

高酸原油催化脱酸效果试验研究

王芳宁

(咸阳职业技术学院生化工程系, 陕西 咸阳 712046)

摘要: 本文对高酸原油在不同温度、不同空速、不同催化剂下的催化脱酸效果进行了试验, 并对不同种类的有机酸的脱酸效果进行了分析。结果表明, 在温度250–450℃的范围内, ML-16B的脱酸效果明显, 脱酸率随温度的升高而提高。随空速增大, 脱酸率在达到一定值之前会快速的增加, 随之影响较小。浸Mg的催化剂的脱酸效果较好, 且碱性基质的催化剂的脱酸效果更好。

关键词: 高酸原油; 石油酸; 脱酸率

中图分类号: TE624.9

文献标志码: D

文章编号: 94047- (2013) 03-046-04

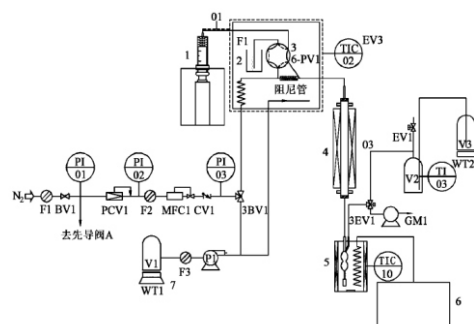
石油是重要的能源资源之一, 对于各国的发展都是极其重要的。当前国际原油供应劣质化现象严重, 原油中高酸、高硫以及重质油所占的比例不断增加, 使得当前国际原油供应呈现出劣质油供应充足而轻质低硫原油供应紧张的局面。目前我国的原油加工主要以加工高硫及重质油为主, 并且已经掌握了相对成熟的加工技术。但是从原油供应的全球市场来看, 高酸原油尚处于供大于求的局面, 相比之下具有明显的价格优势, 因此积极探索高酸原油的加工对于能源战略具有非常重要的意义^[1]。

对高酸原油的加工主要有四种方法, 分别是碱洗法、加氢精制法、热解脱酸法以及溶剂脱酸法^[2]。但是这四种方法都存在一定的不足, 如碱洗法虽然可以去除高酸原油中的大部分环烷酸, 但在脱酸的过程中容易产生乳化现象, 并且很难破乳, 这就使得之后的处理过程中的难度增加; 加氢精制法同样可以有效的去除高酸原油中的大部分酸性物质, 且处理后的基础油颜色较好, 但是这种方法存在投资大、费用高、且普遍存在光安定性差的问题; 热解脱酸法可以有效的去除高酸原油中酸性物质, 脱酸效率高达85%^[3], 但是这种脱酸方法的主要问题是, 在进行热处理时, 原油中的烃分子发生裂化缩合反应, 易产生结焦现象, 使得原油的性质发生变化; 溶剂脱酸法目前还没有找到适合的脱酸溶剂, 且采用溶剂脱酸能耗较高, 不符合经济效益。由此可知, 目前虽然具有一定处理高酸原油的工艺和技术, 但是这些方式都存在一定的不足, 需要进一步的探索发展。

本文选取了几种比较典型的有机酸用作模拟实验, 对照原有的催化脱酸效果进行了试验研究, 具体情况如下。

1 催化剂制备

首先将Al₂O₃球浸渍于Mg盐溶液中, 然后将母液滤出, 之后将其陈化5–7h, 再在一定的温度下进行焙烧, 这样得到的就是一定量的Mg的催化剂, 即ML-16B。催化剂的获得方式如下: 选取5ml目数100以下的催化剂原料粉末, 并将其装进压片机逆行压片, 压片机压力设定为5MPa, 当压片机的压力达到设定的压力并保持稳定后100s, 得到了催化剂压片。接下来进行焙烧, 在马弗炉中进行, 先在150℃下进行1h, 再在300℃下进行1h, 最后要在55℃下进行4h。焙烧完成后, 将其研磨筛分, 20–40目的颗粒即是此次实验所需的反应催化剂。下面图1为试验所用装置。



1-注射器 2-原料罐 3-六通阀 4-固定床反应器
5-收集瓶 6-制冷机 7-电子天平

图1 实验装置示意图

收稿日期: 2013-02-23

作者简介: 王芳宁 (1968—), 女, 陕西周至人, 副教授, 主要从事石油化工专业的教学及研究工作。

将所需剂量的催化剂放入反应器的恒温段，在反应器恒温段的中间插入热电偶，将氮气通入，温度调整到100℃到150℃之间，对催化剂进行干燥，时间为2h，之后再升温至需要的温度时，通过注射泵将原料注入到反应器中，经过变温冷凝后即可得到液体和气体产物，进行离线分析。

