

苏丹高酸值重质原油脱酸新工艺探索

任晓光¹, 齐亮², 宋永吉¹, 任绍梅¹

(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:采用醇、胺等复合溶剂, 对高酸值原油中的环烷酸进行抽提, 详细讨论了抽提温度、搅拌速度、相分离时间及反应时间等因素对脱酸的影响. 实验结果表明, 该方法有效地克服了乳化现象严重的缺点, 经复合溶剂抽提, 一次脱酸率可达70%以上.

关键词:原油; 环烷酸; 石油酸; 抽提; 乙醇胺

中图分类号: TE624.512 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2004)05-0401-05

1 前言

随着石油开采技术不断提高和我国不断扩展对海外原油开采范围, 许多高酸值原油的产量不断上升. 由中国石油天然气勘探开发公司在苏丹开采的原油酸值(TAN)高达 10 mg/g (KOH/原油)^[1], 这种高含酸原油对原油的一次加工不利, 严重腐蚀设备, 影响安全生产, 还会影响石油产品的使用性能. 脱酸工艺是炼油工艺中不可或缺的一个环节, 环烷酸作为该工艺过程中的副产物, 其使用性能优于人工合成的, 特别是酸值较高且分子量较大的环烷酸在市场上畅销. 因此, 开发出降低原油总酸值并同时获得高酸值环烷酸的工艺方法能产生可观的经济效益, 备受炼油工业界重视.

目前炼油厂普遍采用的包括碱洗、氨洗以及醇氨溶剂等脱酸工艺对馏分油的脱酸已经较为成熟, 但在高酸值原油及馏分油的脱酸过程中, 碱洗法往往因为在脱酸过程中形成顽固乳化现象而无法进行^[2], 而氨洗法由于所选溶剂碱性弱, 与环烷酸反应的活性低, 脱酸率以及提出的环烷酸酸值较低, 此外还存在着溶剂损耗大、剂/油体积比高等缺点, 缺乏市场竞争力^[3]. 本研究就重质高酸值原油的脱酸工艺做了新的探索, 并在实验室取得了良好的效果, 确定了最佳的脱酸溶剂和脱酸条件, 为即将在苏丹本地建设的炼油脱酸配套装置提供了依据.

2 实验

2.1 原料

原油样品产地: 苏丹; 井号: Fula-North-3B; 位层: Bentiu; 测试段: 1263.0~1305.0 m. 油样基本性质见表 1.

表 1 原料油的性质

Table 1 Properties of crude oil

Density (g/cm ³)	Carbon residue (% ω)	Viscosity (mPa·s, 80°C)	Total sulfur (ng/ μ L)	TAN (mg/g, KOH/oil)
0.9368	7.41	506.71	1084.3	10.8

2.2 脱酸方法及标准

采用复合溶剂将环烷酸转化成溶于脱酸溶剂的铵盐从原油中分离出来. 脱酸溶剂主要包括增

收稿日期: 2003-09-03, 修回日期: 2003-12-05

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.

溶组分乙醇、碱性组分乙醇胺、破乳剂UD10(燕山石化炼油厂提供)以及溶剂的改性组分 Na_2SO_4 。按比例配制复合溶剂,然后与一定质量的原油在3 L的控速电磁搅拌水浴锅中搅拌反应,反应一定时间后停止搅拌,将反应物转移到分液漏斗中沉降分离,分析脱酸油酸值。用硫酸调节溶剂相为酸性($\text{pH}=2$),分出析出的环烷酸,分析环烷酸的纯酸值和粗酸值。

环烷酸在原油和脱酸溶剂之间的分配比是衡量萃取效果的一个重要参数,定义表观分配比

$$D_{s/o} = \frac{T_{\text{前}} - T_{\text{后}}}{RT_{\text{后}}} \quad (1)$$

脱酸率和环烷酸纯度 X 分别用下式表示:

$$\text{脱酸率} = \frac{T_{\text{前}} - T_{\text{后}}}{T_{\text{前}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$X = \frac{A_{\text{粗}}}{A_{\text{纯}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中 $D_{s/o}$ 为环烷酸在剂油两相间的表观分配系数^[4]。环烷酸纯度是表征脱酸溶剂选择性的一个重要指标,体现了由于乳化作用导致的中性油的增溶情况^[2]。 R 为剂/油体积比, $T_{\text{前}}$ 和 $T_{\text{后}}$ 表示脱酸前、后的原油酸值。 $A_{\text{粗}}$ 和 $A_{\text{纯}}$ 分别为环烷酸的粗酸值和纯酸值。其中原油酸值测定依据ASTM D664,环烷酸纯酸值和粗酸值测定依照SH/T0092-91。

