



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112877095 A

(43)申请公布日 2021.06.01

(21)申请号 201911199846.1

(22)申请日 2019.11.29

(71)申请人 中石油克拉玛依石化有限责任公司

地址 834003 新疆维吾尔自治区克拉玛依市金龙镇平北六5680号

申请人 中国石油天然气股份有限公司

(72)发明人 牛春革 金煜林 方新湘 聂春梅

范跃超 海日古丽 帕提古丽

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 朱颖 黄健

(51)Int.Cl.

C10G 53/04(2006.01)

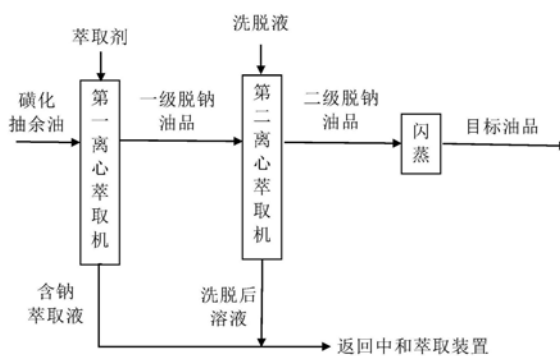
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

磺化抽余油的脱钠方法

(57)摘要

本发明提供一种磺化抽余油的脱钠方法,包括:采用含有脱钠剂和第一相转移剂的萃取剂对磺化抽余油进行萃取,得到含钠萃取液和一级脱钠油品;其中,萃取剂中含有的脱钠剂与磺化抽余油中钠离子的质量摩尔比为(1-5):1,第一相转移剂在萃取剂中的质量含量为0-50%;脱钠剂包括无机酸,第一相转移剂包括低级醇;采用含有第二相转移剂的洗脱液对一级脱钠油品进行洗脱,得到二级脱钠油品;其中,第二相转移剂在洗脱液中的质量含量为0-50%,第二相转移剂包括低级醇。本发明的磺化抽余油的脱钠方法,能够有效脱除磺化抽余油中的钠,并具有良好的钠脱除率。



1. 一种磺化抽余油的脱钠方法,其特征在于,包括:

采用含有脱钠剂和第一相转移剂的萃取剂对磺化抽余油进行萃取,得到含钠萃取液和一级脱钠油品;其中,所述萃取剂中含有的脱钠剂与所述磺化抽余油中钠离子的质量摩尔比为(1-5):1,所述第一相转移剂在所述萃取剂中的质量含量为0-50%;所述脱钠剂包括无机酸,所述第一相转移剂包括低级醇;

采用含有第二相转移剂的洗脱液对所述一级脱钠油品进行洗脱,得到二级脱钠油品;其中,所述第二相转移剂在所述洗脱液中的质量含量为0-50%,所述第二相转移剂包括低级醇。

2. 根据权利要求1所述的脱钠方法,其特征在于,所述萃取剂与所述磺化抽余油的质量比为(0.1-0.5):1,和/或,所述洗脱液与所述一级脱钠油品的质量比为(0.1-0.5):1。

3. 根据权利要求1或2所述的脱钠方法,其特征在于,所述萃取、所述洗脱时的温度分别为50-100℃。

4. 根据权利要求1所述的脱钠方法,其特征在于,所述脱钠剂选自硫酸、盐酸、硝酸中的至少一种。

5. 根据权利要求1或4所述的脱钠方法,其特征在于,所述第一相转移剂、所述第二相转移剂相同或不同,所述第一相转移剂、所述第二相转移剂分别选自甲醇、乙醇、丙醇、异丁醇中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的脱钠方法,其特征在于,所述洗脱的次数为1-2次。

7. 根据权利要求1或6所述的脱钠方法,其特征在于,还包括:对所述二级脱钠油品进行闪蒸,得到目标油品。

8. 根据权利要求1-5任一项所述的脱钠方法,其特征在于,所述萃取、所述洗脱分别采用离心萃取机进行。

9. 根据权利要求8所述的脱钠方法,其特征在于,所述离心萃取机的转速为2000-5000rpm,所述萃取剂与所述磺化萃余油的混合液、所述洗脱液与所述一级脱钠油品的混合液在所述离心萃取机中的停留时间分别为0.5-3分钟。

