

# 馏分油绿色脱酸实验研究

段泽康<sup>1</sup>, 唐晓东<sup>2\*</sup>, 周 淼<sup>2</sup>, 袁文博<sup>1</sup>, 潘小燕<sup>1</sup>

(1. 山东京博石油化工有限公司, 山东 滨州 256500;

2. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

**摘要:**以常一线、常二线混合馏分油为原料,采用绿色脱酸剂进行脱酸实验,考察了绿色脱酸、脱酸剂再生与环烷酸回收操作条件。结果表明,在碱酸摩尔比为6、剂油体积比为15%、反应温度(相分离温度)为40℃、反应时间为4 min、相分离时间为50 min的操作条件下,馏分油的酸度可从85.91 mg(KOH)/(100 mL)降至3.69 mg(KOH)/(100 mL),脱酸率高达95.7%。废脱酸剂在溶剂油用量3 mL/g、再生温度85℃和再生时间8 h的条件下进行水解再生,得到的再生脱酸剂可循环使用。回收环烷酸的粗酸值达到185.8 mg(KOH)/g,纯酸值达到193.3 mg(KOH)/g,满足一级品65号酸的质量标准要求(SH/T 0530—1992)。

**关键词:**馏分油;环烷酸;绿色脱酸;溶剂再生;反应温度

中图分类号:O6-33

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0200-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.043

## Experimental study on 'green' deacidification process for distillate oil

DUAN Ze-kang<sup>1</sup>, TANG Xiao-dong<sup>2\*</sup>, ZHOU Miao<sup>2</sup>, YUAN Wen-bo<sup>1</sup>, PAN Xiao-yan<sup>1</sup>

(1. Shandong Chambroad Petrochemicals Co., Ltd., Binzhou 256500, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** Taking mixed distillate oil of ordinary first and second line as feedstock, a green deacidification agent is used to carry out deacidification experiment. The conditions of the green deacidification, the regeneration of deacidification agent and the recovery of naphthenic acid are investigated. Results show that the acidity of the mixed distillate oil can be reduced from 85.91 mgKOH/(100 ml) to 3.69 mgKOH/(100 ml), with an acid removal rate of 95.7% when the molar ratio of base/acid is 6:1, the volume ratio of agent/oil is 15%, reaction temperature (a phase separation temperature) maintains at 40℃, the reaction time is 4 min and the phase separation time is 50 min. Spent deacidification agent can be regenerated through hydrolysis under the conditions that the dosage of solvent oil is 3 mL·g<sup>-1</sup>, the regeneration temperature maintains at 85℃ and the regeneration time lasts for 8 h. The regenerated deacidification agent can be reused. The recovered naphthenic acid has a raw acid number of 185.8 mgKOH·g<sup>-1</sup>, a pure acid number of 193.3 mgKOH·g<sup>-1</sup>. The quality of prepared petroleum acid can meet the quality standard of 65# petroleum acid (SH/T 0530—92).

**Key words:** distillate oil; naphthenic acid; 'green' deacidification; solvent regeneration; reaction temperature

随着石油资源的日益减少和原油开采量的不断增加,国内外高酸值原油的产量逐年递增,目前世界上每年高酸原油产量约占总产量的10%左右,且每年以0.3%的速度增长<sup>[1-3]</sup>。加工含酸原油会给生产操作、产品质量、系统平衡以及设备腐蚀带来一系列不利影响;其中的环烷酸是一种重要的精细化工原料,可用于催化剂、石油产品添加剂等化工品的生产,目前其市场价格在9 000~30 000元/t,脱除馏分油中的环烷酸并进行回收,既可解决含酸原油加工过程中存在的技术问题,又能获得环烷酸副产品,增加经济效益<sup>[4-6]</sup>。目前,国内外炼油厂使用碱洗电精制-硫酸中和法精制直馏柴油并回收环烷酸,但该工艺存在油水乳化严重、操作费用高、污染环境等问题,因此开发绿色环保的馏分油脱酸方法成为人们关注的焦点<sup>[7-9]</sup>。

本研究以有机胺和破乳剂的水溶液作为脱酸剂,具有脱酸效果好、脱酸剂可再生循环使用、副产环烷酸、无“三废”产生和绿色环保等优点,通过单因素实验评选出最佳的脱酸条件、废脱酸剂再生条件,可回收环烷酸,为进一步的研究与应用奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

