率。在掌握催化重整催化剂生产技术、连续(再生)重整工艺及关键设备与控制等核心技术的基础上,我国又通过集成创新,形成了具有完全自主知识产权的低压组合床重整、连续再生重整、超低压连续重整和逆流移动床重整等工艺^[5],打破了 UOP 公司的垄断地位,为我国以芳烃为原料的石油化工发展和清洁汽油生产奠定了坚实的基础。

本案例教学将重点围绕催化重整工艺技术的开发,从工程和关键设备的角度讲述如何实现清洁汽油的生产;并通过我国科技工作者在该领域的技术突破,强化学生的责任意识、创新思维,启发和培养学生的工程思维观念和科学精神(对应绿色工程 9 项原则中的第 2 项、第 5 项和第 8 项)。

5. 高辛烷值汽油生产技术在汽油清洁化中的重要作用

辛烷值是体现车用汽油燃烧性能的最主要指标。原油直接蒸馏生产的汽油辛烷值低,重油催化裂化生产的汽油(占比超过 70%)的辛烷值往往也达不到 92 号的要求,而且这两种汽油都必须进行深度脱杂质处理才能成为汽油调合组分。即便如此,它们也未必能达到清洁汽油的要求。此外,我国汽油的辛烷值(标号)与国际接轨,但汽油构成不合理导致汽油总体辛烷值不平衡,表现为轻汽油的辛烷值偏低而重汽油的辛烷值偏高,这就使得我国生产的汽油的燃烧性能逊色于发达国家。因此,炼厂必须采用专门的技术来生产具有高辛烷值、几乎不含杂质且较轻的汽油调合组分,这样才能调合出满足标准且辛烷值分布较均衡的清洁汽油。目前,国内外生产高辛烷值汽油的技术包括轻烃异构化、醚化、烷基化工艺,原料主要是炼厂轻烃(C4~C6)。这些轻烃中的杂质硫含量少,且容易脱除,最终产品几乎不含硫。2020 年乙醇汽油(E10)全覆盖,要求除乙醇外的含氧化合物的含量必须小于 0.5%,这意味着甲基叔丁基醚(辛烷值在 110 以上,有一定毒性,对地下水会产生污染)将停止使用。为了降低这一变化对高辛烷值汽油组分生产的影响,同时解决因甲基叔丁基醚停用而导致的 C4 烯烃(特别是异丁烯)的销路问题,中石化石科院开发出以固体酸树脂为催化剂、以 C4 烯烃(异丁烯为主)为原料生产辛烷值大于 100 的异辛烷的绿色清洁技术——C4 烯烃选择性叠合-加氢技术。该技术于 2018 年在石家庄炼化首先实现工业化,但所得的异辛烷产品的辛烷值(100)低于甲基叔丁基醚。目前全世界以异丁烷和丁烯为原料的烷基化工艺(产品辛烷值约 96)几乎均采用硫酸或氢氟酸作为催化剂,但存在一定的酸排放和毒性问题。能够达到或接近硫酸或氢氟酸法生产效果的绿色烷基化工业化技术亟待开发。

本案例教学从我国石油资源长期面临的形势出发,讲解目前的高辛烷值汽油生产技术及其局限性,使学生认识到汽油清洁化和具有高辛烷值的轻

汽油调合组分的生产是一项长期而艰巨的任务,从而树牢责任意识 and 环保意识,明白在产品清洁化的同时必须考虑生产过程(技术)清洁化(对应绿色工程 9 项原则中的第 2 项、第 5 项和第 8 项)。

6. 环境友好润滑油生产技术

润滑油作为五大类石油产品之一,广泛应用于工业和民用领域。它在使用过程中会通过各种方式进入环境,从而对环境造成污染。在装卸、运输、灌装环节及机械设备运转过程中,除了一部分由机械设备运转正常消耗掉及部分回收再利用外,约有 4%~10% 的润滑油会进入环境中^[6]。

最早提出可生物降解润滑油的是欧洲国家。位于德国和瑞士边界的 Bodensee 湖上长期行驶的船只上的润滑油在使用过程中溅入湖中,在湖底形成了很厚的润滑油层,因此当地政府要求一

