

催化裂化油浆利用新技术研究

孔海平 赵 军 李雪同 胡永军 王书军 韩德奇

河南省豫冠安全发展有限公司,河南 郑州 450008

摘要:

加工石蜡基原油的催化装置,其外甩催化油浆的特点是蜡含量高。利用溶剂分离的方法在一定条件下,可以将催化油浆分离成具有较高附加值的油浆分离蜡和改性油浆两个组分。实验的催化油浆经这种方法改性后,芳香分提高了 18%以上,饱和分降低了 25%以上。油浆应用新技术研究表明:渣油中掺入部分改性油浆经溶剂脱沥青所得脱油沥青的质量得到明显改善,改善在一定范围内随油浆掺入量的增加而提高。当掺兑改性油浆的量增加到较大量,DAO 收率为 63%时,脱油沥青达到 100 号甲道路沥青的要求;在润滑油系统的中间馏分中加入一定比例的油浆分离蜡,可以制成复合炸药蜡,其爆速、猛度、殉爆距离主要性能检测结果均达到了标准要求,应用效果优于原配方产品。

关键词:

催化裂化油浆;溶剂分离;溶剂脱沥青;乳化炸药专用复合蜡;道路沥青

文献标识码:A

文章编号:1006-5539(2011)03-0035-03

0 前言

近年来,由于原油变重和炼油企业掺炼渣油比例增加,催化裂化装置的加工难度增加,特别是结焦和结垢使装置不能正常运行,影响产品分布和质量,同时产生大量的催化油浆需要处理。FCC 油浆含有大量的稠环芳烃,裂化稳定性比新鲜原料低很多,生焦率则高 2~4 倍,重质芳烃在装置中不断循环,产生大量的焦炭和干气,仅生产少量的汽油与柴油,同时又不断地增加新的重质芳烃,降低了催化裂化装置的生产能力,也易发生安全事故。炼油企业一般采取减少油浆回炼比,外甩部分油浆的措施。外甩的油浆一般作为燃料油的调合组分,经济效益低,而且油浆含有少量的固体颗粒,易造成炉嘴结焦磨损^[1]。因此,催化裂化油浆的处理和综合利用成为亟需解决的问题。

催化裂化油浆利用技术主要集中在两个方面:一方面是将催化裂化油浆与炼油企业中不同工艺结合,

达到既改善加工工艺及产品性质,又有效利用催化裂化油浆的目的;另一方面,主要集中在利用催化裂化油浆生产不同的石油化工产品。

我国原油 80%以上为石蜡基原油,催化油浆的特点是蜡含量高。本文对石蜡基原油催化油浆利用新工艺进行了研究,供石蜡基原油炼制企业参考。

1 催化裂化油浆性质分析

催化裂化油浆取自某石蜡基原油炼制企业,首先对其主要性质进行分析,主要性质见表 1。

从表 1 的分析数据可以看出,催化裂化油浆具有明显性质特点为饱和分含量达 44%以上;蜡含量高达 35%以上。此外,催化剂含量大于 6 g/L。

目前,油浆中催化剂粉末的脱除技术主要有沉降法、静电分离法、过滤法,而降尘效果最好的是美国 MOTT 公司的过滤技术,但这需要新增适当的油浆过

收稿日期:

2010-09-23

作者简介:

孔海平(1978-),女,河南孟津人,工程师,硕士,主要从事化工安全工作。

表1 催化裂化油浆主要性质

项目	密度 /kg·m ⁻³	残炭 /(%)	饱和分 /(%)	芳香分 /(%)	胶质 /(%)	蜡含量 /(%)	催化剂含 量/g·L ⁻¹
油浆	992.1	3.3	44.34	40.29	15.16	35.1	6.01

滤系统。

油浆中含有大量的芳烃,其中的重芳烃组分可以作为优良的道路沥青调合组分以提高沥青品质,科学利用油浆中潜在的沥青资源,对于增产沥青和提高沥青质量具有重要意义。据报道,油浆中的催化剂粉尘不会影响道路沥青产品的性质,甚至可在道路沥青中加入 0.1 %~5 %的废催化剂,改善其氧化安定性,并起到填充物的作用。因此,用油浆作为调合组分,调合生产道路沥青是一条可行的方案^[2-3]。

