

催化裂化油浆水洗脱固的研究

张洪莹, 杨敬一*, 徐心茹

(华东理工大学石油加工研究所, 上海 200237)

摘要: 利用加入破乳剂水洗的方法脱除催化裂化油浆中的固体颗粒。选用性质相近的模型油对其机理进行探讨发现, 50℃条件下, 加入 100 mg/L 破乳剂时, 油水界面张力由 37.5 mN/m 降低至 26 mN/m, 即破乳剂显著降低了油水界面张力。同时由全功能稳定性分析可知, 破乳剂的加入加速了背散射光的降低, 加速了乳状液颗粒之间的聚并。通过红外、核磁共振光谱和凝胶色谱对破乳剂分子的结构进行了表征。同时将此破乳剂用在油浆中, 在去离子水质量分数为 16%, 破乳剂质量浓度为 50 mg/L 时, 脱水率即可达到 90% 以上, 并且油浆灰分质量分数也由原来的 0.26% 降到了 0.02%, 取得很好效果。

关键词: 催化裂化油浆; 破乳剂; 界面张力; 全功能稳定性; 破乳剂结构; 灰分

中图分类号: TE624.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0125-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.08.030

Removal of the solid particles from FCC slurry oil by washing

ZHANG Hong-ying, YANG Jing-yi*, XU Xin-ru

(Research Institute of Petroleum Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Removal of the solid particles from FCC slurry oil is conducted by water washing with addition of demulsifier. The removal mechanism is studied by selecting an oil with the similar nature. The results show that at 50℃, the interfacial tension of oil-water can be reduced from 37.5 mN/m to 26 mN/m by adding 100 mg/L of demulsifier. At the same time, the demulsifier can accelerate the reduction of back scattering and the coalescence between emulsion particles based on the analysis of turkistan Lab. NMR, IR and GPC are used to characterize the structure of the demulsifier. When the amount of demulsifier is 50 mg/L and the amount of water is 16%, the dehydration rate of slurry oil can reach more than 90%. And the slurry ash content is also reduced from 0.26% to 0.02%, exhibiting good removal effect.

Key words: catalytic cracking slurry; demulsifier; interracial tension; turkistan Lab; structures of demulsifiers; ash content

催化裂化油浆是催化裂化(FCC)装置主分馏塔塔底的重质产品, 含有多达 90% 的稠环芳烃(PNA), 既可以改质作为生产炭黑、针状焦和橡胶填充剂的原料, 还可以作为加氢裂化的进料。但由于其含有一定量的催化剂粉末, 无论哪种用途都要先将催化剂粉末进行脱除。目前脱除油浆中催化剂粉末的主要方法有自然沉降法、静电分离法、离心分离法、过滤分离法和絮凝沉降法等^[1-5]。陈俊杰等^[6]采用加入沉降助剂的方法脱除催化裂化油浆中的催化剂粉末; 王振宇等^[7-8]在其专利中介绍了将含有破乳剂和絮凝剂的水与催化裂化油浆混合后破乳脱固; 赵开鹏等研究了水洗沉降分离催化裂化油浆中催化剂粉末。

笔者采用脱除时间短, 设备要求低, 脱除效率高的水洗脱固的实验方法, 首先选用了一种与油浆性质相近的矿物基础油作为模型油, 筛选出一种效果好的破乳剂对水洗脱固的机理进行研究, 然后分析该破乳剂的分子结构, 并研究了该破乳剂在油浆水

洗脱固中的应用。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

催化裂化油浆, 取自中石油乌鲁木齐石化公司炼油厂; 矿物基础油(模型油), 取自壳牌(中国)有限公司上海分公司; SPJ-PR-2011 型破乳剂。Nitrogen/Sulfur Analyzers 9000 硫氮分析仪, 美国 ANTEK 生产; JRJ300-S 型剪切乳化机, 上海索映仪器有限公司生产; JB99B 全自动表面张力仪, 上海中晨数字技术设备有限公司生产; Turbiscan LAB Expert 全功能稳定分析仪, 法国 Formulacion 公司生产; Avance II 400 MHz 核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司生产, 氘代四氢呋喃作溶剂; Nicolet 6700 红外光谱仪, 美国 Thermofisher Scientific 公司生产, 采用 KBr 片涂膜法; Vario EL III 元素分析仪, 德国 Elementar 公司生产; 凝胶渗透色谱仪, 美国 Waters 1515 生产, 四氢呋喃(THF)作溶剂; SX2-4-10 型马弗炉, 上海实