些特定的船只能使用矿物润滑油^[6]。

环境友好润滑油(又称绿色润滑油或环境兼容型润滑油)不仅能保证设备的使用性能,具有易生物降解的优势,而且对环境无危害或在一定程度上为环境所容许(无生态毒性)^[6]。这类润滑油主要包括合成酯和植物油等。发展环境友好润滑油已经成为应对石油资源短缺的重要措施之一。

图 1 为润滑油中技术领先的内燃机油的技术发展和研发轨迹。为减少机动车对大气环境的污染,各国相继推出了行动规划,其核心是促使发动机生产厂家制造出污染更小的新型汽车发动机,而这些发动机又对内燃机油的质量提出了更高的要求,进而推动润滑油的基础油生产企业进行技术创新,也推动各类研发机构进行新型添加剂研发。

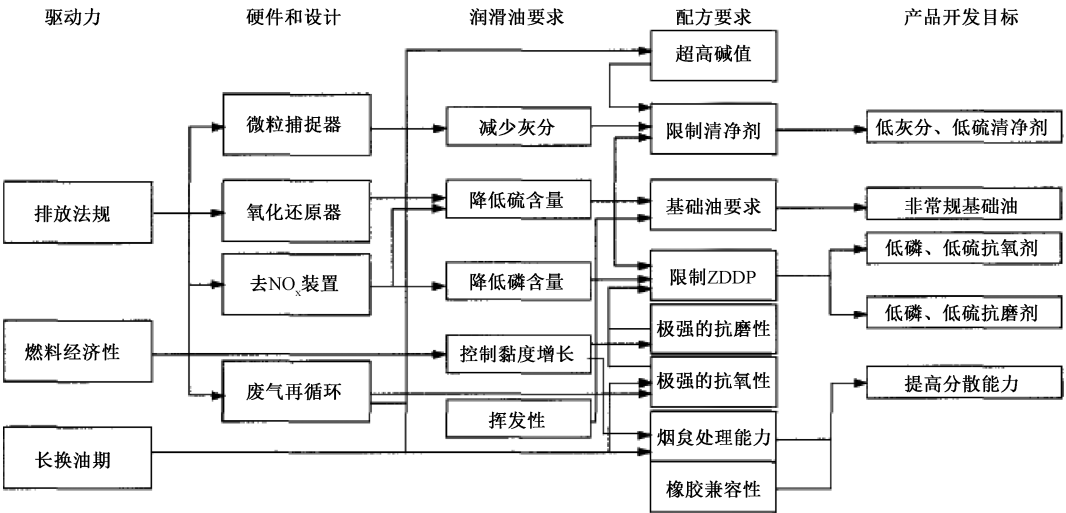


图 1 内燃机油的技术发展和研发轨迹

本案例教学着重让学生了解从实际需求(以环境友好润滑油作为技术进步驱动力)出发到实验室基础研究和应用研究,再到创新产品应用的全过程,从而培养学生的绿色发展理念和科学思维方式(对应绿色工程 9 项原则中的第 2 项、第 4 项、第 5 项和第 8 项)。本案例非常具有代表性,因为化工类产品的开发均按照这样的思路进行。教学中引入该案例,有利于学生了解化工类产品的开发过程,形成科学的思维方式。无论他们今后从事科研还是化工类的技术服务,无疑都会因此而受益^[7]。

7. 石油炼制过程中的清洁化

对于任何制造业来说,生产过程的清洁化与生产清洁环保产品具有同等的重要性。炼油化工企业既是能源(燃料油品)生产单位,也是能耗大的单位。企业大量使用燃料油、炼厂气、焦炭等劣质燃料,必然产生大量含 NO_x、SO_x、CO₂ 的烟气。伴随着炼油工业的发展,工业污水和烟气的排放量日渐增加,严重制约了中国生态发展。石化行业工作者在为社会提供清洁化产品的同时,还应担负降低污染物排放的责任。

