

绥中减二线馏分油氨醇法脱酸研究

李江浩^{1,2}, 戴咏川^{1*}, 吴世逵²

(1. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001; 2. 广东石油化工学院, 广东 茂名 525000)

摘要:利用中海油湛江分公司生产的绥中减二线环烷基馏分油制润滑油基础油, 针对该油酸值大、密度大、黏度大的特点, 采用氨醇脱酸工艺对其脱酸精制, 静态实验确定最佳萃取反应条件为: 油温为60℃, 剂油体积比为2:1, 氨水质量分数为5%; 在最佳条件下, 调节泵转数比(即流量比)为1:1, 对减二线馏分油进行二段动态脱酸, 脱酸后原料油酸值低于0.05 mg(KOH)/g, 达到润滑油基础油标准, 溶剂回收率达94.67%, 制得粗环烷酸值为79.475 mg(KOH)/g。

关键词:润滑油基础油; 氨醇法; 脱酸; 环烷酸

中图分类号:TQ028.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0065-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.015

Deacidification of Suizhong crude oil from second line vacuum distillate by ammonia-alcohol method

LI Jiang-hao^{1,2}, DAI Yong-chuan^{1*}, WU Shi-kui²

(1. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: Lubricant base oil is prepared by using Suizhong crude oil from second-line naphthenic base reduction distillate of CNOOC Zhanjiang branch. Ammonia-alcohol deacidification method is used to reduce its acid value, density and viscosity. The optimal conditions determined by static test are 60℃ of oil temperature, 2:1 of agent/oil ratio and 5% mass fraction of ammonia concentration. Under the optimal condition, the oleic acid value is less than 0.05 mg(KOH)/g after dynamic deacidification of second-line distillate with 1:1 of flow ratio, which meet the lubricant base oil standards. The solvent recovery rate achieves 94.67% and the resultant crude naphthenic acid value is 79.475 mg(KOH)/g.

Key words: lubricant base oil; ammonia-alcohol method; deacidification; naphthenic acid

高酸值原油是指酸值高于0.5 mg(KOH)/g的原油。加工高酸值原油存在容易乳化, 生产操作难度大, 影响原油脱盐脱水, 影响产品质量, 腐蚀设备等问题, 所以, 炼油企业都不愿意加工高酸原油。但是国际市场上高酸原油的数量不断增加, 高酸原油价格普遍较低。中海油湛江分公司生产的低凝点绥中减二线环烷基馏分油是理想的润滑油基础油原料^[1], 但是该类馏分油最大的缺点就是酸值较高, 影响油品的加工及质量, 因此, 有效显著的脱酸工艺至关重要。目前, 具有显著脱酸效果的工艺仍然是强碱中和和催化加氢, 强碱中和的乳化及“三废”问题尚未得到很好解决^[2], 虽然目前生产实验中采用了一些辅助工艺, 如纤维膜接触器^[3], 减少了乳化问题, 但同时也使流程工艺变得繁复; 催化加氢脱酸虽然脱酸效率高, 但对装置要求较高, 会提升企业成本且副产品环烷酸无法回收^[4], 因此这2种脱酸工艺均不符合企业的理想脱酸工艺。

为使减二线馏分油酸值达到润滑油基础油标准

(酸值小于0.05 mg(KOH)/g)并且得到副产品环烷酸, 采用氨醇混合溶剂对减二线馏分油进行萃取反应脱酸, 该方法大大降低水的用量而提高醇的用量, 从而避免了乳化现象的产生。通过改变醇氨配比使原料油酸值达到基础油酸值标准, 同时通过常压蒸馏即可回收脱酸剂且得到粗制的环烷酸。

1 实验部分

1.1 实验原料油及试剂

原料油采用绥中36-1减二线环烷基馏分油, 其主要基本性质如表1所示。其他主要试剂有氢氧化

表1 原料油基本性质

项目	减二线环烷基馏分油
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.9517
酸值/[mg(KOH)·g ⁻¹]	3.74
运动黏度(40℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	98.03
硫质量分数/(μg·g ⁻¹)	2337.21
氮质量分数/(μg·g ⁻¹)	1938.95
闪点/℃	214

收稿日期:2015-09-16

基金项目:中海石油湛江燃料石油公司委托项目(201500608)

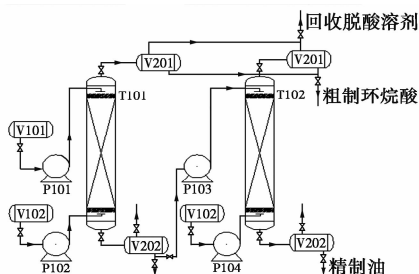
作者简介:李江浩(1990-),男,硕士生,主要从事油品精制研究,420480519@qq.com;戴咏川(1968-),女,博士,副教授,研究方向为油品加工,通讯联系人,ych_dasic@163.com。