收稿日期: 2016-01-31

作者简介: 张洪莹(1990-), 女, 硕士生, 研究方向为石油加工, zhanghongying2009@163.com; 杨敬一(1970-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为化学工艺及石油与天然气集输, 通讯联系人, 021-64252434, jyyang@ecust.edu.cn。

研电炉有限公司生产;DPY-2A型破乳剂评选仪,江苏姜堰市分析仪器厂生产。

1.2 实验方法

1.2.1 模型油水洗脱固实验方法

将去离子水与模型油以质量比2:8的比例在剪切乳化机中以8 000 r/min的速度乳化10 min,乳化过程中加入0.08%催化剂粉末,配置成混合均匀的油水乳状液。破乳剂按SY5281—91原油破乳剂使用性能检测—瓶试法进行筛选,取10 mL样品于刻度瓶中,加入破乳剂100 mg/L,在50℃温度下观察2 h。

1.2.2 油浆水洗脱固实验方法

利用破乳剂评选仪进行油浆水洗脱固实验,在钢瓶中加入50 g油浆,90℃后恒温10 min,加入一定浓度破乳剂和一定量的去离子水,摇晃1 min,使其混合均匀,然后升温至实验所需温度停留15 min,随后加上1 800 V电场持续20 min,热沉降10 min后取出冷却。

1.3 原料油性质

催化裂化油浆和模型油的性质分别如表1、表2所示。

表1 催化裂化油浆性质

项目	数值测试方法
密度(80℃)/(g·cm ⁻³)	0.898GB/T 1884—2000
黏度(80℃)/(mPa·s)	24.50GB-T 265—1988
w(残炭)/%	3.54SHT 0170—1992
w(灰分)/%	0.26GB/T 508—85
分子质量	592
四组分质量分数	NB/SH/T 0509—2010
w(饱和分)/%	43.11
w(芳香分)/%	41.56
w(胶质)/%	15.17
w(沥青质)/%	0.16

表2 模型油性质

项目	数值测试方法
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.894GB/T 1884—2000
黏度(80℃)/(mPa·s)	62.08GB-T 265—1988
折光率(20℃)	1.4940SH/T 0724—2002
硫质量分数/%	0.414
分子质量	265
组成/%	SH/T 0729—2004
芳香环中碳原子质量分数	15.6
环烷烃中碳原子质量分数	38
链烷中碳原子质量分数	45.5

2 结果与讨论

2.1 模型油破乳剂评选结果

模型油破乳剂的评选主要是针对阳离子、阴离子、非离子、两性生物型破乳剂展开,实验结果如表3所示。由表3可知,非离子型破乳剂脱水率普遍达到了60%以上,效果优于其他类型的破乳剂,其中2011最终脱水率达80%,因此选用2011型破乳剂。

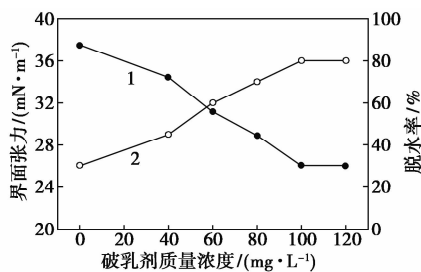
表3 不同破乳剂对乳状液的处理结果

编号	破乳剂	破乳剂质量浓度/(mg·L ⁻¹)	脱水率/%
0	0	0	30
1	HB942(非)	100	60
2	pfl:80+EO(非)	100	70
3	1:90EO(非)	100	70
4	2040(非)	100	70
5	2011(非)	100	80
6	sw:1:120 45%(非)	100	50
7	十二烷基硫酸钠(阴)	100	50
8	十二烷基苯磺酸钠(阴)	100	55
9	1227(阳)	100	35
10	LAB甜菜碱(两性)	100	35
11	鼠李糖脂(生物)	100	55

