

# 超重力技术在高酸原油醇氨法脱酸中的应用研究

黄伟莉<sup>1</sup>, 张帮亮<sup>2</sup>, 丁金成<sup>1</sup>, 陈辉<sup>1</sup>

(1. 广东石油化工学院化学工程学院, 广东 茂名 525000;

2. 广东石油化工学院石油工程学院, 广东 茂名 525000)

**摘要:**将超重力技术应用到高酸原油醇氨法脱酸中。以乙醇-氨水的混合物为脱酸剂, 考察了旋转床转速、剂油体积比、反应温度、原油循环次数对高酸原油脱酸的影响。结果表明, 在反应温度为 80℃, 旋转床转速为 1 200 r/min, 剂油体积比为 1.5:1 的条件下, 酸值为 1.82 mg(KOH)/g 的高酸原油经过一次脱酸后其酸值降至 0.14 mg(KOH)/g, 脱酸率高达 92.4%。高酸原油通过旋转床进行多次循环操作有利于脱酸, 且循环次数越多脱酸率越高, 经过 4 次循环后原油酸值降至 0.06 mg(KOH)/g。

**关键词:**超重力; 高酸原油; 乙醇-氨法; 脱酸

**中图分类号:**TE624.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)01-0108-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.025

## Application of supergravity techninology in dehydration of high acid crude oil by alcohol-ammonia process

HUANG Wei-li<sup>1</sup>, ZHANG Bang-liang<sup>2</sup>, DING Jin-cheng<sup>1</sup>, CHEN Hui<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;

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

**Abstract:** Supergravity technology is applied in the acid removal treatment of high acid crude oil using mixture of alcohol and ammonia as deacidification agent. The effects of rotating speed, volume ratio of high acid crude oil to deacidification agent, reaction temperature and cycle numbers of crude oil on acid removal rate of high acid crude oil are investigated. The results show that the acid value is decreased from 1.82 mgKOH/g to 0.14 mgKOH/g by one-step deacidification, and the deacidification rate is up to 92.4%, unde the following conditions: 80℃ of reaction temperature, 1 200 r/min of rotating speed and 1.5:1 of the ratio of oil to oil. Multiple cycles of rotating bed is beneficial to the deacidification of high acid crude oil. At the same time, more cycle times leads to low the acid values. The acid value of crude oil is reduced to 0.06 mgKOH/g after 4 cycles.

**Key words:** supergravity; high acid crude oil; ethanol-ammonia method; deacidification

当原油的酸值大于 0.5 mg(KOH)/g 时称为高酸原油, 高酸原油中所含的酸性物质中有 90% 以上是环烷酸<sup>[1]</sup>。环烷酸在原油集输处理与加工中会带来诸多不利影响, 引起设备和管线腐蚀, 使油水乳化更加严重, 增加原油处理浓度, 并影响二次加工产品使用性能, 必须对其进行脱酸处理<sup>[2-4]</sup>。目前, 高酸原油的脱酸手段主要有物理分离法和化学转化法。物理法脱酸主要有溶剂抽提脱酸<sup>[5]</sup>、吸附分离<sup>[6]</sup>等; 化学法脱酸主要有酸碱中和法<sup>[7]</sup>、酯化法<sup>[8]</sup>、加氢法<sup>[9]</sup>、热分解法<sup>[10]</sup>、醇氨法<sup>[11]</sup>等。其中, 醇氨法脱酸的原理是用氨水化学萃取环烷酸, 生成溶于溶剂环烷酸胺, 醇类起破乳剂的作用, 油相和水相依靠密度差实现相分离, 用加热法分解环烷酸胺, 蒸发回收溶剂和环烷酸, 可实现连续生产。该方法能够减少三废排放, 实现连续生产, 在馏分油脱酸的

生产中应用较多。醇氨法脱酸一般是将脱酸剂与原油直接混合并经过搅拌后沉降分离出脱酸油<sup>[2]</sup>, 对于脱酸过程的反应环境研究较少。

笔者探索在超重力场中进行高酸原油醇氨法脱酸。超重力机又称旋转填充床, 是一种强化气(汽)-液体系、液-液体系传递过程并得到广泛研究和应用的装置。该装置占地面积小, 操作弹性大, 成本低, 安装维修方便, 易于工业化放大<sup>[12-13]</sup>。利用超重力场中物料微观混合迅速、传质效率高的特点促进反应, 从而降低原油的酸值, 减少其对设备和管线的腐蚀。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

