

强化蒸馏以及强化剂在炼油过程中的应用

吴继霞, 毕延根

(洛阳石油化工工程公司, 河南 洛阳 471003)

摘要:根据几种石油分散体系的理论模型, 简要论述了强化蒸馏及催化裂化强化剂的机理, 并对强化剂在炼油过程中的应用情况进行了综述。

关键词:强化剂; 蒸馏; 催化裂化; 石油分散体系

中图分类号: TE624.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-7906(2006)03-0049-04

随着高黏度、高密度原油开采技术的日益成熟, 以及原油重质化倾向的加大, 各炼油厂面临原油高黏化、重质化, 产品轻质化以及经济指标变差等一系列新问题。为此, 在保证油品质量的前提下, 采取经济有效的方法提高轻质油的收率非常必要^[1]。传统的石油加工工艺建立在石油为分子的理论基础上, 人们主要致力于优化操作条件, 开发高效率的塔内件等技术, 来提高蒸馏效率和原油的拔出率。在这方面技术日益发展和完善的前提下, 利用这些技术来提高常减压蒸馏拔出率的潜力正逐渐减小。常减压装置是原油深加工的基础, 因此, 提高常减压装置的总拔出率, 以及深拔措施的研究与应用逐渐受到国内外炼油工作者的关注。长期以来, 各国炼油工作者对提高原油蒸馏切割深度进行了大量的研究工

作, 尤其是最近 10 多年, 从石油是一种胶体分散体系的观点出发, 取得了丰硕的成果, 强化蒸馏技术就是其中一项有效的手段。催化裂化技术是目前国内炼厂二次加工的主要手段, 国内研究单位还开展了催化裂化强化剂的应用研究, 强化剂具有改善产品选择性、提高轻质油的收率及总液收、降低焦炭产率的作用^[2~4]。本文就强化剂在常减压及催化裂化装置上的应用作简单的评述。

1 石油胶体理论

通常规定胶体颗粒的大小为 1~100 nm, 含有

收稿日期: 2006-03-22

作者简介: 吴继霞(1970—), 女, 河南省信阳市人, 本科, 工程师, 从事石油炼制设计。

E-mail: wujx@lpec.com.cn

指标由 0.2 MPa 提至 0.3 MPa, 加大燃料气气量来提升温度。

3.5 催化剂还原时间

催化剂还原进行至 11 月 26 日 10:00, 连续 3 次分析合成塔出口水汽质量分数, 均低于 100×10^{-6} , 表明催化剂还原结束。还原结束后, 系统转入轻负荷期。投产初期, 催化剂温度应尽可能控制低些, 以后随着使用时间的延伸, 再逐渐提高。这样有利于延长催化剂的使用寿命。此次催化剂的升温还原共耗时 130 h(不包括轻负荷时间), 整个还原过程中没有出现停车。由于新系统原始开车, 存在诸多不确定因素, 影响到还原进程, 但此次整个还原过程顺利。这是全国大型合成氨装置合成塔原始开车中最顺利的一次, 在还原时间上也是创记录的一次。

4 生产应用

在催化剂还原完成投产至今, 中间经历了 8 次

停车, 但多次的开车对催化剂的活性影响并不大。

该催化剂的低温、低压活性较好, 在开车过程中, 温度达 260 °C 时即开始有反应。在低负荷生产时, 压力只有 6.5 MPa。2005 年 7 月 26 日的一次开车中, 温度只有 260 °C 左右, 在开工加热炉没有投用的情况下, 用 5 h 即升温正常, 表现出该催化剂良好的低温活性。

该催化剂的负荷调节裕度大, H_2/N_2 比适应性强。由于我厂流程设计的原因, 合成系统一直处于低负荷生产, 生产最高负荷为 86%, 最低负荷 33% 时, 不用开工炉也可维持自热平衡。循环气 H_2/N_2 比在 1.7~2.9 之间都可维持正常生产。

氨净值高, 床层阻力小。在操作压力 7.0 MPa, 空速在 $3570 h^{-1}$ 的状况下, 氨净值在 13.5% 左右。在生产负荷 86% 时, 合成塔的压降仅 0.15 MPa(设计阻力 0.4 MPa)。

