

文章编号:1674-2869(2011)01-0010-05

催化裂化油浆交联缩合规律

周晶晶¹,汪红富¹,向 丽²,程 健^{1*}

(1. 武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,

绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074;

2. 中国石油大学<华东>重质油国家重点实验室,山东 青岛 266555)

摘 要:研究了催化裂化油浆在一种新型交联剂存在下的交联缩合反应过程,考察了交联剂用量、反应温度和反应时间对缩合油浆黏度和族组成的影响,确定了适宜的反应条件:交联剂用量 1%~1.5%,反应温度 135℃以下,反应时间为 60 min. 研究表明,油浆经过交联缩合反应后,缩合油浆的粘度明显增大,甲苯不溶物的含量增多,正庚烷沥青质含量变化与油浆粘度变化一致. 以油浆粘度为表征指标,与其它交联剂相比,本研究所用交联剂缩合效果显著.

关键词:催化裂化油浆;交联缩合反应;粘度;甲苯不溶物;族组成

中图分类号:TQ203.3

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.01.003

0 引 言

催化裂化油浆利用与道路沥青生产结合是目前研究最多的油浆利用技术方案之一. 催化裂化油浆贫蜡富含芳烃,是改善沥青质量的有效组分. 但由于油浆的缩合程度低,通常作为一种软组分与其他高软化点组分(如溶剂脱沥青的脱油沥青)调合生产高等级道路沥青,限制了催化裂化油浆的应用^[1]. 研究表明通过缩合催化裂化油浆,即向油浆中加入适量的交联剂和催化剂,使之在一定的温度和时间下反应,使催化裂化油浆中稠环芳香烃缩合为更大分子的化合物,同时利用蒸馏脱除催化油浆中的轻馏分后的蒸馏残油与减压渣油可以调和出合格的道路沥青^[2]. 缩合油浆的性质主要与化学组成有关,其组成、化学结构的任何变化都会改变油浆的性质. 通过对缩合油浆组分缩合前后组分变化规律的分析能够定性地指导实验方案设计,并了解油浆缩合前后性质变化的原因. 目前油浆这类复杂体系最常用的表示组成的方式是四组分,即将油浆分离为饱和分、芳香分、胶质和沥青质四个组分.

在前期研究工作^[2-3]的基础上,本研究对催化油浆在新型的交联缩合剂存在下的反应过程进行了研究,通过考察交联剂用量、反应温度和反应时间对缩合油浆黏度和各组分含量的影响,确定了适宜的反

应条件. 同时利用缩合油浆组分分布的变化来研究催化裂化油浆与新型交联剂的交联缩合反应,并与前期的交联剂的缩合反应进行了比较.

1 实验部分

1.1 实验原料

催化裂化油浆来自中石化长岭炼油厂,其性质为:粘度(50℃)2.4 Pa·s;沥青质10.39%,芳香分65.39%,饱和分13.05%,胶质11.17%. 交联剂为实验室自制.

1.2 油浆交联缩合反应实验

取预定质量的催化裂化油浆加入带有搅拌浆的三口圆底烧瓶中(反应装置见图1),打开搅拌开关,边搅拌(从小到大慢慢调节转速)边加热,同时打开氮气阀(使氮气流量控制在10~20 mL/min之间). 当温度达到设定值时,加入适量的交联剂,并开始计时,一定反应时间后,关掉氮气,停止搅拌,取出反应烧瓶,并迅速将缩合油浆倒出测定粘度及族组成.

2 结果与讨论

2.1 交联剂用量和反应温度对缩合反应的影响

反应时间固定为2 h,交联剂用量分别为1%、1.5%、2%和2.5%,在不同的反应温度下进行催化裂化油浆缩合反应,缩合油浆的粘度及族组成

收稿日期:2010-10-21

作者简介:周晶晶(1987-),女,安徽寿县人,硕士研究生. 研究方向:道路沥青材料性能及技术开发.