无水乙醇(质量分数为 99.6%)、氢氧化钾(质

量分数为 99.5%),均由天津百世化工有限公司生产。氨水(质量分数为 25%),广州市金华大化学试剂有限公司生产。高酸原油为苏丹达混/伊朗南帕斯凝析油组成的混合油,其酸值为 1.82 mg(KOH)/g, 50℃时的动力黏度为 59.3 mPa·s,由中国石油化工股份有限公司茂名分公司提供;脱酸剂采用乙醇-氨-水混合物,参考文献[14]进行配制,称量 65 mL 的无水乙醇、5 mL 的氨水和 30 mL 水混合均匀。

## 1.2 实验仪器设备

YX100-BE 型蠕动泵,英翔环保流体科技有限公司生产;JA2603B 型电子天平,上海精科天美科学仪器有限公司生产;电热套,金坛市城东光芒仪器厂生产;THS-10 型精密型超级恒温槽,宁波天恒仪器厂生产;G<sub>1</sub> 型砂芯漏斗,容积 500 mL;超重力机,自行设计建造,其参数如表 1 所示。

表 1 超重力机参数

参数	数值
温度控制/℃	室温 ~ 100
转速/(r·min <sup>-1</sup> )	0 ~ 2000
流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	0 ~ 500
填料尺寸/mm	$\Phi_{内} = 40, \Phi_{外} = 184, h_{高} = 40$
填料比表面积/(m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup> )	780
填料孔隙率	0.91
填料材质	尼龙

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 原油的预处理方法

为了防止高酸原油中的固体颗粒堵塞超重力机喷液口,在脱酸反应之前,先将高酸原油加热到 80℃,用砂芯漏斗对原油进行真空抽滤以除去机械杂质。

### 1.3.2 超重力强化高酸原油脱酸实验方法

超重力强化醇氨法高酸原油脱酸的工艺流程如图 1 所示。

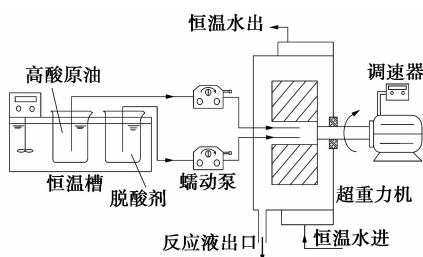


图 1 超重力强化醇氨法高酸原油脱酸的工艺流程

开启水浴槽和超重力机夹套恒温控制器电源开关,待温度达到设定温度后继续恒温 30 min,保证高酸原油、脱酸剂和超重力机体温度一致。启动电动机,调整超重力机转子的转速达到设定值。同时开启高酸原油和脱酸剂进液泵,控制一定的进液量和进液比,连续反应 2 min 后,用烧杯从出液口取反应混合液,测定酸值。

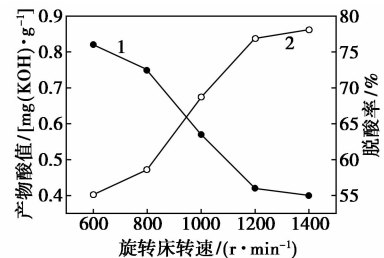
### 1.3.3 原油酸值分析法

原油的酸值采用 GB/T 18609—2011 中所述的方法进行测定<sup>[15]</sup>。测得过滤后的原油酸值为 1.82 mg(KOH)/g,属于高酸原油。

## 2 结果与讨论

### 2.1 旋转床转速对脱酸效果的影响

因高酸原油黏度大,50℃时动力黏度为 59.3 mPa·s,过滤速度慢,加热到 80℃时由于原油黏度降低,过滤速度相对较快,所以脱酸温度初选为 80℃。预热高酸原油和脱酸剂 2 种反应液及超重力机体达到 80℃,调节蠕动泵转速,使并流进入超重力机的剂油体积比为 1:1,调节超重力机的转子的转速在 600 ~ 1 400 r/min 范围内变化,考察旋转床转速对超重力法强化高酸原油脱酸效果的影响,结果如图 2 所示。



