

高酸度直馏柴油脱酸技术及应用

乔树华¹,郝天君²

(1. 中海油中捷石化有限公司,河北沧州 061000;2. 河北精致科技有限公司,河北沧州 061000)

摘要: 针对中捷石化 2.50 Mt/a 常减压装置柴油酸度变化及特点,提出了改进流程和调整操作建议。改后运行结果表明,脱酸柴油产品满足质量要求。

关键词: 直馏柴油 高酸原油 脱酸精制 柴油质量

中图分类号:TE624.5 文献标识码:B 文章编号:1009-9859(2011)04-0310-04

1 概述

随着原油的不断开发,重质劣质原油的产量越来越大,原油的密度、黏度、酸值等也随之上升。近年来全球高酸原油的产量每年约增 3%,高酸原油已占原油总产量的 5%。因此加工高酸原油已成为炼油企业的必然选择^[1]。加工高酸原油的主要问题是设备腐蚀和产品精制困难,设备腐蚀加剧可通过设备材质升级加以克服,但高酸直馏柴油的产品精制仍是一个难题。

构成柴油酸度的酸性杂质是复杂的混合物,包括酚类、硫醇、脂肪酸和环烷酸,其中最主要的环烷酸约占 90%。这些酸性物质高温下对金属腐蚀,造成发动机喷油嘴积碳和气缸中沉淀物增加,而使磨损加剧。酸度过大还会引起柴油乳化和腐败变质。轻柴油质量标准中要求酸度不超过 7 mgKOH/(100 mL)。

目前,直馏柴油脱酸精制的方法有加氢法和提取法。加氢法以加氢精制为代表,加氢精制后的油品质量较好,产品收率高,但投资和操作费用很高,一些氢源不足的炼油厂应用也受到制约;提取法以碱化学抽提为代表,碱洗抽提投资省、操作费用低,还可副产宝贵的环烷酸产品。从原油中

提取的环烷酸是具有很高应用价值的精细化工原料,用途广泛。可用于生产炼油缓蚀剂、木材防腐剂、油漆催干剂、植物助长剂、金属加工乳化剂、皮革加脂剂和增塑剂等^[2,3]。如果通过改进技术和操作,克服乳化问题,碱化学精制是一种精制高酸柴油的经济高效的工艺。

中海油中捷石化有限公司(简称中捷石化)一直以加工高含酸原油为主,与河北精致科技有限公司合作,经多年实验室研究和工业装置改进调试,形成了较完善的直馏柴油脱酸技术,即 GL 脱酸技术,解决了酸度高达 400 mgKOH/(100 mL)柴油的碱化学精制乳化难题。

2 柴油的酸度变化及特点

中捷石化加工的含酸原油品种较多,如锦州 9-3、曹妃甸、蓬莱 19-3、锦州 25-1 和旅大 27-2 原油,其酸值为 1~3.5 mgKOH/g。通常情况下,原油酸值越大,直馏柴油酸度也就越高;但是,由于含酸组分在原油中的分布不同,直馏柴油的酸度与原油酸值的大小并不完全成正比。

表 1 列出了典型原油及其直馏柴油的含酸数据。

表 1 原油及直馏柴油含酸数据

原油名称	锦州 9-3	曹妃甸	蓬莱 19-3	锦州 25-1	旅大 28-2
原油酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	2.12	2.65	3.55	0.70	1.00
柴油精制前酸度/(mgKOH·(100 mL) ⁻¹)	125.0	85.4	403.2	16.6	65.0

收稿日期:2011-08-18;修回日期:2011-11-04。
作者简介:乔树华(1972—),男,工程师。2007年毕业于河北工业大学化学工程与工艺专业,长期从事石油炼制生产技术管理工作。现为中海油中捷石化有限公司炼油生产部经理。电话:0317-5808516;E-mail:qsh72@163.com。

从表 1 可知,柴油酸度高至 400 mgKOH/(100 mL) 以上,低至 20 mgKOH/(100 mL) 以内,变化幅度大,给精制操作带来了极大困难。众所周知,环烷酸盐是乳化剂,酸度高是碱化学精制乳化的主要因素。但在试验和实际运行时发现,酸度并不是影响乳化程度的最重要的因素。比如锦州 25 - 1 原油和其生产的直馏柴油酸度都不高,柴油精制前酸度仅 16.6 mgKOH/(100 mL) ,然而其乳化程度是上述油品中最严重的一种。主要是原油开采时加入了乳化剂的缘故。所以,攻克精制乳化必须选择合适的破乳剂^[4]。