2.2 破乳剂作用机理

2.2.1 油水界面张力的研究

在不同加剂量条件下对使用2011型破乳剂的脱水率和油水界面活性进行考察,结果如图1所示。从图1可以看出,随着破乳剂质量浓度的增加,脱水率也逐渐增高最后稳定在80%,而油水界面张力变得越来越低,最后平衡在26 mN/m。在不加破乳剂时,油水界面张力为37.5 mN/m,即破乳剂的加入



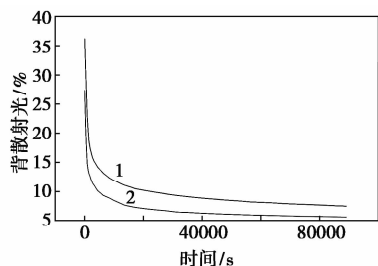
1—界面张力;2—脱水率

图1 界面张力和脱水率随破乳剂质量浓度的变化

明显降低了油水的界面张力,降低了乳状液的稳定性,提高了脱水率。但是破乳剂同其他表面活性剂一样,存在着临界胶束浓度,当油水界面上破乳剂质量浓度达到临界胶束浓度后,界面张力值便不再下降。脱水率在此时也达到了一个稳定值。

2.2.2 全功能稳定性的研究

全功能稳定仪的实验操作温度为 50℃,通过背散射光指标考察破乳剂对乳状液稳定性的影响。未加入破乳剂和加入 100 mg/L 破乳剂的模型油乳状液的背散射强度随沉降时间变化如图 2 所示。由图可以看出,随着时间增加,乳化液的背散射光强度逐渐降低。实验初期样品背散射光强度为 36.2%,3 h 后样品的背散射光强度为 11.72%,12 h 后样品背散射光强度降为 8.7%;这是由于背散射光的强度与乳状液颗粒有关,乳状液颗粒越大背散射光强度越低,背散射光的强度随着乳状液颗粒的增大而降低。随着乳状液的破乳,颗粒之间发生了聚并,降低了乳状液的背散射光强度。对比未加入破乳剂和加入 100 mg/L 破乳剂背散射光强度随时间变化情况可知,破乳剂的加入加速了背散射光的降低,且达到稳态时加入破乳的一组背散射光比未加入破乳剂的一组更小,这说明破乳剂加速了乳状液颗粒之间的聚并,起到了很好的破乳脱水的效果。



1—未加破乳剂;2—加入破乳剂

图2 背散射光强度随时间变化

2.3 破乳剂分子结构表征

2011 型破乳剂的红外谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出,3 460 cm^{-1} 处的宽峰为 OH 官能团特征峰,且图中出现了典型的聚醚红外特征吸收峰:位于 1 110 cm^{-1} 附近为宽、强聚醚骨架(C—O—C)振动吸收峰;1 300、1 350、1 380 cm^{-1} 处为聚醚组合吸收峰;1 470 cm^{-1} 为亚甲基振动吸收峰等;在 975 cm^{-1} 处的吸收峰是环氧乙烷链段与环氧丙烷链段邻接处的一 CH_2 —摇摆振动。位于 947 cm^{-1} 的吸收峰是环氧丙烷链段与环氧丙烷链段连接处— CH_2 —振动峰^[9]。