1—产物酸值;2—脱酸率

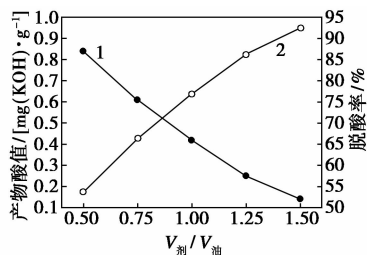
图 2 旋转床转速对高酸原油脱酸率的影响

从图 2 可以看出,随着旋转床转速从 600 r/min 提高到 1 400 r/min,高酸原油的酸值从 0.82 mg(KOH)/g 大幅降至 0.40 mg(KOH)/g,脱酸率由 55.1% 大幅度提升到 78.1%。随着旋转床转速提高,原油的脱酸率提高。原因是脱酸剂和原油按照一定比例通过喷头进入液液旋转床内,在电机的转动下进入转子的液体受到转子内填料的作用,周向速度增加,所产生的离心力将其推向转子外缘。在此过程中,液体被填料分散、破碎,形成极大的、不断更新的表面积,曲折的流道加剧了液体表面的更新,这样在转子内部形成了极好的传质与反应条件。液体被转子抛到外壳汇集后经液体出口管离开超重力机。旋转床转

速从 1 200 r/min 提高到 1 400 r/min, 原油的脱酸值仅下降 0.02 mg(KOH)/g, 脱酸率仅下降 1.1%, 说明继续提高旋转床转速对脱酸效果影响很小, 考虑到能耗成本, 选择旋转床转速为 1 200 r/min。

## 2.2 剂油体积比对脱酸效果的影响

在温度为 80℃, 旋转床转速为 1 200 r/min 的条件下, 调节高酸原油和脱酸剂并流流入超重力机的进液量, 考察脱酸剂和原油的体积比对高酸原油脱酸效果的影响, 结果如图 3 所示。



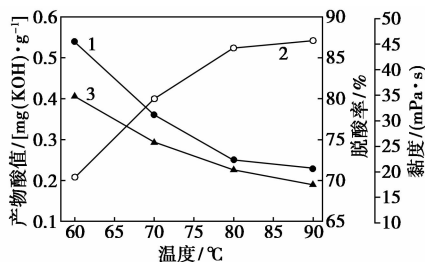
1—产物酸值; 2—脱酸率

图 3 剂油体积比对高酸原油脱酸率的影响

根据能斯特分配定律可知<sup>[16]</sup>, 表观分配比一定时, 脱酸剂体积越大, 脱酸效果越好。在原油量一定的条件下, 脱酸剂越多, 与原油中的环烷酸反应的越多, 脱酸效果越好, 酸值减小。由图 3 可以看出, 剂油体积比增加到 1.25:1, 酸值降低到 0.25 mg(KOH)/g, 脱酸率达 86.2%, 已低于脱酸标准; 继续增大剂油体积比至 1.5:1, 酸值进一步降低至 0.14 mg(KOH)/g, 为了减少脱酸剂的用量, 并将酸值降到较低的数值, 选择剂油体积比为 1.25:1。

## 2.3 温度对脱酸效果的影响

在旋转床转速为 1 200 r/min, 进料剂油体积比为 1.25:1 的条件下, 考察处理温度对高酸原油的脱酸效果, 并测定了不同温度下的高酸原油黏度, 结果如图 4 所示。



1—产物酸值; 2—脱酸率; 3—黏度

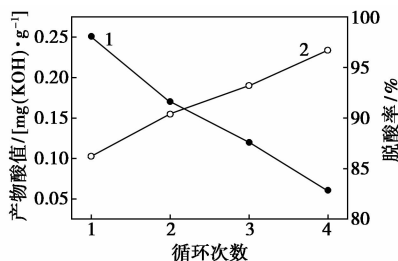
图 4 反应温度对高酸原油黏度和脱酸率的影响

从图 4 可以看出, 处理温度由 60℃ 升至 80℃, 原油的酸值大幅下降, 由 0.54 mg(KOH)/g 降至 0.25 mg(KOH)/g, 脱酸率由 70.4% 大幅度增加到

