

文章编号: 1005-8893 (2004) 04-0020-04

催化裂化油浆综合利用途径新探

杨基和¹, 徐 鸽¹, 华秋平¹, 张 军¹, 祝 平²

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 茂名石油化工公司, 广东 茂名 525011)

摘要: 对催化裂化油浆的综合利用途径进行了探索和分析, 采用复合萃取剂及合适的萃取工艺可以使油浆中固体颗粒完全转入饱和烃中, 减去了昂贵的固体分离设备及苛刻的分离操作条件并且省略了二次萃取过程; FCC油浆经分离切割得到占原料重52%的FCC理想原料——饱和烃; 10%的小于350℃馏分的芳烃作为橡胶软化剂; 18%的350~490℃之间的馏分作为橡胶填充剂, 但粘度指标必须改进; 18%的大于490℃的馏分作为沥青改性剂, 但改性剂的加入量根据质量要求而定。

关键词: 油浆; 分离; 利用; 饱和烃; 芳烃

中图分类号: TE 624.4

文献标识码: A

在催化裂化(FCC)过程中饱和烃易裂化, 芳烃化合物则难以裂化且易生焦。由于原料变重及油浆循环回炼, 使得油浆中积累的稠环芳烃和胶质越来越多, 装置生焦量大, 导致再生温度提高, 装置处理能力下降, 也易产生安全事故^[1]。炼厂一般采取减少油浆回炼比, 外甩部分油浆的措施。外甩油浆一般作为廉价的锅炉燃料使用。但催化油浆中含有约1%的催化剂粉末, 这些粉末是不能燃烧的硅酸盐, 它几乎全部粘附在炉膛中、管壁上, 造成传热效果差。因此, 外甩催化油浆的处理和综合利用就成为急需解决的新课题^[2]。

1 油浆利用途径分析

经研究, 催化油浆中大约含40~60%的饱和烃, 该饱和烃是优质的FCC原料, 可以返回催化裂化装置; 约40%的芳烃和稠环芳烃, 主要是四环以上的芳烃, 其侧链少而短, 氢碳原子比低, 这部分芳烃是极有应用价值的化工产品; 另有10%左右的胶质和沥青质。市场调研发现: 橡胶软化剂^[3,4]和填充油^[5,6]主要成分是重质芳烃, 在橡胶加工过程中是改善胶料加工性能的操作配合剂, 生胶中加入软化剂后不仅能改善胶料的塑性, 降低胶料的粘度和混炼时间, 同时能改善碳黑与其他配合

剂的分散与混合, 对压延与挤出起到润滑作用, 降低硫化胶的硬度, 提高硫化胶的扩张强度, 伸长度, 耐寒性等性能。FCC油浆芳烃含量高, 具有独特的不饱和分子结构, 密度大, 粘度高, 加工性能优的特点, 与合成橡胶的相容性能好, 适合于在丁苯, 顺丁橡胶, 氯丁橡胶, 丁腈橡胶等合成橡胶以及天然橡胶加工中使用, 同时, 重质芳烃软化剂具有分子量大, 闪点高, 凝点低, 不易冻结, 使用方便等特点。

沥青改性剂方面^[4], 国外的优质沥青含芳烃一般40%~50%, 蜡含量小于3.0%。当沥青值高, 硬度大, 延伸度大时, 加入适量的芳烃和胶质, 可以改善延伸度和耐久性。利用炼油厂FCC油浆的这一贫蜡富芳烃组分作为改性剂, 可以生产出高质量的高等道路沥青。

本文旨在对催化油浆进行合理分离切割并研究有效成分的开发利用工艺, 得到饱和烃、橡胶填充剂、沥青改性剂3种产品。

2 实验部分

2.1 实验准备

原料为某炼油厂FCC油浆(其基本性质见表

收稿日期: 2004-10-12

作者简介: 杨基和(1955-), 女, 江苏泰州人, 教授, 主要从事化工工艺和石油加工方面的研究。

1), 离心分离溶剂、萃取剂 A、B、C; 离心机, 粘度、密度、残炭、凝点、闪点、折光率测定仪, 常减压蒸馏装置, 天平等仪器设备。

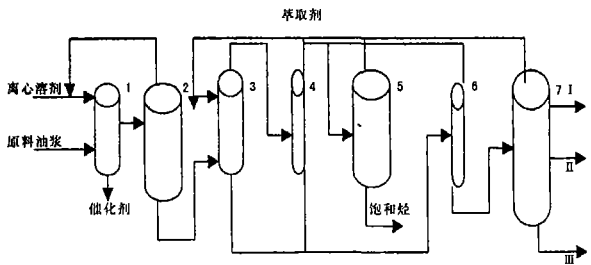
表 1 原料油浆基本性质

Table 1 Basic properties of decanted oil			
固含量/(g/L)	4~6	密度/(g/mL)	0.933 5
开口闪点/℃	226	100 ℃粘度/(mm ² /s)	13.279 5
正构烷烃/%	32.33	环烷烃/%	26.31
芳烃/%	28.24	胶质沥青质/%	13.12
残炭/%	7.149		