常一线、常二线混合馏分油由山东京博石油化工有限公司提供,20℃密度0.838 0 g/mL,酸度85.91 mg(KOH)/(100 mL);绿色脱酸剂自制,由有机胺和破乳剂的水溶液组成;聚结材料购于浙江天台吉安滤料有限公司。

### 1.2 实验方法

(1) 馏分油脱酸:将脱酸剂按一定的体积比加

收稿日期:2020-02-20;修回日期:2020-06-24

作者简介:段泽康(1986-),男,本科,助理工程师,主要从事石油加工工艺等方面的研究,18754311666, bxchyw@163.com;唐晓东(1963-),男,硕士,教授,研究方向为石油天然气加工、稠油注气提高采收率与改质降黏等,通讯联系人,15108255288, txd3079@163.com。

入常一线、常二线的混合馏分油中,在水浴中加热到所需温度后搅拌反应一定时间,然后在水浴锅中保温,静置分相;待上下相分离完全后,取上层油相通过聚结过滤材料得到精制馏分油并对其进行酸度测定;再生下层的脱酸富剂及回收环烷酸。

(2)脱酸剂再生和环烷酸回收:采用高温水解法进行废脱酸剂的再生和环烷酸副产品的回收。按最佳操作条件将脱酸剂和  $m_1$  (g) 混合馏分油 [酸度  $85.91 \text{ mg}(\text{KOH})/(100 \text{ mL})$ ] 反应,相分离,聚结过滤得到精制油,测定精制油酸度 ( $X_1$ ),然后向体系中加入  $m_2$  (g) 溶剂油 (酸度  $X_2$ ),在  $70\sim 95^\circ\text{C}$  的水浴中进行高温水解再生,测定再生后溶剂油的酸度 ( $X$ ),由式(1)计算脱酸剂再生率 ( $K, \%$ ):

$$K = [(X - X_2) \times m_2] / [(85.91 - X_1) \times m_1] \times 100\% \quad (1)$$

将高温水解再生后得到的含有环烷酸的溶剂油进行减压蒸馏,蒸馏出的溶剂油可以循环使用,得到的环烷酸进行取样分析。

### 1.3 分析方法

精制油酸度  $X$  测定采用 GB 258—1988 法,密度测定采用 GB/T 1884—2000 法,环烷酸粗酸值、纯酸值的测定采用 SH/T 0092 法。

## 2 结果与分析

### 2.1 碱酸摩尔比对脱酸效果的影响

在剂油体积比 10%、反应温度 (相分离温度)  $45^\circ\text{C}$ 、反应时间 5 min、相分离时间 40 min 的条件下,考察碱酸摩尔比对脱酸效果的影响,结果见图 1。如图 1 所示,碱酸摩尔比为 6 时,常一线和常二线混合馏分油的酸度已降到  $4.17 \text{ mg}(\text{KOH})/(100 \text{ mL})$ ,再增加碱酸摩尔比,酸度虽有小幅降低,但变化不大。这可能是因为有机胺是一种中强碱,用量太少不能将馏分油中的环烷酸中和完全;增加有机胺用量,随着环烷酸和有机胺的中和反应的进行,酸度下降明显;当碱酸摩尔比大于 6 后,反应完全,馏分油酸度趋于稳定。考虑到生产成本等问题,选择碱酸摩尔比为 6。

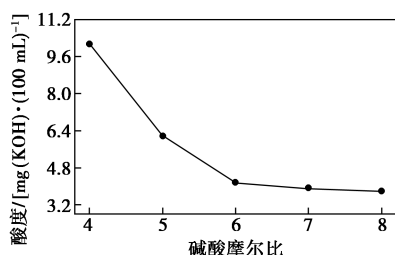


图 1 碱酸摩尔比对脱酸效果的影响

### 2.2 反应温度对脱酸效果的影响

碱酸摩尔比为 6、剂油体积比 10%、反应时间 5 min、相分离时间 40 min,通过改变反应温度,考察其对脱酸效果的影响,结果见图 2。由图 2 可见,当温度小于  $40^\circ\text{C}$  时,酸度随温度的升高而降低;之后酸度随反应温度的升高反而增加。出现这一变化可能是由于温度升高,环烷酸与有机胺的分子运动加剧,有助于羧酸根负离子的形成,释放出质子与氮原子上的未共用电子对结合,使反应迅速进行;当温度达到  $40^\circ\text{C}$  时,馏分油酸度降至最低为  $4.04 \text{ mg}(\text{KOH})/(100 \text{ mL})$ ;当反应温度过高时,由于环烷酸的有机胺是一种弱酸弱碱盐,高温导致其水解,环烷酸重新回到油相,使得馏分油酸度回升。因此,选择  $40^\circ\text{C}$  作为反应温度。