而未经改性的油浆对于沥青来说饱和分较多,尤其是蜡含量较高,不适应直接做道路沥青的调合组分。因此需要采取一定的改性方法脱除油浆中的一部分轻组分。

2 催化裂化油浆改性实验

将一定量的催化裂化油浆加热到 50 ℃,然后加入一定比例的 A 溶剂、B 溶剂,并使溶剂与催化裂化油浆充分混合,冷却至室温,再于冷浴中不断搅拌,冷至规定温度,保持 30 min,放入预先冷却到分离温度的吸滤板,开真空泵抽滤。在此温度下进行吸滤,然后蒸去滤饼和滤液中之溶剂即可分别得到分离蜡和改性油浆两个组分。

催化油浆溶剂改性条件见表 2。催化油浆经改性后所得分离蜡和改性油浆的主要性质分别见表 3 和表 4。

表2 催化油浆改性实验条件

项目	剂油比	溶剂比	分离温度/℃
参数	8 : 1	5 : 5	0

表3 油浆分离蜡主要性质

项目	滴点/℃	针入度(25℃)/0.1mm	含油量/(%)	蜡收率/(%)
数据	76	33.6	14.2	31

表4 改性油浆主要性质

项目	运动粘度(100℃) /mm ² ·s ⁻¹	凝点 /℃	比色	饱和分 /(%)	芳香分 /(%)
数据	39.91	12	>8.1	19.7	58.4

由表 4 可以看出,催化油浆经改性后,芳香分提高了 18 %以上,饱和分降低了 25 %以上。这是由于溶剂对油与蜡的溶解度不同,在一定温度下,油几乎全

部溶解在溶剂中,而蜡在溶剂中很少溶解,从而将催化油浆油与蜡分离。

3 利用改性油浆生产道路沥青

用改性油浆作为调合组分调合生产道路沥青,是将油浆中对沥青性质有益的组分加到沥青中,使得沥青的组成配伍合理,从而提高沥青的品质。当沥青的沥青质含量、硬度和延度较高时,加入适量的芳烃与胶质,可改善延伸度与耐久性^[4]。

该企业减压渣油(简称减压渣油,下同)主要性质见表 5。由表 5 可见,减压渣油的软化点、针入度、延度等,与道路沥青产品标准的技术指标相差很大。

表5 减压渣油的主要性质

项目	密度 /kg·m ⁻³	残炭 /(%)	饱和分 /(%)	芳香分 /(%)	胶质 /(%)	软化点 /℃	针入度 (25℃) /0.1mm	延度 (25℃) /cm
油浆	0.966	10.34	28.34	31.31	40.15	42.0	126.4	3.5

理论上,在减压渣油中掺入部分催化油浆后,再进行溶剂脱沥青,可进一步脱除催化油浆中低分子芳烃和饱和烃,随脱沥青油一起作为催化裂化的原料,扩大了催化裂化的原料来源;而催化油浆中的稠环芳烃、沥青质及胶质等随脱油沥青一起作为优质的沥青调合组分^[5]。减压渣油中掺兑不同比例的脱蜡油浆经溶剂脱沥青所得脱油沥青的性质见表 6。

表6 减压渣油丙烷脱沥青的脱油沥青性质

脱油沥青收率 /(%)	软化点/℃	针入度(25℃) /0.1mm	延度 (25℃) /cm	溶解度 /(%)	蒸发后 针入度 比	蒸发 损失 /(%)
31.9	46.8	90.7	11.2			
42.8	49.3	32.9	36.1			
55.9	53.7	21.6	106.2			
59.4	43.6	115.3	82.7	99.8	82.8	0.12
60.6	43.8	109.1	98	99.6	85.6	0.15
62.1	45.1	99.2	138	99.5	86.5	0.19
63.9	45.3	91.9	>150	99.7	81.3	0.04
65.9	46.8	72.4	>150	99.5	81.6	0.07
68.5	47.7	42.6	>150	99.7	82.1	0.14

由表 6 可以看出,减压渣油中掺入部分改性油浆经溶剂脱沥青所得脱油沥青的质量得到明显改善,其改善效果在一定范围内随油浆掺入量的增加而提高。在减压渣油中掺入少量的催化裂化油浆进行溶剂脱

沥青时,不能直接生产出合格的道路沥青。当减压渣油中掺兑油浆的量增加到较大量,DAO 收率为 63 % 时,脱油沥青达到 100 号甲道路沥青的要求。

4 用催化油浆分离蜡调配乳化炸药专用复合蜡

未来国家对高速铁路、高速公路、机场、港口基础设施等重点工程以及各项民生工程、生态工程的建设会进一步增加投资,带动新一轮炸药市场需求的增长。其中铁路、高速公路工程因地下爆破多为有水环境,以使用抗水性能好的乳化炸药为主。乳化炸药专用复合蜡是生产乳化炸药的油相材料,是乳化炸药不可缺少的组分。因此,乳化炸药专用复合蜡的发展前景十分广阔。

