

原油脱金属剂的开发及性能评价

陈召新,朱建华*,孙华倩

(中国石油大学化学工程学院,北京 102249)

摘要:自主研发了MPTR和MPTT型原油脱金属剂,并进行原油脱金属性能评价。结果表明:MPTR型原油脱金属剂对金属元素的总脱除率可达到56.6%,脱钙率为60.5%,对金属元素钠和镁的脱除率均高于90%;而MPTT型原油脱金属剂对金属元素的总脱除率高达76.5%,脱钙率为95.0%,金属元素钠和镁的脱除率均大于95%,金属元素铁的脱除率为57.7%,具有较MPTR型原油脱金属剂更好的原油脱金属效果。MPTR和MPTT型原油脱金属剂溶液对脱金属剂储罐及电脱盐装置的模拟腐蚀实验结果表明:在不同温度条件下,不同浓度的原油脱金属剂溶液对20号碳钢的腐蚀速率均较低;利用扫描电子显微镜观察不同实验条件下腐蚀试片表面的腐蚀情况可知,MPTR和MPTT型原油脱金属剂溶液对20号碳钢的腐蚀均为均匀腐蚀,腐蚀凹坑遍布整个碳钢表面。

关键词:原油;脱金属剂;电脱盐;腐蚀性能

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0104-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.025

Development of demetallization agent for crude oil and performance evaluation

CHEN Zhao-xin, ZHU Jian-hua*, SUN Hua-qian

(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Based on the analysis of basic physical properties of crude oil processed by Zhongjie Petrochemical Co., Ltd., the performances of two self-developed demetallization agents (MPTR and MPTT) for crude oil are evaluated by means of SH-II electrical desalting instrument. The evaluation results demonstrate that, for MPTR type of demetallization agent, the total removal rate of metallic elements and Ca from crude oil can reach 56.6% and 60.5%, respectively. The removal rate of Na and Mg are both higher than 90%. In contrast, MPTT type demetallization agent has better removal effect of metallic elements. The total removal rate of metallic elements from crude oil by MPTT type demetallization agent is as high as 76.5%. The removal rates of Ca and Fe are 95.0% and 57.7%, respectively, and the removal rate of Na and Mg are both greater than 95%. The simulated corrosion experiments of the solution of MPTR and MPTT type of demetallization agent are performed on demetallization agent tank and electrical desalting device. The results show that the solutions of MPTR and MPTT type of demetallization agents both have lower corrosion rate on 20# carbon steel under different temperature and concentrations. In addition, SEM results indicate that the corrosion on 20# carbon steel by MPTR and MPTT solutions is uniform and the corrosion pits are distributed over the whole surface of the carbon steel.

Key words: crude oil; demetallization agent; electric desalting; corrosion performance

石油中除含有烃类化合物及其衍生物外,还含有氧、氮、硫等化合物及钙、铁、钠、镁、镍、钒等金属元素。迄今为止,已从原油中发现了40多种金属元素,原油中的金属元素种类和质量分数与生油的地质条件密切相关^[1]。随着油田的深度开发及三次采油技术的广泛应用,原油的劣质化、重质化趋势加剧,原油的酸值逐年升高,原油中的金属元素质量分数也呈增高趋势,尤其是碱土金属钙的质量分数明显增加,冀东重质原油、克拉玛依原油的钙质量分数已超过140 $\mu\text{g/g}$ ^[2];辽河、大港、胜利原油的钙的质

量分数也均较高^[3]。此外,原油中的钙盐还会加剧设备腐蚀,降低换热器及加热炉的热效率,危及生产安全。

针对原油中微量金属元素对原油加工过程的严重危害,需采用适宜的脱金属方法降低原油中金属元素的质量分数^[4]。目前,国内外对原油深度预处理脱金属技术进行了广泛的研究,并开发出多种脱金属剂,主要有磷酸、偏磷酸、羧基羧酸、氨基羧酸、乙酸、EDTA和柠檬酸等^[5-12],及笔者所在的实验室开发的一系列高效原油脱金属剂及脱金属助剂,如

收稿日期:2015-11-12

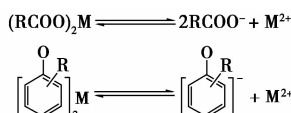
作者简介:陈召新(1989-),男,硕士生,主要从事原油脱金属技术的研发工作,18910898635@163.com;朱建华(1963-),教授,博士生导师,主要从事重油改质、化学反应工程及耦合分离等方面的研究,通讯联系人,010-89739029,rdcas@cup.edu.cn。

