

溶剂辅助渣油微波改质技术研究

赵 闯¹, 蒋立敬², 张庆军², 翁延博²

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油化工股份公司 抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:以SZ渣油为原料,加入乙酸溶剂,研究了微波参数、蒸馏水、极性溶剂添加量及类型对微波改质效果的影响。结果表明,产品黏度和金属质量分数随辐射温度的升高,先降低后升高;产品黏度随辐射时间的延长,先降低后升高;硫质量分数随辐射时间的延长,先降低后趋于稳定。产品黏度、硫质量分数和金属质量分数随微波功率的增加,逐渐降低;随极性溶剂用量的增加,先降低后趋于稳定。与醇类极性溶剂相比,添加酸类极性溶剂微波改质效果更好,且升温速率更快。微波辐射过程中添加蒸馏水可以明显改善产品的性质。

关键词:微波;黏度;金属质量分数;硫质量分数;极性溶剂

中图分类号:O426.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0110-04

Modification of residual oil by solvent assisted microwave technology

ZHAO Chuang¹, JIANG Li-jing², ZHANG Qing-jun², WENG Yan-bo²

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China)

Abstract: Using SZ residual oil as raw material and acetic acid as solvent, the effects of microwave parameters, distilled water, the amount and types of the polar solvents on the modification effects are studied. The results show that the viscosity of the product and the metal content are firstly decreased then increased with the increase of irradiation temperature. By prolonging the irradiation time, the product viscosity exhibits the similar tendency but the sulfur content is firstly decreased and then tends to be stable. The product viscosity, sulfur and metal contents are decreased by increasing the microwave power but firstly decreased and then tends to be stable with the addition of polar solvent. Comparing with the alcohol polar solvent, better microwave modification effect and faster heating speed can be achieved by using acid polar solvent. The quality of the product could be obviously improved by adding distilled water.

Key words: microwave; viscosity; metal content; sulfur content; polar solvent

微波是一种非电离的电磁能,在微波磁场中产生的能量大小与物质的介电特性及其种类有关。随着微波技术的不断发展,微波被广泛应用于各个领域,但其也具有一定的局限性,即微波不能有效地加热弱极性物质(渣油胶束体系)。如果把极性溶剂与弱极性渣油胶束体系混合起来,就可以增强弱极性物质对微波的吸收,当极性物质优先吸收微波能量而升温的同时,非极性物质也会被加热。因此,极性溶剂对微波改质技术具有一定的促进作用。

1 实验部分

1.1 实验原料

原料采用SZ渣油,其性质见表1。

表1 原料油性质

原料油	SZ
密度(20℃)/(kg·m ⁻³)	0.9721
100℃黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	51.98

CCR/%	11.59
相对分子质量	584
元素组成	
w(C)/%	84.20
w(H)/%	10.98
w(S)/%	3.52
w(N)/(μg·g ⁻¹)	3228
金属组成/(μg·g ⁻¹)	
w(Ni)	23.00
w(V)	70.97
w(Fe)	11.28
w(Ca)	1.81
族组成/%	
w(饱和分)	38.90
w(芳香分)	34.32
w(胶质)	23.83
w(沥青质)	2.95

1.2 实验设备及主要溶剂

实验仪器:上海新仪公司开发的 MAS-II 型微波反应器;长沙易达公司的台式高速离心机;玻璃恒温水浴。

溶剂:乙二醇、乙酸和柠檬酸。

1.3 实验方法

选用极性溶剂作为微波吸收剂。将 SZ 原料 240 g 加入三口烧瓶中,加入原料质量 5% 的蒸馏水和一定量的微波吸收剂,放入 80℃ 恒温水浴中预热搅拌 10 min,然后取出放入微波反应器,通入氮气置换 10 min 后关掉氮气,在设定的条件下进行微波辐射。微波作用完毕,取出三口烧瓶,将物料倒入分液漏斗中,加入等量的蒸馏水,混合均匀后,在 80℃ 恒温烘箱内静置沉降 4 h,完全分层后,将下部水放掉,漏斗中剩下的油进行离心脱水,完全脱水后的油样混匀进行性质分析。

2 实验结果与讨论

2.1 微波参数对产品性质的影响

选用乙酸作为微波吸收剂,方法参见 1.3。考察微波辐射温度、辐射时间及微波功率对产品性质的影响规律。

2.1.1 微波辐射温度对产品性质的影响

选用 SZ 原料,添加原料质量 5% 的乙酸和 5% 的蒸馏水,在辐射时间为 5 min,功率为 1 000 W 的条件下,考察辐射温度(50、60、70、80、90℃)对产品黏度、金属质量分数的影响。实验结果见表 2。