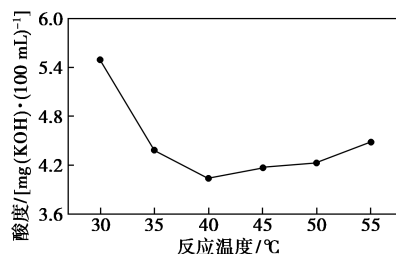


图 2 反应温度对脱酸效果的影响

### 2.3 反应时间对脱酸效果的影响

在碱酸摩尔比为 6、剂油体积比 10%、反应温度 (相分离温度)  $45^\circ\text{C}$ 、相分离时间 40 min 的条件下,考察反应时间对脱酸效果的影响,结果见图 3。随着反应时间的增加,酸度明显降低,当反应时间为 4 min 时脱酸效果最好,酸度为  $4.01 \text{ mg}(\text{KOH})/(100 \text{ mL})$ ;延长反应时间,酸度有所上升。这是因为反应时间过短,馏分油和脱酸剂没有充分混合,脱酸效果不佳;反应时间大于 4 min 后,混合强度增加,相分离困难,分相不彻底导致酸度上升。因此,选择反应时间为 4 min。

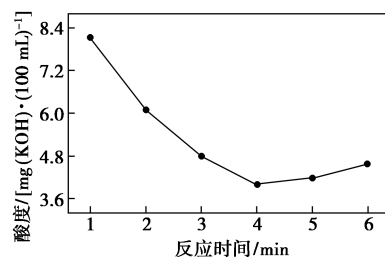


图 3 反应时间对脱酸效果的影响

### 2.4 相分离时间对脱酸效果的影响

在碱酸摩尔比为 6、剂油体积比 10%、反应温度

(相分离温度)45℃和反应时间 4 min 的条件下,通过改变相分离时间考察其对脱酸效果的影响,结果见图 4。由图 4 可见,当相分离时间小于 50 min,酸度随相分离时间的增加而降低;当相分离时间为 50 min 时,酸度降低到最小,为 3.94 mg (KOH)/(100 mL);再继续延长相分离时间,酸度呈上升趋势。这主要是因为随着相分离时间的延长,油剂相分离彻底,酸度降低;相分离时间超过 50 min,油剂接触时间过长,导致溶剂相中的环烷酸铵水解生成环烷酸回到油相,酸度回升。因此,选择 50 min 作为相分离时间。

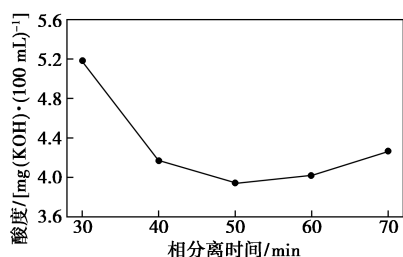


图 4 相分离时间对脱酸效果的影响

## 2.5 剂油体积比对脱酸效果的影响

在碱酸摩尔比为 6、反应温度(相分离温度)45℃、反应时间 4 min 和相分离时间 40 min 的条件下,考察剂油体积比对脱酸效果的影响,结果见图 5。从图 5 可以看出,随着剂油体积比的增大,脱酸反应平衡向生成环烷酸铵的方向进行,馏分油酸度显著降低,当剂油体积比达到 15% 时,馏分油酸度降至最低,为 3.79 mg (KOH)/(100 mL);当剂油体积比大于 15% 后,酸度几乎不再降低。因此,考虑到脱酸成本以及脱酸效果,选择剂油体积比为 15%。

