

丙烷脱沥青中试研究

苏玉忠¹, 杨海兰², 李 军¹, 高浩其³

(1. 厦门大学化工系, 福建 厦门 361005; 2. 茂名石化研究院, 广东 茂名 525000;
3. 宁波高等专科学校, 浙江 宁波 315016)

摘要: 在完成对丙烷脱沥青中试装置安装和调试的基础上, 研究四种渣油的丙烷脱沥青过程, 考察萃取温度、压力及剂油比对脱油沥青的收率及质量的影响。结果表明萃取塔温度对产品的质量和收率影响最大, 剂油比次之, 萃取压力则保持在丙烷临界压力左右即可。

关键词: 渣油; 丙烷; 沥青; 脱沥青油; 中试装置

中图分类号: TE 624

文献标识码: A

石油加工中为使减压渣油分离生产润滑油与沥青, 人们最初试图通过深度减压蒸馏的方法, 但由于渣油的沸点非常高, 其蒸馏的温度往往高达 550 以上, 即使在很高的真空下, 也不可避免地发生热分解与结焦。后来, 人们采用硫酸洗涤和白土吸附方法来脱除减压渣油中的胶质、沥青质, 生产蒸汽机所需的高粘度汽缸油, 但由于耗费大量的硫酸(约 11% ~ 14%), 渣油损失高达 25% ~ 30%, 产生大量难以处理的废酸渣^[1], 以致在工业上也被淘汰。随着选择性溶剂在炼油过程应用的发展, 人们开发了用溶剂脱除胶质、沥青质的方法, 实现了高沸点渣油的冷分离。石油中的胶质、沥青质是分子量很大的含硫、含氮、含氧有机化合物, 并含有有机金属化合物, 属于具有某种活性的非烃类, 它们以高度弥散的胶体形态存在于渣油中。当它们与低分子正构烷烃混合时, 胶质、沥青质呈不稳定状态, 在具有足够量的低分子烃时, 胶质、沥青质开始聚结、沉淀、分离。当升高温度时, 胶质、沥青质的疏液性增强, 胶质、沥青质被分离得更完全。特别是沥青质不被低分子烷烃溶剂溶解而得以分离。润滑油烃类在丙烷中的溶解度, 在高于 40 ~ 45 以上的温度范围内是随着温度的增高而减少的, 这是丙烷作为选择性溶剂跟其它类选择性溶剂十分不同的特点。实验^[2~4]证明, 以丙烷作为溶剂时, 选择性较高, 脱沥青油的品质最好,

其残炭值最低, 是加工生产润滑油的理想原料。正因为如此, 目前国内外润滑油型溶剂脱沥青工艺, 几乎都是丙烷脱沥青工艺。另一方面, 溶剂脱沥青控制适当条件可以制备高等级道路沥青。为此我们建立了一套丙烷脱沥青中试装置, 以便考察各种条件对脱沥青油及脱油沥青质量和收率的影响。本文报道该中试装置对伊朗拉万等几种渣油研究的结果。

1 实验部分

1.1 试验装置

丙烷脱沥青中试工艺流程和主要调节和控制参数如图 1 所示。装置主要由 3 个塔组成: 即萃取塔、沉降塔及闪蒸塔。萃取塔内径 50 mm, 有效高度 1 000 mm, 内装有波纹填料, 上下均有澄清段(外径 100 mm, 内径 80 mm, 高度 300 mm), 其塔底直接出脱油沥青, 塔顶出料进入沉降塔沉降或直接进闪蒸塔。沉降塔内径 50 mm, 有效高度 1 000 mm, 塔底分出重脱油, 塔顶出料进入闪蒸塔。闪蒸塔由内径 100 mm、高度 800 mm 和内径 50 mm、高度 500 mm 两个塔体组成, 起回收溶剂并分离轻脱油的作用。

脱油沥青出料由萃取塔接口 H3 控制, 重脱油出料由层降塔接口 H4 控制, 轻脱油出料由闪蒸塔液面 H5 控制。系统的萃取压力由 P3 或 P4 信号控制进闪蒸塔的自控阀实现。萃取塔顶端温度 T8 由加热进料管线和油温控制, 萃取塔底温度 T9 由加热进料管线温度控制。层降塔温度 T15 和闪蒸塔温度 T17 由加热塔体控制。