MPTA、MPTC、MPTE及MPTF型等^[13-14]。为了进一步提高原油脱金属剂的脱金属效果,在SH-II型电脱盐试验仪上对MPTR和MPTT型原油脱金属剂的脱金属效果进行了实验评价;并模拟了MPTR和MPTT型原油脱金属剂溶液对脱金属剂储罐及电脱盐装置的腐蚀情况。

1 原油脱金属的开发及脱金属性能评价

1.1 原油脱金属剂的作用原理

在不同类型的原油中,金属元素的种类及赋存状态各不相同。高钙原油和渣油中大部分Ca元素通常以羧酸盐、酚盐形态存在^[15],Fe、Mn等元素也常以这2种形态存在。当原油中含有水时,以羧酸盐和酚盐形态存在的金属有机盐的电离平衡为:



式中,R代表烷基;M代表Ca、Fe等金属元素。

基于强酸作用、螯合作用和沉淀作用,以分子设计理论为指导,开发出了MPTR和MPTT型原油脱金属剂,这2种原油脱金属剂均具有上述3种作用中的2种作用,且不含P和S等杂原子,不会对电脱盐罐切水形成二次污染,属于环境友好型的原油脱金属剂。

合成的MPTR和MPTT型原油脱金属剂在常温、常压下均呈固态,为便于加注,分别选用不同类型的试剂将其溶解,制成质量分数为50%的原油脱金属剂溶液,并分析其基本物性,结果如表1所示。

表1 MPTR和MPTT型原油脱金属剂溶液的基本物性

分析项目	MPTR	MPTT	标准
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	1.158	0.982	GB/T 2540—81(88)
运动黏度(50℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	8.239	1.732	GB/T 265—88
闪点/℃	55	65	GB/T 261—83(91)
pH	4~5	4~5	—
外观	深褐色液体	深褐色液体	—

1.2 中捷石化加工原油的基本物性测定

实验中所用的原油样品由中海石油中捷石化有限公司提供,其基本物性如表2所示。

表2 中捷原油的基本物性

分析项目	数值	标准
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.935	GB/T 2540—81(88)
运动黏度(50℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	30.98	GB/T 265—88
水质量分数/%	0.24	GB/T 260—77(88)
酸值/[mg(KOH)·g ⁻¹]	1.84	GB/T 264—83(91)
总氯质量浓度/(mg·L ⁻¹)	7.422	GB/T 18612—2001
盐质量浓度/(mg·L ⁻¹)	4.42	SY/T 0536—94
金属元素质量分数		GB/T 18608—2001
w(Ca)/(μg·g ⁻¹)	48.3	
w(Fe)/(μg·g ⁻¹)	5.4	
w(Na)/(μg·g ⁻¹)	29.9	
w(Mg)/(μg·g ⁻¹)	2.5	
w(Ni)/(μg·g ⁻¹)	20.2	
w(V)/(μg·g ⁻¹)	0.5	

1.3 原油脱金属剂的性能评价

将原油、破乳剂、脱金属剂和水加入电脱盐筒中混合均匀,在SH-II型电脱盐试验仪上进行原油的一级脱金属处理,具体实验条件为:实验温度为130℃;混合强度为手动振荡150次;弱电场强度为500 V/cm,作用时间为10 min;强电场强度为1 000 V/cm,作用时间为10 min;自由沉降时间为20 min。当完成一级脱金属处理后,放出电脱盐筒底部的水,然后再加入一定量的脱金属剂和水,混合均匀后在SH-II型电脱盐试验仪上进行原油的二级脱金属处理,其操作条件与一级处理条件相同。破乳剂选用Polytech公司提供的Stcorr-DEA-0301型油溶性破乳剂,在原油的一级脱金属处理时加入,加量为8.0 μg/g;每级注水量均为原油质量的5%;实验室自主研发的MPTR和MPTT型原油脱金属剂在一级、二级脱金属处理时的加剂比例均为2:1。对中捷石化原油样品,利用SH-II型电脱盐试验仪进行了MPTR和MPTT型原油脱金属剂的脱金属性能评价。

经两级脱金属处理后原油样品中金属元素的种类及质量分数如表3所示,金属元素的脱除率如表4所示。

由表3和表4中的数据可知:①在原油的两级电脱盐处理过程中,加入MPTR型原油脱金属剂后,与仅加破乳剂相比,金属元素的总脱除率明显增大,且随MPTR型原油脱金属剂加量的增加,金属元素的总脱除率逐渐增大。加入MPTR型原油脱金属剂