2.3 工艺流程

工艺路线如图1所示。原油与一定量的抽提溶剂在一定温度下搅拌混合,反应一定时间,沉降分离,溶剂相脱油,酸化,分离精制。

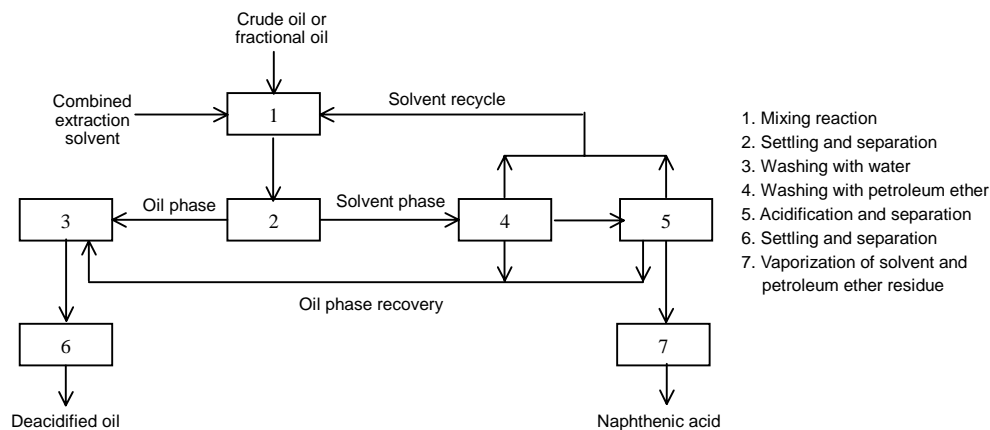


图1 高酸原油脱酸工艺

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

3 结果及讨论

工艺过程中影响脱酸效果和环烷酸纯度的因素包括脱酸溶剂各组分比例、剂/油体积比、抽提温度、搅拌强度以及反应沉降时间等。

3.1 乙醇胺含量对脱酸效果的影响

溶剂中与环烷酸作用的活性组分为乙醇胺,固定剂/油体积比为0.5,抽提温度 55°C ,搅拌速率 250 r/min 和足够的反应时间及静置时间及其它组分浓度[乙醇 $35\%(\omega)$,破乳剂UD10 100×10^{-6} ,

硫酸钠 2%(ω)], 考察乙醇胺含量对脱酸效果的影响, 如图 2. 可以看出脱酸率随乙醇胺浓度的增高而增高, 一般乙醇胺浓度在 10%(ω)就可达到良好的脱酸效果.

3.2 各溶剂比例对脱酸效果的影响

实验证明, 破乳剂 UD10 的浓度在 100×10^{-6} 左右即可达到很好的破乳效果^[5]. 乙醇性质略显两性, 可改善其它组分之间的溶解性, 同时对改变溶剂与重质原油界面状况有积极的作用. 实验发现, 乙醇含量低于 25%(ω)时, 体系不容易分为两相, 而是在油剂两相之间还有比较模糊的一相甚至几相存在. 硫酸钠的加入量一般在 10%(ω)以下, 少量的硫酸钠无机盐有助于减少离子型乳化剂在水相中的水化度, 同时增加溶剂密度, 加快体系分层. 其余为水. 为了确定各溶剂组分的最佳比例, 做 $L_{27}(3^{13})$ 正交实验(其它操作条件为温度 55°C , 搅拌速率 250 r/min, 剂/油体积比 0.5, 反应时间 30 min), 各水平数 UD10 的浓度分别为 50×10^{-6} , 100×10^{-6} , 150×10^{-6} ; 乙醇分别为 25%, 35%, 45%(ω); 乙醇胺分别为 5%, 10%, 15%(ω); 硫酸钠分别为 2%, 5%, 8%(ω). 从而确定最佳的组分含量是乙醇 35%(ω), 破乳剂 UD10 浓度 100×10^{-6} , 硫酸钠 2%(ω), 乙醇胺 10%(ω).

3.3 反应温度对脱酸效果的影响

反应温度的升高降低了油相和萃取相的粘度, 能增大液滴之间的碰撞频率和聚结速率, 同时加快了反应速率和传质速率. 但考虑溶剂的相变温度(乙醇沸点 78°C)和脱酸反应的平衡影响(一般酸碱反应是放热反应), 反应温度也不能过高. 反应温度对脱酸率和环烷酸纯度的影响如图 3(溶剂组成为已确定的最佳溶剂组成, 以下因素考察同). 由图可以看出, 45°C 之前, 随着温度的升高, 环烷酸的纯度降低, 45°C 之后则环烷酸的纯度逐渐升高. 综合考虑, 可以看出在 55°C 下脱酸效果最好. 因此 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 是比较理想的脱酸温度.