胶体颗粒的分散体系称为胶体体系,是热力学不稳定体系^[5]。传统的观点认为石油是一种均一的分子溶液,但自1924年以来,大量的研究和实验不断发现并证实了石油体系的种种胶体溶液的行为特征。1962年,Hilderbrand等通过测定原油溶解度参数的实验,认为石油是一种胶体分散体系^[6]。前苏联学者休尼亚耶夫后来提出了石油加工的“可调节相过渡理论”^[7],认为石油中的一些高分子化合物(特别是胶质、沥青质、稠环芳烃等)由于分子间的偶极作用、电荷转移作用及氢键作用,能够重新取向和聚集,相互缔合,从而形成了一些分子集团,即“超分子结构”。由于这些超分子结构外表面的分子有过剩的能量,会形成一个附加的引力场,能吸引一部分分子量较小、芳构化程度较低的烃类,使其吸附或溶解在超分子结构周围,因而形成了以超分子结构为核,以吸附层为外壳的“复杂结构单元”。石油就是由这种复杂结构单元为分散相,以低分子烃类为分散介质所组成的分散系。复杂结构单元中的超分子结构(核)与其周围的溶剂化层之间,以及复杂结构单元本身(分散相)与其外围的低分子烃类(分散介质)之间均处于动平衡状态。石油分散体系是均匀溶液、悬浊液还是产生分层,取决于分散相的大小。油品黏度、凝点(浊点、倾点)、导热性及稳定性等性质以及加工时的传热、传质、产品质量和产量都受到复杂结构单元大小的影响。

Sawatzky认为,石油胶体体系是由沥青质构成胶核,由吸附在沥青质表面或部分吸收在沥青质中的溶剂化的胶质作为稳定剂,而分散介质主要是油分和少量的胶质^[8]。当处于稳定状态时,沥青质在油中分散良好或二者相容性好。由于石油沥青质所处的温度、压力或石油成分等的改变,石油胶体体系失去平衡,其胶溶剂(即胶质)对沥青质的作用力减弱,带电的极性沥青质分子就会通过静电作用聚集在一起,逐步形成超胶束—簇状物—絮状物,即发生了絮凝,并构成了沉淀作用的主体。因此,在胶核周围形成的由里到外极性逐渐降低的溶剂化层,会随着外界条件的变化(如温度),由于络合作用,引起不同极性的组分在分散介质和分散相间的重新分配,从而引起体系性质的改变。

为了解释沥青的均一性,Riggs则从非电解质遵循的溶解性原理出发,提出沥青中的相过渡组成物是以胶束的形式存在^[9]。为了保证体系的稳定

性,必须由环烷烃形成较小的芳烃的溶剂化层,再由直链烷烃形成环烷烃的溶剂化层,这样就形成了胶束核外由里至外溶解度参数逐渐减小的溶剂化层,石油中的芳香性越高,体系越稳定。随着外界条件的改变,体系的稳定性也会改变,甚至出现相分离或沉淀。

国内有关研究人员也从不同角度对原油及重油的胶体现象与性质作了深入研究。杨小莉等用Langmun-Blodgett技术研究原油中沥青质和胶质膜的性质,认为胶质作为沥青质分散剂分散在原油中^[10]。李生华等总结了渣油的第二相理论,认为渣油是胶体分散体系,重油液相热转化过程中的生焦现象是相分离过程,即由胶体分散颗粒形成稳定沉淀热力学稳定状态^[11,12]。丁福臣等研究证实石油溶液是一种胶体分散体系^[13,14],石油的加工也与其胶体化学特性密切相关。他们从流变学的角度研究了胜利油田的沥青溶解于苯、甲苯和四氢呋喃溶剂中后,沥青质的分散与缔合情况,测定了沥青质的缔合分子数。结果表明,沥青质在稀溶液中以单体胶粒存在,胶粒的大小与溶剂化层的厚度有关,并测得胶粒宏观尺寸为8~11 nm。另外,王子军、杨朝合、樊西惊等亦从不同角度验证并阐述了石油的胶体特性^[15~17]。