10. 根据权利要求1-9任一项所述的脱钠方法,其特征在于,所述磺化萃余油的原料包括原油的减一线/减二线/减三线/减四线馏分油、所述馏分油的加氢裂变油、所述馏分油的糠醛抽余油中的至少一种,所述原油包括石蜡基原油、中间基原油、环烷基原油、石蜡-中间基原油、中间-环烷基原油中的至少一种,所述原料的馏程范围为250-520℃,所述原料中的钠离子含量小于2μg/g。

磺化抽余油的脱钠方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱钠方法,尤其涉及一种磺化抽余油的脱钠方法,属于石油磺酸盐生产领域。

背景技术

[0002] 目前,在化学驱复合驱提高原油采收率技术中,阴离子表面活性剂石油磺酸盐因具有界面活性强、驱油效果好、价格低等特点而被广泛应用。石油磺酸盐的生产工艺主要包括原料油与磺化剂磺化反应生成磺酸、磺酸中和生成磺酸钠、溶剂萃取将磺酸钠与磺化抽余油(未磺化油)分离、磺酸钠的浓缩等过程,除得到磺酸盐产品外,尚有大量的未磺化油需要进一步加工以提高产品附加值。

[0003] 钠是石油原料加工过程中的有毒有害金属之一,属于强碱性金属,尤其对加工过程所用催化剂的影响较大,一般会堵塞催化剂的孔道,降低催化剂的水热稳定性,并会中和催化剂的酸性中心,造成其活性下降或永久失活。在石油磺酸盐的生产工艺中,磺酸中和生成磺酸钠的过程采用氢氧化钠进行中和,萃取分离后的磺化抽余油中的钠含量较高,通常高达上百 $\mu\text{g/g}$,严重影响后续的加工处理。

[0004] 一般脱钠技术大致可分为以下两类:1)从固态物质中脱钠,一般主要是对分子筛等多孔材料以及高钠煤、氧化铝等工业原料的脱钠处理,如CN102557070A公开的一种Y型分子筛制备过程中利用有机羧酸进行交换脱钠的方法、CN103523812A公开的一种工业氧化铝高温脱钠的方法、CN104178239A公开的一种高钠煤水热处理脱钠提质方法、CN106542534A公开的一种脱钠剂脱除水合硅酸钙中杂质钠的方法、CN105002367A公开的一种提钒尾渣的处理方法、CN105944767A公开的一种加氢精制剂载体脱钠的方法等;2)从液态物质中脱钠,大部分是对于废水等水溶液的脱钠处理,如CN102515385A公开的一种高钠盐废水除钠处理工艺及其装置、CN103950999A公开的一种含硫酸钠废水的除钠方法、CN104694748A公开的一种由含钒溶液中电渗析脱钠或钾的方法、CN105648467A公开的一种采用电解膜脱钠装置分离精制3-轻基丙磺酸的清洁方法等。

[0005] 上述现有技术所公开的脱钠方法,所针对的处理对象与石油原料的物性差距较大,并不能应用于针对石油原料的脱钠领域。

[0006] 原油中的钠主要以无机钠盐的形式存在,以往主要是脱除原油中的无机钠盐,这些无机钠盐易溶于水,一般可以通过电脱盐过程有效脱除。然而,磺化抽余油中的钠主要是以磺酸钠与氢氧化钠为主,仅靠电脱盐过程难以脱除。

[0007] CN108929714A公开了一种适合于原油中有机钠盐脱除的脱钠剂,该脱钠剂包括有机铵盐5-80份和无机铵盐20-95份,利用该脱钠剂进行脱钠的过程主要是:将原油中的油性有机钠盐通过脱钠剂转化为水溶性无机钠盐,然后通过原油电脱盐过程实现对原油中的有机钠离子的脱除。然而,该脱钠剂及脱钠方法仅适用于处理有机钠含量约在十几 mg/kg (一般约为 18.3mg/kg)的原油,且有机钠的脱除率有限,脱钠后的原油中的钠含量大于 3mg/kg 。

[0008] 磺化抽余油中钠含量较高,处理难度大,如何提供一种适用于磺化抽余油的脱钠方法,解决磺化抽余油中钠含量高及由此导致的无法进行后续加工处理的难题,并在此基础上保证较好的钠脱除率,以利于后续加工处理,是现阶段亟待解决的技术问题。

