

十二烷基二甲基苄基氯化铵 对原油碱洗脱酸反应的影响

栾雨骅, 杨敬一*, 徐心茹

(华东理工大学石油加工研究所, 上海 200237)

摘要:针对高酸原油碱洗脱酸过程中反应速率较慢且乳化严重的问题,以十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBAC)为相转移催化剂和乳化抑制剂,利用电导率、Zeta电位和全功能稳定性分析等方法对原油与NaOH溶液之间反应速率和乳液稳定性进行了研究。结果表明,DDBAC可以显著提高原油与碱液反应速率并且有效抑制乳化。在25℃,DDBAC质量浓度为400 mg/L时,反应速率提高了15倍;在反应温度为50℃,NaOH质量分数为4%时,随着DDBAC质量浓度的增加,碱液含油量和Zeta电位均显著降低,当DDBAC质量浓度为300 mg/L时,4% NaOH溶液油含量降至79.69 mg/L,减少51.79%,Zeta电位从-38.087 mV降至-27.97 mV。原油酸值经二级碱洗脱酸后可以降至0.41 mg(KOH)/g。

关键词:高酸原油;碱洗;十二烷基二甲基苄基氯化铵;相转移催化剂;乳化;反应速率

中图分类号:TE65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)03-0151-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.03.036

Effect of dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride on alkali washing decarboxylation of highly sour crude oil

LUAN Yu-Hua, YANG Jing-Yi*, XU Xin-Ru

(Research Institute of Petroleum Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;)

Abstract: In order to solve the slow reaction rate and serious emulsification problems during alkali washing of highly sour crude oil, the reaction rate between crude oil and NaOH solution and emulsion stability are studied by conductivity meter, micro-electrophoresis apparatus and Turbiscan LAB analyzer, using dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride (DDBAC) as phase transfer catalyst and demulsifier. The results show that DDBAC can significantly improve the reaction rate of crude oil with NaOH solution and effectively inhibit the emulsification. When the dosage of quaternary ammonium salt is 400 mg/L, the reaction rate is increased by 15 times at 25℃. When the reaction temperature is 50℃, the mass fraction of NaOH is 4% and the dosage of quaternary ammonium salt is 300 mg/L, oil content in alkali liquor is 79.693 mg/L, which is decreased by 51.79%, and Zeta potential is reduced from -38.087 mV to -27.972 mV. The acid value of crude oil can be decreased to 0.41 mg(KOH)/g after secondary alkali washing.

Key words: highly sour crude oil; alkali washing; dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride; phase transfer catalyst; emulsification; reaction rate

随着世界原油重质化和劣质化程度的加深,高酸原油会对生产装置产生严重的腐蚀,对长周期安全生产具有严重影响。一般认为,当原油酸值大于0.5 mg(KOH)/g时便会影响原油的储存、运输和加工^[1-3]。原油中的石油酸主要以环烷酸为主,作为一种重要的化工原料,环烷酸具有广泛的应用空间^[4]。因此,开发高效的原油脱酸工艺,对于降低生产成本,完善我国石油加工多元化模式具有重要意义。

碱洗脱酸法可利用现有的电脱盐设备,在不破坏分子结构的前提下实现环烷酸的回收和再利用^[5-6]。李江浩等在温度为60℃,剂油体积比为

2:1,氨水质量分数为5%时,利用氨醇法将馏中减二线馏分油酸值降至0.5 mg(KOH)/g以下^[7]。郑盟主等^[8]发现在温度为72℃,NaOH质量分数为3 100 μg/g,剂油质量比为0.35时,原油脱酸率可达95%以上。杨敬一等^[9]采用填料塔进行原油脱酸,原油和碱液在填料表面流动,通过液滴的表面更新,既强化了反应传质过程,又避免了混合强度过大引起的油水乳化严重以及原油和碱液难以分离的问题。

一般认为碱洗脱酸中酸碱中和反应在瞬间完成,但实际并非如此,由于反应属于液液非均相反应,油相与水相之间的界面传质阻碍了两相间酸碱

收稿日期:2016-09-28

作者简介:栾雨骅(1990-),男,硕士生,研究方向为石油加工,luanyh@163.com;杨敬一(1970-),男,博士,副研究员,主要研究方向为石油乳状液破乳,通讯联系人,021-64252434, jyyang@ecust.edu.cn。