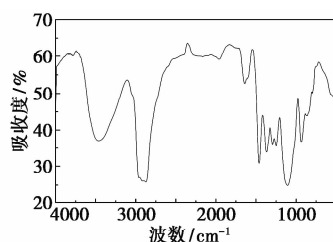


图3 2011 型破乳剂的红外谱图

2011 型破乳剂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 4 所示。由图 4 可知,化学位移 $\delta = 1.07 \sim 1.15$ ppm 处的峰是环氧丙烷(PO)链节中甲基的质子峰,其峰面积记做 S_A , $\delta = 3.10 \sim 3.65$ ppm 处的峰是共聚物分子中亚甲基和次甲基的质子峰,其峰面积之和记做 S_B ^[10]。设分子中环氧乙烷(EO)的摩尔分数为 x ,则分子中环氧乙烷链节上氢原子总数为 $4x$,环氧丙烷链节上亚甲基和次甲基上的氢原子数之和为 $3(1-x)$,甲基上的氢原子数为 $3(1-x)$,则有 $S_A/S_B = [3(1-x)]/[3(1-x) + 4x]$ 即 $x = 3(S_B - S_A)/(3S_B + S_A)$,所以 $m = 0.97$,即 EO 与 PO 的摩尔分数之比为 32/1,则此非离子破乳剂结构为 $\text{RO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$,其中 $m:n = 32:1$ 。

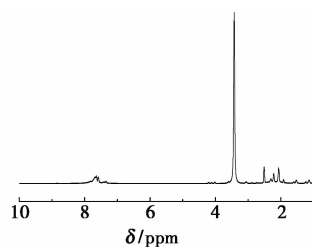


图4 2011 型破乳剂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2011 型破乳剂的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图如图 5 所示。由图 5 可知,化学位移 $\delta = 17.9$ ppm 处的峰为环氧丙烷的甲基碳谱峰; $\delta = 68.6$ ppm 处的峰为共聚醚中环氧乙烷链节与环氧丙烷链节相连的亚甲基碳的谱峰; $\delta = 70.7 \sim 71.1$ ppm 处的峰为环氧乙烷链节上亚甲基碳的谱峰; $\delta = 72.5 \sim 73.1$ ppm 处的峰(双峰)为环氧丙烷链节上亚甲基碳的谱峰; $\delta = 74.4 \sim 76.2$ ppm 处的峰是亚甲基和次甲基碳的谱峰。其中 $\delta = 61.8$ ppm 处的峰为正戊醇与羟基相连的碳原子的特征谱峰^[11],由此可推断,2011 破乳剂的起始剂 R 为正戊醇。由渗透凝胶色谱仪测得该分子的分子质量为 3 023,由核磁共振氢谱计算得到的 EO 与 PO 的个数比为 32:1,且正戊醇的分子质量为 88,所以当分子中 EO 个数为 64,PO 个数为 2 时,计算得其分子质量为 3 020,与凝胶色谱所测得的结果一

致,因此,破乳剂的分子结构为 $C_5H_{11}O(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH$,其中 $m = 64, n = 2$ 。

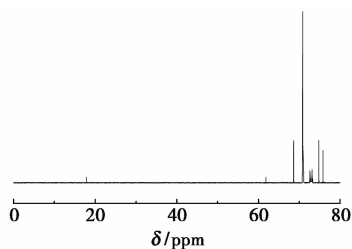


图 5 2011 型破乳剂的 ^{13}C -NMR 谱图

2.4 破乳剂在油浆中的应用

为了寻找油浆水洗脱固的最佳条件,研究了去离子水质量分数为 7% 时油浆脱水率与破乳剂浓度和加热温度的关系,结果如图 6、图 7 所示。从图 6 中可以看出,油浆的脱水率随破乳剂质量浓度的增加而提高,当破乳剂的质量浓度达到 80 mg/L 后,进一步提高破乳剂的质量浓度,油浆的脱水率不再提高。由图 7 可以看出,随着温度的提高,脱水率也随之提高。因此,在破乳剂质量浓度为 50 mg/L,温度为 130℃ 时,脱水率即可达到 90% 以上。

