

高酸重质原油脱钙技术工业应用研究

丁秋炜*, 王素芳, 于晓微, 李志元, 林 蓓, 张艳芳, 滕厚开
(中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

摘要:通过在实验室的间歇和连续原油脱钙评价实验,考察了自主研发的原油脱钙剂针对高酸重质新疆管输原油的脱钙效果,并在某炼厂550万t/a常减压电脱盐装置上进行了工业化试验。实验室评价结果表明,当脱钙剂加量与原油中钙元素含量的质量比达到4.0时,原油脱钙率达到70%以上。工业化试验结果表明,当剂钙质量比为4.0时,原油脱钙率达到73.5%;随着脱钙剂的加入及加量的增大,减四线油、渣油钙含量及石油焦炭分显著降低,焦化加热炉结焦趋势变缓;同时,脱钙剂没有影响电脱盐装置原油脱盐脱水效果,也没有增加电脱外排污水的处理难度。

关键词:原油脱钙剂;工业脱钙试验;电脱盐;石油焦

中图分类号:TE625

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0165-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.06.040

Industrial application of decalcification technology for heavy crude oil with high acidity

DING Qiu-wei*, WANG Su-fang, YU Xiao-wei, LI Zhi-yuan, LIN Bei, ZHANG Yan-fang, TENG Hou-kai
(CNOOC Tianjin Chemical Research & Design Institute, Tianjin 300131, China)

Abstract: The influence of decalcification agent which is developed by CNOOC Tianjin Chemical Research & Design Institute on the decalcification effect of Xinjiang pipeline heavy crude oil with high acidity is studied by laboratory batch tests and continuous experiments. The industrial trial is carried out in the electric desalting device of the atmospheric-vacuum distillation unit in a refinery plant. When the mass ratio of decalcification agent to calcium is 4.0, the calcium removal rates of crude oil in the laboratory and industrial trial are above 70% and 73.5%, respectively. By increasing the amount of decalcification agent, the contents of vacuum distillate 4 line oil and residue, and the petroleum coke ash are significantly decreased. The coking tendency of coker furnace is also slowed down. At the same time, the application of decalcification agent not only has no adverse effect on the desalting and dewatering effect of electric desalting device, but also does not increase the difficulty in treatment of sewage from electric desalting device.

Key words: decalcification agent; industrial trial of decalcification; electric desalting; petroleum coke

高酸重质原油一般是指酸值、重金属含量、胶质沥青质含量高,密度黏度大的原油,是典型的劣质原油,但由于其价格低廉,对炼油企业仍然具有极大的吸引力。加工高酸重质原油存在的问题主要集中在常减压装置,这其中除了需要解决设备的高温腐蚀问题外,如何有效地降低该类原油中的金属杂质含量,尤其是钙含量,从而尽量避免下游加氢裂化、催化裂化等工艺催化剂的中毒甚至永久失活,以及石油焦炭分超标,保证炼油企业的长期稳定运行,更是亟需攻克的关键问题^[1-3]。

某炼油厂550万t/a常减压装置专用于加工高酸重质的新疆管输原油,主要的产品包括直馏汽柴油、焦化汽柴油和石油焦。由于原油的钙含量比较高,导致石油焦的灰分增加,达不到生产优质石油焦产品的设计要求,只能作为廉价的产品出售,使企业的经济效益受到损失^[4]。

为了解决该炼油厂加工高酸重质原油的过程中,因为原油钙含量高而出现的问题,并为电脱盐装

置优化提供可靠的技术数据,中海油天津化工研究设计院与该炼油厂技术部门合作,由天津院开发新型高效高酸重质原油脱钙剂。本文中主要介绍脱钙剂在实验室的评价效果和在该炼厂550万t/a常减压装置上的应用情况。

1 实验

1.1 实验原料

实验中使用的原料油为新疆管输原油,其性质见表1。从表1可以看出该类原油密度、黏度较大,酸值较高,金属含量尤其是钙含量高。

表1 原油的基本性质

项目	数据	项目	数据
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	898.1	水含量/%	0.28
酸值/(mg·g ⁻¹)	2.24	盐含量/(mg·L ⁻¹)	13.6
黏度(20℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	376.5	钙含量/(mg·L ⁻¹)	120
灰分/%	0.069	镍含量/(mg·L ⁻¹)	18.4

原油脱钙剂的主要性质见表2。

表2 原油脱钙剂的主要性质

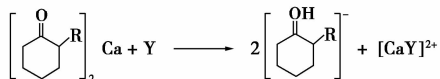
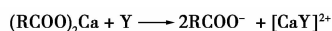
项目	脱钙剂	检测方法
外观	红棕色液体	目测
溶解性	水溶,与水任意比例互溶	目测
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	1.20 ~ 1.30	GB/T 4472—84
结晶点/℃	≤ -25℃	GB/T 7533—1993
总磷含量	未检出	钼酸铵分光光度法