说明: 表 1 中的含量均为质量分数, 以下同。

2.2 实验构思

根据生产实践经验, 拟定实验流程见图 1。



1. 固体分离器; 2. 蒸馏塔; 3. 4. 萃取塔; 5. 6. 蒸馏塔; 7. 减压蒸馏塔; I. 橡胶软化剂; II. 橡胶填充油; III. 沥青改性剂

图 1 原始实验流程示意图

Fig. 1 Sketch map of original experiment flow sheet

2.3 流程简述

原料油浆在固体分离器中一定温度下、在离心溶剂作用下经高速旋转分离出固体催化剂粉末, 油相去蒸馏塔蒸出循环溶剂, 澄清油进入一次萃取塔, 与萃取剂逆相接触, 塔顶萃余相经二次萃取进入蒸馏塔, 分离出萃取剂循环使用, 塔釜得到优质饱和烃; 一次萃取塔萃取液和二次萃取塔釜液合并后去蒸馏塔, 进一步分出萃取剂与饱和烃进入塔 5; 蒸馏塔底釜液去减压蒸馏塔切割成橡胶改性剂(包括橡胶软化剂和橡胶填充油)和沥青改性剂。

3 结果与讨论

3.1 脱除固体颗粒

根据上述流程, 原料油浆首先要脱除催化剂粉末, 以便作为橡胶改性剂和沥青改性剂。由表 1 可知, 原料中固含量为 4~6 g/L。实验采用溶剂脱除和高温脱除两种方法。经正交试验, 得到两种方法的最佳操作条件及结果见表 2。

表 2 油浆固体颗粒脱除方法对比表

Table 2 Comparison of the methods for removal of solid grains of decanted oil

试验方法	试验条件				脱后固含量/(g/L)	
	温度/℃	转速/(r/min)	溶剂	分离次数	饱和烃中	芳烃中
溶剂法	80	3 000	有	2 次以上	1.5	1.0
高温法	180	4 000	无	2 次以上	1.5	1.0

由表 2 可知, 两种方法均需经两次以上分离, 且要求较高温度和转速, 工业上较难实现, 而产物中仍含少量固体颗粒。因饱和烃是作为 FCC 原料, 含有催化剂颗粒, 对过程无影响; 而芳烃作为橡胶和沥青添加剂, 固体颗粒必须清除干净。因此对能否采用独特的工艺和萃取剂将固体颗粒完全转入饱和烃中并且省略固体分离进行了试验。经多次实验发现一个现象: 即每次分离后饱和烃中的固含量总是高于芳烃中含量。这是否说明饱和烃对这种催化剂的吸附大于芳烃, 为证实这一推断, 又用空白饱和烃和芳烃对催化剂进行吸附也发现这一现象, 但从分子结构的相似相容原理分析还不能完全解释(作为今后研究的课题)。而有一点可以肯定, 即饱和烃与芳烃分离越彻底, 则芳烃中固含量就应该越低。因此, 从强化工艺和选择合适的萃取剂入手提高分离度。

3.2 筛选萃取剂

根据传统分离芳烃工艺, 萃取剂一般选择二甲基亚砷、环丁砜、糠醛等。但这些物质价格高、蒸溶困难且毒性大。本实验对多种萃取剂进行了研究分析, 在多次实验的基础上筛选出复合剂 D。该剂沸点 153 ℃, 有利于蒸溶; 相对密度 1.004, 易于沉降回收利用; 且无毒、易溶于水。

