

表面活性剂对渣油沥青质体系分散性质的影响

李 传^{a*} 崔 敏^b 王继乾^a 石 斌^a 阙国和^a

(^a中国石油大学重质油国家重点实验室; ^b化学化工学院 东营 257061)

摘 要 通过流变学参数法研究十二烷基硫酸钠 (SDS)、十六烷基 三甲基溴化铵 (CTAB)、油酸 (OA) 和椰子胺 (CA) 对轮古常渣 (LGAR) 甲苯溶液中沥青质分散性质的影响。结果表明, LGAR 甲苯溶液中, 沥青质存在形态为流体力学意义上的球形, 表面活性剂能促进沥青质溶化, 使沥青质颗粒不规则程度增大。表面活性剂促进沥青质溶化能力大小顺序为 CA > OA > SDS > CTAB, SDS、OA 和 CA 具有沥青质解缔作用, 且解缔能力大小顺序为 CA > OA > SDS 而 CTAB 则在一定程度上促进沥青质缔合。

关键词 渣油, 表面活性剂, 流变学参数法, 沥青质, 分散性质

中图分类号: O647.2 TE622.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)01-0085-05

石油是具有复杂化学物理性质的胶体体系, 其中沥青质组分是以区别于其它分子的“微粒”存在^[1], 在石油胶体体系中, 沥青质构成了胶粒的胶核, 胶质吸附于沥青质上起胶溶作用, 芳香分为良好分散剂, 饱和分为不好的溶剂^[2-4]。在诸多研究中, 沥青质性质的研究结果是石油胶体溶液理论^[1]的最有力证明, 如: 沥青质可用低分子量烷烃沉降, 而且由于沥青质缔合作用使得在不同条件下测得的沥青质的分子量相差颇大; 通过超离心法、SANS法和 SAXS法可以观测到沥青质胶体体系存在某种程度的多分散性; 沥青质胶体体系具有依数性特征; 沥青质在甲苯、四氢呋喃等良好溶剂中具有固有粘度并呈现强烈的溶剂化状态; 沥青质胶束的直径介于 2~10 nm 之间, 处于胶体粒子大小范围之内^[5]。在一定条件下, 沥青质胶粒能在体系中稳定存在, 但由于沥青质具有显著的缔合性^[3,6], 随着体系性质的改变, 沥青质胶团及分散度均发生改变, 从而造成许多问题, 如石油开采中的孔道阻塞、运输中的管道阻塞、加工过程中的生焦、催化剂失活等^[7], 因此研究石油沥青质体系分散性质的变化具有非常重要的意义。在石油沥青质分散性质的研究中, Mohamed等^[8]利用表面张力法研究了沥青质组分在芳香性溶剂中的 CMC 证明正庚烷沥青质的缔合性强于正戊烷沥青质, 并通过 Gibb 等式计算出沥青质半径为 1.0 nm 左右, 与 SANS 数据接近。Rogel等^[9]和 Andersen等^[10]对比渣油沥青质在不同溶剂中的临界胶束浓度 (CMC), 表明 H/C 大的沥青质, CMC 较大, 缔合性较强。Stom等^[11]利用 SAXS 研究了减压渣油中沥青质颗粒的形态和大小, 发现沥青质颗粒为球形, 大小在 30~60 nm 具有多分散性。Stom等^[12]利用 SANS 对 Raw 减压渣油沥青质在甲苯 吡啶混合溶剂中的颗粒大小进行了研究, 发现沥青质颗粒在 3.0~3.2 nm 具有多分散性, 而且多分散性与用 SAXS 研究得到的结果非常接近。此外, 丁福臣等^[13]和张庆轩等^[14]分别通过流变学参数的方法对石油沥青质体系的缔合度与分散状态进行了研究, 进一步了解了石油沥青质分散体系的性质及其影响因素。

文献^[15,16]曾报道胺类具有解缔作用, 但未有相应的实验和理论计算证明, 因此, 本文选择椰子胺为活性添加剂, 酸类 (油酸)、含氮阳离子表面活性剂 (十六烷基 三甲基溴化铵) 和阴离子表面活性剂 (十二烷基硫酸钠) 为对比表面活性剂, 采用流变学参数法研究这 4 种表面活性剂对渣油沥青质体系分散性质的影响, 通过相对粘度确定体系沥青质胶团形态, 并计算了沥青质分子缔合参数。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

采用轮古常压渣油 (性质见表 1) 为原料油样; 选用十六烷基 三甲基溴化铵 (CTAB 分析纯)、十二

2007-02-07 收稿, 2007-05-04 修回

中国石油大学 (华东) 研究生创新基金项目 (b2006-10)