中和反应的反应速率。笔者采用十二烷基二甲基苄基氯化铵 (DDBAC) 为相转移催化剂,降低油水相界面的传质阻碍作用,加快反应速率,同时可以降低体系的乳化倾向,显著减少碱液中的油含量^[10]。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

新疆原油,取自中石油乌鲁木齐石化公司,油品性质如表 1 所示;氢氧化钠、无水乙醇、十二烷基二甲基苄基氯化铵 (DDBAC, 质量分数为 99%), 均为分析纯;层析用硅胶,上海天莲化工科技有限公司生产;航空煤油,中石化上海高桥石化有限公司生产。

表 1 原油性质

| 密度 (50℃)/ (g·cm ⁻³) | 黏度 (50℃)/ (mPa·s) | 酸值/ [mg(KOH)· g ⁻¹] | w(胶 质)/ % | w(沥 青质)/ % | w(残 炭)/ % | w(灰 分)/ % |
|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| 0.868 | 28.8 | 2.21 | 12.551 | 1.610 | 4.324 | 0.085 |

JRJ300-S 剪切乳化机,上海索映仪器有限公司生产;JS94H2 微电泳仪,上海中晨数字技术设备有限公司生产;DDS-11A 电导率仪,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;ZD-3A 自动电位滴定仪,上海安亭电子仪器厂生产;752N 紫外可见分光光度计,上海精科实业有限公司生产;Turbiscan LAB 全功能稳定性分析仪,法国 Formulacion 公司生产。

1.2 原油脱酸方法

(1) 将质量分数 4% 的 NaOH 水溶液与原油按体积比 1:4 混合,在 70℃, 转速 400 r/min 下充分搅拌 10 min, 转移至电脱盐罐中,在电场作用下使油水分层。

(2) 上层油相经水洗后进行酸值测定 (GB/T 7304—2014)。

(3) 重复上述操作进行二级碱洗脱酸。

1.3 反应速率测定

配制 0.01 mol/L 的 NaOH 无水乙醇溶液;用硅胶吸附过的航空煤油作溶剂,配制 0.01 mol/L 的苯酚、苯甲酸、环烷酸、十二酸、十六酸模拟油溶液以及 1 g/L 的新疆原油模拟油溶液;将 NaOH 无水乙醇溶液和模拟油在 30℃ 恒温水浴中预热 10 min 后等体积混合,同时开始计时,每隔一定时间记录电导率数值^[11]。

1.4 乳状液稳定性测定

将原油和碱液按体积比 3:7 在 50℃ 预热 30 min 后,在 JRJ300-S 剪切乳化机中搅拌,转速为

7 000 r/min, 搅拌时间为 10 min, 所得乳状液通过 Turbiscan LAB 全功能稳定性分析仪进行稳定性分析;乳状液在 50℃ 水浴中静置分层 6 h, 下层清液采用 SL93.2—1994 紫外分光光度法测定碱液中含油量。

1.5 Zeta 电位测定

常温下,将 1.4 中所得下层清液通过 JS94H2 微电泳仪测定 Zeta 电位。

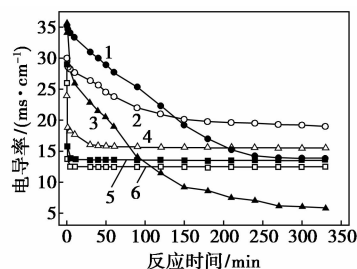
2 结果与讨论

2.1 DDBAC 对反应速率的影响

在 25℃, 醇油体积比为 1:1 时,考察了苯酚、苯甲酸、环烷酸、十二酸、十六酸以及原油等与 NaOH 反应的电导率随时间变化情况,如图 1 所示。环烷酸、十二酸和十六酸的电导率在瞬间达到平衡,说明他们的反应速率很快。由于航煤、水和醇等不发生电离,有机酸的电离常数很小,也可认为不发生电离,他们不影响体系的电导率变化,因此,所测定的电导率变化主要是 OH⁻、H⁺ 和生成产物离子浓度的变化。假设反应均为二级反应,且在稀溶液中进行。根据式(1),以 1/(L - L_∞) 对 t 作图,由直线的斜率即可求出反应速率常数 k。

