

一种石蜡基原油低温破乳剂的合成研究

成琛, 王飞, 刘英杰, 杨基和*

(常州大学江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏常州 213164)

摘要:以脂肪醇类聚醚(BP2040)和丙烯酸为原料, 苯磺酸为催化剂, 二甲苯为溶剂, 过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 进行酯化—聚合反应, 一步法合成了高分子低温原油破乳剂。探究了反应的最佳合成工艺, 并针对某炼油厂含水 35.2% 的石蜡基原油的合成产品进行了低温破乳性能评价。研究表明: $m(\text{BP2040}):m(\text{丙烯酸})=5:1$, 催化剂质量分数为 0.6%, 引发剂质量分数为 0.3%, 酯化时间为 4 h, 聚合时间为 4 h 时, 合成产品的破乳性能优于单剂 BP2040。产品在 60℃ 下的脱水率为 99.10%, 与当前炼厂 100℃ 以上脱水效率相当, 达到低温破乳的目的。

关键词: 低温破乳剂; 合成; 研究

中图分类号: TQ314

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0067-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.04.016

Synthesis of a paraffin-based low-temperature crude oil demulsifier

CHENG Chen, WANG Fei, LIU Ying-jie, YANG Ji-he*

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A one-step process of esterification and polymerization reaction is developed to prepare polymeric low-temperature demulsifier, using fatty alcohol polyether (BP2040) and acrylic acid as raw materials, benzene sulfonic acid as catalyst, dimethylbenzene as solvent and benzoyl peroxide (BPO) as initiator. The process conditions are optimized. The low-temperature demulsification performance of the synthesized product on paraffin-based crude oil of a refinery plant is evaluated as well. The optimal preparation conditions are as follows: 5:1 mass ratio of BP2040 and acrylic acid, 0.6 wt% of the catalyst dosage, 0.3 wt% of the initiator dosage, 4 h of both esterification and polymerization time. Under the optimized operating conditions, the dehydration efficiency of the synthesized demulsifier is superior to BP2040. The product's dehydration efficiency at 60℃ is 99.10%, which is similar to the dehydration efficiency in oil refineries at 100℃. The results show that the purpose of low-temperature demulsification is achieved.

Key words: low-temperature demulsifier; synthesis; research

我国高凝石蜡基原油储量丰富, 炼油厂破乳温度均在 100℃ 以上, 因此导致能耗大的缺陷。笔者利用脂肪醇类聚醚(即单剂 BP2040)进行丙烯酸接枝改性, 合成一种新型低温破乳剂。考察了原料配比、催化剂质量分数、引发剂质量分数以及酯化和聚合时间等因素对合成产品破乳效果的影响。由于原油为石蜡基基质, 其凝点为 46℃, 为了保持较好的流动性, 将破乳目标温度定位在凝点以上 15℃ 左右, 即炼厂高蜡原油储存温度 60℃。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

BP2040, 句容高新技术有限公司生产; 丙烯酸(化学纯), 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 对甲苯磺酸(分析纯), 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 过氧化苯甲酰(化学纯), 江苏强盛功能化学股份有限公司生产; 二甲苯(分析纯), 上海凌峰化学

试剂有限公司生产; 四氢呋喃(分析纯), 上海凌峰化学试剂有限公司生产。

Nicolet460 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司生产; WATER 515 型凝胶制备色谱仪, 美国 WATERS 公司生产; BZY-2 型全自动界面张力仪, 上海衡平仪器有限公司生产。

1.2 原油脱水率的测定

原油破乳剂脱水性能的评价依据为 SY/T 5281—2000《原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)》, 脱水率计算式为:

$$\text{原油脱水率} = (\text{脱水体积} / \text{原油总含水体积}) \times 100\%$$

1.3 合成步骤

在装有温度计、搅拌器、回流冷凝管的三口烧瓶中加入计算量的 BP2040、丙烯酸、对甲苯磺酸和 100 mL 二甲苯, 放入油浴中逐步升温至 140℃, 发生酯化反应; 然后, 加入 BPO, 控制温度在 85~90℃ 进行聚合反应; 反应结束后蒸馏, 于温度 110℃ 下真空