3.3 萃取工艺

按经验, 取剂油比 2:1 (质量比), 在 80 ℃条件下进行一次萃取, 为使剂、油充分接触, 搅拌机转速为 200 r/min, 搅拌 15 min。静置沉降 30 min 后, 界面明显, 上层凝固相为萃余相饱和烃部分, 下层液相为萃取相芳烃和萃取剂。经结构族组成分析: 萃取相中芳烃含量为 61.8%, 饱和烃 8.6%, 沥青胶质 29.6%, 固含量微量。将分离出的溶剂作萃取剂用于二次萃取, 萃取相中芳烃含量为 64.18%, 饱和烃 4.7%, 沥青胶质 31.12%, 固体颗粒未测出。

为减少投资, 缩短工艺流程, 反复进行萃取工艺摸索, 最终确定剂油比 3.5:1, 搅拌 25 min 的

一次萃取就可以达到二次萃取的结果。见表 3。

表 3 萃取工艺操作条件及结果

Table 3 Experimental results of extractive on technology

过程	试验条件			试验结果				
	温度 /℃	转速/ (r/min)	时间/ min	剂油比	芳 烃 /%	饱和烃 /%	胶质沥青质 /(g/L)	固含量
一次萃取	80	200	15	2:1	61.8	8.6	29.6	微量
二次萃取	80	200	15	2:1	64.18	4.7	31.12	未测出
一次萃取	80	200	25	4:1	64.35	5.1	30.55	为测出

3.4 芳烃切割利用

分离出萃取剂后的芳烃其流程范围在 300~550℃之间,根据橡胶软化剂和填充油性质要求进行切割分离。因物料极易结焦,采用减压蒸馏,真空度控制在 0.01 MPa,将物料切割成小于 350℃、350~490℃和大于 490℃3 个馏分,分别作为软化剂、填充油、沥青改性剂。本实验产品与标准软化剂、填充油质量对比分析见表 4;沥青改性前后

表 4 软化剂、填充油质量对比

Table 4 Comparison of properties of softening agent and filling oil

试样名称	15℃密度/(g/cm ³)	20℃折光率	100℃粘度/(mm ² /s)	开口闪点/℃	凝点/℃	水分/%	蒸发量/%	常温性状
标准软化剂(样品)	0.891 0	1.487 0	7.1	218	<-14	0.878 5	<1.0	红棕色
<350℃馏分	0.897 5	1.482 6	6.9	215	-12	0.769 3	0.32	同上
填充油(JSBR-1712)	0.985~1.025	1.560~1.580	26.4~39.0	>195	<18	<0.5	<1.0	暗绿粘稠
350~490℃馏分	1.045 3	1.624 1	11.6	232	12℃	0.32	0.16	同上

表 5 沥青改性前后主要指标对比

Table 5 Comparison of properties of asphalt before and after its modification

试样名称	溶解度/%(三氯乙烯法)	软化点/℃	15℃延度/(cm/min)	针入度/(0.1 mm)	开口闪点/℃
空白样	99	39	96	117	285
加入 1/4 改性剂	99	46	103	83	285
加入 1/3 改性剂	99	50	110	50	285

说明:空白沥青样取自某炼厂生产的 70 号道路沥青。

3.5 饱和烃提纯

由于萃取过程的夹带,饱和烃中含有一定的萃取剂,必须将其分离。根据最初的构思采用减压蒸馏方法,但分离不彻底。考虑到萃取剂溶于水,改用水洗,效果较好且能耗低。水洗所得水剂混合物经蒸汽汽提分离后循环使用。

3.6 最终工艺

与最初工艺相比,流程大大缩短,去除了固体分离器、两个二次萃取分离器并将饱和烃的减压蒸馏改为水洗,具体流程见图 2。

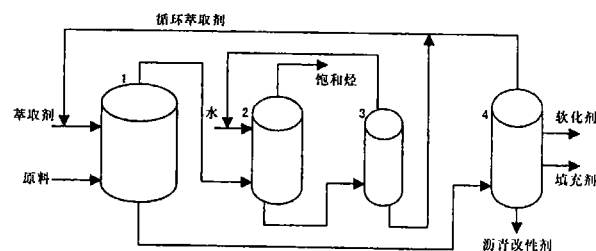
3.7 物料平衡

工艺改进后,从原料油浆经分离切割得到的产品:饱和烃、软化剂、填充剂和沥青改性剂的收率

质量对比见表 5。

由表 4 可知,小于 350℃馏分作为橡胶软化剂完全符合使用要求;而 350~490℃馏分作为橡胶填充油除粘度外其余指标均符合要求。粘度偏低,拟从两个方面改善,一是进一步降低芳烃中的饱和烃含量^[6];其次是筛选合适的粘度改进剂。从表 5 可以看出,沥青的溶解度几乎没有变化,这说明大于 490℃重芳烃中催化剂颗粒基本已脱除干净以及不存在裂解产生的碳青质和油焦质^[7]。沥青的软化点和延度均得到改善,且随着改性剂量的增加而进一步改善。空白样针入度很高,加入改性剂后下降,且随着改性剂量的增加下降速度较快。因此,为保证一定的针入度指标,改性剂的加入量应适当。闪点没有变化,说明改性剂与沥青的流程范围相当。