收稿日期: 2002-02-23

作者简介: 苏玉忠(1969 -), 男, 工程师。

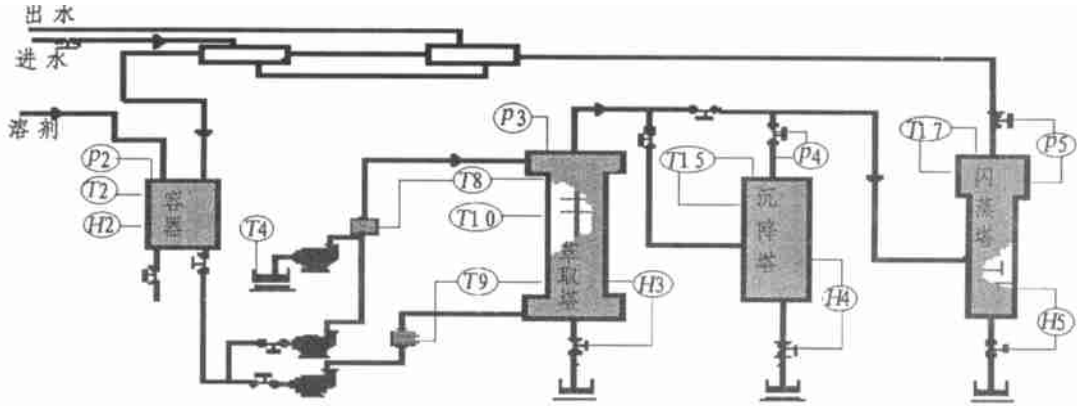


图 1 溶剂脱沥青中试装置工艺流程图

P2 溶剂灌压力; P3 萃取塔压力; P4 沉降塔压力; P5 闪蒸塔压力; H2 溶剂灌液面; H3 萃取塔界面; H4 沉降塔界面; H5 闪蒸塔液面; T4 渣油温度; T8 萃取段上段温度; T10 萃取塔中段温度; T9 萃取塔下段温度; T13 沉降塔温度; T17 闪蒸塔温度

Fig. 1 Pilot-plant apparatus for deasphalting of residues by propane

表 1 渣油性质

Tab. 1 Properties of residue oils

项 目	针入度 (25 ,0.1 mm)	延度 (25 ,cm)	软化点/	蜡含量/ %	来源
阿曼	> 300	不成型	常温流动	1.3	三蒸减渣
沙轻	183	> 150	42.0	2.0	四蒸减渣
沙中	95	> 150	42.0	1.5	三蒸减渣
伊朗拉万	> 300	不成型	常温流动	1.5	三蒸减渣

1.2 试验原料

实验所用渣油性质和来源如表 1 所示.

溶剂组成:丙烷 95.41%,丙烯 0.88%,丁烷 0.34%,氧气 0.4%,氮气 2.97%.

1.3 试验过程及分析方法

试验包括试验准备、实验操作和取样、条件变换和报表处理等过程.试验前需认真检查仪表、保压情况;试验时待各操作参数平稳后,并根据物料在萃取塔中的实际停留时间确定物料是否完全置换,再进行取样分析.同样,条件变换后也要确定上次条件的物料完全置换,再进行取样.过程参数变化和控制、报警、试验报表、收率计算等由计算机完成.

试验结果主要包括各出料(脱油沥青、重脱和轻脱油)的收率,脱油沥青的质量指标(主要是针入度),重脱和轻脱油的质量指标(主要是残炭).

渣油进料流率约 1 kg/h,通过电子秤显示并输入计算机.溶剂的测定是由从小罐的液位显示窗显示的液位差来换算,剂油比指溶剂对原料的倍数,为

体积比.溶剂分两路进萃取塔,一路与渣油预混从萃取塔塔顶进,一路从萃取塔塔底进.沥青的质量指标针入度由 P734 自动针入度测定仪测定(法国-比利时生产);脱油沥青、重脱油和轻脱油的收率由重量法和差量法而得;重脱油和轻脱油的质量指标(残炭值)由茂名石化公司研究院测定.