表 3 原油样品中金属元素的种类及含量

样品 序号	脱金 属剂	加剂量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			金属元素质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)						
		一级	二级	Σ	Ca	Fe	Na	Mg	Ni	V	Σ
0	原油	—	—	—	48.3	5.2	29.9	2.5	20.2	0.5	106.6
1	MPTR	0	0	0	49.1	5.2	2.7	2.0	20.3	0.5	78.4
2		53	27	80	35.8	5.1	2.2	0.8	20.1	0.5	64.5
3		67	33	100	34.8	5.1	2.3	0.6	20.2	0.5	63.5
4		80	40	120	32.4	4.8	2.2	0.4	19.8	0.4	60.0
5		100	50	150	30.7	4.7	2.1	0.1	19.6	0.5	57.7
6		120	60	180	27.8	4.6	2.2	<0.1	18.6	0.5	53.8
7		140	70	210	23.0	4.6	1.8	<0.1	19.7	0.5	49.7
8		160	80	240	19.1	4.5	1.9	<0.1	19.7	0.4	45.7
9	MPTT	53	27	80	22.0	4.8	2.2	0.5	18.9	0.5	48.9
10		67	33	100	20.1	4.7	2.1	0.3	18.9	0.5	46.6
11		80	40	120	15.8	4.6	1.8	0.2	18.4	0.4	41.2
12		100	50	150	7.0	4.4	1.7	0.1	17.9	0.5	31.6
13		120	60	180	4.9	4.2	1.6	<0.1	18.2	0.4	29.4
14		140	70	210	2.7	3.1	1.7	<0.1	19.0	0.4	27.0
15		160	80	240	2.4	2.2	1.4	<0.1	18.1	0.4	24.6

表 4 原油样品中金属元素的脱除率

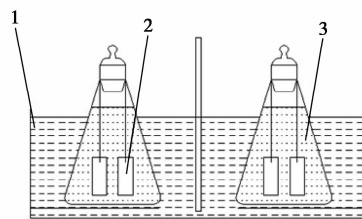
样品 序号	脱金 属剂	加剂量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			金属元素脱除率/%						
		一级	二级	Σ	Ca	Fe	Na	Mg	Ni	V	Σ
1	MPTR	0	0	0	-1.7	0.0	91.0	20.0	-0.5	0.0	25.9
2		53	27	80	25.9	1.9	92.6	68.0	0.5	0.0	38.9
3		67	33	100	28.0	1.9	92.3	76.0	0.0	0.0	39.9
4		80	40	120	32.9	7.7	92.6	84.0	2.0	20.0	43.2
5		100	50	150	36.4	9.6	93.0	96.0	3.0	0.0	45.3
6		120	60	180	42.4	11.5	92.6	96.0	7.9	0.0	49.0
7		140	70	210	52.4	11.5	94.0	96.0	2.5	0.0	52.8
8		160	80	240	60.5	13.5	93.6	96.0	2.5	20.0	56.6
9	MPTT	53	27	80	54.5	7.7	92.6	80.0	6.4	0.0	53.6
10		67	33	100	58.4	9.6	93.0	88.0	6.4	0.0	55.7
11		80	40	120	67.3	11.5	94.0	92.0	8.9	20.0	60.8
12		100	50	150	85.5	15.4	94.3	96.0	11.4	0.0	69.8
13		120	60	180	89.9	19.2	94.6	96.0	9.9	20.0	71.9
14		140	70	210	94.4	40.4	94.3	96.0	5.9	20.0	74.1
15		160	80	240	95.0	57.7	95.3	96.0	10.4	20.0	76.5

的 MPTR 型原油脱金属剂时,金属元素 Ca 的脱除率为 60.5%,金属元素 Mg 的脱除率显著增大,当加入 150 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的 MPTR 型原油脱金属剂时,金属元素 Mg 的质量分数为 0.1 $\mu\text{g}/\text{g}$,脱除率高达 96.0%,金属元素 Fe 的脱除率略有升高。②在原油的两级电脱盐处理过程中,加入 MPTT 型原油脱金属剂后,金属元素的总脱除率明显升高,取得了更好的脱金属效果。随 MPTT 型原油脱金属剂加量的增加,金属元素 Ca 的脱除率逐渐增大,最高脱除率可达 95.0%,原油中的 Ca 元素可被有效脱除;当加入 MPTT 型原油脱金属剂后,金属元素 Fe 也得到了显著的脱除,脱除率高达 57.7%;金属元素 Na 依然保持较高的脱除率;此外,金属元素 Mg 也得到了有效脱除,当 MPTT 型原油脱金属剂加量为 150 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,脱后原油中元素 Mg 的质量分数低于 0.1 $\mu\text{g}/\text{g}$,脱除率高达 96.0%。