发明内容

[0009] 针对现有技术的缺陷,本发明提供一种磺化抽余油的脱钠方法,能够有效脱除磺化抽余油中的钠,并具有良好的钠脱除率。

[0010] 本发明提供一种磺化抽余油的脱钠方法,包括:

[0011] 采用含有脱钠剂和第一相转移剂的萃取剂对磺化抽余油进行萃取,得到含钠萃取液和一级脱钠油品;其中,萃取剂中含有的脱钠剂与磺化抽余油中钠离子的质量摩尔比为(1-5):1,第一相转移剂在萃取剂中的质量含量为0-50%;脱钠剂包括无机酸,第一相转移剂包括低级醇;

[0012] 采用含有第二相转移剂的洗脱液对一级脱钠油品进行洗脱,得到二级脱钠油品;其中,第二相转移剂在洗脱液中的质量含量为0-50%,第二相转移剂包括低级醇。

[0013] 本发明提供的脱钠方法,采用上述特定条件的萃取、洗脱,对磺化抽余油进行两级脱钠,可以有效脱除磺化抽余油中的钠,并具有良好的钠脱除率;经上述两级脱钠得到的二级脱钠油品,钠含量低,利于进行后续加工处理。

[0014] 本发明中,萃取剂用于萃取磺化抽余油中的钠,一般具体可以为含有脱钠剂和0-50%(质量含量)第一相转移剂的水溶液,例如,在本发明的一实施方式中,可以采用无机酸(脱钠剂)的水溶液与第二相转移剂(或其水溶液)的混合液作为萃取剂,或者,也可以直接采用无机酸(脱钠剂)的水溶液作为萃取剂。此外,本发明的洗脱液用于进一步脱除一级脱钠油品中残余的钠成分和脱钠剂,一般具体可以为含有0-50%(质量含量)第二相转移剂的水溶液,例如,在一实施方式中,可以将水与第二相转移剂的混合液作为洗脱液,或者,也可以直接用水作为洗脱液。

[0015] 合理设定萃取剂、洗脱液的用量,利于充分脱除磺化抽余油中的钠,在本发明的一实施方式中,萃取剂与磺化抽余油的质量比可以为(0.1-0.5):1,和/或,洗脱液与一级脱钠油品的质量比可以为(0.1-0.5):1。

[0016] 根据本发明的研究,萃取、洗脱时的温度一般分别可以为50-100℃,能够达到较好的萃取、洗脱效果,利于脱除磺化抽余油的钠。其中,萃取时的温度(萃取温度)和洗脱时温度(洗脱温度)可以相同或不同。

[0017] 在本发明的一实施方式中,脱钠剂具体可以选自硫酸、盐酸、硝酸中的至少一种,利于提高钠脱除率。

[0018] 进一步地,本发明所用相转移剂一般可以是碳数不大于3的低分子一元醇,在具体实施过程中,第一相转移剂、第二相转移剂可以相同或不同,第一相转移剂、第二相转移剂分别具体可以选自甲醇、乙醇、丙醇、异丁醇中的至少一种。

[0019] 综合考虑脱钠效果及目标产品收率等因素,本发明中,对一级脱钠油品进行洗脱的次数一般可以为1-2次。

[0020] 通过闪蒸处理,可以将易挥发性溶剂(如低级醇类)等杂质从油品中分离出来,对油品进行进一步纯化,并可提升油品稳定性,利于油品的存储、运输及后续加工。在本发明

的一实施方式中,为得到更为合格的油品,一般还可以包括:对二级脱钠油品进行闪蒸,得到目标油品。上述闪蒸一般可采用本领域常规方法进行,本发明对此不做特别限定。

[0021] 一般情况下,本发明中,萃取、洗脱可以分别采用离心萃取机进行。具体地,首先将磺化抽余油与萃取剂在离心萃取机内充分混合后分离,分别得到含钠萃取液和一级脱钠油品;将一级脱钠油品与洗脱液在离心萃取机内进行混合洗脱,进一步脱除一级脱钠油品中残余的钠成分和脱钠剂,得到二级脱钠油品及洗脱后溶液(即洗脱液对一级脱钠油品进行洗脱后的溶液)。其中,含钠萃取液和洗脱后溶液可以返回石油磺酸盐生产工艺的中和萃取装置,用于磺酸中和生成磺酸钠。