2 结果与讨论

2.1 剂油比对实验结果的影响

剂油比(体积比 R)的大小决定丙烷循环量的大小,对脱沥青油收率、质量和过程的能源消耗都会产生直接影响.当少量丙烷加入渣油中时,丙烷实际上是全部被渣油所溶解,这时只是降低了渣油的粘度,而无沥青析出,改善分离效率,这相当于工业运行中加入预稀释溶剂那样,在实验中取预混为 1:1(同工业装置)剂油比对渣油处理的影响结果如表 2 所示.表中数据表明在一定萃取压力和萃取温度下,提高剂油比,脱油沥青收率降低,沥青针入度降低;

表 2 剂油比对实验结果的影响

Tab. 2 Effect of ratio of solvent to residue on extraction efficiency

渣油	R	沥青收率/ %	重脱收率/ %	重脱残炭/ %	轻脱收率/ %	轻脱残炭/ %	针入度(25 ,10 ⁻¹ mm)
沙轻	5.4	85.0	4.0	1.96	12.0	2.38	30
	7.0	70.0	3.0	3.58	27.0	2.65	21
阿曼	5.0	82.7	4.8	0.94	12.5	0.98	289
	6.0	80.0	3.3	1.50	14.0	0.91	293
	7.0	72.0	4.0	1.40	24.0	0.81	294
伊朗拉万	5.5	85.0	2.0	0.94	13.0	0.86	70
	6.3	77.4	6.2	1.50	16.4	0.82	67
	7.0	75.3	5.4	1.40	18.2	0.85	60

主要操作条件: $P_3 = 4.1 \text{ Mpa}$, $T_8 = 70$, $T_9 = 50$, $T_{13} = 75$

表 3 改变萃取塔下段温度对各试验指标的影响

Tab. 3 Effect of bottom temperature of extraction column on extraction efficiency

渣油	T9/	沥青收率/ %	重脱收率/ %	重脱残炭/ %	轻脱收率/ %	轻脱残炭/ %	针入度(25 ,10 ⁻¹ mm)
阿曼	45	60.0	9.3	3.50	30.7	1.75	39
	50	61.9	7.8	14.84	30.3	1.71	56
	55	66.5	6.3	13.94	28.2	1.48	104
伊朗拉万	50	75.3	5.4	1.73	19.3	1.82	60
	55	77.1	2.9	3.87	20.0	1.89	64
	60	83.3	4.0	2.19	16.2	1.62	116

主要操作条件: $P_3 = 4.1 \text{ Mpa}$, $T_8 = 70$, $R = 6.3$, $T_{13} = 75$

轻脱油和重脱油的收率增大,但残炭会增加.提高剂油比虽可提高轻脱油的收率,但将以原料处理能力的降低、产品质量的某些变差,如沥青质的能力减弱,轻脱油残炭上升,色泽变深为代价.综合而言,不是溶济比越大越好,而是在收率、质量之间寻求某种平衡.对表中渣油实际生产上溶剂一般为 5~7,但并不是一成不变的.从表中可以看出阿曼渣油即使在剂油比为 7 时,萃取仍不够充分,因而必须改变其他操作参数,比如 T_8 和 T_9 ;而沙轻渣油和伊朗拉万渣油在剂油比为 5.4 和 5.5 时,萃取过于充分,因而必须改变其他操作参数或调低剂油比.

2.2 萃取温度对实验结果的影响

对脱沥青过程,用萃取温度来调节产品的收率与质量是最灵敏又方便的.调整的主要手段是调整抽提过程各部位的温度.不论是在低剂油比或高剂油比下,温度对脱沥青油收率的影响都是最明显的,

在高温下更为显著.这是因为丙烷密度靠近临界温度的区段随温度的升高降低较大,丙烷液体在温度 35~65 之间密度差为 0.056,而在 65~95 之间,密度差达 0.129,丙烷对渣油的溶解度明显降低,脱沥青油收率则较大幅度降低.因为润滑油在丙烷中的溶解度几乎是与丙烷在不同温度下的密度成正比例的^[4].改变萃取塔下、上段温度对伊朗拉万和阿曼渣油萃取结果影响如表 3、4 所示.其它渣油具有类似的结果.