收稿日期: 2016-10-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(21306014); 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室开放课题基金资助项目(BM2012110)

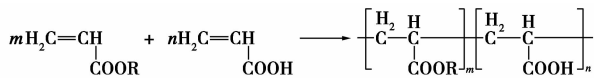
作者简介: 成琛(1992-), 男, 硕士生, 研究方向为油品添加剂, 1274090183@qq.com; 杨基和(1955-), 学士, 教授, 主要从事石油加工方面的研究, 通讯联系人, yangjihe@cczu.edu.cn。

干燥 30 min 得到产物。整个反应过程由酯化反应和聚合过程组成,反应式如下:

酯化反应:



聚合反应:



2 结果与讨论

2.1 单因素合成条件考察

在破乳温度为 60℃,破乳剂质量浓度为 60 mg/L 条件下,分别考察了原料质量比(BP2040 和丙烯酸)、催化剂质量分数、引发剂质量分数、酯化时间和聚合时间等因素对石蜡基原油的破乳效果。

2.1.1 原料质量比对破乳性能的影响

在催化剂质量分数为 0.6%,引发剂质量分数为 0.2%,酯化时间为 3 h,聚合时间为 4 h 条件下,考察原料质量比对产物破乳性能的影响,如图 1 所示。

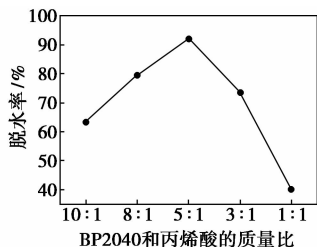


图 1 原料质量比对脱水率的影响

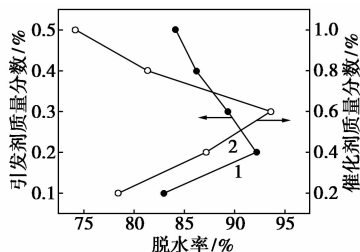
由图 1 可以看出,随着丙烯酸用量的增加,脱水率有所提高,当质量比达到 5:1 后,脱水率开始下降,这是由于适当提高丙烯酸的用量,可使反应比较完全,但丙烯酸过量时会使酯化反应速度加快,不易控制,从而影响产物支链化程度。

2.1.2 催化剂和引发剂质量分数对破乳性能的影响

在原料质量比为 5:1,酯化时间为 3 h,聚合时间为 4 h,引发剂质量分数为 0.2% 时,考察催化剂质量分数对产物破乳性能的影响;控制催化剂质量分数为 0.6%,考察引发剂质量分数对产物破乳性能的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,当催化剂的质量分数为 0.6% 时,产物的脱水性能最优,为 93.62%;当催化剂质量分数超过 0.6% 时,产物脱水性能降低。这是由于催化剂质量分数过多会导致逆反应速率增大,降低产物的转化率。随着引发剂质量分数的增加,产物脱水率先增大后减小,引发剂质量分数为

0.2% 时,产物的脱水率达到最高 92.19%,引发剂质量分数较低时,脱水率较低。原因是聚合速率较慢,当引发剂质量分数过大,脱水率较低,反应体系活性中心增多,聚合速率过快,产物支链度下降^[1-2]。

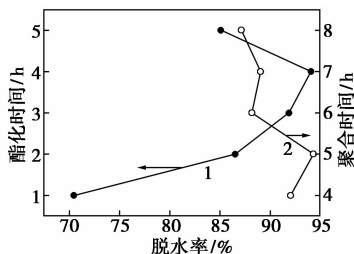


1—引发剂质量分数;2—催化剂质量分数

图 2 催化剂和引发剂质量分数对脱水率的影响

2.1.3 酯化时间和聚合时间对破乳性能的影响

在原料质量比为 5:1,催化剂质量分数为 0.6%,引发剂质量分数为 0.2%,控制聚合时间为 4 h,考察酯化时间对产物破乳性能的影响;控制酯化时间为 3 h,考察聚合时间对产物破乳性能的影响。结果如图 3 所示。