指导老师:程健,教授,博士,博士研究生导师. 研究方向:石油加工与化工. * 通信联系人

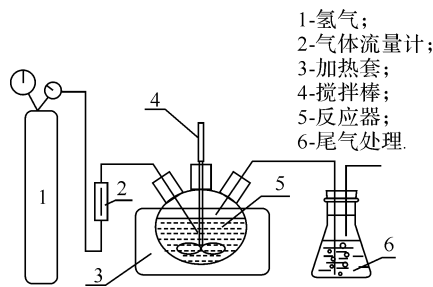


图 1 催化裂化油浆缩合反应装置示意图

Fig. 1 Device illustration of condensation reaction of FCC slurry

表 1 不同交联剂用量和反应温度的缩合反应实验数据

Table 1 Results of condensation reaction on different amount of crosslinking agent and reaction temperatures

交联剂量 /%	反应温度 /℃	粘度(50℃) / (Pa·s)	甲苯不溶物 /%	族组成/%			
				沥青质	芳香分	饱和分	胶质
1	未反应油浆	2.400	0	10.39	65.39	13.05	11.17
	120	7.275	2.65	11.13	63.80	12.06	10.36
	135	11.067	2.76	12.63	62.35	11.58	10.68
	150	14.271	2.69	14.67	61.62	10.52	10.50
1.5	120	23.837	4.67	16.34	58.79	12.40	7.80
	135	35.510	4.77	18.88	58.16	12.22	5.97
	150	29.818	6.78	18.32	57.73	10.54	6.63
	120	81.698	4.86	23.20	56.79	12.51	2.64
2	135	99.101	5.67	26.76	53.29	11.62	2.66
	150	93.592	6.80	24.68	52.58	11.37	4.57
	120	316.129	5.68	31.84	51.24	10.07	1.17
	135	226.721	6.75	30.57	50.31	11.15	1.22
2.5	150	127.194	7.92	27.95	50.24	10.44	2.45

2.1.1 催化裂化油浆缩合反应后粘度变化

催化裂化油浆经交联缩合反应后,油浆的粘度会发生变化,可以通过缩合油浆粘度的变化评价交联缩合反应的效果.图 2 是反应时间 2 h,用量分别为 1%、1.5%、2%和 2.5%的交联剂,在不同的反应温度下催化裂化油浆缩合反应后粘度变化曲线.

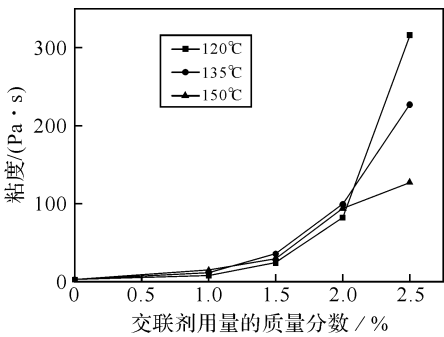


图 2 催化裂化油浆缩合反应后粘度变化曲线

Fig.2 Variations of viscosity of condensation reaction FCC slurry

由图 2 可知,在一定的反应时间下,催化裂化油浆经缩合反应后,粘度随着交联剂用量的增加而显著增大.交联剂用量达 1.5%以上时,较低的反应温度下粘度增大的幅度显著大于较高温度的.因为,粘度是对流体内摩擦力的衡量.对于牛

测定结果见表 1.

由表 1 知,随着交联剂用量,沥青质含量显著增加,芳香分含量有所减少、饱和分含量变化不大和胶质含量明显减少.说明缩合过程中主要是胶质分子的交联,使分子量增加,生成沥青质的过程.交联剂用量一定时,随着反应温度的升高,沥青质含量增加,芳香分含量减少,饱和分和胶质含量变化幅度不大.说明芳香分可以被交联向胶质转化,而胶质转变为沥青质.

顿流体,饱和分和芳香分的含量高,会使粘度偏低,这是因为饱和分和芳香分中蜡晶结构溶解,其本身阻碍液体流动的能力减小,而且由于其组成成分较轻,取而代之的是其作为稀释剂的作用,因而使得粘度有所下降.胶质和沥青质含量的增加,会使粘度有所上升,但沥青质增加的幅度大于胶质,这是因为沥青质不仅分子量大,而且能形成具有活性的缔合结构,进一步增大了油浆流动时受到的摩擦阻力,因此粘度增加较大^[3].可见,交联剂用量和反应温度是催化裂化油浆缩合反应的关键因素.

2.1.2 催化裂化油浆缩合反应后正庚烷沥青质含量变化 反应时间固定为 2 h,用量分别为 1%、1.5%、2%和 2.5%的交联剂,在不同的反应温度下,催化裂化油浆缩合反应后正庚烷沥青质含量变化曲线如图 3.

