

炼厂催化裂化外甩油浆的分离技术及综合利用

赵光辉, 马克存, 孟锐

(中国石油大庆石化公司研究院, 黑龙江 大庆 163714)

摘要: 为了提高流化床催化裂化装置的加工能力和轻油收率, 外甩油浆是改善催化裂化操作的有效手段。目前油浆主要用作燃料油的调合油, 这种利用油浆的方式效益低, 而且油浆中含有少量固体颗粒, 易造成炉嘴结焦。从实际应用的角度出发, 介绍了我国催化裂化油浆的组成特点及自然沉降法、过滤分离法、静电分离法、离心分离法、化学沉降助剂法等净化方法, 阐述了我国催化裂化油浆的综合利用情况, 并针对我国的实际情况提出了一些设想和建议。

关键词: 催化裂化; 油浆; 分离技术; 利用

中图分类号: TE09

文献标识码:

文章编号: 0253-4320(2006)01-0020-04

Separating technique and integrated utilization of FCC slurry in refining petroleum

ZHAO Guang-hui, MA Ke-cun, MENG Rui

(Research Institute of Daqing Petrochemical Company, PetroChina Company Limited, Daqing 163714, China)

Abstract: In order to raise the capacity and the yield of light oil of fluidized-bed catalytic cracker (FCC), throwing away the slurry from the heavy oil catalytic cracking unit is an effective measure to improve the catalytic cracking operation. Slurry with few solid particles is used to blend fuel oil, its economic benefit is low, and carbonation is easily happened in the furnace mouth nowadays. Based on the practical application, the composition, integrated utilization and the separation processes by virtue of automatic sedimentation, separation, electrostatic precipitation, centrifugal separation and chemical settling agent etc. are introduced. Some ideas and suggestions are proposed based on the analysis of China's current status.

Key words: catalytic cracking; slurry; separation technique; utilization

催化裂化(FCC)是当今重质油轻质化的重要加工手段之一。为了适应轻质燃料油需求的增长和原油的重质化, 某些 FCC 装置直接加工常压渣油或者掺炼减压渣油。原料变重给装置带来许多不利影响(如结焦和结垢), 使装置不能正常运行, 影响产品分布及产品质量等。为了提高装置处理量, 增产轻质油, 许多炼厂采用外甩油浆的办法解决这一矛盾。目前, 国内的 FCC 外甩油浆有的作为废油以低价卖掉, 有的则作为燃料烧掉, 造成了很大浪费。据有关资料统计, 我国 FCC 装置外甩油浆量占装置处理量的 5%~10%, 高达 7.5 万 t/a 以上^[1]。因此, 如何充分、合理地利用这些油浆资源, 生产高附加值化工产品, 提高炼油企业的经济效益, 已引起人们的广泛关注。

1 FCC 油浆的组成特点

FCC 油浆也称澄清油, 是从 FCC 分馏塔底甩出的馏程在 343~593℃ 的未转化馏分。在实际生产中, 由于原油性质、工艺条件的不同, 甩出油浆的性

质也有很大差别。表 1 列举了我国主要原油的油浆性质。

表 1 我国主要原油的油浆性质²⁻³⁾

分析项目	大庆油浆	辽河油浆	胜利油浆	大港油浆	任丘油浆
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.016	1.001	1.005	1.054	1.018
饱和烃质量分数/%	31.10	37.00	33.58	26.89	30.64
芳香烃质量分数/%	64.80	57.70	52.48	63.61	56.96
胶质、沥青质质量分数/%	4.10	5.30	13.94	9.50	12.40

从表 1 可以看出, 我国 FCC 油浆密度大, 且含质量分数为 30% 左右的饱和烃, 该饱和烃是优质的 FCC 原料, 可以返回催化裂化装置。此外富含质量分数在 50% 以上的稠环芳烃, 这部分芳烃是生产针状焦、增塑剂等高附加值化工产品的重要原料。但由于 FCC 油浆中含有大量的催化剂粉末, 将会对下游产品及设备造成严重的影响, 因此在使用前首先应对油浆进行液、固分离处理。

