

超声波辅助溶剂法稠油脱酸工艺研究

吴宝华, 牟宏晶

(哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院(黑龙江省绿色化工重点实验室), 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要: 为了提高溶剂法稠油脱酸的效率, 以 95% 乙醇为溶剂, 采用超声波辅助对稠油进行脱酸研究. 选定对脱酸影响比较大的超声波功率、脱酸时间、脱酸温度和剂油比作为试验因素, 运用均匀设计法优化了脱酸工艺, 确定了最佳脱酸工艺条件: 超声波功率为 400 W, 脱酸时间为 7 min, 脱酸温度 70℃, 剂油比为 0.3 (mL · g⁻¹). 利用此条件进行稠油脱酸, 脱酸率达到 70.35%. 利用超声波辅助溶剂法进行稠油脱酸, 不仅脱酸时间短、脱酸温度低, 且脱酸率较高, 后处理简单, 具有潜在的工业化应用前景.

关键词: 稠油; 脱酸; 超声波辅助

DOI: 10.15938/j.jhust.2016.01.025

中图分类号: TE624.1 文献标志码: A 文章编号: 1007-2683(2016)01-0123-04

The Process Research of Removing Acid From Heavy Oil Using Solvent Method With Ultrasonic Assisted

WU Bao-hua, MU Hong-jing

(key Laboratory of Green Chemical Technology, College of Heilongjiang Province, School of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: In order to improve the removal rate of acid from heavy oil with the solvent method, in this study, ultrasonic assisted method was used to investigate the deacidification of heavy oil using 95% ethanol as solvent. Simultaneously, uniform design method was applied to optimize the deacidification process according to four important condition parameters (ultrasonic power, deacidification time, deacidification temperature and solvent-to-oil ratio). The optimum deacidification process conditions were determined as follow: ultrasonic power is 400 W, deacidification time is 7 min, deacidification temperature is 70℃ and the solvent-to-oil ratio is 0.3 (mL · g⁻¹). under that condition, the acid removal rate from heavy oil was up to 70.35%. The ultrasound-assisted solvent method exhibits a lot of advantages in heavy oil deacidification process, such as, short deacidification time, low deacidification temperature, high deacidification rate and simple post-processing, which possesses potential prospect for industrialization.

Keywords: heavy oil; removing acid; ultrasonic-assisted method

0 引 言

稠油是沥青质和胶质含量较高、黏度较大的原

油. 酸值小于 0.5 mg KOH/g 的原油一般称为低酸原油; 酸值为 0.5 ~ 1.0 mg KOH/g 的原油称为含酸原油; 酸值大于 1.0 mg KOH/g 的原油称为高酸原油. 含酸/高酸原油大多属于稠油或接近稠油. 稠

收稿日期: 2014-11-03

作者简介: 吴宝华(1965—), 女, 硕士, 高级实验师, E-mail: wubao3656@163.com;

牟宏晶(1969—), 女, 副研究员.

油具有酸值高、密度大、易乳化、脱水难等特点^[1]。在稠油加工过程中会产生严重的设备腐蚀,这类原油经蒸馏后,生产的馏分油也常会有较高的酸值^[2]。酸值是石油产品的重要指标,因而脱酸是油品精制的必要步骤。环烷酸是石油的酸性物质主要成分,石油加工设备的腐蚀主要是由环烷酸引起的,同时其又具有广泛的用途,例如可以作为润滑油品添加剂,油漆干燥剂,也可用作稀土矿的提取剂等^[3]。

工业上原油脱酸的传统方法是碱洗电精制法^[4-5],该法存使用强酸强碱,油水乳化严重,需要两级高压电场、能耗高,环境污染严重。目前,国内正大力开发绿色脱酸技术。该技术要求不使用强酸强碱,脱酸溶剂用量小,操作能耗低和实现零排放等^[6]。为此开发了醇氨法^[7]、吸附法^[8]、加氢脱羧^[9]和溶剂法^[10]等。醇氨法存在脱酸操作温度高、氨用量大、油剂分离困难、原油含水量高等问题。吸附法和加氢脱羧整个工艺过程庞大复杂,投资较高,这些都限制了其在工业上的应用。溶剂法脱酸具有工艺简单、无环境污染等优点,但存在脱羧效率低的缺点,常用的溶剂有甲酰替二甲胺、三甘醇、乙腈、乙醇等。超声波辅助是利用超声波产生的强烈振动、高的加速度、强烈的空化效应、搅拌作用等,加速有效成分进入溶剂,从而提高提取率,缩短提取时间^[11-13]。均匀设计(uniform design, UD)是方开泰等于1978年提出的一种试验设计方法^[14],能够以较少的试验次数在确定的试验区域内找出最具均匀性、代表性的组合,从而比较准确地反映试验规律^[15],这已在多个领域得到应用^[16-21]。为了提高溶剂法的脱羧效率,本文研究了以乙醇为溶剂,利用超声波辅助脱羧,选定对脱羧影响比较大的超声波功率、脱酸时间、脱酸温度和剂油比作为试验因素,通过均匀设计法对其进行优化。