[0022] 在本发明的具体实施过程中,离心萃取机的转速一般可以2000-5000rpm,萃取剂与磺化萃余油的混合液、洗脱液与一级脱钠油品的混合液在离心萃取机中的停留时间分别可以为0.5-3分钟。

[0023] 本发明中,磺化萃余油的原料(即石油磺酸盐的生产工艺中与磺化剂进行反应的原料油)包括原油的减一线/减二线/减三线/减四线馏分油、这些馏分油的加氢裂变油、这些馏分油的糠醛抽余油中的至少一种,原油包括石蜡基原油、中间基原油、环烷基原油、石蜡-中间基原油、中间-环烷基原油中的至少一种,该原料的馏程范围为250-520℃,原料中的钠离子含量小于2μg/g。

[0024] 本发明中,根据原料油的粘度等性质,可以通过适当调整温度和/或相转移剂含量等条件,达到较好的脱钠效果。一般情况下,对于一些由粘度较小的原料油(如一些原油的减一线馏分等)生产石油磺酸盐产生的磺化抽余油,通过本申请的脱钠方法,在不采用相转移剂和/或在较低的萃取/洗脱温度下进行脱钠处理,也可以达到较高的钠脱除率;对于一些由粘度较大的原料油(如一些原油的减二线、减三线、减四线馏分等)产生的磺化抽余油,一般可适当提高萃取/洗脱温度和/或适当增加相转移剂用量,利于油品的分散性,以实现较高的钠脱除率。

[0025] 本发明提供的磺化抽余油的脱钠方法,采用特定的萃取剂、洗脱液对磺化抽余油进行两级混合脱钠,可以有效脱除磺化抽余油中的钠,尤其可适用于对钠含量高达30-500mg/kg的磺化抽余油进行脱钠处理,并且可以达到96%以上的钠脱除率,经两级脱钠得到的二级脱钠油品,其钠含量可以降至3μg/g以下,利于后续加工处理,尤其可避免后续加工处理所用催化剂的活性降低或失活等现象。

附图说明

[0026] 图1为本发明一实施例的磺化抽余油的脱钠方法的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0027] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0028] 以下实施例中,如无特别说明,可采用本领域常规方法、装置/仪器/结构/部件等完成各步骤,所用试剂等均可商购或采用本领域常规方法制备得到。

[0029] 实施例

[0030] 图1为本实施例的磺化抽余油的脱钠方法的工艺流程示意图,如图1所示,磺化抽余油与萃取剂按照一定比例进入第一离心萃取机,充分混合脱钠后分离,得到含钠萃取液和一级脱钠油品;一级脱钠油品与洗脱液按照一定比例进入第二离心萃取机内进行混合洗脱,脱除一级脱钠油品中残余的钠成分和脱钠剂,得到二级脱钠油品及洗脱后溶液;对二级脱钠油品进行闪蒸,得到目标油品,该目标油品可进入下一道工序进行加工处理,生产高附加值产品;含钠萃取液和洗脱后溶液可以混合后返回石油磺酸盐生产工艺的中和萃取装置,用于磺酸中和生成磺酸钠。

[0031] 试验例及对比例

[0032] 试验例1-11、对比例1-5的原料性质(磺化抽余油的钠离子含量、磺化抽余油的原料、该原料的钠离子含量、该原料的馏程范围)、脱钠处理结果(目标油品的钠离子含量、钠离子脱除率)如表3所示;脱钠处理的工艺参数如表1和表2所示。

[0033] 其中,试验例1-11分别按照如图1所示工艺对不同的磺化抽余油进行脱钠处理;试验例1-11的萃取剂中,第一相转移剂的质量含量为0-50%,脱钠剂的用量根据脱钠剂与磺化抽余油中钠离子的摩尔比((1-5):1)进行确定,余量为水(未于表1示出);试验1-11的洗脱液中,第二相转移剂的质量含量为0-50%,余量为水(未于表1示出)。试验1-11中,第二相转移剂(未于表1示出)与第一相转移剂相同,第二相转移剂在洗脱液中的质量含量(未于表1示出)与第一相转移剂在萃取剂中的质量含量相同。

