

高酸值原油环烷酸的结构组成

任晓光¹, 宋永吉¹, 任绍梅¹, 齐亮²

(1. 北京石油化工学院化工系, 北京 102617; 2. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要:对苏丹 Fula-North-3B 原油及馏份油中环烷酸的酸值、结构、分子量分布等进行了分析测试和研究. 结果表明:苏丹 Fula-North-3B 原油中环烷酸的酸值(以 KOH 计)在 10~14 mg/g 之间, 结构均以一、二、三环为主, 在 350°C 以上, 除一、二、三环外, 还含有一定量的四、五环的环烷酸. 芳环含量很少, 烯烃双键含量也很少, 环烷酸的构成主要是一元酸. 环烷酸的分子量分布情况与馏份的沸程趋势一致. 随着馏份变重, 酸值增加、环烷酸的平均分子量增大、分布变宽、碳数范围增加.

关键词:原油; 环烷酸; 结构; 组成

中图分类号: TE624.5 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2003)03-0218-04

1 前言

环烷酸是原油中存在的主要有机酸的总称, 油品的酸度主要由其引起. 中国石油天然气勘探开发公司在苏丹新开采的原油中, 含有大量的环烷酸, 酸值(以 KOH 计)在 10~14 mg/g 之间, 加工这种高酸值原油, 将产生严重的环烷酸腐蚀问题, 因此, 应首先考虑在原油中脱除环烷酸, 以防止在后续加工中造成环烷酸腐蚀. 本文主要对苏丹 Fula-North-3B 原油中环烷酸的酸值、分子量的分布情况及结构等进行探讨, 为原油中脱酸工业装置的建立、后续加工以及环烷酸的进一步利用提供依据.

2 实验

2.1 样品

样品产地: 苏丹; 井号: Fula-North-3B; 位层: Bentiu; 测试段: 1263.0~1305.0 m.

2.2 脱酸的方法和工艺

用浓度为 10% 的氨水和异丙醇等复合溶剂提取原油中的环烷酸, 反应温度为 50~60°C, 油/剂比为 1:1.5, 水/异丙醇比为 2:1. 经洗涤、酸化、精制等后, 得到环烷酸. 氨水-异丙醇脱酸的工艺过程如图 1 所示.

2.3 测试方法及标准

(1) 实沸点蒸馏

原油各馏份切割在 FY-II 型原油实沸点蒸馏-重油深拔组合装置上进行, 其原油实沸点蒸馏装置符合 ASTM D2892 标准方法的规定.

(2) 酸值测定

仪器型号: 瑞士万通 796 Titoprocessor 电位滴定仪. 测试方法符合 ASTM D664 标准.

收稿日期: 2002-12-28, 修回日期: 2003-03-14

基金项目: 中国石油天然气勘探开发公司资助开发项目(编号: H02-09, 66997192)

作者简介: 任晓光(1956-), 女, 辽宁省锦州市人, 博士, 教授, 化学工程与工艺专业, E-mail: rxg666@sohu.com.