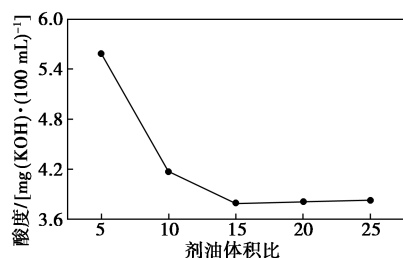


图 5 剂油体积比对脱酸效果的影响

## 2.6 脱酸剂的再生

### 2.6.1 脱酸剂再生温度

再生温度决定了再生反应的速率,因此再生温度对脱酸富剂再生效果影响很大。在溶剂油用量为 3 mL/g 和再生时间为 10 h 的条件下,再生温度对再

生效果的影响如图 6 所示。随着再生温度的升高,脱酸剂再生率逐渐增加,当再生温度为 85℃ 时脱酸剂再生率达到 92.14%;继续升高温度,再生率几乎不再增加。因此,选择 85℃ 作为适宜的再生温度。

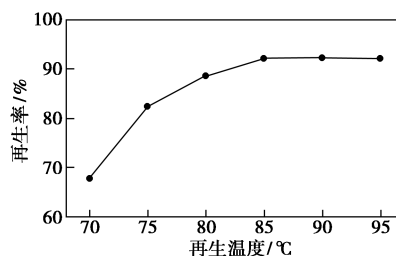


图 6 再生温度对脱酸剂再生率的影响

### 2.6.2 脱酸剂再生时间

在再生温度为 85℃、溶剂油用量为 3 mL/g 的条件下,再生时间对再生率的影响如图 7 所示。当再生时间小于 8 h 时,再生时间过短,水解反应不能进行完全,因此增加再生时间很有必要;当再生时间为 8 h 时,再生率高达 92.08%;继续增加水解时间,再生率几乎没有变化,只会增加再生工艺的操作成本。因此,选择 8 h 作为适宜的再生时间。

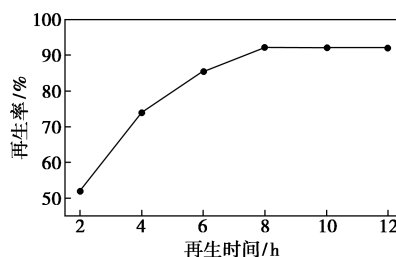


图 7 再生时间对脱酸剂再生率的影响

### 2.7 再生脱酸剂的有效循环次数

用再生的脱酸剂在最佳操作条件下对混合馏分油进行多次萃取脱酸实验,结果如图 8 所示。

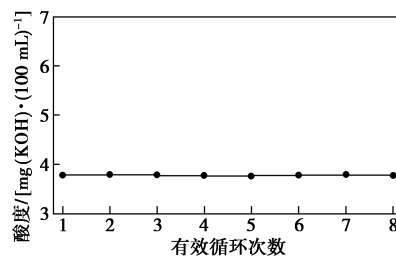


图 8 再生脱酸剂的有效循环次数测试

在最佳操作条件下,再生脱酸剂循环使用 8 次,脱酸效果和新鲜脱酸剂相比相差不大。对减压蒸馏回收的环烷酸副产品的质量进行分析表明,其粗酸

(下转第 206 页)