2 原油脱金属剂的腐蚀性能评价

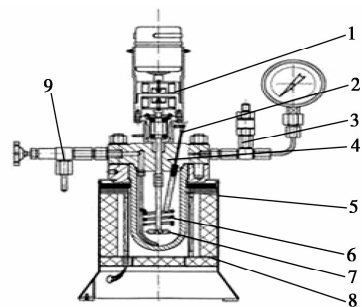
2.1 腐蚀实验装置

利用 2 套实验装置进行 MPTR 型和 MPTT 型原油脱金属剂溶液的模拟腐蚀实验,实验装置分别如图 1 和图 2 所示。



1—电热恒温水浴锅;2—金属腐蚀试片;3—腐蚀介质

图 1 腐蚀性实验评价装置 I 的示意图



1—磁力耦合器;2—测温元件;3—压力表/防爆膜装置;
4—釜盖;5—釜体;6—内冷却盘管;7—推进式搅拌器;
8—加热炉装置;9—针型阀

图 2 腐蚀性实验评价装置 II 的示意图

后,金属元素 Na 的脱除率略有升高,随原油脱金属剂加量的增加,脱钙率逐渐增大,当加入 240 $\mu\text{g}/\text{g}$

用腐蚀实验评价装置 I 考察 50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下原油脱金属剂溶液对其储罐的腐蚀情况,采用装置 II 考

察 130℃ 条件下原油脱金属剂对电脱盐装置的腐蚀情况。

2.2 腐蚀实验结果分析

为了模拟原油脱金属剂溶液对脱金属剂储罐及电脱盐装置的腐蚀情况,在不同温度条件下,考察了不同质量分数的 MPTR 型和 MPTT 型原油脱金属剂溶液对 20 号碳钢的腐蚀实验,结果如表 6 所示,腐蚀的评价级别参见文献[16]。

表 5 原油脱金属剂溶液对 20 号碳钢的腐蚀实验结果

温度/ ℃	腐蚀介质	腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	平均腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	腐蚀 等级	耐腐蚀 类型	
50	50% (-MPTR-)	0.08957	0.08917	5	耐蚀	
		0.08736				
		0.09012				
	50% (-MPTT-)	0.1299	0.13104	6	耐蚀	
		0.1305				
		0.1327				
	蒸馏水	0.05059	0.05059	5	耐蚀	
	130	200 μg/g (-MPTR-)	0.4291	0.4368	6	耐蚀
			0.4401			
			0.4412			
		300 μg/g (-MPTR-)	0.5313	0.5313	7	尚耐蚀
			0.5313			
0.5313						
200 μg/g (-MPTT-)		0.6187	0.5643	7	尚耐蚀	
		0.5573				
		0.5170				
300 μg/g (-MPTT-)		0.6170	0.6559	7	尚耐蚀	
		0.6170				
		0.7337				
蒸馏水	0.1767	0.1767	6	耐蚀		

由表 5 可知,在 50℃ 条件下,质量分数为 50% 的 MPTR 型原油脱金属剂的平均腐蚀速率不足 0.1 mm/a,腐蚀等级为 5 级,属于耐蚀级;与蒸馏水相比,平均腐蚀速率不到蒸馏水的 2 倍,腐蚀速率较小;质量分数为 50% 的 MPTT 型原油脱金属剂的平均腐蚀速率为 0.132 36 mm/a,高于 MPTR 型原油脱金属剂的腐蚀性,腐蚀等级为 6 级,属于尚耐蚀级。据此可以判断,2 种原油脱金属剂在夏季对材质为碳钢的储罐腐蚀速率较小,可使用普通碳钢材质的储罐储存原油脱金属剂。

在 130℃ 条件下,质量分数为 200 μg/g 的 MPTR 型原油脱金属剂的平均腐蚀速率为 0.436 8 mm/a,腐蚀等级为 6 级,属于尚耐蚀级;而 MPTT 型原油脱金