[0034] 对比例1-5分别按照如下过程对磺化抽余油进行脱钠处理:

[0035] 1) 对比例1与试验例1的过程大致相同,区别仅在于:对比例1萃取剂、洗脱液均为自来水;

[0036] 2) 对比例2与试验例2的过程大致相同,区别仅在于:对比例2的萃取剂不含有脱钠剂,即,萃取剂由乙醇和水组成;洗脱次数为2次;

[0037] 3) 对比例3与试验例3的过程大致相同,区别仅在于:对比例3的脱钠剂为乙酸;

[0038] 4) 对比例4:将磺化抽余油与白土(吸附剂)混合后过滤脱钠,得到目标油品;所用设备为搅拌釜,处理温度100℃,白土加入量为磺化抽余油质量的5%。

[0039] 5) 对比例5:将磺化抽余油与含脱钠剂和第一相转移剂的萃取剂在搅拌釜内充分混合脱钠,得到含钠萃取液和一级脱钠油品;将一级脱钠油品与含有第二相转移剂的洗脱液在另一搅拌釜内混合,洗脱一级脱钠油品中残余钠离子和脱钠剂,得到二级脱钠油品和洗脱后溶液,对二级脱钠油品进行闪蒸,得到目标油品。

[0040] 表1脱钠处理的工艺参数

[0041]

序号	脱钠剂		第一相转移剂		萃取剂与磺化抽余油质量比	洗脱液与一级脱钠油品的质量比	萃取温度(℃)	洗脱温度(℃)	洗脱次数	萃取/洗脱设备
	种类	质量摩尔比 ^a	种类	含量 ^b (%)						
试验例 1	硫酸	1.5:1	乙醇	50	0.2	0.2	70	70	1	离心萃取机
对比例 1	/	/	/	/	0.2	0.2	70	70	1	离心萃取机
试验例 2	硫酸	2:1	乙醇	40	0.3	0.3	75	75	1	离心萃取机
对比例 2	/	/	乙醇	40	0.3	0.3	75	75	2	离心萃取机
试验例 3	硝酸	1:1	丙醇	30	0.2	0.2	70	70	1	离心萃取机
对比例 3	乙酸	1:1	丙醇	30	0.2	0.2	70	70	1	离心萃取机
试验例 4	盐酸	1.5:1	异丙醇	20	0.2	0.2	50	50	1	离心萃取机
对比例 4	白土	/	/	/	5%	/	100	/	/	搅拌釜
试验例 5	硫酸	2:1	甲醇	50	0.2	0.2	60	60	1	离心萃取机
对比例 5	硫酸	2:1	甲醇	50	0.2	0.2	60	60	1	搅拌釜
试验例 6	硫酸	1.5	丙醇	40	0.2	0.2	80	80	1	离心萃取机
试验例 7	硫酸	1:1	/	/	0.1	0.1	50	50	1	离心萃取机
试验例 8	盐酸	5:1	乙醇	50	0.5	0.5	80	80	2	离心萃取机
试验例 9	盐酸	3.5:1	乙醇	50	0.5	0.5	75	75	2	离心萃取机
试验例 10	硫酸	1.5:1	/	/	0.3	0.3	100	100	1	离心萃取机
试验例 11	硝酸	3:1	乙醇	40	0.3	0.3	80	80	2	离心萃取机

[0042] *:a表示脱钠剂的质量与磺化抽余油中钠离子的摩尔之间的比例;b表示第一相转移剂在萃取剂中的质量含量。

[0043] 表2脱钠处理的工艺参数(续表2)

[0044]

序号	离心萃取机运行条件			
	萃取		洗脱	
	转速(rpm)	停留时间(min)	转速(rpm)	停留时间(min)
试验例 1	4000	1	4500	0.5
试验例 2	4500	1	4500	0.5
试验例 3	3500	1.5	4000	0.5
试验例 4	4500	0.5	4500	0.5
试验例 5	3500	1	4000	0.5
试验例 6	3000	2	3000	1.5
试验例 7	5000	0.5	5000	0.5
试验例 8	2000	3	2500	2
试验例 9	3000	2	3000	2
试验例 10	3000	1.5	3500	1
试验例 11	2500	2	3000	1.5