1 实验部分

1.1 主要原材料

稠油:辽河油田油建一公司(密度 0.908 g/cm³;酸值 3.18 mgKOH/g);95%乙醇、异丙醇、氢氧化钾等均为分析纯,天津富宇化工有限公司。

1.2 主要仪器

AZ20500B 超声波清洗器(中国上海苏豪智能系统有限公司);TP432 自动电位滴定仪(中国北京时代新维测控设备有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 超声波辅助溶剂法稠油脱酸

1) 脱酸方法

准确称取 100.00 g 稠油,置于 500 mL 带回流冷凝器的圆底烧瓶中,将圆底烧瓶固定在超声波清洗器的水槽中,加入一定体积的 95% 乙醇,在一定的温度和超声波功率下抽提一定时间后,将稠油-乙醇混合物倒入分液漏斗静置分层,取下层液体测酸值,计算脱酸率。

$$\text{脱酸率}(\%) = \frac{\text{油样的酸值} - \text{油样抽提后的酸值}}{\text{油样的酸值}} \times 100\%$$

2) 试验设计

分别以超声波功率(X_1 水平数为 10)、脱酸时间(X_2 水平数为 10)、脱酸温度(X_3 水平数为 5)、剂油比(X_4 水平数为 5)为影响因素,选择混合水平均匀设计 $U_{10}(10^2 \times 5^2)$ 表^[1]安排试验(偏差为 0.266 90)。

1.3.3 实验油样酸值的分析方法

采用石油产品酸值测定法(电位滴定法),标准代号:GB/T7304—2000。

2 结果与讨论

2.1 超声波辅助脱酸工艺优化

2.1.1 回归模型

超声波辅助脱酸均匀设计试验方案及试验结果见表 1。以脱酸率(Y)为考察指标,用 DPS 数据处理系统对试验结果进行回归分析,得如下回归模型:

$$\begin{aligned} Y = & -147.499\ 500\ 0 + 0.023\ 052\ 1 X_1 + \\ & 0.282\ 287\ 5 X_2 + 4.078\ 700\ 0 X_3 + \\ & 0.441\ 359\ 9 X_4 - 0.000\ 028\ 9 X_1^2 - \\ & 0.001\ 983\ 0 X_2^2 - 0.029\ 239\ 9 X_3^2 - \\ & 0.004\ 407\ 9 X_4^2 \end{aligned}$$

其中:相关系数 $R=0.986\ 0$; F 值为 113.197 8,作 F 检验, $F \gg F_{(0.01)}(4, 6) = 9.15$,极为显著。观测值与拟合值误差非常小,准确度高。

根据回归方程计算,最佳超声波功率为 400 W,提取时间为 7 min,提取温度为 70℃,剂油比为 0.6 (mL · g⁻¹)。

2.1.2 单因素效应分析

各单因素对脱酸率影响的效应分析结果(见图 1)表明,随着超声波功率提高、脱酸时间的延长、脱酸温度的升高,脱酸率呈先上升后下降的趋势,而随着乙醇加入量的增加,脱酸率虽逐渐增加,但增幅较小。各单因素对脱酸率影响的通径分析结果表明,各因素的权重顺序为:

$$X_1(9.76640) > X_3(2.54510) > X_2(1.43262) > X_4(0.79658), \text{即超声波功率影响最大,剂油比最小。}$$

表 1 超声波辅助溶剂法稠油脱酸均匀设计试验方案及分析结果

试验号	超声波功率 /W	脱酸时间 /min	脱酸温度 /℃	剂油比 /(mL · g ⁻¹)	油样抽提后的酸值 / (mg KOH · g ⁻¹)	脱酸率 / %
1	50	3	60	0. 40	2. 18	31. 51
2	100	6	70	0. 60	1. 20	62. 24
3	150	9	55	0. 30	2. 14	32. 60
4	200	1	65	0. 60	1. 85	41. 87
5	250	4	75	0. 30	1. 42	55. 28
6	300	7	55	0. 50	1. 68	47. 10
7	350	10	65	0. 20	1. 49	53. 16
8	400	2	75	0. 50	1. 51	52. 40
9	450	5	60	0. 20	1. 63	48. 78
10	500	8	70	0. 40	0. 95	69. 97