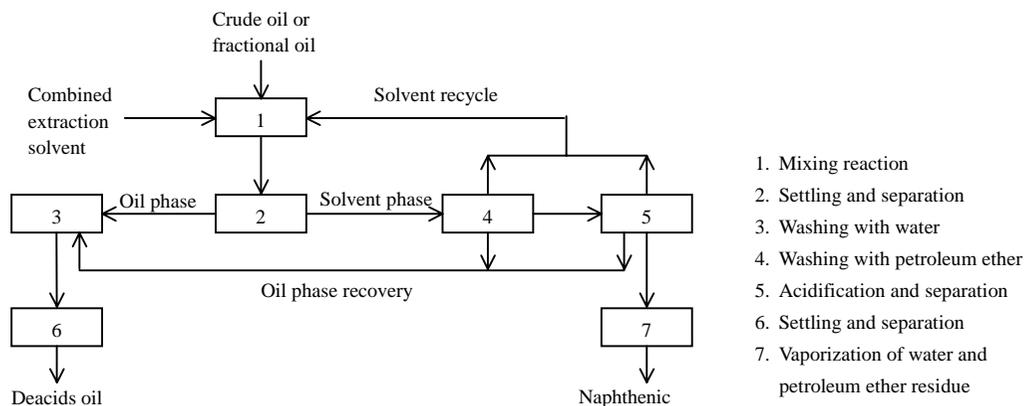


图 1 高酸原油脱酸工艺

Fig.1 Technique for separation of naphthenic acids from crude oil or distillates

(3) 环烷酸分子量分布及结构测定

分子量的测定采用质谱法。质谱仪型号为 Micromass LCT；测试方法为流动注射；离子化形式为电喷雾。

环烷酸结构的测定采用红外光谱法，仪器为 MAGNA-IR750 型红外光谱仪

2.4 环烷酸的分布及结构分析

图 2 为原油中提取的环烷酸质谱图，环烷酸酸值及分子量见表 1。

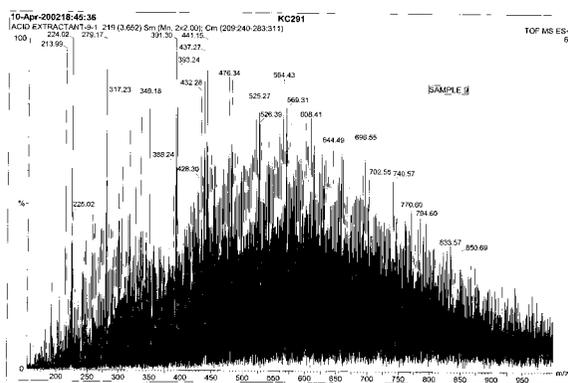


图 2 原油中提取的环烷酸质谱图

Fig.2 Mass spectrum of naphthenic acids separated from crude oil

表 1 环烷酸酸值及分子量

Table 1 Total acid number and molecular weight of naphthenic acids						
Boiling point range (°C)	Yield (% , ω)	Total acid number (mg/g, based on KOH)	Distribution of molecular weight	Average molecular weight	Relative mass content (% , ω)	Range of carbon atom numbers
<230	0.68	0.29		150	0.005	C ₇ ~C ₁₉
230~300	3.60	0.86		200	0.08	C ₇ ~C ₂₁
300~350	4.50	5.14	175~420	270	1.03	C ₁₉ ~C ₂₈
350~400	5.31	9.60	177~470	300	2.53	C ₁₉ ~C ₃₁
400~450	3.72	11.50	160~560	310	2.19	C ₁₈ ~C ₃₆
450~500	10.54	14.80	240~660	460	11.86	C ₁₅ ~C ₄₅
500~530	4.56	18.10	300~710	470	6.41	C ₂₀ ~C ₄₈
>550	66.69	8.10	350~900	750	66.99	C ₂₁ ~C ₇₀
Crude oil	100	10.80	100~1000	560	100	C ₇ ~C ₇₀

3 谱图分析

图 3 分别为 300~350°C 和 350~400°C 馏份中提取的环烷酸红外光谱图。

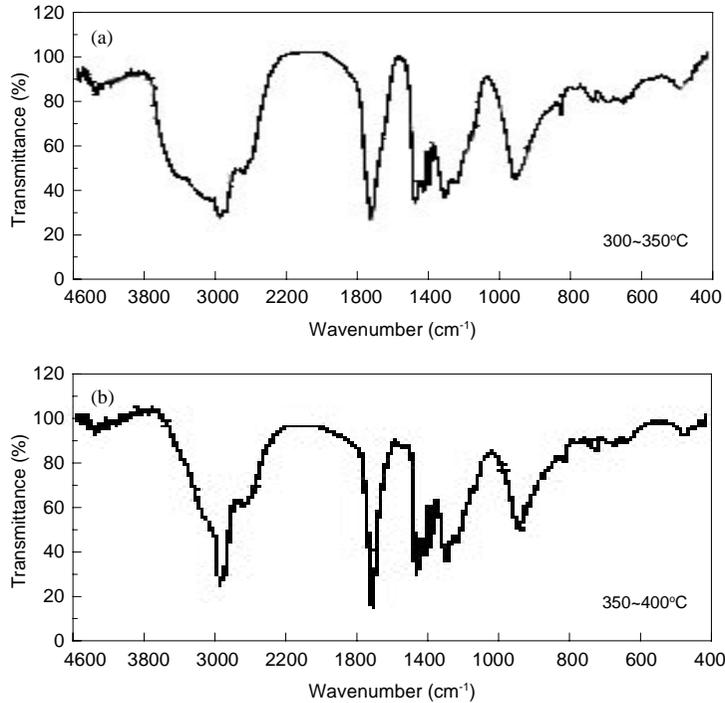


图 3 环烷酸的红外光谱图

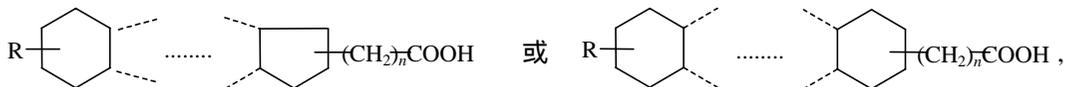
Fig.3 A typical infrared spectroscopy spectrum of naphthenic acids

从图可以发现,在 $3200\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 的羟基 O-H 特征吸收峰、 $1750\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ 的羰基 C=O 特征吸收峰说明它具有典型的环烷酸特征。

从 $1245\sim 1162\text{ cm}^{-1}$ 一组吸收峰和在 722 cm^{-1} 附近无明显的吸收峰可以判断,带长链($\text{CH}_2>4$)的环烷酸较少,即羧基只可能连接在不多于 4 个碳的直链上,然后直链连接在一环状结构上。这一环状结构可能是五元环或六元环。