[0045] 表3原料性质及脱钠处理结果

[0046]

试验编号	磺化抽余油的原料			磺化抽余油	目标油品	
	属性	馏程范围(°C)	钠离子含量(μg/g)	钠离子含量(μg/g)	钠离子含量(μg/g)	钠离子脱除率(%)
试验例 1	环烷基原油	320-450	1.70	38.29	1.26	96.7
对比例 1	减二线糠醛抽余油				29.64	22.6
试验例 2	环烷基原油	330-440	1.54	52.36	0.89	98.3
对比例 2	减二线加氢裂变油				14.26	72.8
试验例 3	石蜡基原油	330-450	<0.25	32.79	1.07	96.7
对比例 3	减二线				10.53	67.9
试验例 4	环烷基原油	250-380	0.33	47.42	0.92	98.1
对比例 4	减一线				6.05	87.2
试验例 5	石蜡-中间基原油	330-450	<0.25	59.67	1.12	98.1
对比例 5	减二线				14.53	75.7
试验例 6	中间基原油减三线	350-470	0.76	48.83	0.73	98.5
试验例 7	中间-环烷基原油	240-390	<0.25	30.23	0.97	96.8
试验例 8	环烷基原油减四线	400-520	0.85	490.64	2.75	99.4
试验例 9	石蜡基原油减三线	310-485	<0.25	226.71	2.46	98.9
试验例 10	环烷基原油减二线	320-450	0.41	87.64	1.06	98.8
试验例 11	环烷基原油减三线	370-450	0.53	151.81	2.05	98.6

[0047] 由表1可以看到,试验例1-11可以有效脱除磺化抽余油中的钠,上述实施例的脱钠方法适用于对钠含量高达30-500mg/kg的磺化抽余油进行脱钠处理,并能够达到96%以上的钠脱除率;得到的目标油品中,钠含量低于3μg/g,利于后续加工处理。

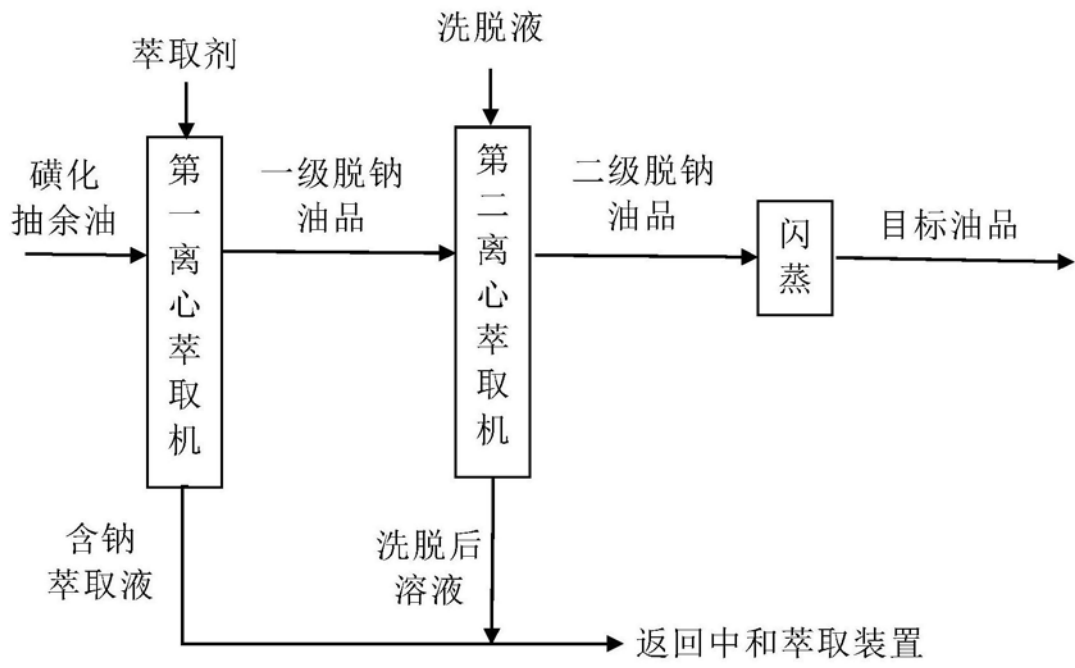


图1