$$1/(L - L_{\infty}) = akt/(L_0 - L_{\infty}) + 1/(L_0 - L_{\infty}) \quad (1)$$

式中:L₀、L_∞、L 分别为起始时刻、终了时刻和任意时刻时反应体系的电导率,μS/cm;a 为 NaOH 的浓度, mol/L。



1—苯酚;2—苯甲酸;3—原油;4—环烷酸;
5—十二酸;6—十六酸

图 1 各种酸及原油电导率随时间变化情况

由电导率计算得到的各种酸及原油的反应速率常数 k,如表 2 所示。由表 2 可以看出,以十二酸和十六酸为代表的脂肪酸与 NaOH 的反应速率最快,反应可在瞬间完成;原油的反应速率与苯甲酸相差不多,但明显低于环烷酸,说明相界面的传质阻碍作用影响了原油脱酸的反应速率,降低了其脱酸效率。所以选择加入相转移催化剂来提高原油脱酸的反应速率。

表2 各种酸及原油的反应速率常数

| 种类 | 十二酸 | 十六酸 | 环烷酸 | 苯甲酸 | 苯酚 | 原油 |
|-------------------------------------|-----|-----|------|-------|-------|-------|
| 反应速率/ [L·(mol·s) ⁻¹] | ∞ | ∞ | 15.3 | 3.121 | 0.756 | 2.937 |

在25℃,考察DDBAC质量浓度对原油中反应速率 k 的影响,结果如图2所示。反应速率随着DDBAC质量浓度的增加而增加,当质量浓度为400 mg/L时,反应速率增大幅度趋于平缓,此时体系的反应速率较不含DDBAC时提高了约15倍,效果明显。这是由于DDBAC离子(Q⁺)首先与醇相中的亲核离子OH⁻形成离子对,将其带入油相与H⁺发生中和反应,同时得到的Q⁺返回醇相继续与OH⁻结合,如此循环,从而降低了相界面传质阻碍对反应的抑制作用,加快了反应速率^[12]。

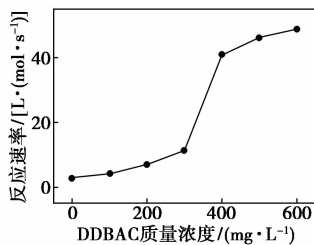


图2 DDBAC质量浓度对反应速率的影响

2.2 DDBAC对乳状液稳定性的影响

在50℃,油水体积比为3:7时,分别考察NaOH质量分数为1%和4%时DDBAC质量浓度对碱液含油量的影响,结果如图3所示。随着DDBAC质量浓度的增加,碱液中含油量均减小,当DDBAC质量浓度为300 mg/L时,碱液油含量分别降低38.68%和51.79%,为191.29 mg/L和79.693 mg/L,继续增大其质量浓度,碱液含油量不再明显降低。这是由于DDBAC中的活性离子扩散到油水界面顶替了原来界面的活性离子,从而改变了界面强度,使分散相易于聚并和分离,但当油水界面上活性离子的吸

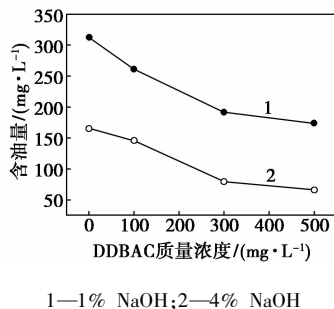
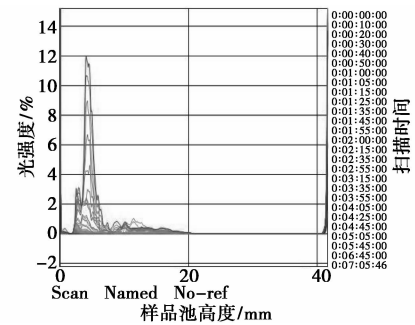