2 FCC油浆分离技术的发展现状

2.1 自然沉降法

自然沉降法具有设备简单、运行成本低、操作容易等特点,早期被很多炼油厂采用。但由于油浆中的催化剂颗粒十分微小,且胶质、沥青质具有阻碍催化剂微粒沉降的分散作用,因此一般粒径小于20 μm 的催化剂颗粒很难除去,不仅分离时间长,而且设备庞大。如当温度为250 $^{\circ}\text{C}$ 、沉降高度为60 cm、催化剂微粒去除率达85%时,所需沉降时间为2万多小时^[4],所以传统的自然沉降法已逐渐被淘汰。

2.2 过滤分离法

过滤分离法是通过使用一种微孔材料将油浆中的固体催化剂颗粒拦截而实现净化分离的有效方法,其关键技术是选择适宜的过滤材料和有效的反冲洗方式。国外自20世纪80年代就对此技术进行了深入研究,目前美国的MOTT公司和PALL公司分别将各自的过滤技术用于分离FCC油浆固体颗粒。表2列举了世界油浆过滤技术工业化应用情况。

表2 世界油浆过滤技术工业化应用情况^[5-6]

国家	应用厂家	采用技术	处理量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	备注
美国	俄亥俄州 Toledo 的 BP 公司	MOTT Hy Pulse [®] LSI 系统	20	1990 年投产
	俄亥俄州 Lima 的 BP 公司	MOTT Hy Pulse [®] LSI 系统	20	1993 年投产
	TexasMOTIVA 炼油厂	MOTT Hy Pulse [®] LSI 系统	40	—
苏格兰	Grangemouth 的 BP 公司炼油厂	MOTT Hy Pulse [®] LSI 系统	12.5	—
日本	NPRC 横滨根岸炼油厂	PALL 过滤技术	30	—
印度尼西亚	Exor-1	PALL 过滤技术	70	—
中国	长岭炼油厂	PALL 过滤技术	10	1999 年投产使用
	华北油田第一炼油厂	MOTT Hy Pulse [®] LSI 系统	3~6	1997 年引进技术
	胜利石化总厂	MOTT Hy Pulse [®] LSI 系统	4.5	—
	九江炼油厂	石油大学技术	7	—
	前郭炼油厂	石油大学技术	3~6	—
	大连石化公司	安泰科技公司技术	8	—
	福建炼油厂	安泰科技公司技术	10~15	—
大庆石化公司炼油厂	美国 MOTT 公司技术	8	2004 年 12 月投产	

目前国内长岭炼油厂、华北油田第一炼油厂、胜

利石化总厂、中国石油大庆石化公司炼油厂等单位都有引进的过滤装置在运行。石油大学、北京钢铁研究总院(安泰科技公司)等单位也在开发多孔金属过滤技术,已有多套过滤装置建成投用或正在建设之中,例如前郭炼油厂、九江炼油厂、中国石油大连石化公司、福建炼油厂等的过滤装置。从技术可靠性和工业应用等方面来看,过滤技术应用比较成功,净化改质效果稳定,而且操作费用并不高。但是过滤装置的投资较高,而且由于过滤器之间需要频繁切换及循环操作,在高温且含有固体颗粒条件下对切换阀门的质量要求较高。此外,油浆在高温条件下容易结焦,会造成过滤通量减小和压降增大,影响装置的长期运行。

2.3 静电分离法

静电分离法是近年来发展起来的一种新型液-固体系分离技术,适用于固体颗粒直径很小、颗粒浓度相对较低且液相电阻率较大的液-固体系。其基本原理是:当含颗粒的液流流经电场作用下的填料床层时,颗粒在高压电场中极化,并吸附在填料上,从而使液流得以净化。静电分离器是由美国海湾石油公司(Gulf Oil Corporation)开发、设计和制造的,并于1979年在美国阿瑟港(PortArthur)炼油厂实现工业化应用,迄今已有30多套装置在世界各地炼油厂中使用。从国外工业化运行情况来看,该技术的主要特点是分离效率较高,处理量大,压降小,容易冲洗再生;缺点是设备投资大,操作费用高。