由图 3 可知,缩合油浆中正庚烷沥青质含量的变化与粘度变化基本一致.即固定反应时间2 h,交联剂用量为 1%时,正庚烷沥青质含量随反应温度的升高而增加;交联剂用量大于 1.5%时,较低的反应温度下正庚烷沥青质含量增加的幅度显著大于较高温度的.这是由于胶质、饱和分、芳香分三种组分的反应特点:胶质的缩合反应性能最

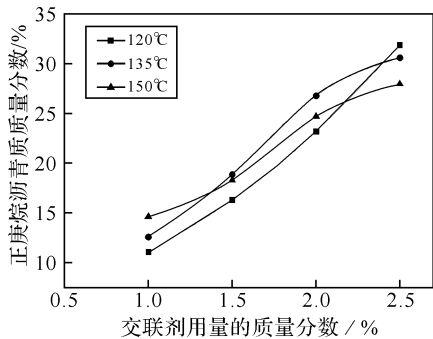


图 3 催化裂化油浆缩合反应后正庚烷沥青质含量变化曲线
Fig. 3 Variations of n-heptane asphaltenes of condensation reaction FCC slurry

强,裂解反应性能最弱,而饱和分的缩合反应性能最弱,裂解反应性能最强,芳香分的缩合和裂解反应性能介于胶质和饱和分之间. 胶质很容易缩合生成沥青质,芳香分只有在较高的转化率下才会生成少量的沥青质,而饱和分在反应时没有沥青质生成. 胶质缩合生成沥青质的反应能力大大高于芳香分. 缩合反应后新生成的沥青质和反应后的胶质统称为次生沥青质和次生胶质. 在次生胶质的平均分子结构中,环的缩合程度增加,平均分子的芳香性更强,因此次生胶质比原生胶质更容易转化成沥青质. 次生沥青质会形成一个大分子的沥青质缩聚体,沥青质缩聚体比原生沥青质和它的生成母体(胶质)具有更高的相对分子质量,当反应温度继续升高或交联剂量增大时,这种大分子的沥青质缩聚体将进一步缩合,从而导致体系的胶溶能力减弱而发生聚沉,反应体系出现新的相态^[3]. 此时,沥青质含量有所下降.

2.1.3 催化裂化油浆缩合反应后甲苯不溶物含量变化 反应时间固定为 2 h,用量分别为 1%、1.5%、2% 和 2.5% 的交联剂,在不同的反应温度下,催化裂化油浆缩合后甲苯不溶物含量变化曲线如图 4.

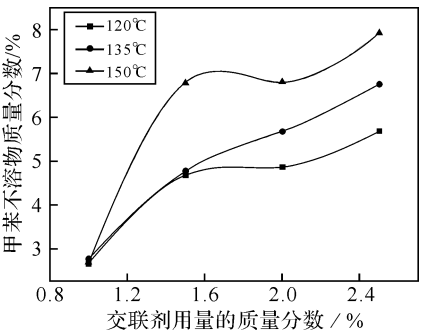


图 4 催化裂化油浆缩合后甲苯不溶物含量变化曲线
Fig. 4 Variations of toluene insolubles of condensation reaction FCC slurry

由图 4 可知,随反应温度的升高和交联剂用量的增加,甲苯不溶物的含量明显增大. 交联剂用量大于 1.5%,反应温度为 120 ℃ 时缩合油浆中生成的甲苯不溶物的量明显低于 135 ℃ 和 150 ℃. 这是由于在缩合反应初期,生成的沥青质能够被反应体系中大量的胶质所胶溶,因而沥青质的聚沉分相并进一步转化成甲苯不溶物的倾向较小. 随着反应的继续进行,饱和分和芳香分不断发生裂化、转化,含量逐渐降低,胶质发生缩合反应生成沥青质或裂化反应,致使含量降低. 当反应进行到一定深度时,由于胶质的含量降低、沥青质的收率增加和结构变化,已经没有足够多的胶溶剂来胶溶沥青质,同时分散介质与沥青质也无法完全相容,体系稳定性随之大大降低,导致部分沥青质相互聚集形成沥青质缩合体,进而从体系中分离出来,形成新的相态,并进一步转化成甲苯不溶物.