见表 6。



1. 萃取塔; 2. 水洗塔; 3. 汽提塔; 4. 减压蒸馏塔

图 2 油浆综合利用流程示意图

Fig. 2 Sketch map of flow for complex uses of decanted oil

表 6 物料平衡表

Table 6 The sheet of materials balance

物料名称	物料质量/g	收率/%
原料	200	/
饱和烃	104	52
软化剂	20	10
填充剂	36	18
沥青改性剂	36	18
损失	4	2

由表 6 可知, 经萃取分离后, 可得到占原料 50% 以上的饱和烃, 该组分作为 FCC 的优质原料, 重返装置, 极大地改善了 FCC 的操作环境, 可以提高轻油收率, 减少结焦, 减少装置非正常停车。将油浆难以裂化的稠环芳烃切割为橡胶软化剂、填充剂、沥青改性剂, 提高了劣质石油资源的科技附加值。另外, 实验损失达 2%, 主要原因是高凝点物质稍一冷却, 即粘附在器壁上, 最后被清洗, 估计工业化后, 装置连续运转, 可减少损失。

4 结 论

(1) FCC 油浆经分离切割可以得到占原料质量 52% 的 FCC 理想原料—饱和烃; 10% 的小于 350 °C 馏分的芳烃作为橡胶软化剂; 18% 的 350~490 °C 之间的馏分作为橡胶填充剂, 但粘度指标必须改进; 18% 的大于 490 °C 的馏分作为沥青改性剂, 但改性剂的加入量应根据针入度的不同要求而不同。

(2) 采用复合萃取剂及合适的萃取工艺可以使

油浆中固体颗粒完全转入饱和烃中, 这样减去了昂贵的固体分离设备及苛刻的分离操作条件; 省略了二次萃取过程, 简化了工艺。

参考文献:

- [1] 王凯全. 催化裂化流程停车事故分析 [J]. 江苏石油化工学院学报, 1998, 10 (1): 54—57.
- [2] 饶兴鹤. 浅析炼油厂重质芳烃油的利用 [J]. 精细石油化工进展, 2001, 2 (9): 20—23.
- [3] 许志明, 张立, 赵锁奇, 等. 催化裂化油浆的分离与化工利用 [J]. 石油炼制与化工, 2001, 32 (9): 18—22.
- [4] 张永新. FCC 油浆的分离与综合利用 [J]. 石化技术与应用, 2003, 21 (2): 92—95.
- [5] 赖仕全, 郝庆新, 李晓鸥. 催化裂化回炼油——芳烃抽提组合工艺研究 [J]. 石油化工高等学校学报, 2001, 14 (4): 19—21.
- [6] 林世雄. 石油炼制工程上册 [M]. 第三版. 北京: 石油工业出版社, 2000. 72.
- [7] 柳永行. 石油沥青 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1984. 12—25.

New Research of All—Around Utilization Methods of FCC Decanted Oil

YANG Ji—he¹, XU Ge¹, HUA Qiu—ping¹, ZHANG Jun¹, ZHU Ping²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016; 2. Maoming Petrochemical Company, Maoming 525011)

Abstract: The all—around utilization methods were researched and analyzed for FCC decanted oil in this paper. The results showed that the solid grains of decanted oil moved into saturated hydrocarbon completely using complex extractive agent and proper technics. Thus the outlay was dropped for expensive devices of separating solids, and the difficulty in operational conditions overcome and the second extractive process were omitted. Using the above process, four products were obtained: the saturated hydrocarbon accounted for 52% which was good feed for FCC, the component of aromatic hydrocarbon under 350 °C accounted for 10% used as rubber softener, the component of 350~490 °C accounted for 18% as rubber filling whose viscosity must be improved, and the component over 490 °C accounted for 18% as pitch modifier which the amount of additive used was dependant upon the specification of pitch obtained.

Key words: decanted oil; separate; utilization; saturated hydrocarbon; aromatic hydrocarbon