国内于1988年从美国GA公司引进一套油浆静电分离设备,从中国石化金陵石化公司炼油厂试用情况来看,其分离效果受油浆的性质和操作条件的影响较大,适应性较差。为此,国内不少科研单位对油浆静电分离技术和设备展开研究,探索分离机理,并进行硬件的国产化开发,并于1994年在中国石化镇海炼油化工股份有限公司炼油厂进行工业试验。结果表明,静电分离技术脱油浆灰分的效果受油浆理化性质变化的影响较大。华东理工大学联合化学工程研究所近年对静电分离器的开发研究做了大量工作,分析了静电分离的基本原理,许多研究成果已见报道^[7]。总体看来,国内已基本掌握静电分离技术,但对其使用和运行经验没有完全掌握,较深入的机理问题还没有彻底解决,这也影响了其在国内的推广和应用,目前静电分离法在我国的应用基本上处于停滞状态。

2.4 离心分离法

离心分离法是利用离心力场分离油浆中的颗

粒,可分为旋液分离法和离心沉降分离法 2 种。旋液分离法采用的设备为旋流器,其原理是:液-固非均相混合物在旋流器内以较高流速作螺旋运动,固体颗粒在离心力的作用下与液相分离。旋流器具有结构简单、操作方便、设备费用低、占地面积小等优点,在许多工业领域得到广泛应用。但在油浆颗粒的分离过程中,受设备结构、工艺操作条件等因素的影响,如果设计或操作不当,旋流器的分离效果则可能很差。在生产实践中旋流器常被用作预处理单元,以减轻下游分离单元如过滤单元的负荷。例如,中国石化九江炼油厂的油浆过滤系统即应用了旋流器预处理单元。离心沉降分离法所采用的设备是高温试管沉降离心机,该离心机的离心腔周围配置有加热和保温设备,同时为便于操作还配有控混、控时和控制转速的装置。其最高操作温度为 300℃,最高转速为 5 000 r/min,由于高温环境及高速旋转产生的离心力场,该方法可以获得良好的分离效果^[8],但存在设备运转速度快,操作维护不便,处理量不大等缺点,目前还没有工业应用实例。

2.5 化学沉降助剂法

化学沉降助剂法又称脱灰分助剂法,是在 20 世纪 80 年代初发展起来的一种使用化学助剂加速沉降的方法,目前国外已有 50 多家炼油厂使用该方法。其原理是:通过加入某些表面活性物质来改变催化剂微粒的表面性能,使催化剂微粒絮凝或聚结,从而达到加速微粒沉降、改善分离效果的目的。所采用的表面活性物质通常是相对分子质量为 500 ~ 5 000 的聚合物,如烷基酚甲醛树脂或烷氧基聚丙烯酸加成物、不饱和聚碳酸类、烷基苯磺酸类等^[9]。化学沉降助剂法可使净化油浆的灰分质量分数降低到 0.05% 的水平,能满足普通炭黑原料油(CBO)、针状焦原料以及重质燃料油等的指标要求。

由于化学沉降助剂法具有添加剂费用较低、设备投资少、易于实施等优点,且油浆净化改质效果能够满足大多数利用途径的要求,是一种经济有效的方法,国内目前也正在积极开展该法的研究开发。中国石油抚顺石油三厂的 FCC 外甩油浆中催化剂粉末的质量浓度高达 7 g/L 以上,利用浙江江南工贸集团公司研制的 ssA-1 油浆粉末沉降剂可使油浆中的固体质量浓度降至 3 g/L 以下^[10]。中国石化石油化工科学研究院对胺类、硅油类、磺酸类等化学品的助沉降(絮凝)效果进行了考察,发现油溶性的胺类和磺酸类化合物具有较好的助沉降作用,采用絮凝与离心分离组合的方法,可将油浆中催化剂粉末

含量降到 50 $\mu\text{g/g}$ 左右^[11]。此外,中国石化洛阳石化工程公司炼制研究所也正在开发油浆粉末沉降助剂。

3 FCC 油浆的综合利用^[12-19]

3.1 用作沥青改性剂

由于我国原油 80% 以上为石蜡基原油,不宜生产高等级沥青,因此近年来利用 FCC 油浆作改性剂,生产高等级道路沥青的研究很活跃。油浆的初馏点一般较低,不能直接用作改善沥青质量的组分。有研究指出,利用强化蒸馏将油浆加入沥青或渣油中,再进行减压蒸馏,将饱和的、对沥青质量不利的组分蒸出,而有利的组分留在沥青中,从而改善了沥青的质量,可生产出优质沥青。中国石化金陵炼油厂、锦西炼油厂等企业分别将 FCC 油浆用作沥青改性剂,并进行了工业试验,已生产出优质沥青。