1.2 仪器

全自动破乳剂及电脱盐性能试验仪,DPY-2E,江苏姜堰市分析仪器厂;动态电脱水(盐)试验装置,JDY-1A,江苏姜堰市分析仪器厂;电感耦合等离子体发射光谱仪,Prodigy,美国 Leeman Labs 公司。

1.3 脱钙剂作用原理

原油中的有机钙盐在油水界面存在一定的电离平衡,当原油脱钙剂经加药系统和油水混合器进入到电脱盐装置时,脱钙剂的分子以络合、螯合或置换的方式与钙离子形成水溶性的化合物,发生类似复分解反应,使钙离子从油相转移到水相中,随脱水排出,达到脱钙目的^[5]。



Y 为脱钙剂分子

图1 原油脱钙剂反应方程式

1.4 静态间歇脱钙实验过程

取原料油 40 g,预热至 100℃,与预热到 80℃ 的原油脱钙剂、破乳剂、水(取自现场电脱注水)一起混合均匀。将油样、药剂与水的混合样品加入模拟电脱盐罐中,在 DPY-2E 电脱盐试验仪上进行原油脱钙的一级处理,操作条件为:实验温度 120℃;弱电场强度 500 V/cm,作用时间 5 min;强电场强度 1 000 V/cm,作用时间 10 min;沉降时间 25 min。当完成一级原油脱钙处理后,放出电脱盐罐中的水,然后再加入脱钙剂、破乳剂和水,混合均匀后在电脱盐试验仪上进行原油的二级脱钙处理,其操作条件与一级脱钙处理相同。脱钙剂在一级、二级脱钙处理时加剂比例为 2:1,破乳剂总加量为 50 mg/L,总注水量为 6%(质量分数)。经两级脱钙处理并脱除水分的油样为脱钙原油样品,用等离子体发射光谱(ICP)测定原油钙含量,计算脱钙率。

1.5 动态连续脱钙实验过程

采用 JDY-1A 动态模拟电脱盐实验装置进行原油动态连续脱钙实验,共两级电脱盐。具体的实验条件为:原料油流速 3 kg/h,每级电脱注水率 3%,每级破乳剂加量为 25 mg/L,电脱温度 120℃,电场强度 1 400 V/cm,一级混合强度 800 r/min,二级混合强度 1 000 r/min。每 2 h 取样 1 次,用等离子体发射光谱(ICP)测定原油钙含量,计算脱钙率。

1.6 工业化脱钙试验过程

在某炼油厂 550 万 t/a 常减压电脱盐装置上对天津院自主研发的原油脱钙剂进行了为期 1 个月的原油脱钙工业化试验。现场装置为两级电脱盐工艺,工艺流程示意图如图 2 所示,电脱盐装置具体的操作条件见表 3。

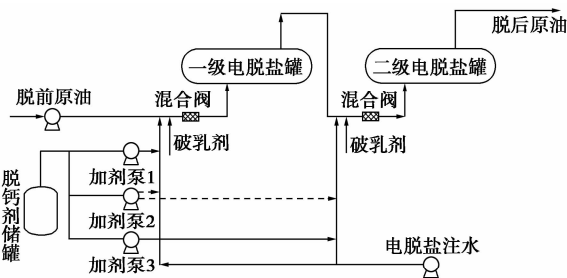


图2 工业化脱钙试验工艺流程示意图

表3 电脱盐装置具体操作条件

项目	数据
原油加工量/(t·h ⁻¹)	500 ~ 700
电脱盐罐温度/℃	100 ~ 145
电脱盐罐操作压力/MPa	0.7 ~ 2.0
注水量/%	5 ~ 15
一级、二级注水比例	2:1
注水 pH	8 ~ 9
破乳剂加入量/(mg·L ⁻¹)	50

2 结果与讨论

2.1 静态间歇脱钙实验结果

在实验室应用 DPY-2E 型电脱盐性能试验仪评价了原油脱钙剂对新疆管输原油的脱钙效果,实验结果见表 4。

从表 4 的数据可以看出,在不加脱钙剂时,原油中钙元素的脱除率仅为 5.2%,几乎没有脱钙效果,随着脱钙剂的加入及加量的增大,原油脱钙率升高,当脱钙剂加量为 480 mg/L(一级电脱加量为 320 mg/L,二级加量为 160 mg/L),即脱钙剂加量与

原油中钙元素含量的质量比达到 4.0 时,原油脱钙率达到了 75.4%,该指标满足某炼油厂 550 万 t/a 常减压电脱盐装置,在相同药剂加量时,原油脱钙率应达到 70% 的技术要求。