钾(分析纯)、乙醇(95%,分析纯)、邻苯二甲酸氢钾(基准试剂)、氨水(25%,分析纯)、稀硝酸(10%,自配)、石油醚(分析纯)、苯(分析纯)。

1.2 实验方法

首先,通过静态实验考察温度、反应时间以及调配氨水-乙醇质量分数对减二线馏分油进行脱酸处理,筛选出最佳脱酸条件,避免其油剂混合后发生乳化现象。

根据静态脱酸实验所确定的最佳脱酸条件对减二线馏分油进行动态反应脱酸试验,实验装置流程如图1所示。由于油剂两相密度差异较大,选用填料塔对减二线馏分油进行逆流反应萃取。为提高脱酸效果,事先在填料塔 T101 内预留一定体积脱酸溶剂,原料油为分散相,预热降低油品黏度后通过进油泵从塔上段进样口输入,连续相从填料塔下段进样口处输入,在具有恒温功能的填料塔内减二线馏分油经过压延孔型填料分散成小油滴,增加与脱酸溶剂的接触面积,在塔内经过充分萃取反应后沉降于塔底沉降段,达到沉降段高度后,将塔底阀门打开,维持进塔流量与出塔流量的动态平衡。塔底脱酸油进入具有恒温加热功能的脱酸油收集罐 V202,取加热后油样测定酸值,若大于 0.05 mg(KOH)/g ,则通过泵 P103 将一次脱酸油输入至二段填料塔 T102 内进行二次反应萃取,基本流程同上,脱酸后连续相溶剂从塔顶流出进入加热分离罐 V201,脱酸溶剂及粗制环烷酸经加热分离回收。



T101、T102—填料塔;V101—原料油储罐;V102—脱酸剂储罐;

V201—脱酸剂收集罐;V202—脱酸油收集罐;

P101、P103—输油泵;P102、P104—输液泵

图1 填料塔动态萃取反应脱酸工艺流程

2 结果与讨论

由于减二线酸值比较大,因此在静态实验条件考察时选定剂油比为 2:1,以确保原料油酸值达到润滑油基础油标准。

2.1 原料油初始温度对脱酸效果的影响

由于氨在溶剂中的溶解度有限,且溶剂温度升高,氨的溶解度也会随之下降,不利于萃取脱酸反

应,考虑到原料油为减二线馏分油,低温下原料油的运动黏度较大,不利于与脱酸溶剂的充分混合,因此,对原料油进行预热处理,降低油样黏度来提高脱酸效果。将原料油预热不同温度,与配制好的脱酸剂在常温下混合搅拌反应 30 min,脱酸后排除原料油中溶剂,测得不同温度下油品酸值如图2所示。由图2可以看出,随着预热温度的升高,脱酸效果明显变好,温度在 60°C 时效果最佳, 60°C 后原料油酸值开始回升,表明温度升高后与脱酸剂混合时少量氨遇热逸出,导致反应脱酸效果下降,因此预热温度在 60°C 时效果最佳。

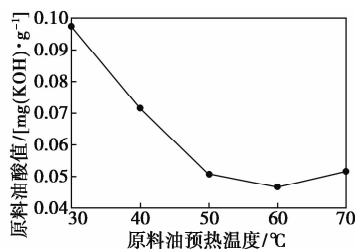


图2 原料油预热温度对脱酸效果的影响

2.2 反应时间对脱酸效果的影响

将配制好的氨水质量分数为 5% 的氨水-乙醇溶液与预热 60°C 的原料油混合搅拌,考察在不同的搅拌时间下反应脱酸的效果,结果如图3所示。由图3可明显看出,20 min 前原料油与脱酸溶剂持续反应,20 min 后酸值变化趋势趋于平缓,说明 20 min 后反应基本停止,原料油酸值不再变化。因此,确定混合反应的最佳反应时间为 20 min。

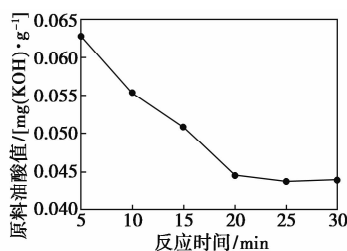


图3 萃取反应时间对脱酸效果的影响

2.3 氨水质量分数对脱酸效果影响

配比不同质量分数氨水(1.75%、2.5%、3.75%、5%、7.5%)的脱酸溶剂,在原料油预热至 60°C 时,混合搅拌反应 20 min,脱酸原料油加热蒸出

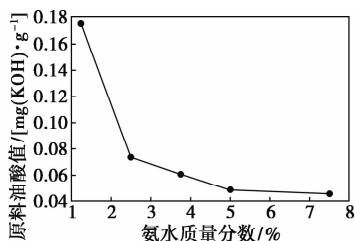
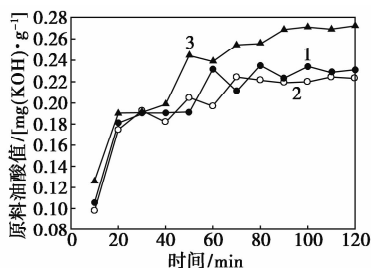


图4 氨水质量分数对脱酸效果的影响

溶剂后测定酸值,结果如图4所示。由图4可以看出,溶剂中氨水质量分数达到5%后,原料油的酸值达到0.05 mg(KOH)/g以下,但随着氨水质量分数的升高,氨水-乙醇溶液密度增大,与油互混后开始逐渐出现乳化现象,油剂两相分层速度明显减慢,因此氨水的最佳质量分数为5%。