3.2 用作丙烷脱沥青的强化剂

丙烷脱沥青的萃取过程是减压渣油与丙烷在萃取塔内接触,依靠密度差将脱沥青油液与脱油沥青液分离。与减压渣油相比,FCC 油浆的密度大、闪点低,减压渣油掺入 FCC 油浆后使萃取塔的进料油密度变大、黏度变小,塔中两相的密度差加大,使萃取阻力降低,从而促进了相间传质,有利于萃取过程的进行,可提高脱沥青油的收率。而留在脱油沥青中的重芳烃和胶质也使脱油沥青的性质有所改善。中国石化广州石化公司在丙烷脱沥青装置上进行了工业试验,在相同的脱沥青条件下,掺兑质量分数为 16.4% 的 FCC 油浆,脱沥青油的收率增加了 11%。

3.3 橡胶软化剂和填充油

FCC 油浆的密度和黏度大、芳烃和环烷烃含量高,与合成橡胶相容性好,因此适合于在丁苯、顺丁、氯丁、丁腈等合成橡胶及天然橡胶加工中使用,也适合于在载重轮胎、深色橡胶制品中应用。中国石油锦州石化炼油厂将含芳烃质量分数大于 40% 的油浆经沉降分离后直接作为天然橡胶和各种合成橡胶的软化剂;中国石化武汉石化厂将油浆经脱沥青、精制、脱色等处理制取了二元族烃型橡胶软化增塑剂;中国石化齐鲁石化公司、济南炼油厂、洛阳石化工程公司等也采用 FCC 重芳烃(FCCHA)研制出了橡胶软化剂。据报道,FCCHA 具有独特的不饱和分子结构,芳烃含量高,与橡胶具有良好的相容性,有利于炭黑分散,能完全满足橡胶加工的要求,而且具有相对分子质量大、闪点高、凝点低、不易冻结、使用方便等特点,因此从 FCC 油浆研制橡胶软化剂等高附加

值产品是目前国内外非常热门的研究课题。

3.4 生产针状焦

FCC 澄清油中几乎全是带短侧链的芳烃,是生产针状焦的最好材料。美国在 20 世纪 80 年代中期生产针状焦的原料均以 FCC 澄清油为主,生产能力居世界第一。中国石化北京石油化工科学研究院与中国石化安庆石化厂合作,以 FCC 澄清油和回炼油抽出油为原料,在安庆石化厂(于 1995 年建成一套 15 万 t/a 针状焦生产装置)的延迟焦化装置上进行了工业试验,针状焦收率达 40%。中国石油锦州石化公司采用中国石化北京石油化工科学研究院的技术也已建成了一套 10 万 t/a 针状焦生产装置。

3.5 用作渣油强化蒸馏活化剂

强化蒸馏活化剂是将活性物质添加到原油或重油中,从而提高蒸馏拔出率的一类添加剂。目前强化蒸馏活化剂有 2 类:一类是富含芳烃物质,如催化裂化回炼油或油浆;另一类是表面活性物质。而采用 FCC 油浆作活化剂,强化原油蒸馏,以提高轻质油收率和馏分总拔出率是目前颇受重视的研究课题。石油大学重油研究所将 FCC 油浆加入到常压渣油中进行再蒸馏(强化蒸馏),结果表明,在常压渣油中掺兑 FCC 油浆,除了可以获得与加入的 FCC 油浆等量的馏分油之外,还可以获得 3%~4% 的馏出油。在相同的渣油收率下,掺兑 FCC 油浆后蒸馏,渣油的针入度和延伸度都得到了提高。此外中国石化安庆石化公司、洛阳石化工程公司等,在操作条件基本不变的情况下,分别将 FCC 外甩油浆以 1.5%~5.0% 的质量分数加入到减压进料中,结果表明,蜡油收率提高了 1.57%~6.33%,总拔出率提高了 0.5%~10.0%。