目前乳化炸药专用复合蜡主要是利用采用润滑油系统的中间馏分、石蜡及添加剂调合而成。其中石蜡既是宝贵的石蜡资源,又是影响乳化炸药专用复合蜡成本的主要因素。通过对分离蜡的有关性质进行分析,发现分离蜡具有替代粗蜡的技术可行性,在润滑油系统的中间馏分中加入不同比例的油浆分离蜡所调制样品的分析结果见表 7。

表7 利用油浆分离蜡调制样品的分析结果

项目	滴熔点 /℃	运动粘度 (100℃)/mm ² ·s ⁻¹	含油 /(%)	闪点(开口) /℃
1#	72.1	7.621	31.12	278
2#	71.9	8.541	32.01	253
3#	73.3	7.612	27.23	281
4#	73.1	8.012	26.89	271
指标	65~75	≥7.0	25~30	≥200

由表 7 可以看出,1#、2# 配方含油量偏高,其它各项指标满足标准要求。复合蜡中含油量是一项比较重要的指标,表现在三方面:含油量太高,炸药过于敏感,储存时不安全;炸药过于稀软,敏化难度较大;炸药装筒困难,重量不足,影响爆炸性能。

3#、4# 配方适当提高了油浆分离蜡的比例,复合蜡中的含油量明显降低,同时各项指标满足标准要求。

将 3# 配方样品送到有关民爆有限公司试用,主要性能检测结果与以往结果对比见表 8。

从表 8 可以看出,利用分离蜡调配的复合炸药蜡的应用效果优于原配方产品应用效果。这是由于与原配方相比,利用分离蜡调配的复合炸药蜡粘度有所提高,针入度有所降低。

研究表明,在其他条件不变的情况下,复合油相

表8 主要性能检测结果与以往结果对比

项目	爆速 /m·s ⁻¹	猛度 /mm	殉爆距离 /cm
原配方	4 135	14~16	7
3# 配方	4 998	19.33	9
标准	≥3 200	≥12	≥3

材料的粘度越大,乳化炸药的殉爆距离越高。这是因为适宜的粘度有利固定敏化气泡并能约束气泡的成长,使之大小合适成为有效敏化气泡。

实验表明,随着复合油相材料粘度的增大和针入度的降低,乳化炸药的外观形态趋于稠硬,猛度值也随之增大。这是因为在其他条件不变的情况下,乳化炸药的猛度值主要取决于其密度的大小。乳化炸药的密度越大,其猛度值也越大。而乳化炸药的表观密度取决于油相材料的粘度。复合油相材料的粘度大,其约束敏化气泡成长的能力也就越强,使乳化炸药的表观密度增大。复合油相材料的针入度越小,生产出的乳化炸药的硬度也越大,同样有利于增大乳化炸药的表观密度,因而也有利于提高乳化炸药的猛度值。

5 结论

a)催化油浆可以利用溶剂分离的方法,得到较高附加值的油浆分离蜡和改性油浆两个组分。

b)在减压渣油中掺兑改性油浆进行溶剂脱沥青,当掺兑改性油浆的量增加到较大量,DAO 收率为 63 % 时,脱油沥青达到 100 号甲道路沥青的要求。

c)利用油浆分离蜡调配的复合炸药蜡主要性能检测结果达到了应用要求,应用效果优于原配方产品效果。

d)催化油浆利用新技术投资少、见效快,可大大提高该油品的附加值,能给企业带来巨大的经济效益。

参考文献:

- [1] 张兆前,李 正,朱根权,等.催化裂化油浆利用的技术进展[J].化工进展,2007,26(11):1559-1563.
- [2] 程 健.脱油沥青生产道路沥青方案探讨[J].石化技术与应用,2003,3(2):92-95.
- [3] 原建安.几种改性沥青试验研究及结果讨论[J].石油沥青,1997,11(4):13-19.
- [4] 张锦华,王亚明,沈 艺.三峡水工沥青的研制与生产[J].天然气与石油,2002,20(3):36-38.
- [5] 陈俊武,曹汉昌.催化裂化工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,1995,408-412.