86.2%; 继续升高处理温度至 90℃, 经过脱酸处理后的原油酸值仅降低 0.02 mg(KOH)/g, 脱酸率提高 0.9%。表明升高温度可以加快脱酸反应速度。另外, 温度升高原油黏度由 34.8 mPa·s 降低到 20.4 mPa·s, 有利于原油在转子内被切割、拉长为更细微的丝或膜, 大幅度提高传质面积, 有利于原油脱酸。但温度过高, 脱酸剂中的氨挥发加剧, 脱酸剂的组成发生改变, 不利于脱酸剂和原油发生反应, 从而影响脱酸效果, 所以, 适宜的反应温度为 80℃。

## 2.4 原油循环次数对脱酸效果的影响

固定处理温度为 80℃, 旋转床转速为 1 200 r/min, 进料剂油体积比为 1.25:1, 考察原油在超重力机中的循环次数对脱酸效果的影响, 如图 5 所示。



1—产物酸值; 2—脱酸率

图 5 循环次数对高酸原油脱酸率的影响

由图 5 可知, 循环脱酸 4 次, 高酸原油的酸值由 1.82 mg(KOH)/g 的初始值降至 0.06 mg(KOH)/g, 脱酸率达 96.7%, 效果十分明显。

在最优的条件下进行脱酸, 由于原油多次和脱酸剂混合反应, 这样有利于原油和脱酸剂的反应, 原油的酸值相应下降, 原油循环通过超重力机 4 次, 其酸值可降至 0.06 mg(KOH)/g, 通过多次循环操作既能发挥超重力机促进微观混合, 强化传质的作用, 又能增加停留时间, 使脱酸反应时间延长, 提高转化率, 从而降低酸值, 因此, 循环操作能够大幅降低酸值。

## 3 结论

(1) 在超重力场中, 通过脱酸剂中的氨与原油中的环烷酸和脂肪酸反应生成溶于溶剂(水、醇)的环烷酸胺, 可以有效降低原油的酸值, 满足炼油厂加工高酸原油的需求。

(2) 适当增加旋转床的转速、反应温度、剂油体积比能够提高醇氨法脱酸的效果。较优的实验条件是: 旋转床转速为 1 200 r/min, 温度为 80℃, 剂油体积比为 1.5:1, 此时原油的酸值可由 1.82 mg(KOH)/g 降低至 0.14 mg(KOH)/g, 脱酸率达到 92.4%。

(下转第 112 页)

的密度差异。目前对于固体颗粒改性的报道较少。Sabourin 等<sup>[16]</sup>向硝基甲烷中加入氢氧化铝、氧化硅和官能化的石墨烯以形成胶体,并且证实添加石墨烯可显著提高甲烷的点火和燃烧。郭永胜等<sup>[17]</sup>采用改性的非晶态纳米 Ni-B 颗粒催化 JP-10 裂解。笔者制备了油胺改性的纳米 Pt 和 Pd 颗粒,催化 JP-10 燃料裂解吸热反应<sup>[18-19]</sup>。但是,这些工作中纳米颗粒的添加量最高仅为 100  $\mu\text{g/g}$  左右,对燃料能量的增益甚微。

本实验室科研人员前期合成了密度达 1.03  $\text{g/mL}$  的高密度燃料 HD-03(主要成分为挂式四氢三环戊二烯)<sup>[8-13]</sup>。为进一步提高燃料的能量和密度,将探讨添加高能颗粒的可行性。选择价格相对便宜、体积热值较高的硼颗粒作为研究对象,将其表面改性后加入到 HD-03 中,测试颗粒的分散稳定性、燃料的密度和动力黏度,计算体积能量等参数,期望为相关研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:纳米硼,30 nm,质量分数为 99%,北京嘉安恒科技有限公司生产;三正辛基氧磷,质量分数为 98%,阿拉丁试剂有限公司生产;HD-03,质量分数为 95%,实验室自制。