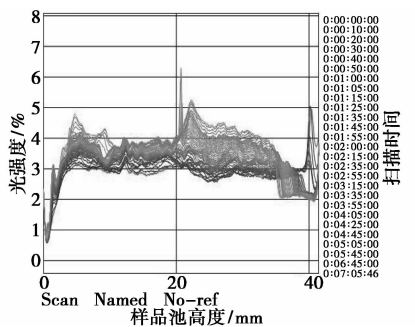
图3 DDBAC质量浓度对碱液中含油量的影响

附达到饱和时,界面强度不再发生变化,所以碱液含油量不会进一步降低。

在50℃,NaOH质量分数为1%,油水体积比为3:7,DDBAC质量浓度为400 mg/L时,考察了

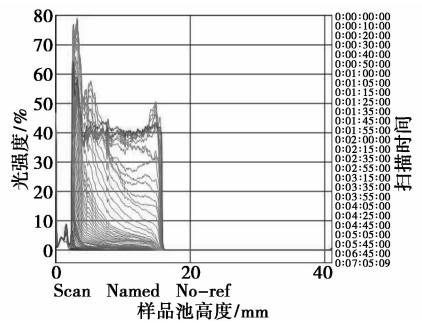


(a) 透射光随时间变化

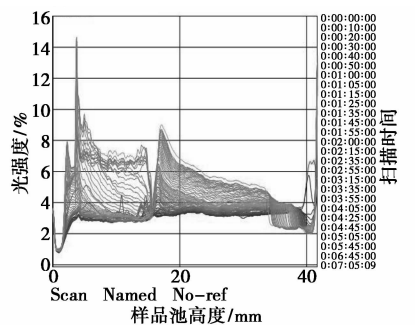


(b) 背散射光随时间变化

图4 不含DDBAC时透射光和背散射光随时间变化图谱



(a) 透射光随时间变化



(b) 背散射光随时间变化

图5 含DDBAC时透射光和背散射光随时间变化图谱

DDBAC 对油水乳状液稳定性的影响。不含 DDBAC 和含 DDBAC 的乳状液在 50℃ 于 Turbiscan LAB 多功能稳定性分析仪扫描 6 h 得到的透射光和背散射光扫描图分别如图 4 和图 5 所示。

根据反射物理模型,背散射光强度与体系的颗粒体积分数的平方根成正比,与颗粒平均粒径的平方根成反比:

$$BS(\%) = f(\varphi/d)^{1/2} \quad (2)$$

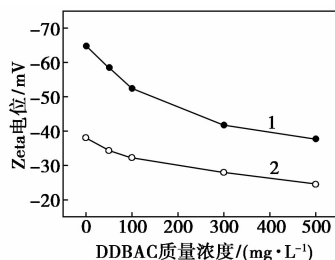
式中:BS 为背散射光强度; φ 为颗粒体积分数; d 为颗粒平均粒径; f 为简化常数。

当颗粒粒径小于 880 nm 时,背散射光强度随颗粒粒径的增大而增大;当颗粒粒径大于 880 nm 时,背散射光强度随颗粒粒径增大而减小,其中 880 nm 为光源波长;透射光强度则随体系颗粒体积分数的增大而减小^[13-15]。

由图 4(a)和图 5(a)可知,透射光均出现在样品池下部,且图 5(a)相比于图 4(a),透射光的强度和变化幅度更大,其中 $\Delta T_5 = 36.47\%$, $\Delta T_4 = 3.392\%$ (T 为透射光强度),说明在样品池底部,含 DDBAC 的体系比不含 DDBAC 的体系更加澄清,分散相颗粒体积分数更低;由图 4(b)和图 5(b)可知,在样品池的下部,体系为水包油型乳状液(O/W),背散射光强度均随时间逐渐增大,这是由于在分散相颗粒粒径小于 880 nm 时,颗粒之间碰撞聚并使颗粒粒径增大,背散射光强度随之增大,且 $\Delta BS_5 = 2.5\%$ 大于 $\Delta BS_4 = 0.7\%$ (BS 为背散射光强度),说明含 DDBAC 体系的颗粒碰撞聚并速度较大;在样品池的中部,图 4(b)和图 5(b)的背散射光强度均随时间逐渐增大,且背散射光曲线均有较大幅度的波动, $\Delta BS_5 = 3.1\%$ 大于 $\Delta BS_4 = 1.4\%$,说明分散相颗粒粒径也在增大,同时发生颗粒的迁移,含 DDBAC 体系颗粒的迁移速率大于不含 DDBAC 的体系,并且图 5(b)的曲线随时间逐渐向右偏移,而图 4(b)则是相对垂直的变化,这说明中部油水乳化中间层随时间逐渐减小,破乳效果更好;在样品池的上部,2 个体系的曲线均出现突变,背散射光强度随时间逐渐减小,这是由于此时体系为油包水型乳状液(W/O),当颗粒粒径大于 880 nm 时,背散射光强度随着颗粒粒径的增大而减小, $\Delta BS_5 = 1.7\%$ 大于 $\Delta BS_4 = 1.1\%$,同时,图 4(b)和图 5(b)的曲线均随时间向左移动,说明分散相水滴粒径逐渐增大,聚并下沉。因此,加入 DDBAC 可降低乳状液稳定性,加快油水分层,抑制乳化。