综上所述,石油是一种复杂的胶体体系,虽然各种模型对石油分散体系的物理化学结构阐述的角度不同,但都遵循同一种模式,即由沥青质构成分散相的核,在沥青质核以外,由里到外按某种特性(芳香性、极性、溶解度参数等)递减的规律构成分散相核的溶剂化层,并与分散相达成动态平衡;当外界条件改变,或加入某种添加剂时,则会打破这种平衡,使物质在分散相和分散介质之间重新分配,从而改变分散体系的状态^[18]。

2 强化作用的机理

根据复杂结构单元模型,由沥青质形成的胶团的核在其周围形成附加力场,进而形成由里到外芳烃性逐渐降低的溶剂化层。在蒸馏时,由于附加力场的吸引力,某些组分在达到沸点时难以转入到气相;而加入的强化剂可以调节超分子结构和溶剂化层的大小,使原来吸附在溶剂化层中的一部分烃类释放出来,从而增加产率。休尼亚耶夫等认为,加入添加剂后改变了石油分散体系介质的性质,使在蒸馏时形成气液相的表面张力变小,从而改变形成气

泡的临界条件及其破裂的难易程度,降低其界面张力,使烃类分子易于导入沸腾过程,使产率增加。也有观点认为,原油在高达 300~400 °C 的高温下蒸馏,会发生部分裂解。一方面,随着温度上升,胶质缩合生成的沥青质量逐渐增加,而裂解反应使介质的芳烃性减弱,作为稳定剂的胶质含量减小,这些都不利于胶体的稳定,从而导致缔合胶体数目增多;另一方面,胶质在高温下的缩合会限制加热炉出口温度的提高(过高易发生结焦现象),这两方面使拔出率降低。因此加入活性的添加剂后,可及时终止链聚合,抑制结焦,提高加热炉出口温度,从而提高常减压装置的拔出率。

将强化剂加入催化裂化原料中,能提高 FCC 原料中分散介质的溶解能力,屏蔽缔合胶体吸附力的作用,调节超分子结构和溶剂化层的大小,使原来被吸附在溶剂化层中一部分低分子烃和弱极性大分子烷烃释放出来,使其与催化剂更好地接触,提高裂化性能,从而增加产率。强化剂还可使蒸馏时形成气液相的表面张力减小,改变形成气泡的临界条件及气泡破裂的难易程度,促使烃类在达到沸点时轻易逸出。一般认为,在稳定的石油胶体中,沥青质不会直接缩合生焦,只有当热转化及裂化达到一定程度时,使石油介质的芳香性减弱,作为稳定剂的胶质含量减少,沥青质的含量和性质超过了分散介质所能相容的程度时,部分沥青质才会聚集为另一个相,并在该相中进一步缩合成为焦炭。大量研究结果表明,沥青质和胶质是生焦的主要来源,若原料油含胶质、沥青质较多,则较难裂化,并易在热转化中生成炭。强化剂能及时终止油品在高温下形成的自由链聚合,提高沥青质等在原料中的分散性,起到抑制结焦、提高催化裂化装置的轻质油收率的作用^[17,19]。

3 强化剂的研究及工业应用

已应用的强化剂有以下几类:(1)表面活性物质,如 C12~C14 和 C16~C20 等高级脂肪醇类,合成脂肪酸等^[20,21];(2)低分子醇等小分子化合物^[22];(3)芳香烃浓缩物^[23,24],如润滑油基础油选择精制抽出物、裂解焦油、催化裂化回炼油及油浆、糠醛抽出物等富含芳烃的组分等^[18,25];(4)复合活化剂^[26,27],如芳烃浓缩物中加入微量苯酚或高聚物与硅油等的混合物;(5)合成高分子^[28,29]。

刘公和等用气相色谱模拟蒸馏技术进行轻质原油加剂强化蒸馏实验,考察复合活化剂种类(富含芳

烃的石油组分中添加不同表面活性物质)及添加量对原油黏度与拔出率的影响^[30]。经实沸点蒸馏验证,在适宜的添加量(100×10^{-6} ,质量分数)下,对马尼拉混炼油的拔出率净增值可达 2%~3%。