2.4 动态实验考察

在静态脱酸实验条件考察的基础上,确定油预热至60℃,脱酸剂为质量分数5%的氨水-乙醇溶液,在剂油比为2:1的条件下混合脱酸,脱酸后原料油酸值达到润滑油基础油酸值标准。依据上述条件,塔温控制在50℃左右,预先在塔内存留一定体积的氨水-乙醇溶液,将预热至60℃的原料油输送进塔,调整进油泵与进液泵不同的转数比(实验测得不同的转数比与流量比大致相同,因此以转数比为变量条件),每10 min 取样分析1次,直到酸值变化基本稳定。不同转数比下测得的酸值如图5所示。由图5可以看出,塔底阀取样前10 min时,原料油酸值均较低,这是由于原料油进样前预留一定体积溶剂,原料油与新鲜脱酸剂接触反应较为完全,随着原料油沉降增多,塔内新鲜脱酸剂逐渐减少,虽然有新鲜脱酸剂从塔下段注入,塔内仍会存留一定量的脱过酸的脱酸剂,直至在塔内新鲜溶剂与脱酸后溶剂达到一个动态平衡,酸值达到稳定。进油泵与进液泵转数比0.5:1、1:2按理论来说表明剂油流量比为2:1,但脱酸效果与1:1并无明显提升,反而酸值稳定时脱酸效果不如转数比1:1时效果好,表明不同的输送流量对原料油脱酸影响并不十分明显,因此,选定最合适转数比为1:1,但一段反应萃取不能将原料油酸值脱到0.05 mg(KOH)/g以下,需要进行二段萃取。



1—0.5:1;2—1:1;3—1:2

图5 不同转数比对脱酸影响

2.5 二段反应萃取及产物回收

按照一段反应萃取步骤,在转数比为1:1及其他条件不变的情况下,将一段反应脱酸后的原料油再次进行1次萃取反应脱酸,结果如图6所示,酸值由一段的0.2 mg(KOH)/g左右降至0.033 mg(KOH)/g左右,达到润滑油基础油酸值标准。

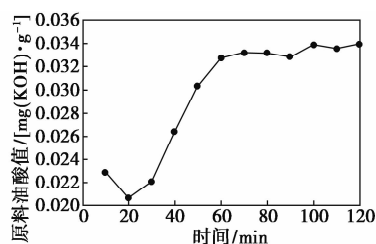


图6 二段萃取反应对脱酸的影响

在转数比为1:1条件下,塔顶连接的脱酸剂收集罐常压蒸馏回收脱酸剂和粗制环烷酸,塔底连接的原料油收集罐同样加热蒸出溶解在原料中的溶剂,回收脱酸溶剂、粗环烷酸及脱酸后的原料油,如表2所示。

表2 动态脱酸后的数据

项目	动态脱酸后
原料油酸值/[mg(KOH)·g ⁻¹]	0.0341
原料油回收率/%	95.2
脱酸溶剂回收率/%	94.67
粗酸酸值/[mg(KOH)·g ⁻¹]	79.475
精制酸酸值/[mg(KOH)·g ⁻¹]	219.725
环烷酸回收率/%	36.17
V(脱酸剂):V(原料油)	2.37

3 结论

(1)采用静态实验探索了最佳反应脱酸条件,确定剂油比为2:1,减二线馏分油预热至60℃时,与质量分数为5%的氨水-乙醇溶液混合反应20 min后,原料油酸值达到润滑油基础油酸值标准。

(2)依据最佳反应条件对减二线馏分油进行二段萃取反应动态脱酸实验,两塔内脱酸剂预留体积约为沉降段油体积的2倍,塔内温度维持在50℃,进油泵与进液泵转数比为1:1,二段萃取反应后回收油酸值在0.03 mg(KOH)/g左右,脱酸率达99.2%。

(3)脱酸后溶剂常压蒸馏回收,脱酸溶剂回收率达94.67%,减二线馏分油回收率达95.2%,回收粗环烷酸酸值为79.475 mg(KOH)/g。

(4)该工艺流程简单,条件温和,无环境污染,对装置要求较低,投资成本低且溶剂回收调配浓度后可重新再利用,同时制得副产品粗环烷酸。

参考文献

- [1] 钟读乐,王延臻,韩晓彤,等. 减二线馏分油催化分解脱酸工艺研究[J]. 石油炼制与化工,2012,43(5):10-13.
- [2] 孙国方,王劲松,李孝国,等. 馏分油脱酸技术研究进展:第八届全国工业催化技术及应用年会论文集[C]. 2011:94-98.
- [3] 唐晓东,王萍萍,汪芳,等. 常二线馏分油纤维膜接触器脱酸技术的优化研究[J]. 石油炼制与化工,2010,41(4):12-15.
- [4] 颜曦明,李晓鸥,李东胜,等. 润滑油馏分脱酸技术研究进展[J]. 化学与黏合,2011,33(2):61-65. ■