3 精制试验及 GL 脱酸技术工艺流程设计

3.1 试验方法及现象

柴油碱化学精制过程,引起乳化的因素众多,诸如酸度、密度、黏度、温度、碱注入量、混合强度、破乳剂及其浓度等。工业生产中把这些影响因素归纳为原油品种和操作条件两种变化。首先用实沸点蒸馏得到典型的高含酸柴油样品;然后针对每一种柴油测定出各种操作条件变化的影响曲线。综合操作条件变化的影响,归纳发现含酸柴油精制过程存在以下普遍现象和规律:精制过程

油剂乳化严重,需要较长的沉降分离时间;破乳剂的加入量与柴油酸度大小成一定比例;需要较高的精制温度;水洗和多级水洗可脱除油中残余的环烷酸盐;部分油品水洗后溶解水含量较高,冷却后油品浑浊。

3.2 工艺流程设计及操作要点

中捷石化加工的原油品种、性质变化很大。柴油脱酸原流程只有反应沉降和水洗沉降两部分。原有精制生产中主要存在两方面困难:一是在柴油酸度特别高时,常常出现反应分渣不好,大量环烷酸盐进入水洗段造成水洗水严重乳化带油问题;二是在柴油密度较高时,柴油对水的溶解性加大,水洗冷却后就会出现油品浑浊问题。在综合试验结果和现象的基础上,为克服原有工艺流程的不足,提高装置适应原油品种变化的能力,在工艺流程方面进行了改进:一是增加脱酸剂注入浓度调节控制措施,在柴油酸度特别高时,可通过调节注入浓度,减轻环烷酸盐在油中的溶解夹带量,消除水洗严重乳化带油的问题;二是在水洗后增加电离强化脱水措施,消除精制后油品带水的浑浊问题。改造后的工艺流程见图 1。流程包括精制、水洗和脱水三部分,每部分又都分为两级。

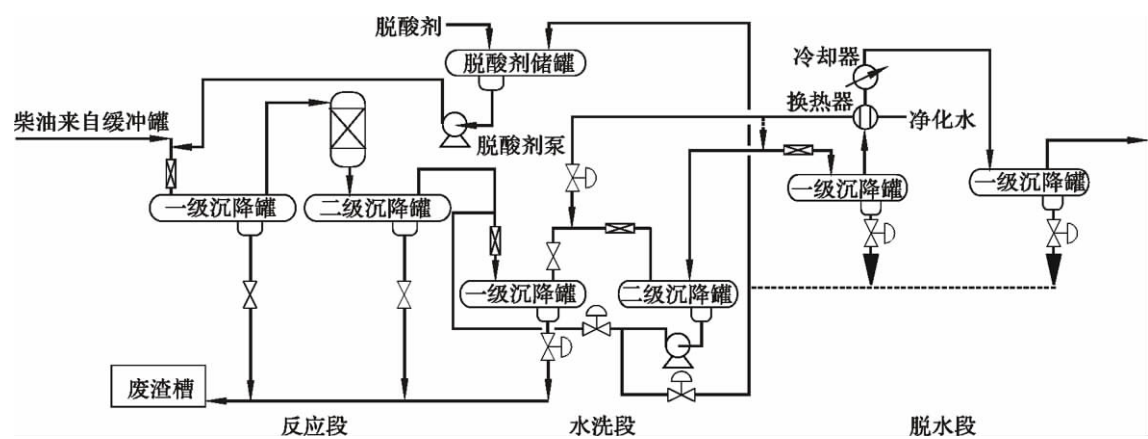


图 1 改造后的脱酸工艺流程示意

改造后的脱酸精制工艺包含了“三低、三适宜、三强化”的设计和操作要点,即低注入、低温差、低混合强度,适宜的温度、适宜的碱注入量、适宜的破乳剂浓度,强化分离、强化水洗、强化脱水等。“三低、三适宜、三强化”的设计和操作要点详细分述如下。