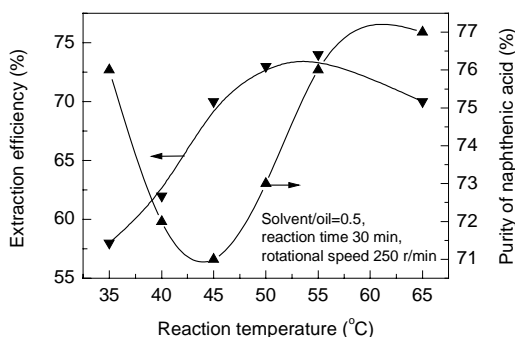


图 3 反应温度对脱酸效果的影响

Fig.3 Effect of different temperatures on extraction

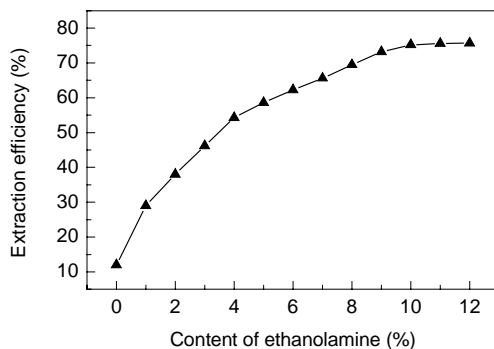


图 2 不同乙醇胺浓度下溶剂对脱酸率的影响

Fig.2 Effect of ethanolamine content on extraction of naphthene acids

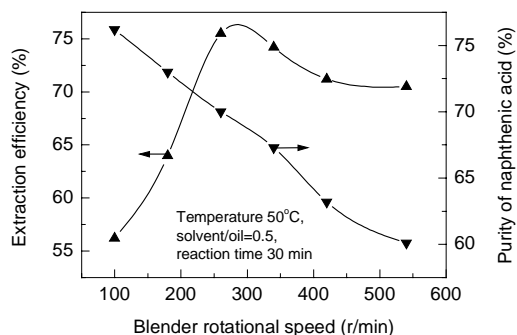


图 4 搅拌速率对抽提的影响

Fig.4 Effect of blender rotational speed on extraction

3.4 搅拌强度对脱酸效果的影响

由于搅拌摩擦而产生的静电可能会导致油剂分层困难, 同时体系中液滴大小及其分布对体系

的破乳也有很大的影响,通常液滴越小,分布越宽,越难破乳,而这些均是由搅拌强度决定的.另一方面由于反应是在整个体系的相界面上进行的^[6],因此增大体系相界面的更新速率,强化传质,有利于反应的进行.搅拌速率对实验结果的影响如图4所示.实验发现当搅拌速率低于400 r/min,分层较快,油剂界面清晰,高于400 r/min以后,分层较慢,油剂界面模糊,同时发现脱除的环烷酸中性油含量增加.因此,操作宜在较低速下进行,较适宜的搅拌速率是200~300 r/min.

3.5 反应和沉降时间对脱酸效果的影响

由实验可以发现,在250 r/min的搅拌速率下,反应时间超过30 min后,脱酸原油的酸度不再发生变化,可见整个反应体系已达到平衡,因此反应时间不宜再长,否则由于溶剂的挥发,会增大其损失.同样,沉降时间亦能影响原油的脱除率和环烷酸的纯度,实验结果如图5.通常沉降时间超过60 min即可达到较好效果,时间再长对原油的脱酸效果影响不再明显.