表 2 微波辐射温度对产品性质的影响

辐射温度/ ℃	100℃ 黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	w(Ni)/ (μg·g ⁻¹)	w(V)/ (μg·g ⁻¹)
50	40.04	20.62	61.63
60	36.99	19.42	57.04
70	31.02	17.91	54.45
80	26.32	15.46	50.49
90	33.92	22.13	67.21

从表 2 可以看出,对于 SZ 原料,加入极性溶剂后,随辐射温度的升高,黏度先降低后升高,80℃ 时黏度下降最为明显。微波辐射温度过低,不能使渣油中极性大分子迅速达到活化温度,从而不利于渣油中大分子裂解为小分子,导致黏度降低不明显。90℃ 时,胶质极性分子大量吸收微波能,形成局部过热,胶质组分可能会转化成沥青质,导致降黏效果不

明显。渣油中胶质、沥青质属于强极性分子^[1],通过添加极性溶剂,增强了渣油体系的极性,在微波作用下,极性分子快速地吸收微波能,导致沥青质大分子硫桥键、芳环侧链 C—C 键发生断裂,使胶质、沥青质质量分数减少,黏度降低。

微波辐射后,渣油中金属(Ni、V)质量分数随辐射温度的升高,先降低后升高,80℃ 降为最低。随辐射温度的升高,分子运动加剧产生振动摩擦,破坏了金属卟啉化合物的稳定结构,使镍、钒等金属离子游离出来,增加了与脱金属剂(乙酸)发生络合反应的机率,这样镍、钒就从油相中通过络合竞争转入到水相中,在水洗过程中被脱除。90℃ 时,由于极性分子大量吸收微波能,渣油内部温度超过乙酸极性溶剂的沸点,大量溶剂蒸发散失,导致络合反应不完全,脱金属率较低。

2.1.2 微波辐射时间对产品性质的影响

在辐射温度为 80℃,功率为 1 000 W 的条件下,考察辐射时间(10、30、60、300、600、900、1 200 s)对产品性质的影响。实验结果见表 3。

表 3 微波辐射时间对产品性质的影响

辐射时间/s	10	30	60	300	600	900	1200
100℃ 黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	45.66	41.47	32.41	26.32	26.92	33.18	36.10
w(S)/%	3.46	3.35	3.31	3.17	3.18	3.17	3.17

由表 3 可知,随时间的延长,黏度先降低后升高,5 min 降黏效果最好。微波是高频变化的电场波,在渣油体系内部温度没有明显升高的情况下,沥青质分子产生大量局部热点,导致大分子芳环侧链 C—S 键、C—C 键发生断裂,使黏度降低。辐射时间过短,体系吸收微波能不足以导致其断裂,从而导致降黏不明显。辐射时间过长,即使整个渣油体系温度仍较低,但微波的“非热效应”将导致产品黏度的增加^[2]。

微波辐射后,硫质量分数随时间的延长,先降低后趋于稳定。由于微波具有选择性加热和特殊致热效应,使分子偶极矩缺失或转向极化,极性组分和氧化剂(乙酸)发生均裂,产生自由基和受激活性氧,在微波诱导下,将氧原子连接到噻吩类化合物的硫原子结构上,使弱极性噻吩类化合物被氧化成强极性砜类化合物,使其更易溶于极性溶剂(根据相似相溶的原理),从而达到分离的目的^[3]。但时间 > 5 min 时,硫质量分数趋于稳定。可见,辐射时间过长,整个渣油体系空间位阻增大,分子间运动平

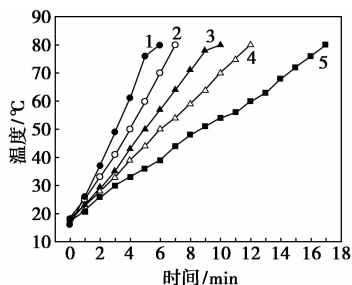
缓,氧化反应达到平衡,导致脱硫效果不明显。

2.1.3 微波辐射功率对产品性质的影响

在辐射温度为 80℃,时间为 5 min 的条件下,考察辐射功率(200、400、600、800、1 000 W)对产品性质的影响。实验数据见表 4。不同功率条件下原料在微波场中的升温速率曲线见图 1。