升高萃取塔上段温度或下段温度,脱油沥青收率增大,沥青针入度增大,轻脱油与重脱油的收率降低,轻脱油与重脱油的残炭下降,特别是萃取塔上段温度过高,油的收率很小,如实验中某渣油做到 80

时,几乎得不到轻脱油.从表 3 中可以看出伊朗拉万渣油在其他条件不变下, T_9 从 50 变到 55,沥青收率提高不到 2%,针入度变化也不大,轻脱油收率与残炭几乎没有变化;而 T_9 从 55 变到 60

表 4 改变萃取塔上段温度对各试验指标的影响

Tab. 4 Effect of overhead temperature of extraction column on extraction efficiency

渣油	T8/	沥青收率/ %	重脱收率/ %	重脱残炭/ %	轻脱收率/ %	轻脱残炭/ %	针入度(25, 10^{-1} mm)
伊朗拉万	65	66.0	4.0	6.45	26.0	2.14	38
	70	75.3	5.4	3.78	18.2	1.89	60
	75	85.0	3.0	-	12.0	1.32	95
阿曼	70	66.5	6.3	13.94	28.2	1.48	104
	75	74.9	0.9	-	24.2	-	185

主要操作条件: $P_3 = 4.1 \text{ Mpa}$, $R = 6.3$, $T_{13} = 75$

表中伊朗拉万渣油萃取塔下段温度 T_9 为 50, 阿曼渣油萃取塔下段温度 T_9 为 55

沥青收率提高了 6.2%, 针入度也是大幅度的提高, 轻脱油收率却下降了近 4%, 同时轻脱油的残炭却下降 0.27%。对照脱油沥青针入度可知, 伊朗拉万渣油萃取塔下段温度 T_9 在 55 到 60 较合适制备高等级道路沥青(如 90 号); 若对轻脱油质量要求不高, 则可适当降低下萃取段温度 T_9 的温度, 在 50 以下时, 重脱油的质量指标残炭也将符合生产润滑油的要求, 重脱油也可用于生产润滑油(一般情况下, 重脱油与原料渣油混合作为进料渣油)。对阿曼渣油, 对照脱油沥青针入度可知, 萃取塔下段温度 T_9 在 50 到 55 较合适制备高等级道路沥青, 若是想得到高品质润滑油, 则萃取塔下段温度 T_9 的温度在 55 以上为佳。

从表 4 中可以看出伊朗拉万渣油在其他条件不变下, 提高萃取塔上段温度对沥青和轻脱油有较大的影响, 沥青的收率明显提高而轻脱油的收率下降明显, 沥青的针入度变化显著, 同时轻脱油的质量得到提高。在实际生产中根据轻脱油的质量要求, 主要是残炭值, 确定萃取塔塔顶的温度控制指标, 较小残炭值的轻脱油, 一般使用较高的萃取塔塔顶的温度, 使溶于上升的萃取液中的胶质, 稠环芳烃在塔顶温度下析出, 向下回流; 若对轻脱油质量要求不高, 则可适当降低萃取塔塔顶温度。由于萃取过程是在连续逆流条件下进行的, 塔顶与塔底之间必需保持一个温度梯度, 在实验中, 这个温度梯度为 20 左右比较好控制。

2.3 萃取压力对实验结果的影响

在一定萃取温度和剂油比下, 提高萃取塔压力, 脱油沥青收率略降低, 沥青针入度降低; 轻脱油的收率增大; 重脱油的收率略增大。这是因为在一定温度下, 丙烷密度随压力的增大而增大, 而丙烷对渣油的

溶解度是随丙烷密度的增大而增大。压力过低时, 轻脱和重脱油的收率很小, 如图 2 所示(本图的数据为伊朗拉万渣油, 其他渣油具有类似的结果)。本文实验结果表明, 萃取压力应保持丙烷临界压力左右, 以充分保证丙烷的液体操作, 过高意义不大。生产润滑油原料油时, 可以适当提高萃取压力以提高轻油的收率。

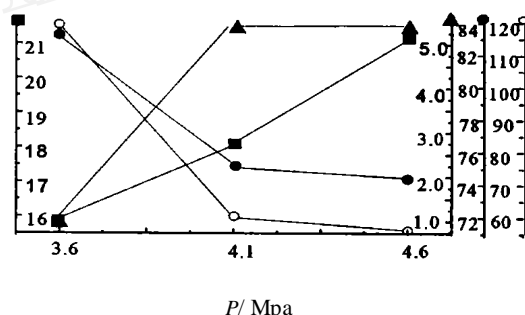


图 2 改变萃取压力对各试验指标的影响
主要操作条件: $R = 6.3$, $T_8 = 50$, $T_9 = 70$, $T_{13} = 75$

Fig. 2 Effect of pressure on extraction efficiency

2.4 中试实验结果与实际生产相比较

在某些条件略有差别的情况下, 主要是 T_8 和 T_9 有 2~3 变化。中试实验的温度比车间生产的温度要低, 我们认为其原因可能是放大效应的结果。从表 5 中可以看出, 中试结果与生产车间实际生产相近。中试装置能够为实际生产提供有参考价值的技术服务。