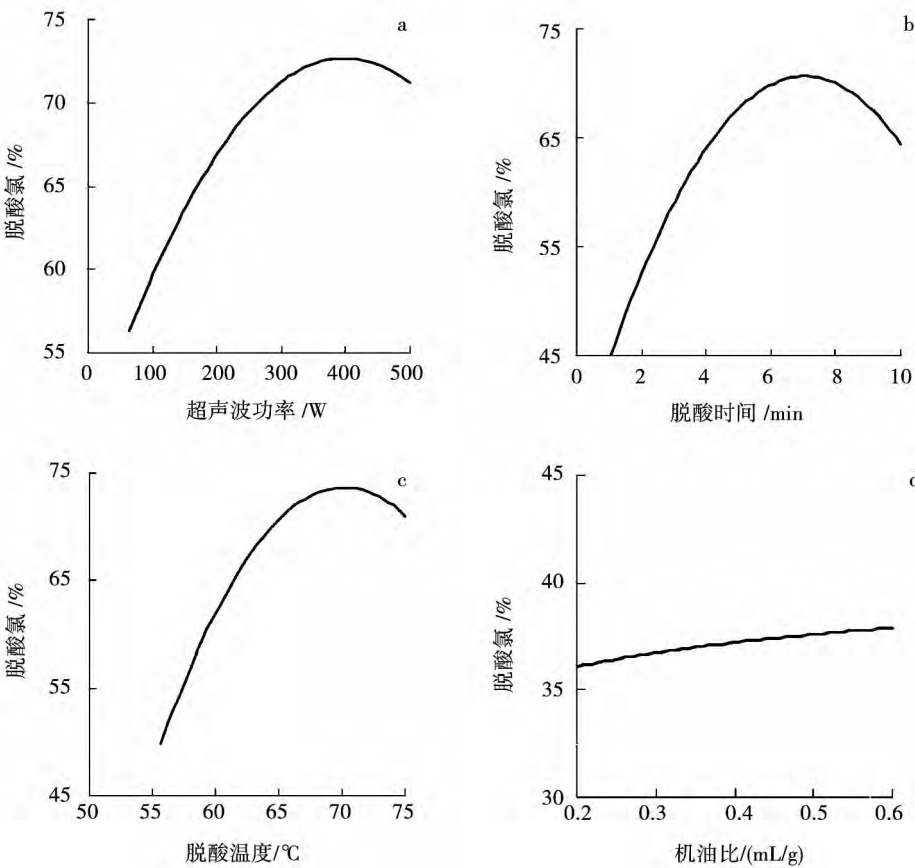


图 1 脱酸率与各单因素的效应分析

2. 1. 3 工艺条件的优化

为了进一步考察剂油比对脱酸率的影响,选择剂油比为 0. 20、0. 30、0. 40、0. 50、0. 60、0. 70 (mL · g⁻¹), 超声波功率为 400 W, 提取时间为 70 min, 提取温度为 70℃, 进行稠油脱酸, 实验重复 3 次, 取平均值. 实验结果见表 2, 随着剂油比的增加, 脱酸率的增幅并不显著, 考虑到脱酸溶成本, 选定稠油脱酸

的最优条件为超声波功率 400 W、提取时间 7 min、提取温度 70℃、剂油比为 0. 3 (mL · g⁻¹). 按此条件进行稠油脱酸, 平均脱酸率可达到 70. 35%.

2. 3 不同提取方法的比较

以均匀设计试验优选出的最佳工艺条件为实验组, 以溶剂回流法(95% 乙醇回流抽提)、醇氨法^[7]为对照组进行实验, 结果见表 3. 从脱酸率看, 醇氨

法稍优于超声波辅助溶剂法,溶剂回流法最低,而脱羧温度醇氨法最高,超声波辅助溶剂法最低,脱酸时间及分层所需时间,超声波辅助溶剂法较醇氨法大幅缩短。另外,从溶剂回收和环烷酸制备难易看,利用醇氨法脱酸,环烷酸是以铵盐的形式溶于抽提液中,要想得到环烷酸需进行酸中和、溶剂萃取、蒸馏等后处理,而溶剂回流法、超声波辅助溶剂法只需对乙醇抽提液进行蒸馏即可。可见,超声波辅助溶剂法不仅脱酸时间短、脱酸温度低,且脱酸率较高,后处理简单,具有较优越的应用前景。

表 2 剂油比对脱酸率的影响

剂油比/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	脱酸率 / %			
	1	2	3	平均值
0.20	63.25	69.9	71.11	68.09
0.30	68.25	72	70.81	70.35
0.40	69.35	73.45	70.62	71.14
0.50	71.61	72.15	71.07	71.61
0.60	67.21	72.36	74.45	71.34
0.70	74.11	70.56	71.33	72.00