表 4 微波辐射功率对产品性质的影响

辐射功率/ W	100℃黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	w(S)/ %	w(Ni)/ (μg·g ⁻¹)	w(V)/ (μg·g ⁻¹)
200	47.28	3.35	20.87	66.58
400	45.21	3.31	20.15	65.31
600	39.99	3.26	19.39	61.37
800	31.67	3.22	17.42	55.20
1000	26.32	3.17	15.46	50.49



1—1 000 W;2—800 W;3—600 W;4—400 W;5—200 W

图 1 微波功率升温曲线的比较

由表 4 可知,随微波功率的增加,黏度、硫质量分数及金属质量分数逐渐降低,1 000 W 时均降为最低。由图 1 可知,随功率的增加,原料升温速率逐渐加快,微波磁场强度逐渐增强,使得原料吸收的微波能量快速渗入油品形成瞬间加热,从而加快了分子间的运动,导致黏度、硫质量分数及金属质量分数下降明显。从原子内部结构上看,硫原子比碳原子多 5 个 3d 电子轨道^[4],这使得含硫化合物更易接受氧原子而被氧化,通过添加极性溶剂,将有机含硫化合物氧化成砷类化合物,达到脱硫目的。

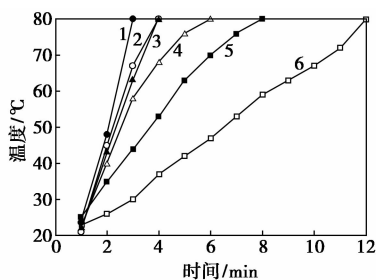
2.2 极性溶剂质量分数对产品性质的影响

在辐射温度为 80℃,时间为 5 min,功率为 1 000 W 的条件下,考察乙酸质量分数(1%、5%、10%、15%、20%)对产品性质的影响。实验数据见表 5。乙酸质量分数对原料升温曲线的影响见图 2。

从表 5 可见,随乙酸质量分数的增加,产品黏度、硫质量分数及金属质量分数先降低后趋于稳定。由图 2 可以看出,添加乙酸溶剂后,原料升温速率明

表 5 极性溶剂质量分数对产品性质的影响

溶剂质量 分数/%	100℃黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	w(S)/ %	w(Ni)/ (μg·g ⁻¹)	w(V)/ (μg·g ⁻¹)
1	33.33	3.26	19.30	58.37
5	26.32	3.17	15.46	50.49
10	26.30	3.10	14.82	48.63
15	26.29	3.09	14.68	48.59
20	26.28	3.08	14.55	48.46



1—质量分数为 20%;2—质量分数为 15%;3—质量分数为 10%;
4—质量分数为 5%;5—质量分数为 1%;6—质量分数为 0%

图 2 不同质量分数极性溶剂的升温曲线

显加快。随溶剂质量分数的增加,更多分子参与反应,氧化脱硫反应得到加强,原料升温速率逐渐加快,加快了溶剂与金属卟啉化合物络合的速度,导致产品性质得到提高。但当乙酸质量分数超过 10% 时,黏度、硫质量分数及金属质量分数基本不变。可见,乙酸用量过多,阻碍了水分子的聚集,导致脱水过程困难,产品性质变化不明显。溶剂质量分数增加意味着成本的增加。因此,选用 10% 的溶剂添加量较为合适。

2.3 极性溶剂类型对产品性质的影响

添加原料质量 10% 的乙二醇、柠檬酸、乙酸和 5% 的蒸馏水。在辐射温度为 80℃,时间为 5 min,功率为 1 000 W 的条件下,考察了极性溶剂类型对产品性质的影响,结果见表 6。不同极性溶剂在微波场中的升温曲线见图 3。

由图 3 可知,加入极性溶剂后,原料在微波场中的升温速率明显加快。3 种极性溶剂升温速率相比大小:柠檬酸 > 乙酸 > 乙二醇。

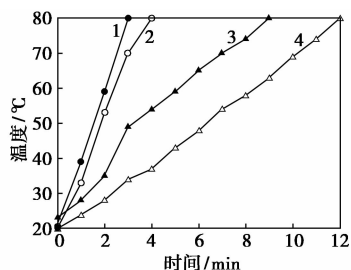
物质在微波场中的理论升温速率为:

$$dT/d\tau = (T - T_0)/\tau = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'' E^2 / \rho C_p \quad (1)$$