表 4 原油静态间歇脱钙实验结果

脱钙剂加入量/(mg·L ⁻¹)		脱后原油钙含量/ (mg·L ⁻¹)	脱钙率/ %
一级电脱	二级电脱		
0	0	113.8	5.2
80	40	96.5	19.6
160	80	74.3	38.1
240	120	39.2	67.3
320	160	29.5	75.4

2.2 动态连续脱钙实验结果

应用 JDY-1A 动态模拟电脱盐实验装置考察了原油脱钙剂对新疆管输原油的脱钙效果,脱钙剂加量与原油中钙元素含量的质量比为 4.0,破乳剂加入量为每级 25 mg/L,注水率每级 6%,实验结果见表 5。

表 5 原油动态连续脱钙实验结果

电脱盐级次	脱钙剂加入量/ (mg·L ⁻¹)	脱后原油钙含量/ (mg·L ⁻¹)	脱钙率/ %
一级	320	50.3	58.1
二级	160	26.9	77.6

从表 5 的数据可以看出,原油动态连续脱钙实验验证了静态实验的结果,脱钙剂总加量与原油中钙元素含量的质量比达到 4.0 时,二级电脱盐脱钙率达到了 77.6%。

2.3 工业化脱钙试验结果

2.3.1 原油脱钙效果

在某炼油厂 550 万 t/a 常减压电脱盐装置上进行了为期 1 个月的原油脱钙工业化试验,根据实验室静态间歇和动态连续脱钙实验的结果,分别选用了 4 种脱钙剂加量与原油中钙元素含量的质量比例,即 1.0、2.0、3.0、4.0,脱钙剂在一级及二级电脱的分配比例为 2:1,试验期间对脱钙处理前后原油中的金属钙含量分别进行了测定,原油脱钙工业化试验结果见表 6。

从表 6 的数据可以看出,随着脱钙剂加量的增大,原油脱钙率升高,当脱钙剂加量与原油中钙元素含量的质量比达到 4.0 时,原油脱钙率达到 73.5%,工业化脱钙试验结果与实验室静态间歇及动态连续脱钙实验结果基本一致。

表 6 原油工业化脱钙试验结果

剂钙质量比	脱前原油钙含量/ (mg·L ⁻¹)	脱后原油钙含量/ (mg·L ⁻¹)	脱钙率/ %
1.0	134.5	110.7	17.7
2.0	97.7	62.5	36.0
3.0	106.0	36.8	65.3
4.0	105.7	28.1	73.4

2.3.2 原油脱钙对减四线油、渣油钙含量的影响

该炼厂常减压装置生产的减四线油和渣油可以作为催化裂化及催化加氢的原料油,而油品中钙含量过高会使相关工艺催化剂失活、中毒。因此,试验期间考察了电脱盐装置原油脱钙对减四线油、渣油钙含量的影响,相关数据见图 3。

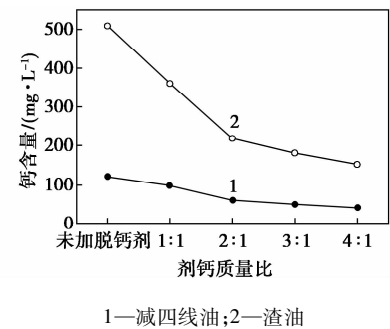


图 3 油脱钙对减四线油、渣油钙含量的影响

从图 3 可以看出,随着脱钙剂的加入及加量的增大,减四线油钙含量从 120 mg/L 以上降至 50 mg/L 以下,而渣油钙含量从 500 mg/L 以上降至 150 mg/L 左右,油品钙含量明显降低,油品性质得到改善,有利于后续催化裂化及催化加氢工艺的长期稳定运行。

2.3.3 原油脱钙对石油焦炭分及焦化加热炉的影响

该炼厂焦化装置以渣油为原料生产石油焦产品,灰分是石油焦产品的重要检测指标,灰分主要来源于渣油中钙等金属杂质;同时,渣油钙含量过高还会导致焦化加热炉的结焦、结垢现象加重,使加热炉效率下降。因此,试验期间考察了电脱盐装置原油脱钙对石油焦炭分及焦化加热炉的影响,相关数据见表 7 及表 8。

表 7 原油脱钙对石油焦炭分的影响

项目	加脱钙剂前	加剂期间	停加脱钙剂
石油焦炭分/%	0.91	0.72	1.1

从表 7 的数据可以看出,加注脱钙剂前焦化装

置石油焦产品灰分平均值为 0.91% (m/m), 脱钙试验期间石油焦灰分平均值降至 0.72% (m/m) 左右, 停止加剂后石油焦灰分平均值上升至 1.1% (m/m) 左右。原油中的金属杂质是石油焦产品灰分的主要来源, 通过此次工业化脱钙试验证明, 加注脱钙剂脱除原油中的钙元素, 相应地石油焦产品灰分值降低, 产品的质量得到了提升。如果需要进一步降低石油焦灰分值, 可以继续提高脱钙剂加量, 或者辅以其他的技术方案, 比如焦化装置掺炼一定比例品质较高的原料油^[6]。