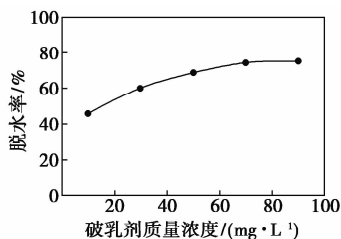


图 6 90℃ 下脱水率与破乳剂质量浓度的关系

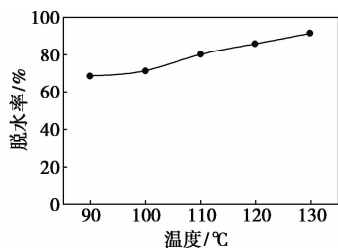


图 7 破乳剂质量浓度为 50 mg/L 时脱水率与温度的关系

在去离子水质量分数为 16%,破乳剂质量浓度为 50 mg/L,温度为 130℃ 条件下,水洗后油浆的性质如表 4 所示。由表 4 可知,油浆灰分质量分数由 0.26% 降到了 0.02%, Al + Si 质量分数由 1 013.7 mg/kg 降到 77.9 mg/kg。因此,2011 型乳化剂在油浆水洗脱固中起到了很好的效果。

表 4 水洗后油浆性质的变化

性质	油浆	加入破乳剂后油浆
$w(\text{灰分})/\%$	0.26	0.02
$w(\text{Al} + \text{Si})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	1013.7	77.9

3 结论

(1) 从阳离子、阴离子、非离子、两性 and 生物型破乳剂中筛选得到了一种破乳效果最好的非离子型破乳剂 2011,对其破乳机理的研究发现,随着破乳剂质量浓度变大,油水界面张力降低至一定值,同时脱水率升高至一定值,此时达到临界胶束浓度;且破乳剂的加入加速了背散射光的降低和乳状液颗粒之间的聚并。

(2) 由红外光谱、核磁共振氢谱、碳谱和凝胶色谱分析得到此破乳剂分子的结构为: $C_5H_{12}O(C_3H_6O)_n(C_2H_4O)_mH$,其中 $m = 64, n = 2$ 。

(3) 将该破乳剂应用在油浆上发现,在一定条件下油浆灰分质量分数由 0.26% 降到 0.02%,油浆中 Al + Si 的质量分数由 1 013.7 mg/kg 降到 77.9 mg/kg,起到很好的效果。

参考文献

- [1] 丁洛杨, 焜远. 催化裂化油浆催化剂粉末的脱除技术[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(5): 60-61.
- [2] Zhao Haijun, Wang Lingmei, Han Changhong, et al. The forecast of FCC catalyst separation regeneration technology[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2006, 35(6): 455-458.
- [3] William FMinyard, Tannon S Woodson. Upgrade FCC slurry oil with chemical settling aids[J]. World Refining, 1999, 9(7): 35-38.
- [4] 唐课文, 刘磊, 古映莹, 等. 催化裂化油浆的过滤分离研究及利用[J]. 现代化工, 2007, 27(1): 340-343.
- [5] 赵光辉, 马克存, 孟锐. 炼厂催化裂化外甩油浆的分离技术及综合利用[J]. 现代化工, 2006, 26(1): 20-23.
- [6] 陈俊杰, 李林, 张静如. 用沉降助剂脱除催化裂化油浆中的催化剂粉末[J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(1): 16-19.
- [7] 王振宇, 于丽, 徐振洪, 等. 从催化裂化油浆中脱除催化剂粉末的方法: 中国, 200510116840. 5[P]. 2007-05-09.
- [8] 王振宇, 于丽, 徐振洪, 等. 一种脱除催化裂化油浆中催化剂粉末的方法: 中国, 200510116841. X[P]. 2007-05-09.
- [9] Newman M J, Balusubramanian M, Todd C W. Development of adjuvant-active nonionic block copolymers[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 1998, 32: 199-223.
- [10] Yang Yang, Liu Bing, Xi Haitao, et al. Study relationship between the concentration of hydrocarbon groups in heavy oils and their structural parameter from 1H -NMR spectra[J]. Fuel, 2003, 82: 721-727.
- [11] 王文波, 刘玉芬, 申书昌. 表面活性剂实用仪器分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. ■