2.3 DDBAC 对 Zeta 电位的影响

在 50℃,油水体积比为 3:7 下,分别考察 NaOH 质量分数为 1% 和 4% 时,DDBAC 质量浓度对 Zeta 电位的影响,如图 6 所示。由图 6 可知,4% NaOH 体系的 Zeta 电位相对于 1% NaOH 体系低,体系更趋于不稳定,这是由于在碱质量分数低时,碱液与原油中的环烷酸、胶质和沥青质物质生成阴离子型表面活性剂,使油水界面上的负电荷密度增大,Zeta 电位增大;但随着碱液质量分数的增加,相当于增大了乳状液的矿化度,使油水界面上负电荷密度增大的同时又压缩油水界面的双电层,反而使 Zeta 电位降低。



1—1% NaOH;2—4% NaOH

图 6 DDBAC 质量浓度对 Zeta 电位的影响

由图 6 中还可以看出,随着 DDBAC 质量浓度的增加,Zeta 电位逐渐降低,当其质量浓度为 300 mg/L 时,Zeta 电位分别从 -64.772 mV 和 -38.087 mV 降至 -41.768 mV 和 -27.972 mV,这是由于 DDBAC 作为一种阳离子表面活性剂可以吸附到油水界面顶替原来界面上带有负电荷的活性物质,使界面负电荷密度降低,从而降低了 Zeta 电位,结果使分散相之间的斥力减小,液滴易于聚并和分离,这与碱液中含油量的变化趋势相吻合。

在提升体系反应速率的同时,DDBAC 可以抑制油水体系的乳化倾向,显著减少碱液中的油含量。具有条件温和,选择性高,适用于非均相反应的特点。

2.4 原油脱酸效果

新疆混合原油脱酸效果如表 3 所示。由表 3 可

表 3 新疆混合原油脱酸效果

| | 原油 | 一级碱洗 | 二级碱洗 |
|--|------|-------|-------|
| 未加 DDBAC 酸值/[mg(KOH) · g ⁻¹] | 2.21 | 1.29 | 0.77 |
| 脱酸率/% | — | 41.63 | 65.16 |
| 加入 DDBAC 酸值/[mg(KOH) · g ⁻¹] | 2.21 | 1.04 | 0.41 |
| 脱酸率/% | — | 52.94 | 81.45 |

以看出,通过加入 DDBAC 相转移催化剂,原油经二级碱洗脱酸后的酸值可以降至 $0.41 \text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$, 低于 $0.5 \text{ mg}(\text{KOH})/\text{g}$, 符合标准,且脱酸率较未加 DDBAC 时提升了约 15%。

3 结论

(1)通过对不同种类的酸与碱反应速率常数的测定发现,原油中酸碱中和反应速率较慢,DDBAC 可以显著提高原油脱酸过程中的酸碱中和反应速率,当其用量为 400 mg/L 时,反应速率有明显的提升。

(2)DDBAC 可以有效降低原油脱酸过程中的乳化倾向,降低体系的稳定性,碱液中油含量和 Zeta 电位均随着其质量浓度的增加而减小。在 50°C , NaOH 质量分数为 1% 和 4%,加入量为 300 mg/L 时,NaOH 溶液油质量浓度分别减少 38.68% 和 51.79%,降低至 191.29 mg/L 和 79.693 mg/L ,Zeta 电位分别从 -64.772 mV 和 -38.087 mV 降至 -41.768 mV 和 -27.972 mV 。

(3)Zeta 电位和全功能稳定性分析表明,油滴颗粒电荷电负性的降低导致颗粒聚并和粒径的增大,是抑制乳化的主要原因。

参考文献

- [1] 李雪静. 世界能源格局调整与炼油工业发展动向[J]. 石化技术与应用,2015,33(1):1-9.
- [2] Anderson K, Goodrich P, Hardacre C, *et al.* Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids[J]. Fuel, 2013, 108:715-722.