表 8 原油脱钙对焦化加热炉温升速率的影响 °C/d

	1#加热炉	2#加热炉	3#加热炉	4#加热炉
加剂前	0.51	0.54	0.63	0.44
加剂后	0.18	0.28	0.36	0.35

焦化加热炉出现结焦的直观现象就是炉膛温度上升, 而温升速率越大, 结焦趋势越严重。从表 8 的数据可以看出, 脱钙试验前 1#、2#、3#、4#加热炉温升速率分别为 0.51、0.54、0.63、0.44°C/d, 而脱钙试验后温升速率分别降为 0.18、0.28、0.36、0.35°C/d, 温升速率下降说明, 通过原油脱钙, 渣油中钙含量降低, 焦化加热炉结焦趋势变缓, 从而延长了延迟焦化装置的开工周期。

2.3.4 脱钙剂对原油脱盐脱水的影响

原油脱钙工业化试验期间, 对脱钙处理后原油的含盐量、含水量分别进行了分析, 从而考察脱钙剂的加入对电脱盐装置脱盐脱水效果的影响, 将装置正常生产时(以之前 1 个月为例)原油脱盐脱水数据与工业化脱钙试验期间的分析数据进行对比, 见表 9。

表 9 工业化脱钙试验前后原油脱盐脱水数据对比

项目	原油含盐量/(mg·L ⁻¹)		含盐合格率/%	原油含水量/%	
	脱前	脱后		脱前	脱后
上个月	13.6	1.2	95	0.28	0.030
试验期间	13.2	1.0	98	0.26	0.025

从表 9 的数据可以看出, 加注脱钙剂后, 电脱盐装置脱后原油的脱盐合格率高于 95%, 含水率低于 0.03%, 均达到了装置正常生产时的技术要求, 可以认为脱钙剂没有影响原油脱盐脱水效果。

2.3.5 原油脱钙对电脱盐装置外排污水的影响

原油脱钙工业化试验期间, 对电脱盐装置外排污水的 COD、pH、氨氮等关键指标进行了实时检测,

从而考察脱钙剂的加入对电脱盐排水的影响, 将装置正常生产时(以之前 1 个月为例)电脱排水水质数据与工业化脱钙试验期间的分析数据进行对比, 见表 10。

表 10 工业化脱钙试验前后电脱盐装置外排污水数据分析

项目	COD/(mg·L ⁻¹)	pH	氨氮/(mg·L ⁻¹)
上个月	≤3000	8~9	≤100
试验前期	1927	8.27	59.0
试验中期	1845	8.37	64.3
试验后期	2195	8.61	61.9

从表 10 的数据可以看出, 加注脱钙剂后, 电脱盐装置外排污水的 COD 值为 2 000 mg/L 左右, 氨氮为 60 mg/L 左右, 均达到了装置正常生产时的技术要求, 可以认为脱钙剂没有增加电脱排水的处理难度。

3 结论

(1) 自主研发的原油脱钙剂对高酸重质的新疆管输原油具有较好的脱钙效果, 当脱钙剂加量与原油中钙元素含量的质量比达到 4.0 时, 原油脱钙率可达到 70% 以上; 同时, 随着脱钙剂的加入及加量的增大, 减四线油、渣油钙含量显著降低, 油品性质得到改善, 有利于后续催化裂化及催化加氢工艺的长期稳定运行。

(2) 加注脱钙剂脱除原油中的钙元素, 相应地石油焦产品灰分降低, 产品的质量得到了提升, 并且焦化加热炉结焦趋势变缓, 从而延长了延迟焦化装置的开工周期。

(3) 脱钙剂的加注没有影响电脱盐装置原油脱盐脱水效果, 也没有增加外排污水的处理难度。

参考文献

[1] 王振宇, 李本高, 姜文, 等. 高酸高钙原油脱钙技术及工业试验[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(3): 36-40.
 [2] 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): 11-15.
 [3] 武本成, 朱建华, 丛建学, 等. MPTA 型原油脱金属剂在原油电脱盐中的应用[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(5): 25-29.
 [4] 张花, 张宇, 刘红燕, 等. HF-101 原油脱钙剂的工业应用研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(1): 26-30.
 [5] 李发永, 范有军, 李阳初, 等. 高含盐原油的脱钙及其机理研究[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(12): 41-44.
 [6] 罗艳托, 朱建华, 张世杰. 石油焦灰分与原料性质的关系分析[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2005, 29(3): 116-118. ■