式中, T 为物料的加热温度, K; T_0 为物料的初始温度, K; τ 为时间, s; ρ 为物料密度, kg/m³; C_p 为物料的比热容, J/(kg·K)。

表6 3种极性溶剂对产品性质的影响

添加剂	CCR/ %	100℃黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	w(S)/ %	w(Ni)/ (μg·g ⁻¹)	w(V)/ (μg·g ⁻¹)
乙二醇	11.08	47.25	3.29	22.54	68.77
柠檬酸	10.46	31.92	3.02	17.49	59.82
乙酸	8.78	26.30	3.10	14.82	48.63



1—柠檬酸;2—乙酸;3—乙二醇;4—无添加剂

图3 不同极性溶剂微波辐射升温曲线的比较

由式(1)可知,物质的升温速率与介质的密度、热容量以及 ϵ'' 有关。因此,不同溶剂对于微波的吸收特性不同,由于柠檬酸含有1个羟基和3个羧基,极性最强,所以微波场中升温最快^[5]。3种极性溶剂对产品性质的影响如表6所示。

由表6可知,渣油的黏度明显降低。与酸类极性溶剂相比,乙二醇脱金属效果较差,这是由于乙二醇不能与渣油中金属卟啉化合物发生络合反应。与醇类极性溶剂相比,酸类溶剂的脱金属能力强(Ni为31.48%,V为35.57%),脱硫效果好(14.21%),脱残炭能力强。这是由于羧基的极性强于羟基,在微波作用下,羧基更易游离出氧原子与噻吩类化合物中的硫原子结合,发生氧化反应形成砜类化合物。

2.4 蒸馏水对产品性质的影响

添加原料质量10%的乙酸,在辐射温度为80℃,时间为5min,功率为1000W的条件下,考察原料中添加蒸馏水对产品性质的影响。实验数据见表7。

表7 蒸馏水对产品性质的影响

w(蒸馏水)/ %	CCR/ %	100℃黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	w(S)/ %	w(Ni)/ (μg·g ⁻¹)	w(V)/ (μg·g ⁻¹)
0	9.17	40.39	3.29	17.48	56.19
5	8.78	26.30	3.10	14.82	48.63

由表7可以看出,添加原料质量5%的蒸馏水后,产品的脱残炭率、脱硫率、脱金属率及降黏率都有不同程度的提高。由于乙酸易溶于水,当添加蒸馏水后,会形成乙酸有机溶液—油包水型的乳状液,从而增加了渣油中极性分子的比例,极性分子在微波作用下,产生分子偶极的高速旋转,破坏了渣油体系内的Zeta电位^[6],使得体系内分子自由上下振荡,形成裂解断键。从水分子结构上看,水分子为强极性分子,由于水的介电损耗因数是油的几百倍,水分子会优先吸收微波能,使渣油体系从内到外持续被加热,从而带动其他极性组分热解运动,发生一系列氧化-络合反应。

3 结论

(1)对于SZ渣油,最佳的工艺条件为:辐射温度为80℃,辐射时间为5min,微波功率为1000W,添加原料质量10%的乙酸极性溶剂。

(2)原料中加入极性溶剂后,原料在微波场中的升温速率明显加快。3种极性溶剂升温速率相比大小为:柠檬酸>乙酸>乙二醇。

(3)与醇类极性溶剂相比,添加酸类极性溶剂微波改质效果更好。乙酸作为极性溶剂,脱金属能力最强,脱钒率为31.48%,脱镍率为35.57%。柠檬酸作为极性溶剂,脱硫效果最好,脱硫率达14.21%。

(4)原料中添加蒸馏水后,对产品的脱残炭率、脱硫率、脱金属率及降黏率都有不同程度的提高。

参考文献

- [1] 王晓云,杨敬一,徐心茹.微波对减压渣油胶体稳定性的影响[A].上海市化学化工学会2008年度学术年会,2008.
- [2] 汪双清,沈斌,孙玮琳.微波辐射对稠油化学组成的影响[J].特种油气藏,2011,18(1):101-104.
- [3] 陆嵘骏.微波在原油预处理中的应用研究[D].上海:华东理工大学,2006:46-49.
- [4] 刘惠玲.微波脱水技术[J].油田地面工程,1992,11(4):22-25.
- [5] 牟群英,李贤军,张璧光.多孔介质微波加热厚度的确定[J].干燥技术与设备,2005,45(4):18-22.
- [6] 杨秋华,杨宏秀.微波介电效应在化学合成中的应用[J].化学工业与工程,1994,11(1):17-26. ■