本次研究中选择了硬脂酸、辛酸、十四酸、环己烷羧酸和邻乙氧基苯甲酸等几种典型的有机酸，考察ML-16B催化剂作用下对上述有机酸的去除情况，并用脱酸率对催化剂的脱酸效果进行表示。将进行催化脱酸前的酸值设为 a_0 ，进行脱酸处理后的酸值设为 a ，脱酸率公式为：

$$\beta = \frac{a_0 - a}{a_0} \times 100\% \quad (1)$$

2 试验结果与讨论

高酸原油中的酸性物质主要是饱和酸，其中环烷酸所占比例较大。但是环烷酸的羧基与环烷基是通过若干个亚甲基相连而并不是直接相连的，因此环烷酸的其他官能团几乎不能对其羧基化学性质造成影响，所以环烷酸的化学性质与辛酸极为相似[4]。正是因为这一点且辛酸的价格较为便宜，因此在本次试验过程中重点进行辛酸的脱酸效果试验。下面逐一分析此次试验的结果。

2.1 不同温度下的脱酸效果

对于高酸原油的脱酸过程而言，温度是一个非常重要的影响因素。本次试验中首先对不同温度下的脱酸效果进行了研究，重点对不同催化剂在不同温度下的脱酸效果进行了比较。本次试验选择了石英砂作为与ML-16B进行对比的催化剂，石英砂是一种惰性物质，辛酸的稳定性直接决定了石英砂的脱酸效果。下面图2是在同等前提下，不同催化剂的脱酸效果的比较。

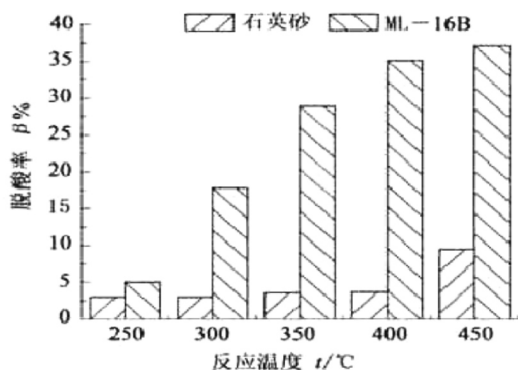


图2 不同温度下不同催化剂的脱酸效果的比较

通过图2可以看出在400℃以下的温度时石英砂的脱酸率为3%左右，受到温度的影响较小，变化不大，而当温度达到450℃时石英砂的脱酸率达到了10%。也就是说在400℃以前对辛酸进行脱酸其脱酸率变化很小，只有当温度超过400℃以后，脱酸率才有明显的增加。同时根据对比的情况可以看出ML-16B的脱酸率明显高于石英砂，这表示在任何温度下ML-16B的脱酸效果都是明显高于石英砂的，且当温度不断增加时ML-16B的脱酸效率也会不断增加。

2.2 不同空速下的脱酸效果

在350℃，5g ML-16B，1g辛酸的试验条件下，通过改变进料的时间来改变空速，就得到如3所示的不同空速下的脱酸效果图。

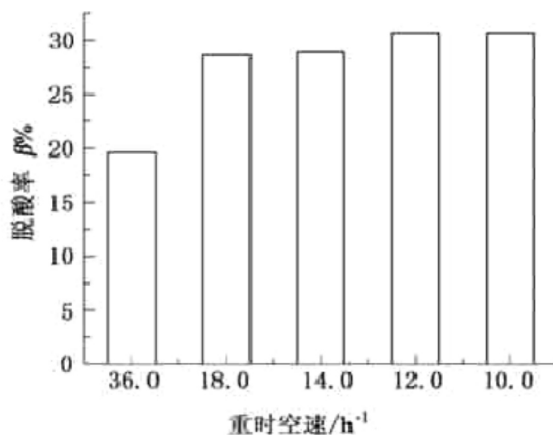


图3 不同空速下的脱酸效果

通过图3可以看出当空速降低之后，催化剂可以与酸有更多的接触时间，使得脱酸的效率明显升高。当空速低于18 h⁻¹后，脱酸效率相对平衡，此时空速对于脱酸率的影响很小，因此如果继续降低空速不但不能有效的提高脱酸率，还会增加脱酸成本，得不偿失。