综上所述,交联剂合适的用量为 1%~1.5%、反应温度为 135 ℃ 以下.

2.2 反应时间对缩合反应的影响

交联剂用量固定为 1.5%,反应温度 120 ℃,改变反应时间得到的缩合油浆的粘度及组分含量见表 3. 油浆粘度、正庚烷沥青质含量与反应时间关系曲线如图 5.

表 2 不同反应时间的缩合反应实验数据

Table 2 Results of condensation reaction at different times

反应时间/ min	粘度(50℃)/ (Pa · s)	甲苯不溶物/ %	族组成/%			
			沥青质	饱和分	芳香分	胶质
30	18.733	3.3	15.57	12.98	58.14	10.01
60	25.260	3.55	17.92	12.76	57.30	8.47
90	26.390	4.14	18.26	12.65	57.08	7.87
120	23.837	4.67	16.34	12.40	58.79	7.80

由图 5 知,在一定的交联剂用量和反应温度下,随反应时间的延长,缩合油浆的粘度先增大后减小;正庚烷沥青质含量随反应时间的变化趋势与粘度的基本一致. 因为在反应开始阶段,随着反应时间的延长,部分胶质和芳香分转化成了沥青

质,使沥青质总含量增加. 沥青质是大分子且具有活性的缩合结构,其增大了油浆流动摩擦力,使体系粘度增大. 但当反应达到一定程度后,继续延长反应时间,生成的沥青质会形成大分子的沥青质缩聚体并且进一步缩合而发生聚沉,生成新相甲

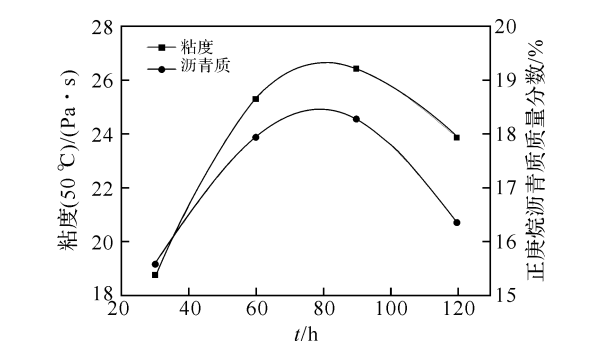


图 5 反应时间对缩合油浆粘度和正庚烷沥青质含量的影响
Fig.5 The effects of reaction times on the viscosity and n-heptane asphaltenes of condensation FCC slurry

苯不溶物,从而使体系中沥青质含量减少,粘度降低.另外,由表 3 知甲苯不溶物含量随反应时间的延长显著增大.但反应时间由 30 min 延长至 60 min 时,甲苯不溶物含量的增大相对较缓.以上说明反应时间存在一个最佳值,使油浆得到适当程度的缩合.反应时间在 120 min,粘度有所下降,芳香分和沥青质含量下降,甲苯不溶物含量上升,说明产物已过度缩合.随着反应时间的延长,分子进一步缩合,形成了更大的分子,甚至产生了焦类固体物质.反应时间在 60 min 和 90 min 时,粘度大小相当,但 60 min 时的甲苯不溶物和沥青质含量明显低于 90 min,且芳香分含量也较高.反应时间在 30 min 时,缩合程度还不够,饱和分和芳香分含量均较高.综上所述,60 min 为最佳反应时间.

表 3 三种交联剂缩合效果的比较

Table 3 Comparison of the condensation effect of three crosslinking agents

项目	1 号	2 号 ^[2]	3 号 ^[3]
交联剂用量/%	1.5	0.5~1.0	6
反应温度/℃	120	200 以上	190
反应时间/min	60	20	120
粘度测定温度/℃	50	38	40
反应前的粘度/(Pa·s)	2.400	3.600	0.918
反应后的粘度/(Pa·s)	25.260	6 500	4.335

2.3 不同交联剂缩合效果对比

为了考察该交联剂的缩合效果,与前期研究^[2-3]的交联剂进行对比.本研究所用交联剂为 1 号交联剂;王先峰等^[2]所用固态粉末状交联剂为 2 号交联剂;彭雷等^[4]所用液态交联剂为 3 号交联剂.三者各自确定的最适交联缩合反应条件下,油浆粘度变化数据见表 3.各缩合油浆经减压蒸馏后调合所得的沥青的性质见表 4.