表 3 不同提取法的比较

方法	脱酸工艺条件	脱酸率	分层时间
		/ %	/ min
超声波辅助溶剂法	超声波功率	400 W	70.35
	脱酸时间	7 min	
	脱酸温度	70℃	
溶剂回流法	剂油比	0.3($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	56.44
	脱酸时间	30min	
	剂油比	0.3($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	
醇氨法	氨:乙醇:水(质量)	6:50:40	84.54
	剂油比	0.3($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	
	脱酸温度	80℃	
	脱酸时间	30min	35

3 结 论

1) 以 95% 乙醇为溶剂,运用均匀设计法优化了超声波辅助溶剂法稠油脱酸工艺,确定了最佳脱酸工艺条件:超声波功率为 400 W,脱酸时间为 7 min,脱酸温度 70℃,剂油比为 0.3($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)。利用此条件进行稠油脱酸,脱酸率达到 70.35%。

2) 超声波辅助溶剂法不仅脱酸时间短、脱酸温度低,且脱酸率较高,后处理简单,具有较优越的应

用前景。

参 考 文 献:

- [1] 张德义. 谈含酸原油加工 [J]. 当代石油石化, 2006, 14(8): 1-6.
- [2] JONES D M. Determination of Naphthenic Acids in Crude Oil using Nonaqueous Ion Exchange Solid Phase Extraction [J]. Anal Chem., 2001, 73: 703-707.
- [3] 任凭飞, 庞煜. 我国环烷酸精制工艺及应用进展 [J]. 精细石油化工, 2000(6): 28-31.
- [4] ZHANG A H, MA Q S, WANG K S, et al. Naphthenic Acid Removal from Crude Oil Through Catalytic Decarboxylation on Magnesiumoxide [J]. Applied Catalysis A, 2006, 303(1): 103-109.
- [5] 李薇, 吕效平, 韩萍芳. 重质高酸原油及其油品脱环烷酸工艺研究进展 [J]. 化工进展, 1999(4): 54-58.
- [6] 周洪利. 原油脱酸技术研究进展 [J]. 齐鲁石油化工, 2008, 36(30): 210-214.
- [7] 刘江华, 甄新平, 帕提古丽, 等. 克拉玛依稠油溶剂脱酸工艺研究 [J]. 精细石油化工进展, 2010, 9(11): 43-47.
- [8] 吴锐, 耿新国, 刘铁斌. 从原油中脱除石油酸的技术研究 [J]. 当代化工, 2008, 37(4): 357-360.
- [9] 于曙艳, 马忠庭, 白生军, 等. 从原油中脱除石油酸技术现状与研究进展 [J]. 现代化工, 2006, 26(6): 25-29.
- [10] 郝俊静, 龙文字, 李文深, 等. 大庆和涠洲混炼油糠醛精制研究 [J]. 应用化工, 2011, 40(5): 864-869.
- [11] 徐德怀, 闫宁怀, 陈伟, 等. 黑莓原花青素超声波辅助提取优化及抗氧化性研究 [J]. 农业工程学报, 2008, 24(2): 264-269.
- [12] 杨艳, 任亚梅, 马婷, 等. 响应面优化超声波提取猕猴桃根熊果酸工艺 [J]. 食品科学, 2014, 35(4): 44-47.
- [13] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表 [M]. 北京: 科学出版社, 1994: 15-27.
- [14] ISMAEL S T, JOHN J B. Generation of Space-filling Uniform Designs in Unit Hypercubes [J]. Journal of Statistical Planning and Inference, 2012, 142: 3189-3200.
- [15] 马祥, 游志敏, 黄力群. 用均匀设计和响应面法优化絮凝处理 As(V) 废水的研究 [J]. 湘潭大学自然科学学报, 2013, 35(3): 79-83.
- [16] 周生泰, 王伟, 冯绍华, 等. CB/PE 阻燃抗静电复合材料的制备和性能研究 [J]. 塑料工业, 2012(6): 91-94.
- [17] 秦琳, 苏印泉, 张强, 等. 均匀设计和回归法优化苦楝素提取工艺研究 [J]. 西北林学院学报, 2012, 27(1): 137-141.
- [18] 胡军科, 周创辉, 王炎. 均匀设计试验方法的铝合金高速切削参数优化 [J]. 制造技术与机床, 2012(7): 127-131.
- [19] 周锦华, 顾明广. 均匀设计在 PCT 合成工艺研究中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(7): 55-58.
- [20] 杨静, 蒋剑春, 张宁, 等. 柚子单宁的超声波提取工艺优化 [J]. 林产化学与工业, 2013, 33(6): 82-84.
- [21] 程凯凯, 郝继伟. 均匀设计法优化超声提取泰山赤灵芝多糖工艺 [J]. 食品研究与开发, 2014, 35(21): 40-43.

(编辑: 温泽宇)