1—酯化时间;2—聚合时间

图 3 酯化时间和聚合时间对脱水率的影响

由图 3 可以看出,酯化时间为 4 h 时,产物的脱水性能达到最优的 94.10%,由于酯化反应是可逆反应,随着酯化时间的增加,平衡向右移动,使得酯化产率增加,有利于聚合生成产品。但是当酯化时间超过 4 h 后,产物脱水性能下降,这是由于反应时间过长导致产物分子结构进行一定程度的重排^[3],重排的结构不利于脱水。最佳聚合时间为 5 h,此时脱水率为 94.35%,聚合时间过长时,产物脱水率下降,原因是产物的交联度增大,从而扩散到油水界面的难度增大,导致脱水率降低^[4]。

2.2 正交实验考察

通过单因素实验得到的破乳剂合成的最优条件为:原料质量比 $m(\text{BP2040}):m(\text{丙烯酸})=5:1$,催化剂质量分数为 0.6%,引发剂质量分数为 0.2%,酯化时间为 4 h,聚合时间为 5 h,破乳剂质量浓度为 60 mg/L,此条件下得到的破乳剂的破乳效率为

95.15%。为了进一步分析各因素对破乳剂脱水性能的交互作用,在破乳温度为60℃,破乳剂质量浓度为60 mg/L基础上进行五因素四水平 $L_{16}(4^5)$ 的正交实验。正交实验的条件因素及水平设计如表1所示。

表1 正交实验的因素及水平设计

水平	原料 配比 (A)	催化剂质量 分数/% (B)	引发剂 质量分数/% (C)	酯化 时间/h (D)	聚合 时间/h (E)
1	10:1	0.2	0.1	2	4
2	8:1	0.4	0.2	3	5
3	5:1	0.6	0.3	4	6
4	3:1	0.8	0.4	5	7

根据表1的因子水平设计正交实验,结果如表2所示。

表2 正交实验结果

试验号	原料 质量比 (A)	催化剂质 量分数/% (B)	引发剂质 量分数/% (C)	酯化 时间/h (D)	聚合 时间/h (E)	脱水 率/%
1	10:1	0.2	0.1	2	4	57.48
2	10:1	0.4	0.2	3	5	68.11
3	10:1	0.6	0.3	4	6	73.68
4	10:1	0.8	0.4	5	7	54.90
5	8:1	0.2	0.2	4	7	70.17
6	8:1	0.4	0.1	5	6	71.16
7	8:1	0.6	0.4	2	5	77.90
8	8:1	0.8	0.3	3	4	68.79
9	5:1	0.2	0.3	5	5	84.32
10	5:1	0.4	0.4	4	4	95.74
11	5:1	0.6	0.1	3	7	88.49
12	5:1	0.8	0.2	2	6	76.91
13	3:1	0.2	0.4	3	6	49.78
14	3:1	0.4	0.3	2	7	53.19
15	3:1	0.6	0.2	5	4	62.09
16	3:1	0.8	0.1	4	5	50.12
均值1	63.54	65.44	66.81	66.37	71.03	
均值2	72.01	72.05	69.32	68.79	70.11	
均值3	86.37	75.54	70.00	72.43	67.88	
均值4	53.80	62.68	69.58	68.12	66.69	
极差	32.57	12.86	3.19	6.06	4.34	
最佳组合			A3B3C3D3E1			

由正交实验结果和极差分析可知,新型低温破乳剂合成的最佳工艺条件为:原料质量比为5:1,催化剂质量分数为0.6%,引发剂质量分数为0.3%,酯化时间为4 h,聚合时间为4 h。原料的质量比对改性破乳剂的脱水性能影响最大。影响因素由大到小依次为原料质量比>催化剂质量分数>酯化时间>聚合时间>引发剂质量分数。利用上述正交实