表 4 三种交联剂所得沥青性质的比较

Table 4 Comparison of asphalt properties from three crosslinking agents

项目	1 号交联剂所得 90 号沥青	2 号交联剂所得 90 号沥青	3 号交联剂所得 90 号沥青
针入度(25 ℃)/(10 ⁻¹ mm)	91	90	87
软化点/℃	43.3	44.3	45.0
延度/cm	10 ℃	76.3	>100
	15 ℃	>100	>100

由表 3、4 可知,本研究所用交联剂的用量和反应时间适中,反应温度较低,在相对较高的粘度测定温度下,反应前后缩合油浆粘度的变化显著,由 2.400 Pa·s 提高到 25.260 Pa·s,增大 10 倍以上.以油浆粘度为表征指标,与其它交联剂相比,本研究所用交联剂的交联缩合效果更显著.经减压蒸馏后调合可得到合格的沥青,但与另外两种交联剂所得的沥青性质相比,10 ℃延度略差,即沥青的低温性能不够理想,这可能是由于缩合程度较高所致,因此可通过降低该交联剂的用量,达到提高沥青低温性能的目的.

3 结语

a. 通过考察交联剂用量、反应温度和反应时间对油浆黏度和组分含量的影响,确定了适宜的催化裂化油浆与该交联剂进行缩合反应的反应条件:交联剂用量 1%~1.5%,反应温度 135 ℃ 以下,反应时间为 60 min;

b. 催化裂化油浆经过交联缩合反应后,缩合油浆的粘度明显增大,甲苯不溶物的含量增多,正庚烷沥青质含量变化与油浆粘度变化一致.

c. 以油浆粘度为表征指标,与其它交联剂相比,该交联剂具有交联缩合效果显著.但由调合沥青性质之间的比较,可知该交联剂所得沥青的低温延度略差于其它两种.

参考文献:

[1] 陈继军,王翠红,郭燕生,等.一种改善沥青质量的新途[J].石油沥青,1995,9(2):6-11.
[2] 王先锋,徐幸,向丽,等.催化裂化油浆交联缩合生产道路沥青研究[J].炼油技术及工程,2008,38(10):5-9.
[3] 彭雷,向丽,王志刚,等.催化裂化缩合残油调合减渣制备道路沥青研究[J].石油沥青,2009,23(6):22-26.
[4] 阙国和.石油组成与转化化学[M].东营:中国石油大学出版社,2008:382-386.

Study on crosslinking condensation reaction of FCC Slurry

ZHOU Jing-jing¹, WANG Hong-fu¹, XIANG Li², CHENG Jian¹

- (1. Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor and Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
- 2. State Key Laboratory of Heavy Oil, China University of Petroleum<East China>, Qingdao 266555, China)

Abstract: Crosslinking condensation reaction of FCC slurry with a new crosslinking agent has been studied. The effects of various factors, such as the content of crosslinking agents, reaction temperatures and times, on the viscosity of FCC slurry and the content of different components were investigated, so that the optimum reaction condition was established. The experimental results indicate that the viscosity of FCC slurry and the content of toluene insolubles increased remarkably after condensation reaction. Moreover, the change of content of n-heptane asphaltenes accorded with the change of viscosity of slurry. According to the viscosity of condensation slurry, better quality was obtained using the new crosslinking agent compared with others.

Key words: FCC slurry; crosslinking condensation reaction; viscosity; toluene insolubles; group components

本文编辑:张瑞



(上接第 9 页)

Research trend on reaction principle and water absorption mechanism of polyacrylic acid superabsorbent polymers

MA Fei¹, CHENG Dong-bing², WANG Ying¹, YU Xiang-lin², YANG Jun-yu¹, XUN Min²

- (1. The CNOOC Energy Co., Ltd. Huizhou Petrochemical Subsidiary, Huizhou 516001, China;
- 2. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this review, the reaction principle and some synthetic methods of SAPs are briefly elucidated, and the polymer structure theory, thermodynamics of the solution, gel swelling mechanism and kinetics of water absorption were investigated based on polyacrylic acid to elaborate water absorption mechanism. The research trend and application prospect of polyacrylic acid superabsorbent polymers are also involved in the application aspect.

Key words: polyacrylic acid; super absorbent polymer; water-absorbent mechanism; gel theory

本文编辑:张瑞