南阳石蜡精细化工厂应用高分子化合物作为强化剂进行了工业试验,加入量为 $(100 \sim 150) \times 10^{-6}$ (质量分数),试验结果表明,强化剂可使原油蒸馏拔出率提高 0.99 个百分点;在生产 0# 柴油时,催化裂化原料收率可提高 2.89 个百分点;在生产 +5# 柴油时,柴油收率可提高 1.03 个百分点,轻油拔出率可提高 0.96 个百分点^[31]。

程健等在常压渣油中掺兑 5% 的催化裂化油浆作强化剂时,可以多获得 3%~4% 的馏分油,并使减压渣油的延度有一定程度的改善,工业试验结果重复了实验室研究结果^[18]。

宋育红在辽河原油或常压重油中加入 $(100 \sim 300) \times 10^{-6}$ (质量分数)的非离子表面活性剂作强化剂,使常减压总拔出率提高 1.3%~2.3%,且不改变馏分油的性质^[28]。

赵国民等在胜利炼油厂常减压蒸馏装置中加入 50×10^{-6} (质量分数)表面活性剂 T118 和 T218-A,分别使减压蜡油的平均收率(对原油)提高 1.04 和 1.41 个百分点,且可改善减压蜡油的质量^[32]。

周忠国等在 FCC 原料中加入 50×10^{-6} (质量分数)的高分子强化剂,提高了液化气、柴油、轻质油收率及总液收,且降低了焦炭产率^[4]。

孙翌东等对常压渣油及添加表面活性剂后的强化油(强化剂的添加率为 200×10^{-6} ,质量分数)进行了催化裂化反应对比实验研究^[21]。结果表明,强化油的转化率比常压渣油高 4~6 个百分点,汽油产率提高 2~5 个百分点,液化气产率提高 3 个百分点左右,液收率增加 4~6 个百分点,干气产率增加近 2 个百分点,柴油产率下降 1~2 个百分点,焦炭产率下降 2 个百分点。

张桂盈等在实验室通过添加复合型强化剂(硅油与高聚物及表面活性物质的混合物)进行强化蒸馏,以提高原油拔出率^[33]。实验结果表明,强化蒸馏助剂可提高西安石油化工厂沥青油和陕北原油的轻质油收率,添加的助剂为 100×10^{-6} (质量分数)时可提高收率 1.3 个百分点。

4 结 语

a) 强化剂应用在常减压装置上能提高轻质油的

拔出率,具有较高的应用价值,值得推广。

b)强化剂应用在催化裂化装置上能提高轻质油产率,减少焦炭的产率,提高装置的经济效益。

c)强化剂在常减压装置以及催化裂化装置上的应用均处于初级阶段,对原油种类的适用性还有待提高,应发展用量少、适用性广的表面活性物质作为强化剂。

d)进一步研究石油胶体体系的相变行为,从理论上指导强化剂的选用。由于催化裂化过程有酸性催化剂参与,且绝大多数金属离子和胺离子都会污染催化剂,在选择强化剂时应充分考虑催化裂化过程的特殊要求,应选择中性或弱酸性的强化剂。在常减压装置中使用芳香烃浓缩物作为强化剂时,由于使用量大,在换热器中有潜在的结焦倾向,宜采用表面活性物质或高分子化合物作为强化剂。

参考文献:

- 侯美生. 发展重油加工提高轻质产品收率[J]. 石油炼制与化工, 1995, (1): 1~5
- 许金山, 周国忠, 李林波等. 活性添加剂强化催化裂化过程得研究[J]. 炼油设计, 2001, 31(11): 22~24
- 卫一龙, 曹祖安, 赵德智. 石油胶体分散体系理论及其在工业中的应用[J]. 抚顺石油学院学报, 2000, 20(4): 31~35
- 周忠国, 柯兴民, 李林波等. 催化裂化强化剂应用研究[J]. 齐鲁石油化工, 1998, 26(4): 239~242
- 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 1~3
- Lauxhorst D. Colloidal composition and stability of crude oils[J]. Chem Tech, 1962, 44(7~8): 263~270
- 刘济瀛. 原油加工的物理化学工艺[J]. 石油炼制译丛, 1988, (8): 18~19
- Sawatzky H. The colloidal aspects of a macrostructure of petroleum asphalt [J]. Preprints Div Fuel Chem ACS, 1992, 37(3): 1 427~1 438
- Riggs D H. Fundamentals and applications in petroleum industry[J]. Preprints Div Pet Chem ACS, 1984, 289(2): 480~486
- 杨小莉, 陆婉珍. 用 Langmun-Blodgett 技术研究原油中沥青质和胶质膜性质[J]. 石油学报(石油加工), 1999, 15(3): 5~10
- 李生华, 刘晨光, 梁文杰. 从石油溶液到碳质中间相 I. 石油胶体溶液及其理论尝析[J]. 石油学报(石油加工), 1995, 11(1): 55~65
- 李生华, 刘晨光, 梁文杰. 从石油溶液到碳质中间相 III 抑制生/结焦的物理化学[J]. 石油学报(石油加工), 1995, 11(2): 72~75
- 丁福臣, 王宇航, 靳广州等. 石油沥青质胶态粒子宏观尺寸的研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2001, 14(2): 31~34
- 丁福臣, 魏洁, 王宇航等. 石油沥青质胶体分散特性研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2001, 14(3): 7~9
- 王子军. 石油沥青质的化学和物理 IV 石油沥青质的胶体化学[J]. 石油沥青, 1994, 10(3): 36~49
- 杨朝合, 徐春明. 重质油宏观尺寸表征的初步研究[J]. 石油学报(石油加工), 1998, 14(3): 6~9
- 樊西惊. 石油胶态分散体的稳定性[J]. 油田化学, 1999, 16(1): 72~76
- 程健, 丁桂珍, 刘以红等. 常减压渣油掺炼催化裂化油浆提高蒸馏拔出的研究[J]. 石油炼制与化工, 1999, 30(8): 34~38
- 颜立成, 林瑞森, 厉刚. 原油强化蒸馏过程和机理研究[J]. 浙江大学学报, 1994, 28(4): 389~393
- 杨朝合, 贾宽如. 改善石油加工指标的新途径[J]. 炼油设计, 1992, 22(6): 10~19
- 孙翌东, 杨朝合, 韩忠祥等. 强化作用在重油催化裂化中的应用[J]. 石油化工高等学校学报, 2004, 17(2): 24~27
- 钱锦棠. 石油分散系统理论国内外现状[J]. 浙江师大学报(自然科学版), 2001, 24(2): 169~173
- 刘红研, 沙峰, 朱建华. 不同类型添加剂强化原油蒸馏过程及机理[J]. 化工学报, 2002, 53(8): 865~870
- 涂仁强, 李奎武, 刘建辉. 原油强化蒸馏技术的工业应用[J]. 石化技术, 1999, 6(3): 134~137
- 梁朝林. 强化常减压蒸馏初步试验[J]. 炼油设计, 1988, 18(5): 19~22
- 刘素艳, 翁汉波, 张红梅. 用复合强化剂强化重油过程的探讨[J]. 大庆石油学院学报, 1992, 16(6): 65~68
- 刘素艳. 活性添加剂的量对石油产品收率的影响[J]. 大庆石油学院学报, 1991, 7(4): 92~97
- 宋育红. 用活性添加剂强化原油蒸馏[J]. 石油炼制与化工, 1996, 27(3): 22~25
- 刘传芳, 许莉, 解永树等. 采用高分子活化剂强化原油蒸馏[J]. 炼油设计, 1996, 26(2): 27~29
- 刘公和, 林诚, 朱跃姿等. 加剂强化蒸馏提高轻质混炼原油常减压拔出率的研究[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2002, 30(5): 62~63
- 李照峰, 张黎鹏. 原油强化蒸馏技术的工业应用[J]. 石油与天然气化工, 2004, 33(2): 98~99
- 赵国民, 张尤贵, 韩莉等. 强化蒸馏添加剂在常减压渣油蒸馏中的工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(6): 1~4
- 张桂盈, 孙碧兰, 杨鲜等. 强化蒸馏助剂的应用研究[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(6): 51~53