通讯联系人: 李传, 男, 在读博士; E-mail: lichuan_up@163.com 研究方向: 石油有机化学及重质油化学

烷基磺酸钠 (SDS 分析纯)、油酸 (OA 分析纯) 和椰子胺 (CA 工业品) 为添加剂, 甲苯 (分析纯) 为溶剂。

选择品氏毛细管粘度计 (上海申立玻璃仪器有限公司) 与 BF-03A 型运动粘度测定器 (大连北方分析仪器厂) 测定样品运动粘度。

表 1 LGAR 渣油性质

Table 1 Properties of residue (LGAR)

Density ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) (20 °C)	Viscosity ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (80 °C)	Carbon residue/% *	Condensation point/°C	Ash content/% *	H/C atomic ratio	ω (SARA four fractions) /%			
						Sat	Arom	Resin	C7-Asph
1.0072	7.448	18.41	40.0	0.125	1.44	32.45	26.16	21.14	20.25

* mass percent

1.2 实验方法

1.2.1 渣油 甲苯溶液的配制 以 LGAR 为溶质, 甲苯为溶剂, 在磨口锥形瓶中配制沥青质的质量分数为 0.5% ~ 8.0% 的渣油 甲苯溶液, 当溶质在甲苯回流装置中充分溶解后, 将溶液移入容量瓶, 定容后密封避光静置 24 h。

1.2.2 表面活性剂 甲苯溶液的配制 称取过饱和量的表面活性剂, 用甲苯加热溶解后密封避光静置 24 h 取出后用滤纸过滤, 滤液即为表面活性剂 甲苯溶液, 并认为该溶液中表面活性剂均达到饱和浓度。

1.2.3 渣油 表面活性剂 甲苯溶液的配制 准确称取一定量的 LGAR 加入与 LGAR 相同质量的表面活性剂 甲苯溶液, 再加入新鲜甲苯配置成沥青质的质量分数为 0.5% ~ 8.0% 的渣油 表面活性剂 甲苯溶液, 在甲苯回流装置中充分溶解后, 将溶液移入容量瓶, 定容后密封避光静置 24 h。

1.2.4 粘度的测定 按 GB/T265-88《石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法》测定表面活性剂 甲苯溶液和不同沥青质浓度的渣油 甲苯溶液、渣油 表面活性剂 甲苯溶液 40 °C 运动粘度。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对渣油沥青质体系对比粘度的影响

粘度是多分散体系的重要性质, 它反映了体系中分子间的相互作用、相行为以及分散相的多分散性、溶剂化程度、粒子形态等胶体性质, 其大小与分散相的颗粒大小、形状、相互作用以及分散相和分散介质间的相互作用有关^[17]。在牛顿型流体中, 影响粘度与分散相浓度关系的主要因素是分散相的多分散性、溶剂化和分散相形态^[14]。沥青质溶液相对粘度和沥青质浓度的关系如下式所示^[18]:

$$\lg(\eta_r) = K\phi M \quad (1)$$

$$v = Ct \quad (2)$$

$$\eta = \rho \quad (3)$$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4)$$

式中, η 为相对粘度; ϕ 为溶液中沥青质质量分数 (%); M 为沥青质数均相对分子质量 (g/mol); K 为常数; v 为溶液的运动粘度 (m^2/s); C 为粘度计常数 (m^2/s); t 为液体流过毛细管粘度计的时间 (s); ρ 为液体密度 (g/cm^3); η 和 η_0 分别为溶液和溶剂的动力粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)。

表 2 为 SDS、CTAB、OA、CA 甲苯饱和溶液 40 °C 相对粘度。由表 2 可知, 表面活性剂溶液的相对粘度与纯甲苯溶剂的相对粘度基本相同, 表面活性剂引起的溶液粘度变化可忽略不计。因此认为在测定渣油 表面活性剂 甲苯溶液粘度时, 可不考虑表面活性剂分子本身对溶液粘度的影响。

表 2 表面活性剂 甲苯溶液相对粘度

Table 2 Relative viscosities of the surfactant to toluene solutions

Surfactant	non	SDS	CTAB	OA	CA
Relative viscosity	1.00	1.01	1.02	1.01	1.00

图 1 为渣油表面活性剂 甲苯溶液相对粘度与沥青质浓度的关系。图中可见, 随着沥青质浓度降低, 溶液相对粘度急剧减小, 当沥青质的质量分数低于 0.01% 时, 溶液相对粘度基本保持不变。这是因为在含有较高沥青质的溶液中, 沥青质以缔合体的形式存在, 在逐步加入极性溶剂甲苯后, 沥青质缔合体能发生解缔作用, 使沥青质数均分子质量变小^[19 20], 从而使体系相对粘度降低; 而当沥青质的质量分数小到一定值 (ξ) 时, 体系沥青质基本以单体分子形式存在, 继续加入甲苯也不再引起其缔合数的变化, 因此体系相对粘度基本不变, 本实验中 ξ 为 0.01% (质量分数)。此外, 对于沥青质浓度相同的各种溶液, 体系相对粘度不同, 大小顺序为: CA > OA > SDS > CTAB > Blank