- 10159–1016.
- [4] Nair J P, Wachtel E, Lubomirsky I, *et al.* Anomalous expansion of CeO<sub>2</sub> nanocrystalline membranes [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(24): 2077–2080.
- [5] Yang S, Gao L. Controlled synthesis and self-assembly of CeO<sub>2</sub> nanocubes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(29): 9330–9331.
- [6] Zhang J, Ju X, Wu Z Y, *et al.* Structural characteristics of cerium oxide nanocrystals prepared by the microemulsion method [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 13(11): 73–78.
- [7] Gu S, Li W, Wang F, *et al.* Synthesis of buckhorn-like BiVO<sub>4</sub>, with a shell of CeO<sub>x</sub>, nanodots; Effect of hetero-junction structure on the enhancement of photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 170(171): 186–194.
- [8] 余家国, 许第发. 银系半导体光催化材料研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(9): 1240–1255.
- [9] Prier C K, Rankic D A, Macmillan D W C. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: Applications in organic synthesis [J]. *Cheminform*, 2013, 44(37): 5322–5363.
- [10] Wang L, Liu F, Yang W, *et al.* Synthesis of multiple-shell porous CeO<sub>2</sub> hollow spheres by a hydrogel template method [J]. *Materials Letters*, 2013, 107: 42–45.
- [11] Rao R. A facile synthesis for hierarchical porous CeO<sub>2</sub> nanobundles and their superior catalytic performance for cooxidation [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(2): 782–788.
- [12] Li Y, He X, Yin J J, *et al.* Acquired superoxide-scavenging ability of ceria nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(6): 1832–1835.
- [13] Aneggi E, Wiater D, De Leitenburg C, *et al.* Shape-dependent activity of ceria in soot combustion [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(1): 172–181.
- [14] Chen Y, Lv S, Chen C, *et al.* Controllable synthesis of ceria nanoparticles with uniform reactive (100) exposure planes [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(8): 4437–4443.
- [15] 高天佐, 于晓丽, 张玉玺, 等. 不同形貌二氧化铈的制备及其紫外屏蔽性能研究 [J]. *湿法冶金*, 2018, 37(6): 497–500.
- [16] Sun X X, Liu X L, Xiong Y. Study on preparation and properties of cubic CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by hydrothermal method [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2017, 43(4): 146, 168.
- [17] Feng J, Chen H L, Zhang X M. Morphology-controlled synthesis of nanoceria and its catalytic activity [J]. *Environmental protection of chemical industry*, 2018, 38(5): 559–564.
- [18] 王竹梅, 朱晓玲, 李月明, 等. 片状和球状纳米 CeO<sub>2</sub> 的可控制备及其光催化性能 [J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(8): 1559–1563.
- [19] Feng Y N, Gan J Z, Chen X H, *et al.* Study of morphology and particle size of nano-CeO<sub>2</sub> on basic fuchsin photocatalytic degradation [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(1): 14–17.
- [20] Ji P F, Zhang J L, Chen F. Study of adsorption and degradation of acid orange 7 on the surface of CeO<sub>2</sub> under visible light irradiation [J]. *Appl Catal B*, 2009, 85(3–4): 148–154. ■

(上接第 202 页)

值达到 185.8 mg(KOH)/g, 纯酸值达到 193.3 mg(KOH)/g, 满足一级品 65 号酸的质量标准要求 (SH/T 0530—1992)。

### 3 结论

(1) 本研究使用绿色脱酸方法对混合馏分油进行脱酸, 具有脱酸效果好、脱酸剂可再生循环使用、可回收环烷酸副产品和零排放等优点。

(2) 在碱酸摩尔比为 6、剂油体积比 15%、反应温度(相分离温度)40℃、反应时间 4 min、相分离时间 50 min 的操作条件下, 馏分油酸度可从 85.91 mg(KOH)/(100 mL) 降至 3.69 mg(KOH)/(100 mL)。

(3) 在溶剂油用量为 3 mL/g、再生温度为 85℃、再生时间为 8 h 的条件下, 高温水解再生脱酸剂, 再生率高达 92.08%, 脱酸剂可再生循环使用。得到的环烷酸副产物满足一级品 65 号酸的质量标准要求 (SH/T 0530—1992)。

### 参考文献

- [1] 李春树. 加工高酸值原油装置设备腐蚀与防护 [J]. *全面腐蚀控制*, 2004, 18(1): 6–10.
- [2] 娄世松, 左禹, 楚喜丽, 等. 高酸值原油脱酸工艺的研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2004, 35(7): 36–40.
- [3] Wang Y Z, Zhong D L, Duan H L, *et al.* Removal of naphthenic acids from crude oils by catalytic decomposition using Mg-Al hydrotalcite/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst [J]. *Fuel*, 2014, 134: 499–504.
- [4] 唐晓东, 王萍萍, 曹约良, 等. 聚乙烯胺用于直馏柴油脱酸的实验研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2009, 40(10): 39–42.
- [5] 唐晓东, 严燕, 李红菊, 等. 直馏柴油纤维膜接触器绿色脱酸技术的实验研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2012, 43(3): 47–51.
- [6] 黄伟莉, 张帮亮, 丁金成, 等. 超重力技术在高酸原油醇氨法脱酸中的应用研究 [J]. *现代化工*, 2017, 37(1): 108–110.
- [7] 栾雨骅, 杨敬一, 徐心茹. 十二烷基二甲基苄基氯化铵对原油碱洗脱酸反应的影响 [J]. *现代化工*, 2017, 37(3): 151–155.
- [8] 史艳华, 叶青松, 梁平, 等. 石油化工过程装备的环烷酸腐蚀与防护 [J]. *材料保护*, 2017, 50(3): 68–73.
- [9] 熊卫国, 谢晓东. 加工高含硫原油常减压蒸馏装置的腐蚀监控 [J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2017, 34(1): 50–53. ■