主要仪器:TGA-50 热重分析仪,日本 shimadzu 公司生产;TG-20 型离心机,长沙英泰仪器有限公司生产;Nano ZS 型纳米粒度分析仪,马尔文仪器有限公司生产;NDJ-79 型旋转黏度仪,成都市苏净科学器材有限公司生产;JA3003/0.001 g 精密电子天平,上海景迈仪器设备有限公司生产;DH-204 电热恒温干燥箱,天津市中环实验电炉有限公司生产。

### 1.2 实验过程

在氩气气氛中,将一定量的纳米硼粉、三正辛基氧磷和甲苯加入到烧瓶中,在 190 $^{\circ}\text{C}$  下加热回流 6 h,离心分离,80 $^{\circ}\text{C}$  烘干 24 h 后得到表面改性的硼颗粒。将硼颗粒加入到 HD-03 中并超声 1 h,用于分散稳定性和燃料性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硼颗粒在燃料中的分散稳定性

热重分析表明,硼颗粒表面的三正辛基氧磷质量分数为 9%,说明颗粒表面已经被化学改性。同时,由于表面保护剂的质量分数很低,不会对硼颗粒的密度和结构造成影响。表面改性的颗粒可均匀分散在碳氢燃料中,而未经改性的硼颗粒不到 1 h 就全部沉降,说明表面改性极大地提高了硼颗粒在燃料中的分散稳定性。

(上接第 110 页)

(3)高酸原油的脱酸率随着原油在超重力机中循环次数的增加而增加,原油多次通过超重力机与脱酸剂进行反应有利于脱酸。

### 参考文献

- [1] Tomczyk N A, Winans R E, Shinn J H, et al. On the nature and origin of acidic species in petroleum. I. detailed acid type distribution in a california crude oil[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(6): 1498 - 1504.
- [2] 段永锋, 彭松梓, 申明周, 等. 高酸原油溶剂脱酸工艺研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2009, 26(6): 28 - 30, 33.
- [3] 侯祥麟. 中国炼油技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001.
- [4] Shen M, Li C, Cui X. A study on the deacidification of high-acidity crude oil by combined solvents[J]. Petroleum Science and Technology, 2011, 29(10): 1000 - 1008.
- [5] 郑盟主, 戴俊峰, 袁宏强, 等. 高酸原油脱酸工艺条件优化[J]. 石油化工应用, 2016, 35(5): 135 - 138.
- [6] 刘洁莹, 马向荣, 党睿, 等. Zn-Ni-Al-LDHs 催化剂的制备及其催化酯化高酸原油脱酸[J]. 工业催化, 2014, 22(7): 555 - 558.
- [7] Rodgers R P, Mckenna A M, Chem A. Petroleum analysis[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(12): 4665 - 4687.
- [8] 刘涛, 戴立顺, 牛传峰, 等. 高酸原油加氢改质技术研究[J]. 石油炼制与化工, 2009, 40(2): 1 - 4.
- [9] Liu T, Dai L S, Niu C F, et al. Study on the hydro-upgrading of highly acidic crude oils[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2009, 40(2): 1 - 4.
- [10] 王为然, 赵少游, 檀玉玉. 高酸原油热分解脱酸裂化技术的开发及工业应用[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(11): 35 - 41.
- [11] 李林英. 醇氨法脱除劣质原油中的环烷酸研究[J]. 广州化工, 2015, 43(3): 111 - 112, 121.
- [12] 刘有智. 超重力撞击流-旋转填料床液-液接触过程强化技术的研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(7): 1101 - 1108.
- [13] 陈建峰. 超重力技术及应用: 新一代反应与分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1 - 11.
- [14] 徐华臣, 杨俊杰, 陈江, 等. 一种从重质润滑油馏分中分离环烷酸的方法: 中国专利, 1070182A[P]. 1993 - 03 - 24.
- [15] GB/T 18609—2011. 原油酸值的测定 电位滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [16] Burns J R, Ramshaw C. Process intensification: Visual study of liquid maldistribution in rotating packed beds[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(8): 1347 - 1352. ■