(1) 低注入。柴油酸度是指在试验条件下,

中和 100 mL 柴油样品中的酸性物质所消耗 KOH 的量。理论上,工业生产要脱除柴油中的酸性物质需消耗掉等当量的 NaOH; 为反应充分,注碱量一般都要高于理论值。试验发现,在破乳剂选型合适的情况下,绝大部分柴油精制的注碱量无需达到或超过理论注入量,其酸度即可精制合格;而注入量超过理论值后,部分柴油出现乳化加重的

现象。据此提出了“低注入”的操作要点。即正常操作下 NaOH 的注入量要低于理论值,一般控制在理论值的 80% 左右。这就要求在常压更换原油时,及时调整脱酸剂的加注量。

(2) 低温差。即在精制反应和水洗过程中,注入的脱酸剂和水洗水的温度应尽可能与被精制的柴油的温度接近。一般精制剂和水洗水的温度都是常温,尤其是冬季温度可能较低,而被精制的柴油温度可能高达 80 ℃。大温差注入时使初始局部接触的柴油温度骤降,密度、黏度增高,局部形成严重的乳化环境。在工艺流程设计中,一是用出装置柴油加热水洗来水,既解决了水洗水与柴油的温差问题,又减少了柴油出装置冷却水的用量;二是用二级水洗排水作为反应精制剂的稀释水,既解决了精制剂与柴油的温差问题,又减少了水洗排量。

(3) 低混合强度。“低注入”要求精制时油剂要接触充分,但是强混合形成的微滴会加重乳化和沉降分离难度。为了解决这个矛盾,从而确保“低混合强度”下的充分接触,设计了一个独特的混合反应器组,由多级装有 VXL 混合填料的静态混合器组成。在每一级混合器中油剂都会经过充分接触、强度限制和接触延续三个过程;每一级混合器之间留有一定间距,既可延长“低混合强度”下的接触时间,又可随时灵活增加或减少混合强度。整个反应器组水平布置在沉降分离罐的上部,并保持一定坡度,确保精制乏剂顺利流进沉降罐,防止精制乏剂长时间滞留在反应区,引起精制柴油变色。

(4) 三适宜。精制温度、碱注入量和破乳剂浓度存在最佳值。温度低时,因柴油密度、黏度较

大,不利反应和沉降;而温度过高时环烷酸盐的水解速度加快,精制效果变差^[5]。碱注入量高时部分柴油会发生不出渣或出絮状固体渣的情况;碱注入量太低不但分离变差,而且会造成注入量、耗水和废渣处理量的成倍增加。经过试验和操作摸索,确定精制温度为(85±5)℃;碱注入量 5%±2%^[5]。

(5) 强化分离。精制过程“强化分离”是非常重要的,通过强化分离,尽可能降低柴油中携带的环烷酸盐含量,可有效降低水洗的乳化程度。高含酸柴油精制过程有时乳化是难以避免的,常用的电离分离在此不太适用,通过“延长沉降时间、多级沉降及级间砂滤加强聚结”等措施强化自然沉降,取得了较好效果。

(6) 强化水洗。水洗可有效去除柴油中的环烷酸盐,但常规水洗耗水量太大,采用多级逆流水洗措施,有效提高了水洗效果,且耗水量由 20% 降至 10%。

(7) 强化脱水。水洗后柴油的酸度和水溶性酸碱指标都能合格,但是部分油种对水的溶解度较大,冷却后有溶解水析出,导致柴油浑浊。为此,在水洗后增设了电离强化脱水措施,使精制后柴油的各项指标全面合格。

4 工业运行效果

自 2009 年四季度 GL 脱酸技术投用以来,从未因油品品种或酸度变化而发生严重乳化及精制后油品浑浊的现象,精制后柴油酸度控制在 7 mgKOH/(100 mL) 以下,柴油色泽清晰透明,水溶性酸碱合格。表 2 列出了近 2 a 来针对不同原油品种精制的数据。