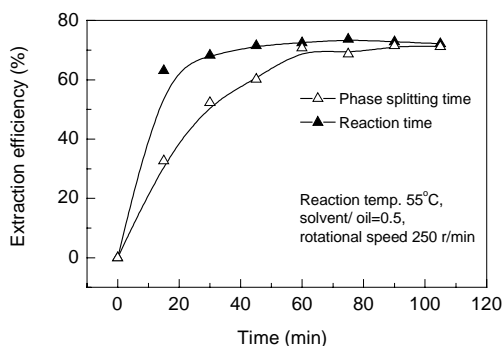


图5 反应时间和沉降时间对抽提的影响

Fig.5 Effects of reaction time and phase splitting time on extraction

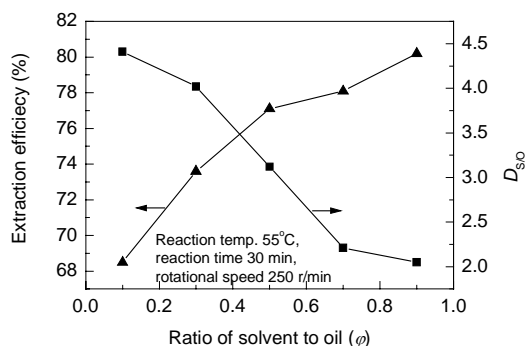


图6 剂/油体积比对抽提的影响

Fig.6 Effect of ratio of solvent to oil on extraction

3.6 不同剂/油体积比和抽提次数对脱酸的影响

根据能斯特分配定律,增大剂/油体积比有利于脱酸的进行.由胶体化学理论可知,当表面活性剂的浓度大于临界胶束浓度时,溶液中会形成大量胶束,并对中性油增溶.较多量的溶剂,由于降低了环烷酸盐类等表面活性剂的浓度以及胶束浓度,有助于提高抽提溶剂的选择性,即有利于提高环烷酸的纯度,同时保证较高的抽提率.但用量过大,增加了后续工艺的负荷,会增加工艺成本.由图6可看出当剂/油体积比为0.3~0.5之间时,表观分配系数 $D_{s/o}$ 和脱除率都比较高.

实验发现,采用剂/油比0.3,通过一次抽提,酸值可降至2.8~3.2 mg/g (KOH/原油),但不能达到炼油厂要求.为保证脱酸原油合格,采用新鲜溶剂对一次脱酸后的原油进一步抽提,二次抽提后,酸值降至0.8~1.2 mg/g之间,第三次抽提酸值便可降至0.2 mg/g以下.因此,工业化时可以使用连续逆流抽提的萃取塔,理论板数近似抽提级数,酸值可用下式推得^[4]:

$$T_n = \frac{T_0(D_{s/o}R - 1)}{(D_{s/o}R)^{n+1} - 1} \quad (4)$$

这里 T_n 为经过 n 次抽提后的原油酸值,表观分配系数 $D_{s/o}$ 一般在2~5之间.逆流抽提的流速可以根据相应的搅拌雷诺数换算.

4 结论和建议

针对高酸值原油环烷酸组成的复杂性,采用复合溶剂脱除原油中的环烷酸取得了良好的脱酸效果,一次脱除率在 70%以上,脱酸效率较高,使较宽分子量范围内(100~1000)的环烷酸均得以脱除^[1],具有较强的工业应用背景.经实验室优选确定的最佳工艺条件是:操作温度 55~60°C,反应时间 30 min,分层时间 60 min,最佳的溶剂组成为乙醇胺 10%(ω),乙醇 35%(ω),硫酸钠 2%(ω),破乳剂 UD10 100×10^{-6} ,剂/油体积比 0.5.可以考虑在当地炼油厂建设配套脱酸装置,但对于设备类型的选择和相应的配套装置还将在进一步的研究中探讨.

参考文献:

- [1] 任晓光,宋永吉,任绍梅,等.高酸值原油环烷酸的结构组成[J].过程工程学报,2003,3(3):218-221.
- [2] 陆婉珍,吴明清.石油馏分中的环烷酸分离[J].化工时刊,1997,11(5):7-11.
- [3] 李淑贞,杨俊杰.环烷酸与石油磺酸镁[M].北京:石油工业出版社,1995.3-29.
- [4] 徐光宪.萃取化学原理[M].北京:科学技术出版社,1984.12-26.
- [5] 李平,郑晓宇,朱建民.原油乳状液的稳定与破乳机理研究进展[J].精细化工,2001,18(2):93-98.
- [6] 李以圭,李洲,费维扬.液液萃取过程和设备[M].北京:原子能出版社,1981.142-153.

Process for Separation of Naphthenic Acids from High TAN Heavy Crude Oil of Sudan

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

(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 process for extracting naphthenic acids (NA) from crude oil was proposed. In order to extract naphthenic acids from crude oil, a combined solvent system comprised of ethanolamine, ethanol, Na_2SO_4 and UD10 in certain critical proportions was used to facilitate selective extraction and easy separation. The optimum constituents of the solvent system are: ethanolamine 10%(ω), ethanol 35%(ω), Na_2SO_4 2%(ω), and UD10 100×10^{-6} . The optimum ratio of solvent to oil is 0.3~0.5. Other extraction factors including extraction temperature, blender rotational speed, phase splitting time and reaction time were also discussed in details. Experimental results indicated that the method could efficiently prevent the problems of emulsification and high loss of oil aroused in the process of alkaline treatment or the high ratio of solvent/oil and large amount of solvent recycling in the process of ammonium treatment. More than 70% of the petroleum acids could be removed. The purity of NA was qualified enough to be used in industry. In addition, the extraction process is suitable for separating not only whole crude oil, but also its certain fractions.

Key words: crude oil; petroleum acid; naphthenic acid; extraction; ethanolamine