炼油过程中的原油蒸馏、催化裂化、延迟焦化工艺是用水和燃料消耗“大户”，因而会产生较多的含油污水和烟气。原油蒸馏是炼油过程中水资源消耗最大的环节，原油预处理（电脱盐）过程的耗水量是原油加工量的5%~7%。按我国每年6亿吨的原油加工量计算，若能降低0.5%或能回收利用0.5%，则每年该过程就可以节约300万吨水或减少300万吨污水排放。原油蒸馏过程中汽提蒸汽的用量占汽提侧线和塔底油的2%~4%，这部分蒸汽最终也会成为含油污水。因此，在保证汽提效果的前提下，应尽量减少水蒸气用量。在减压蒸馏过程中，为了提高真空度（拔出率），目前使用较多的是用蒸汽喷射泵抽真空，需要消耗大量水蒸气。从操作上控制原油的加热炉出口温度，减少因其裂化产生的裂解气（不凝气），可以提高减压塔内的真空度，相应减少水蒸气消耗；采用低压降的新型金属填料代替塔板，也可以使全塔压力降减少到1.3~2.0kPa，从而减少或取消塔底水蒸气使用，也可以提高拔出率。这些措施的采用，不仅可以降低能耗，而且能大量减少污水排放。催化裂化工艺在催化剂提升、原料油雾化、待生剂汽提、产物分馏过程中同样要消耗大量水蒸气，催化剂提升过程中可以完全或部分采用装置产生的干气，以减少蒸汽用量；在保证原料油雾化、待生剂汽提、分馏效果的前提下，可以适当减少水蒸气用量；此外，在催化裂化过程中，由于催化剂上有大量生焦，需要通空气烧焦再生，因此会产生大量含有 NO_x 、 SO_x 、 CO_2 的烟气，必须进行脱硫脱硝处理，以达到国家的排放标准要求。通过开发降低生焦量的催化剂、优化工艺操作可以从源头上降低烟气排放量。如延迟焦化工艺会产生超过15%的焦炭，采用约12MPa的高压水流除焦会产生大量含有焦粉和油污的水，环境污染问题突出。我校汪华林教授等开发的国家重大成果“石油焦化冷焦污水封闭分离成套技术与应用”实现了除焦水的回用，大幅度减少了水的消耗和污水排放。我国的水资源非常匮乏，大气污染问题依然严峻，炼化行业亟须开发科学合理

的废水处理回用技术和烟气净化技术，切实减少水资源消耗和污水排放及烟气排放，适应行业绿色发展的要求。

本案例教学从炼油过程中产生污染物的3个“大户”入手，从工艺的角度讲述生产清洁产品的同时，注重生产过程的清洁化和降低污染物排放的重要性，强化学生的环保意识和绿色发展理念（对应绿色工程9项原则中的第2项、第5项和第6项）。

三、结束语

围绕“油气资源高效利用与清洁化”这条主线，我们通过体现绿色工程原则的案例，将绿色发展理念与可持续发展理念融入石油炼制工艺学课程教学，以使学生更好地理解绿色发展理念与可持续发展理念，树牢生态文明建设的责任和意识，为培养具有工程思维、可持续发展的工程文化和社会责任感的绿色工程人才打下良好的基础。

（文字编辑：李丽妍）

参考文献：

- [1] 沈本贤,程丽华,王海彦,等.石油炼制工艺学[M].北京:中国石化出版社,2017.
- [2] Abraham M A, Nguyen N. “Green Engineering: Defining the Principles”—— Results from the Sandestin Conference [J]. Environmental Progress, 2003, 22(4): 233-236.
- [3] Anastas P T, Zimmerman J B. Design through the 12 principles of Green Engineering[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(5): 94-101.
- [4] 姚秀颖,卢春喜.催化裂化再生催化剂取热技术研究进展[J]. 石油学报(石油加工),2018,34(2):217-228.
- [5] 马爱增. 中国催化重整技术进展[J]. 中国科学:化学,2014,44(1):25-39.
- [6] 王彬. 两种新型环境友好润滑剂及其润滑性和应用性研究[D]. 上海:上海大学,2005.
- [7] 吕涯,徐心茹,欧阳福生,等.石油产品及添加剂教学方法与创新人才培养[J]. 化工高等教育,2016(1): 31-35.