表 2 精制前后柴油的含酸数据

原油名称	锦州 9-3	曹妃甸	蓬莱 19-3	锦州 25-1	旅大 28-2
原油酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	2.12	2.65	3.55	0.70	1.00
柴油精制前酸度/(mgKOH·(100 mL) ⁻¹)	125.0	85.4	403.2	16.6	65.0
柴油精制后酸度/(mgKOH·(100 mL) ⁻¹)	1.2	0.9	3.5	0.0	0.0

由表 2 可知,GL 脱酸技术具有超强的抗原料变化和波动的能力。

5 精制成本及效益分析

中捷石化常减压规模 2.50 Mt/a,直馏含酸柴

油量约 50 t/h。统计 2009 年的操作数据,精制前平均酸度为 150 mgKOH/(100 mL),剂耗质量分数 0.3%,油品精制损耗质量分数 0.5%,水洗耗水体积分数 10%。未精制的直馏柴油只能作为船用燃料油出售,精制合格后作为普通车用柴油

的调合组分出售。按照统计消耗和现行价格,表 3 列出了本工艺柴油脱酸精制成本。

表 3 2009 年中捷石化柴油脱酸控制成本

项目	单耗	单价	成本/(元·t ⁻¹)
剂耗	3 kg/t	2.9 元/kg	8.7
油损耗	5 kg/t	4.5 元/kg(船用燃料油价格)	22.5
水洗净化水	0.12 t/t	10 元/t(净化水价格)	1.2
电耗	1.6 kW·h/t	1 元/kW·h	1.6
合计			34

注: 所产废水废渣均由环烷酸生产企业有偿接收,无额外费用发生。

由表 3 可知,2009 年中捷石化采用 GL 脱酸技术后,脱酸精制的单位成本合计为 34 元/t。普通柴油的价格按 6 900 元/t 计,而船用燃料油的价格仅为 4 500 元/t,每精制 1 t 产品可获益 2 366 元。因此,改造后年创效益约 9.46 亿元。

6 结论

(1) GL 脱酸技术依据破乳剂最佳浓度与柴油酸度成比例的原理,将破乳剂与碱液合理匹配制得 GL 脱酸剂。工业生产中仅需根据柴油酸度的变化调整 GL 脱酸剂的加注量,即可实现“低碱注入”、“适宜的碱注入量”和“适宜的破乳剂浓度”三项控制,简化了加注工业控制方案,提高了剂量加注的准确性和调整的及时性。

(2) 按照“三低、三适宜、三强化”理念设计的 GL 脱酸工艺装置,工艺完善、措施有效,克服了传统电精制技术抗乳化能力差的弱点,提高了装置

的操作弹性,在装置原料发生变化的情况下,保证了产品的合格率。

(3) 通过对流程的优化,装置的能耗和水耗都有一定幅度的降低。

参考文献

[1] 林世雄. 石油炼制工程(上册) [M]. 北京: 石油工业出版社,1988: 141 - 146.

[2] 刘月英. 环烷酸衍生物的合成与应用 [J]. 辽宁化工,1997,26(4): 201 - 203.

[3] 高延敏,陈家坚,雷良才,等. 环烷酸腐蚀研究现状和防护对策 [J]. 石油化工腐蚀与防护,2007,12(2): 6 - 11.

[4] 孔令照,李萍,李建东,等. 直馏柴油脱除环烷酸精制新技术研究 [J]. 化工科技,2004,12(4): 15 - 18.

[5] 韩德奇,潘金亮. 直馏柴油碱洗乳化的原因及对策 [J]. 化工科技市场,2006,4(4): 26 - 30.

APPLICATION OF DEPICKLING TECHNOLOGY IN HIGH SOUR
STRAIGHT RUN DISTILLATION DIESEL OIL
Qiao Shuhua¹, Hao Tianjun²

(1. Zhongjie Co.,China National Offshore Oil Corporation, Cangzhou Hebei 061000;
2. Hebei Jingzhi science and technology Co.,Ltd., Cangzhou Hebei 061000)

Abstract:This paper proposed some suggestions on process improvement and operation adjustment according to the acidity variation and its characteristics of diesel oil from 2.50 Mt/a crude oil distillation unit of Zhongjie Petrochemical Company. Operation results showed that the diesel oil after depickling could meet the quality requirements.

Key words:straight run diesel; high sour crude oil; depickling purification; diesel quality

欢迎订阅,欢迎投稿,欢迎刊登广告!