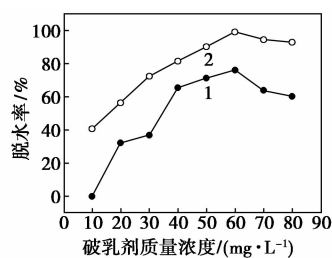
验所得的最佳条件合成的破乳剂进行3次对比破乳实验,得到脱水率为99.10%,高于单因素优化实验得到的95.15%的破乳效率。

2.3 破乳性能对比考察

在最佳合成条件的基础上,考察了合成破乳剂和BP2040的破乳性能。

2.3.1 最佳质量浓度的对比

在相同的脱水温度(60℃)、脱水时间(120 min)下,合成破乳剂质量浓度、BP2040质量浓度与脱水率的关系如图4所示。



1—BP2040;2—合成产物

图4 合成破乳剂与BP2040对石蜡基原油脱水性能的考察

由图4可以看出,在质量浓度相同情况下,合成破乳剂的脱水率总是高于BP2040;当质量浓度达60 mg/L时最高,达到了99.10%,比BP2040高出22.91%。

2.3.2 低温脱水对比

在相同的质量浓度(60 mg/L)和脱水时间(120 min)下,脱水温度(55~65℃)对合成破乳剂与BP2040的脱水性能的影响如表3所示。

表3 BP2040与合成破乳剂在不同温度下对石蜡基原油的脱水效果

破乳剂	不同温度下的破乳率/%			脱出 水色	油水 界面
	55℃	60℃	65℃		
BP2040	54.32	76.19	80.41	微浊	齐
合成产物	83.70	99.10	99.15	清	齐

由表3可知,在所有考察温度下,合成破乳剂的脱水率均高于BP2040,在60℃的脱水率为99.10%,与当前炼厂100℃以上脱水效率相当,达到了低温脱水的效果。

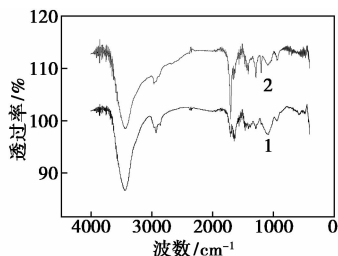
2.4 产物表征

2.4.1 红外光谱分析

BP2040和合成破乳剂的红外谱图见图5。

由图5可以看出,在 3420 cm^{-1} 的伸缩振动峰为羟基,合成破乳剂在波数为 1710 cm^{-1} 出现强吸收峰,说明产物中存在酯基;原料和产品在 $1850\sim$

1 800、1 780~1 740 cm^{-1} 处无峰,说明没有游离酸,可以判断丙烯酸只是存在于反应初始阶段;在 1 084 cm^{-1} 出现的伸缩振动为醚键。结果表明:合成了含有酯基的聚醚破乳剂。



1—BP2040;2—合成破乳剂

图 5 产品的红外谱图

2.4.2 凝胶色谱分析

BP2040 和 2 种不同条件改性产物的凝胶色谱分析如表 4 所示。其中产品 2 为最优合成破乳剂,产品 1 为破乳效率低于最优破乳剂的合成产品。BP2040、产品 1 和产品 2 在破乳温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,破乳剂质量浓度为 60 mg/L 时的破乳效率分别为 76.19%、88.49%、99.10%。

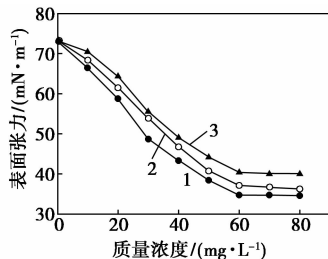
表 4 破乳剂的 GPC 分析

破乳剂	数均相对分子质量		相对分子质量分布/Pd
	质量 M_n	质量 M_w	
BP2040	6106	8408	1.38
产品 1	8247	12041	1.46
产品 2	11372	16944	1.49