2.3 不同催化剂下的脱酸效果

选择了五种催化剂，分别是Al₂O₃和USY混合物(记为1号催化剂)、高岭土压片(记为2号催化剂)、ML-16C(记为3号催化剂)、ML-16B(记为4号催化剂)、浸Mg的高岭土压片(记为5号催化剂)，其中3号催化剂的准备方法与4号催化剂相同，差别在于4号催化剂Mg浓度高于3号，而5号催化剂中Mg的浓度则与4相同。

在温度350℃，空速18 h⁻¹的条件下，将辛酸作为进行试验的模拟石油酸，用5g催化剂进行实验，得到了同等条件下的不同催化剂的脱酸效果

图,见图4。通过图4可知,5号催化剂的脱酸率高达95%,明显高于2号催化剂的脱酸效率,这说明了在同等物质的情况下,浸Mg的催化剂的脱酸效果明显优于未浸Mg的催化剂。此外4号催化剂的催化效果优于3号催化剂同样说明了Mg在脱酸过程中的重要性。而1号催化剂与2号催化剂的脱酸效果的比较说明了碱性催化剂的脱酸效果更加出色。

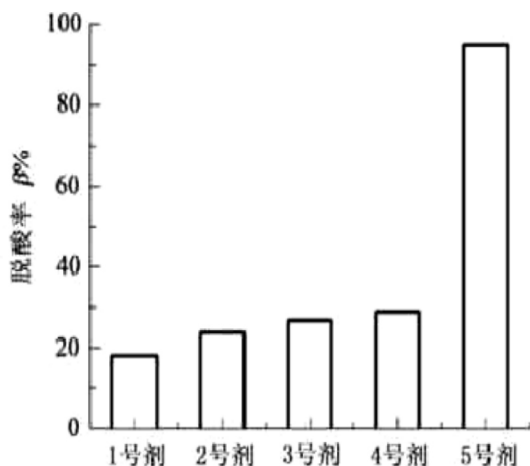


图4 不同催化剂的脱酸效果

与前4号催化剂相比,5号催化剂的脱酸效果非常突出,其脱酸率可到95%,由于此时的温度不高,因此不存在碳链断裂的条件,脱酸后的产物就是其反应产物,图5显示的是脱酸产物的红外谱图。

图6显示的是8-十五酮的红外谱图,将两图进行比较可以发现,两个谱图是完全一致的,由此可以将脱酸过程进行如下表示:

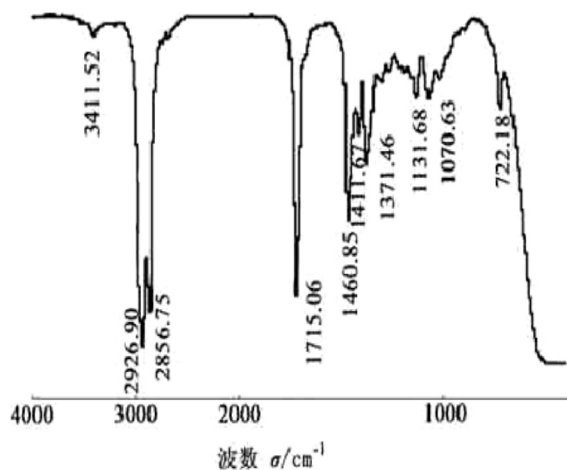


图5 5号剂催化脱酸产物的红外谱图(反应温度

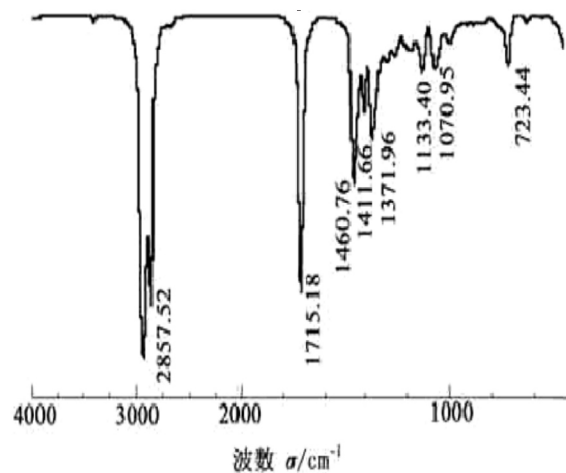


图6 8-十五酮的标准谱图

2.4 不同种类的有机酸的脱酸效果

采用ML-16B作为脱酸催化剂,在350℃以及空速18 h-1的条件下,进行不同种类的有机酸的脱酸效果的试验,具体结果见图7。

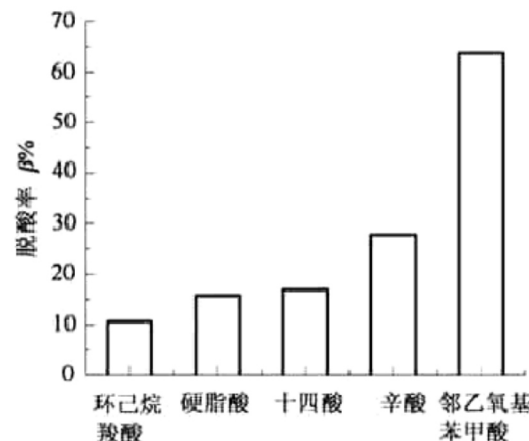


图7 不同种类的有机酸的脱酸效果比较

通过图7可以看出三种脂肪族羧酸的脱酸率随碳链的增加而降低。这种现象是由于催化剂的活性中心有些在催化剂的表面,有些则是在孔道内,因此有机酸的碳链越长,扩散的阻力也就越大,反应速率也会随之下降,方程式(2)中的平衡状态会向左倾斜,由此就出现了脱酸率随碳链长度的增加而降低的情况。通过图7可以看出,在催化剂的作用下环己烷羧酸的脱酸率仅有10.16%,而邻乙氧基苯甲酸脱酸率则高达63.17%,产生这样差距巨大的现象是由于芳环与羧基的共轭作用使得方程式(2)中的平衡系数较大,因此使得邻乙氧基苯甲酸具有较高的脱酸率。

本次实验对几种典型的有机酸进行了不同种类的羧酸的脱酸率的试验研究,虽然能反映出一

定高酸原油的脱酸的规律 但由于高酸原油中酸的种类非常的复杂,本试验的结果还不能应用与任何高酸原油的脱酸中。对于具体的高酸原油脱酸过程,需要进一步深入细致的探讨其催化脱酸方法,以便能够有效的对高酸原油进行脱酸处理。

3 结论

试验表明,在温度250–450℃的范围内,ML-16B的脱酸效果明显,脱酸率随温度的升高而提高。在空速方面,脱酸率在达到一定值之前会快速的增加,当达到某一值后空速对于脱酸效率的影响较小。对不同催化剂的催化效果进行比较之后可知浸Mg的催化剂的脱酸效果较好,且碱性基质的催化剂的脱酸效果更好^[5]。

参 考 文 献

- [1] 田广武,赖黎明.高酸原油加工模式研究[J].当代石油石化,2010(01):65–67.
- [2] 祝馨怡,田松柏.高酸原油的加工方法研究进展[J].石油化工腐蚀与防护,2005(01):83–85.
- [3] 苗勇,纪琳.原油脱酸方法研究进展[J].石油与天然气化工,2006(04):72–74.
- [4] 汪燮卿,傅晓钦,田松柏,侯栓弟.高酸原油流化催化裂解脱羧酸技术的初步研究[J].2006(10):101–103.
- [5] 于曙艳,马忠庭,白生军,张海兵.从原油中脱除石油酸技术现状与研究进展[J].现代化工,2006(06):66–68.

(责任编辑、校对:阮班录)

Experimental Study on Catalytic Deacidification of High Acid Crude oil

WANG Fang-ning

(Department of Biochemical Engineering, Xianyang Vocational & Technical College, Xianyang Shaanxi 712046)

Abstract: This paper has tested catalytic deacidification effects of high acid crude oil at different temperature, space velocity and catalysts and analyzed deacidification effects of various organic acids. The results show that, in the range of 250–450℃, the acid removal effect of ML-16B is obviously, and the acid removal rate increases with temperature rising; with the increase of space velocity, acid removal rate before reaching a certain value increases quickly, and then brings little effect; the deacidification effect of catalysts in Mg is good, that of alkaline matrix is better.

Keywords: high-acid crude oil; the petroleum acid; deacidification rate