此外,从 FCC 油浆中提取的轻、重芳烃可作为 2 种标号导热油产品,闪点在 200~280℃,性能大大优于国内同类产品性能;还可用作生产炭黑、碳素纤维材料、增塑剂、铸造用光亮剂、特种卷材溶剂。

4 结语及建议

(1) FCC 油浆综合利用技术在国内已经成熟,并已商品化,而我国 FCC 油浆深加工利用刚刚起步。目前我国每年 FCC 外甩油浆处理量达 7.5 万 t 以上,因此在油浆的综合利用方面具有很大的潜力和市场。

(2) FCC 外甩油浆富含芳烃,是有价值的化工原料。为合理有效地利用这部分资源,要根据油浆利用的需要选择适宜的分离技术,合理地利用这部分芳烃生产附加值高、市场前景好的产品,以最少的投入获得最大的收益。

(3) 在生产工艺上,应加大科技力量的投入,积极开发 FCC-延迟焦化、FCC-丙烷脱沥青等组合工艺,一方面可以解决部分装置原料供应紧张问题及提高轻质油收率;另一方面还可以生产出市场前景好的产品,节省大量的原料投资费用。

(4) 随着原料与中间产品新的分离方法的出现及新工艺和设备的不断发展,FCC 油浆还将有更加宽广的应用领域。炼油企业应根据自己的原油特点及装置配置情况,并结合所处的地理位置、市场需求、产品质量等因素综合考虑,选择适宜的油浆利用路线,在保证炼厂工艺操作稳定性和弹性的情况下,减少投资,提高炼厂经济效益。

参考文献

- [1] 王峰,赵德智,曹祖宾,等.催化裂化油浆的加工工艺及进展[J].当代化工,2003,32(1):45-49.
- [2] 郑艳华,李长佰.催化裂化油浆深加工产品及应用[J].化工科技市场,2001(8):18-20.
- [3] 常铮.安庆石化催化油浆分离及利用技术分析[J].安徽化工,2004(3):9-10.
- [4] 张洪林,杨磊,贾素芹.重油催化裂化外甩油浆自然沉降净化效果研究[J].抚顺石油学院学报,1998,18(1):5-8.
- [5] 黄斌,李旭仪.高效脉冲过滤器在 FCC 油浆过滤的应用[J].催化裂化,1997,16(4):31-35.
- [6] 刘立华.油浆过滤技术及其应用[J].石油工程设计,2000,17(4):40-41.
- [7] 方云进,肖文德.液固体系的静电分离研究Ⅲ[J].石油化工,1999,28(5):312-315.
- [8] 张洪林,杨磊.重油催化裂化外甩油浆离心沉降净化研究[J].石油炼制与化工,1999,30(4):5-8.
- [9] 陈俊杰.FCC 的净化改质技术及其应用[J].安徽化工,2003(1):14-16.
- [10] 赵晓武,赵开鹏.SSA-1 油浆粉末沉降剂的工业应用[J].炼油,2002(1):52-54.
- [11] 丁洛,杨远.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.
- [12] 杨玉庆,王玉萍,李俊明.催化裂化油浆开发橡胶软化剂实验性能研究[J].山东化工,2003,32:22-23.
- [13] 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.
- [14] 刘玉泉.炼油厂催化裂化油浆的综合利用[J].江苏化工,2001,29(3):38-42.
- [15] 韩德奇,杜兰英,徐会林,等.催化裂化油浆利用的新途径[J].节能,2000(11):44-46.
- [16] 郑铁柱,邢学伟,李淑杰,等.催化裂化油浆液固体系分离技术探讨[J].石油化工设备技术,2000,21(3):13-16.
- [17] 康伟青.催化油浆利用及其工艺[J].江西石油化工,1999(2):31-36.
- [18] 陆松.催化裂化油浆综合利用技术研究进展[J].石油化工高等学校学报,2001,14(3):32-36.
- [19] 张德华,沈健,袁兴东,等.催化油浆的分离与综合利用[J].天津化工,2004,18(3):10-13. ■