在 1600 cm^{-1} 的吸收峰是芳环的特征峰,从红外光谱图上可以发现在这一位置无明显吸收峰,从而说明含有芳环的环烷酸量很少。

通过以上分析可以推断环烷酸的可能结构为($n \leq 4$)



对各馏份提取的环烷酸进行的红外光谱分析表明,不同馏份相同组份的红外光谱大致相同。各馏份的羟基 OH-和羰基 C=O 分别集中在 3000 cm^{-1} 和 1700 cm^{-1} 吸收峰上,即表明了羧酸的存在。各组份中除羧酸外,还含有少量的脂肪酸。结合前面质谱分析中分子量的测定结果不难看出,在 $200\sim 350^\circ\text{C}$ 各馏份中,环烷酸均以一、二、三环为主,在 350°C 以上,除一、二、三环外,还含有一定量四、五环的环烷酸。环烷酸中芳环含量很少,小于 $1\%(\omega)$ 。烯烃双键含量也很少,环烷酸

构成主要是一元酸,羧基主要是通过较短的直链(直链碳原子数少于 4)连在五或六元环上,随着馏份变重,环烷酸的环数增加。

环烷酸的分子量分布情况与馏份的沸程趋势一致。随着馏份变重,酸值增加、环烷酸的平均分子量增大、分布变宽、碳数范围增加。同时,由于馏份变重,环烷酸的环数增加,可能的羧酸结构也越来越复杂。

4 讨论和建议

苏丹 Fula-North-3B 原油酸值(以 KOH 计)在 10~14 mg/g 之间,属于高酸值原油,因此建议原油在加工之前应首先脱除原油中环烷酸,以防止后续加工中造成环烷酸腐蚀。

在 350°C 以上的各馏份中,环烷酸平均分子量在 300 以上,是生产各种油品添加剂,如润滑油清淨分散剂、防锈剂、燃料油的分散稳定剂的极好原料,也是重质环烷酸的主要利用途径,是一种宝贵的资源。建议脱除掉的环烷酸能够得到进一步精制,加以利用。

脱酸工艺在实验室取得了良好的效果,在大规模工业化之前,仍然需要进一步放大验证。

处理原油时,要消耗约 100 kg/t 25% 的氨水和 20 kg 异丙醇,需要充分调查当地市场的供应情况。原油处理量超过 300 万吨/年,建议对在当地建一套 10 万吨/年的合成氨进行可行性论证。

苏丹 Fula-North-3B 原油所含的环烷酸具有一系列独特的理化性能。应对其结构、性能及用途等方面进行进一步研究,发掘潜力,开发出高附加值的精细化工新产品。

5 结论

(1) 苏丹 Fula-North-3B 原油酸值(以 KOH 计)在 10~14 mg/g 之间,属于高酸值原油。原油中的羧酸(或称为石油酸)主要以环烷酸的形式存在,其构成主要是一元酸。

(2) 烷酸的分子量分布情况与馏份的沸程趋势一致。随着馏份变重,酸值增加、环烷酸的平均分子量增大、分布变宽、碳数范围增加。

(3) 用氨水异丙醇等复合溶剂提取环烷酸的工艺过程简单,脱酸效果显著,有较高经济价值。

参考文献:

- [1] 徐永强, 李林. 有机溶剂抽提直馏柴油中的环烷酸 [J]. 石油大学学报, 1997, 21(5): 64-66.
- [2] 唐晓东, 徐荣. 复合溶剂萃取法用于直馏柴油脱酸的研究 [J]. 西南石油学院学报, 1996, 18(1): 105-110.
- [3] 高延敏, 陈家坚, 雷良才, 等. 环烷酸腐蚀现状和防护对策 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2000, 17(2): 16-19.
- [4] 黄子恒, 刘景华. 高粘度重质减压馏份油脱酸 [J]. 化学工业与工程, 2001, 11(2): 39-41.
- [5] 陆婉珍, 吴明清. 石油馏份中环烷酸的分离 [J]. 化工时刊, 1997, 11(5): 7-11.

Composition and Distribution of Naphthenic Acids in Crude Oil of High Acid Value

REN Xiao-guang¹, SONG Yong-ji¹, REN Shao-mei¹, QI Liang²

(1. Dept. Chem. Eng., Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Dept. Chem. Eng., Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China)

Abstract: The paper analyzes naphthenic acids distribution in fraction oil of the crude oil from a well named Fula-North-3B in an oilfield situated in the north of the Republic of Sudan. Some relative items and properties of the crude oil or its distillates are also determined. This work can provide some basic data, not only for further study on this kind of crude oil, but also for processing and utilizing naphthenic acids.

Key words: crude oil; naphthenic acids; distribution; composition