属剂腐蚀性能高于 MPTR 型原油脱金属剂,腐蚀速率达到了 0.564 3 mm/a,腐蚀等级为 7 级,仍属于尚耐蚀级。质量分数为 300 μg/g 的 MPTR 与 MPTT 型原油脱金属剂的平均腐蚀速率分别为 0.531 3、0.655 9 mm/a,腐蚀等级均为 7 级,属于尚耐蚀级。由此可见,在原油脱金属过程中,与同等条件下蒸馏水的腐蚀速率相比,质量分数分别为 200 μg/g 和 300 μg/g 的 MPTR 型及 MPTT 型原油脱金属剂对电脱盐装置的腐蚀性不大,腐蚀速率较小,均属于尚耐蚀级。

2.3 腐蚀试片的扫描电镜结果

利用美国 FEI 公司生产的 Quanta F200 型场发射扫描电子显微镜对 20[#]碳钢试片进行表面形貌观察,对比不同实验条件下金属试片的表面腐蚀情况。

2.3.1 50℃ 时原油脱金属剂对 20[#]碳钢试片的腐蚀

在 50℃ 条件下,在蒸馏水、质量分数为 50% 的 MPTR 型及 MPTT 型原油脱金属剂溶液中对 20[#]碳钢试片进行腐蚀实验。将经过试片预处理步骤除去防锈油脂的 20[#]碳钢试片(初始试片)与腐蚀实验后的试片进行扫描电镜分析,结果如图 3 所示。

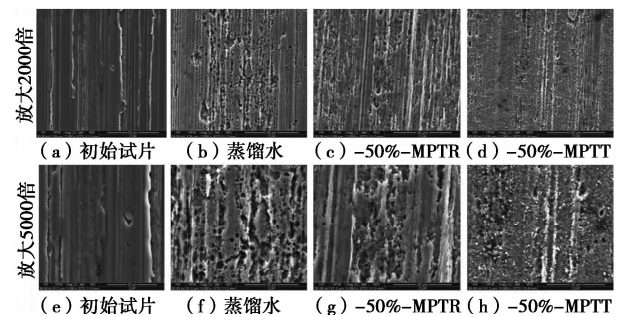


图 3 50℃ 下 20[#]碳钢腐蚀试片的 SEM 照片

由图 3 可以看出,初始试片的表面光滑,没有明显的凹坑;在 50℃ 条件下,20[#]碳钢在蒸馏水中腐蚀凹坑较深但不均匀,腐蚀速率较小;20[#]碳钢试片在 50% MPTR 型原油脱金属剂溶液中的腐蚀凹坑虽浅但较密集,腐蚀速率较大,腐蚀形态为均匀腐蚀;而 20[#]碳钢在 MPTT 型原油脱金属剂溶液中的腐蚀形态比 MPTR 型原油脱金属剂溶液中的腐蚀凹坑虽浅但更加密集,腐蚀形态更为均匀,与 MPTR 型原油脱金属剂溶液相比,腐蚀速率较大。

2.3.2 130℃ 时原油脱金属剂对 20[#]碳钢试片腐蚀形貌的观察

在 130℃ 条件下,将初始试片与腐蚀处理后的试片分别进行扫描电镜分析,试片的 SEM 照片如图 4 所示。

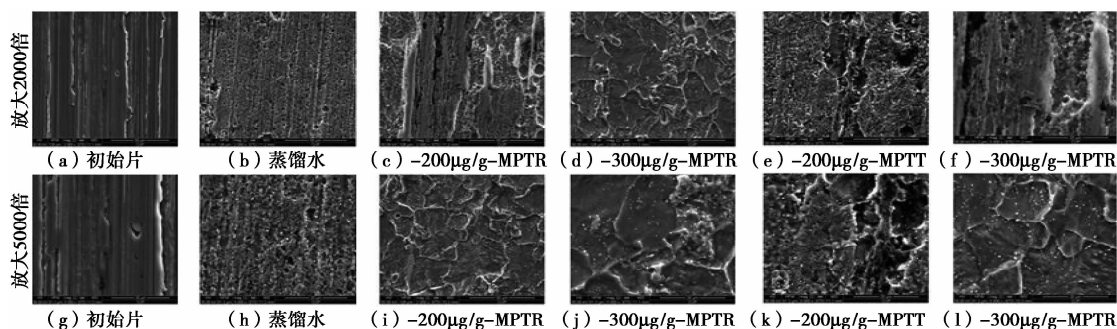


图 4 130℃条件下 20[#]碳钢腐蚀钢片的 SEM 照

由图 4 可以看出,在 130℃条件下,20[#]碳钢在蒸馏水中的腐蚀形态较 50℃时均匀,腐蚀速率有所增加;质量分数为 200 μg/g 及 300 μg/g 的 MPTR 型原油脱金属剂中的腐蚀情况较在蒸馏水中的腐蚀凹坑更深,且更为严重;而加量相同的 MPTT 型原油脱金属剂比 MPTR 型原油脱金属剂对 20[#]碳钢腐蚀形态更为均匀,腐蚀凹坑更加密集,腐蚀速率更大,但均属于尚耐蚀型。