3 结论

在一定萃取压力和剂油比下, 升高萃取塔上段温度或下段温度, 脱油沥青收率增大, 沥青针入度增

表 5 中试实验结果与实际生产相比较

Tab. 5 Comparison of pilot-plant results and industrial results

渣油	设备	R	沥青收率/ %	重脱收率/ %	重脱残炭/ %	轻脱收率/ %	轻脱残炭/ %	针入度(25, 10^{-1} mm)
沙中	中试	3.5	92.7	1.9	1.34	5.80	1.06	82
	车间	3.6	87	6.0	-	7.0	1.4965	47
沙轻	中试	5.4	85	4.0	1.96	12.0	2.38	30
	车间	5.5	84.4	6.8	-	8.8	2.264 2	40
伊朗拉万	中试	5.1	78.5	14.7	1.60	7.35	1.04	75
	车间	4.5	72.5	17.9	-	8.60	1.229 8	71

大;轻脱油与重脱油的收率降低,轻脱油与重脱油的残炭下降.在一定萃取压力和萃取温度下,提高剂油比,脱油沥青收率降低,沥青针入度略降低;轻脱油和重脱油的收率增大,重脱油的残炭增加,轻脱油的残炭变化不明显.在一定萃取温度和剂油比下,提高萃取塔压力,脱油沥青收率略降低,沥青针入度降低;轻脱油收率增大;重脱油的收率略增大,压力过低时,重脱油的收率很小.

本文研究表明:丙烷脱沥青过程如以生产高级道路沥青为目的,萃取塔下段温度应保持在 50~55 之间,萃取塔上段温度可保持 70~75 左右,剂油比为 5.5 或更低些,萃取压力 4.1 Mpa 可获得较高收率和较好质量的脱油沥青,当然对不同渣油要根据产品的收率与质量而具体确定.若仍然保持上述萃取压力,以生产润滑油原料油为目的,则需参照轻脱油的残炭和收率定夺,适当降低萃取温度和适

当提高剂油比;当然萃取塔的操作条件一定后,沉降塔的温度也可用于调节轻脱油的残炭和收率,我们将以后报导该方面的研究成果.

总之,该中试装置对几种渣油进行了实验,结果与车间数据接近,规律性比较明确,可以为实际生产提供有参考价值的技术服务.

参考文献:

- [1] 恩伊切尔诺茹可夫著.石油工学.中译本.第3卷.第2分册[M].北京:燃料工业出版社,1954.
- [2] 张德勤,范耀华,师洪俊.石油沥青的生产与应用[M].北京:中国石化出版社,2001.
- [3] 中石化北京石化科学研究院 605 组.大庆减压渣油溶剂脱沥青制备催化裂化原料的研究[J].石油炼制,1979(4):37-40.
- [4] 水天德.现代润滑油生产工艺[M].北京:中国石化出版社,1997.

Study on Deasphalting of Residue Oils by Propane in a Pilot Plant

SU Yu-zhong¹, YANG Hai-lan², LI Jun¹, GAO Hao-qi³

(1. Department of Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Research Institute of Maoming Petroleum Chemical Corporation, Maoming 525000, China;

3. Ningbo College, Ningbo 315016, China)

Abstract: A pilot plant was established for study on the deasphalting process of residue oil by propane. Four kinds of residue oil from different vacuum distillation column in MaoMing Petroleum Chemical Corporation were studied under various extraction temperatures, ratio of propane to asphalt and extraction pressures. Results show the temperature of extraction and the ratio of propane to asphalt play efficiency effect on the quality and yield of the deasphalted oil and the extracted asphalt, and the pressure is enough to keep about 4.1 Mpa.

Key words: residue oil; propane; asphalt; pilot plant