- [3] Nurasmah Mohd Shukri, Wan Azelee Wan Abu Bakar, *et al.* Removal of naphthenic acids from high acidity Korean crude oil utilizing catalytic deacidification method[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 28:110-116.
- [4] 于曙艳, 马忠庭, 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.
- [5] 李本高, 王嵩, 谭丽. 典型高酸原油乳化原因与破乳新方法[J]. 石油学报, 2015, 31(2):568-571.
- [6] 梁志勇, 张靖. 北疆高酸超稠原油预处理研究[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(10):28-31.
- [7] 李江浩, 戴咏川, 吴世逵. 绥中减二线馏分油氨醇法脱酸研究[J]. 现代化工, 2016, 36(4):65-67.
- [8] 郑盟主, 戴俊峰, 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.
- [9] 杨敬一, 徐心茹, 包喜荣, 等. 原油脱酸装置和方法: CN, 102925208[P]. 2016-06-29.
- [10] Hussain I Khalaf, Omar A Hasan. Effect of quaternary ammonium salt as a phase transfer catalyst for the microwave depolymerization of polyethylene terephthalate waste bottles[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 192:45-48.
- [11] 李明远, 吴肇亮. 石油乳液[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 354-355.
- [12] 姜铁辉, 张连红, 陈顺江. 相转移催化剂对模拟原油脱酸反应的影响[J]. 炼油技术与工程, 2015, 45(2):61-63.
- [13] Duy Nguyen, Vittoria Balsamo. Emulsification of heavy oil in aqueous solutions of poly(vinyl alcohol): A method for reducing apparent viscosity of production fluids[J]. Energy & Fuels, 2013, 27:1736-1747.
- [14] Liu Jia, Huang Xiang-feng, Lu Li-jun, *et al.* Turbiscan Lab[®] Expert analysis of the biological demulsification of a water-in-oil emulsion by two biodemulsifiers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190:214-221.
- [15] 江漩涛, 敬加强, 杜磊, 等. TURBISCAN LAB 稳定性分析仪研究稠油乳液稳定性[J]. 现代化工, 2016, 36(1):176-179. ■

道康宁新推出 5 种高性能光学有机硅封装胶

2017年2月28日陶氏化学的全资子公司道康宁宣布新推出5种光学封装胶(OEs)。这5种产品不仅进一步丰富了道康宁快速增长的LED创新解决方案产品组合,更大增强了当前LED封装厂商的设计灵活性。由于具有超高的热和光学稳定性,以及优化的折射率、硬度和气体阻隔性能,这5款产品还提升了超大功率LED封装方案的设计自由度,如陶瓷基SMD(surface mount device), COB(chip on-board)和PLCC(plastic leaded chip carrier)封装。

这5种新产品为OE-7840, OE-7841, OE-7843, OE-7810及OE-7820光学封装胶,均属于道康宁[®]品牌系列。其分为两大有针对性性能的不同类别,均可在 150°C 持续高温下保持优越的光热稳定性和可靠性。其中3种产品可为OEM提供优化的折射率和其他特性,以提高大功率PLCC LED封装的效率及可靠性。这3种产品分别为:Dow Corning[®](道康宁)OE-7840, Dow Corning[®](道康宁)OE-7841和

Dow Corning[®](道康宁)OE-7843光学封装胶。OE-7840和OE-7841分别具有高达1.5和1.48的折射率,使设计者能够优化光输出,同时确保其LED封装具有良好的气体阻隔性能。OE-7843封装胶的折射率为1.5,为3款产品中最高,且具有良好的银片抗腐蚀性,有助于大功率PLCC LED封装件承受严酷环境的挑战。

Dow Corning[®](道康宁)OE-7810和Dow Corning[®](道康宁)OE-7820这两种新产品则专门针对极高耐热性,而非银片抗腐蚀性的大功率COB和陶瓷基SMD LED封装。其有不同硬度可供选择,专用于提高耐久性,且可根据设计参数进行量身定制。OE-7810封装胶可提供高达55A的硬度选择,适用于要求更高延伸率的封装应用,可提高热循环下的耐久性。OE-7820封装胶的硬度高达70A,硬度更高,操作性更好,且可将粉尘吸附作用降至最低。(刁禹)