3 结论

(1)在适宜操作条件下,MPTR 和 MPTT 型原油脱金属剂均具有较好的脱金属效果,MPTR 型原油脱金属剂对原油中金属元素的总脱除率为 56.6%,脱钙率为 60.5%,对金属元素钠和镁的脱除率达到 90%以上;而 MPTT 型原油脱金属剂对原油中金属元素的总脱除率高达 76.5%,金属元素钙的最高脱除率为 95.0%,金属元素钠和镁的脱除率大于 95%,金属元素铁的脱除率为 57.7%,对其他金属元素也有一定的脱除效果。

(2)模拟原油脱金属剂溶液对原油脱金属剂储罐及电脱盐装置的腐蚀实验结果表明,MPTR 和 MPTT 型原油脱金属剂溶液对 20[#]碳钢的腐蚀性较弱,可满足利用常规原油电脱盐装置对原油进行深度预处理脱金属的要求。

(3)利用扫描电子显微镜观察并对比了不同腐蚀实验条件下 20[#]碳钢试片表面的腐蚀情况。在蒸馏水中 20[#]碳钢的腐蚀形貌不均匀,腐蚀凹坑较深但较为稀少,腐蚀速率较小;MPTR 和 MPTT 型原油脱金属剂溶液对 20[#]碳钢的腐蚀为均匀腐蚀,腐蚀凹坑遍布整个碳钢表面。

参考文献

- [1] 林世雄. 石油炼制工程[M]. 第 3 版. 北京:石油工业出版社, 2000:49-53.
- [2] 侯典国. 我国一些原油的钙化合物分布、形态及催化裂化抗钙助剂的研究[D]. 北京:石油化工科学研究院,1999.
- [3] 朱玉霞,汪彦卿. 我国原油中钙含量及其分布的初步研究[J]. 石油学报(石油加工),1998,14(3):57-65.
- [4] 吴江英,翁惠新. 炼油工业中的脱钙剂[J]. 炼油设计,2000,3(3):58-61.
- [5] Kukes Simon G, Battiste David R. Demetallization of heavy oils with phosphorous acid:US,4522702[P]. 1985-06-11.
- [6] John G R, Thomas T F. 采用氨基酸和盐对烃类原料进行脱钙的方法:CN,86107286[P]. 1987-09-16.
- [7] John G R. 用螯合剂对烃类原料脱金属方法:CN,87105863[P]. 1988-03-30.
- [8] Reynolds J G, Kramer D C. Demetallation of hydrocarbonaceous feedstocks using monobasic carboxylic acids and salts thereof:US, 4988433[P]. 1990-05-30.
- [9] David C K. Demetallation of hydrocarbonaceous feedstocks using sulfuric acid and salts thereof:US,5593573[P]. 1995-06-06.
- [10] Eidem P K. Reducing the metals content of petroleum feedstocks: US,4752382[P]. 1988-06-21.
- [11] Greaney M A, Olmstead W N. Method for demetallating petroleum streams:US,5855764[P]. 1999-01-05.
- [12] 徐振洪,傅晓萍,谭丽,等. 炔油脱金属剂及其使用方法:CN, 1431277[P]. 2003-07-23.
- [13] 武本成,朱建华,蒋昌启,等. 脱除超稠油中金属的新型脱金属剂开发研究[J]. 石油学报(石油加工),2005,21(6):25-31.
- [14] 朱建华,武本成,王宗泉,等. MPTA 型原油脱金属剂的工业应用[J]. 石油炼制与化工,2006,37(7):11-14.
- [15] 侯国典,汪彦卿. 我国一些原油钙化合物分布及形态的研究[J]. 石油学报,2000,16(1):3-11.
- [16] 《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会. 油气田腐蚀与防护技术手册[M]. 北京:石油工业出版社,1996:55. ■