由表 4 可以看出,合成产品 2 的相对分子质量最大,产品 1 次之,BP2040 最小,这与 3 种破乳剂的破乳效率是一致的。董国君等^[5]的研究表明,当破乳剂分子质量较小时,分子链较短,膜排水效率较小,而大分子质量、长分子链的破乳剂可以顶替更多的天然乳化剂,膜排水效率较大,破乳效果较好。

2.4.3 表面张力的测定

合成破乳剂和 BP2040 在不同质量浓度下的表面张力如图 6 所示。



1—产品 2;2—产品 1;3—BP2040

图 6 表面张力随质量浓度的变化情况

由图 6 可以看出,3 种破乳剂的临界胶束浓度 (CMC) 均为 60 mg/L ,与 2.3.1 中实验所得的破乳剂最佳质量浓度为 60 mg/L 是一致的。吴凯凯等^[6]和张春玲等^[7]认为,破乳剂质量浓度在 CMC 时,破乳效果最佳,因为在较低质量浓度时,破乳剂分子以单体形式吸附在油水界面,吸附量与浓度成正比,浓度越高,顶替的天然活性物质就越多。而当破乳剂质量浓度接近或等于 CMC 时,界面吸附也趋于平衡,此时界面张力不再下降,脱水率也达最大。若再增加破乳剂浓度,破乳剂分子开始聚集成团形成胶束,反而使界面张力有所上升,脱水率下降。

由图 6 还可以看出,相同质量浓度下,BP2040 的表面张力最大,产品 1 次之,而产品 2 的表面张力最小。表面张力越小,表面活性越大,由于润湿和渗透的作用,表面活性越大越易吸附到油水界面上,降低界面膜的强度,从而提高破乳效率^[8],这也是合成的最优产品破乳性能优于 BP2040 的原因之一。

3 结论

(1)以单剂 BP2040 为原料,通过丙烯酸改性合成了一种新型破乳剂,确定了最佳合成工艺为: $m(\text{BP2040}):m(\text{丙烯酸})=5:1$,催化剂质量分数为 0.6%,引发剂质量分数为 0.3%,聚合时间和酯化时间均为 4 h。

(2)相对于原料 BP2040,合成破乳剂反应生成酯基,分子质量大,表面张力低,因而破乳效率高。

(3)合成破乳剂可以将石蜡基原油破乳温度由 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上降到 60 $^{\circ}\text{C}$,破乳剂质量浓度为 60 mg/L 时,破乳效率达 99.10%,与当前炼厂 100 $^{\circ}\text{C}$ 以上脱水效率相当,达到低温破乳的目的。

参考文献

- [1] 刘宏魏,郭丽梅,孙斌. 丙烯酸类共聚破乳剂的研究[J]. 天津化工,2006,20(3):52-54.
- [2] 杨杰. 新型破乳剂的合成与评价[D]. 北京:中国石油大学,2007.
- [3] 龙小柱,王闯,王肖肖,等. 蜡油降凝剂 PMST 的合成及其降凝效果[J]. 精细化工,2013,30(7):784-788.
- [4] 孙海超,刘英杰,杨基和. 原油低温破乳剂的研制[J]. 常州大学学报(自然科学版),2014,26(4):11-15.
- [5] 董国君,曹华,檀国荣. 嵌段聚醚破乳剂的合成及破乳规律[J]. 化学工程师,2006,10:64-66.
- [6] 吴凯凯,梁光川,马培江,等. 聚醚型稠油破乳剂破乳效果影响因素分析[J]. 天然气与石油,2010,28(2):12-14.
- [7] 张春玲,林梅钦,宗华,等. 破乳剂浓度对聚合物驱原油乳状液破乳及界面性质的影响[J]. 应用化工,2006,35(1):24-26.
- [8] 姜刚. 非聚醚型稠油低温破乳剂的合成及性能研究[D]. 大庆:东北石油大学,2014. ■