2.2 表面活性剂对沥青质缔合度的影响

在沥青质极稀溶液中 (沥青质浓度定为 ξ) 沥青质基本不发生缔合, 近似认为其以单体形式存在, 则沥青质分子的数均相对分子质量 M 为一定值 M_0 , 此时式 (1) 可写成:

$$\lg(\eta_0) = K\xi M_0 \tag{5}$$

当沥青质浓度 (ξ) 较大时, 体系沥青质发生缔合, 沥青质不再是以单体形式存在, 而是以沥青质的 1, 2, …, N 聚物形式 (N 为沥青质平均缔合度) 分散在体系中, 则体系沥青质数均相对分子质量为 NM_0 , 则 (1) 式可写成:

$$\lg(\eta_N) = K\xi_N NM_0 \tag{6}$$

若想求出在一定沥青质浓度下的沥青质的缔合度 N 则用式 (6) 除以式 (5):

$$N = \frac{\lg(\eta_N) \times \xi}{\lg(\eta_0) \times \xi_N} \tag{7}$$

式中, ξ 、 ξ_N 分别为无沥青质缔合和有沥青质缔合时的沥青质质量分数 (%); η_0 为沥青质浓度为 ξ 时体系的相对粘度; N 、 η_N 分别为沥青质浓度为 ξ 时体系沥青质平均缔合度和相对粘度。

将各种溶液中沥青质浓度 ξ 、该浓度下体系相对粘度 η_N 、 ξ 和 ξ 浓度下体系相对粘度 η_0 代入式 (7) 得到 4 种表面活性剂存在时, 溶液在不同沥青质浓度下的沥青质缔合数 N 与沥青质浓度的关系如图 2 所示。由图 2 可知, 相对于 LGAR 甲苯溶液, 加入 SDS、CA 和 OA 后, 不同沥青质浓度下的沥青质缔合度均有所降低, 说明这 3 种表面活性剂对 LGAR 沥青质都具有一定的解缔作用, 其解缔能力的大小顺序为 CA > OA > SDS。加入 CTAB 使得不同沥青质浓度下的沥青质缔合度增大, 这可能是由于 CTAB 具有抑制沥青质在极性溶剂中解缔的能力或者其本身具有促进沥青质缔合的能力。由于 4 种表面活性剂烷基链长度相差不大, 因此该现象可能是由于其结构官能团造成的, 由于沥青质带正电, 而对沥青质起解缔作用的表面活性剂官能团均可提供孤对电子, 可与沥青质作用, 改变沥青质本身 zeta 电

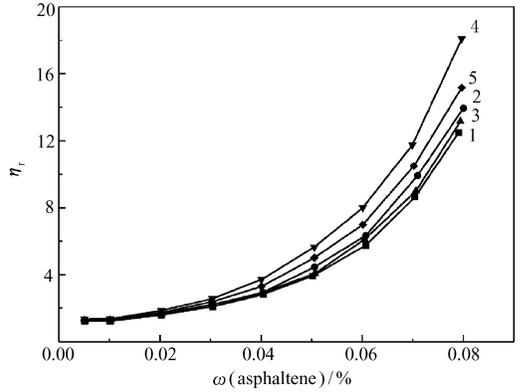


图 1 溶液相对粘度随沥青质浓度的变化

Fig 1 Relative viscosity of solution as a function of the asphaltene concentration

- 1. LGAR-Toluene solution (Blank);
- 2. LGAR-SDS-Toluene solution;
- 3. LGAR-CTAB-Toluene solution;
- 4. LGAR-CA-Toluene solution;
- 5. LGAR-OA-Toluene solution.

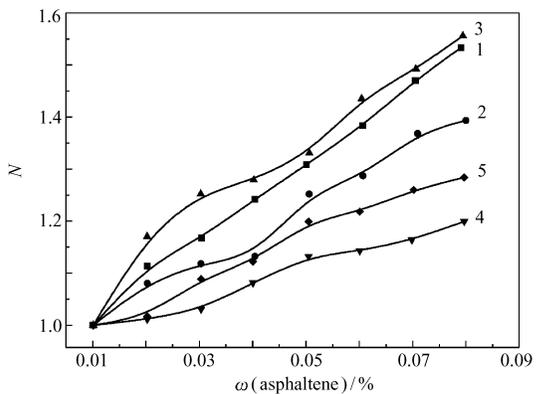


图 2 不同溶液沥青质缔合数和沥青质浓度的关系

Fig 2 Dependence of asphaltene aggregation number of different solutions on the asphaltene concentration

- 1. LGAR-Toluene solution (Blank);
- 2. LGAR-SDS-Toluene solution;
- 3. LGAR-CTAB-Toluene solution;
- 4. LGAR-CA-Toluene solution;
- 5. LGAR-OA-Toluene solution.

位以及沥青质间的电性斥力,从而起到解缔沥青质的作用。

2.3 表面活性剂对沥青质溶剂化的影响

早期研究工作者^[21]共确定了约 96 种经验模型以描述牛顿流体体系中组分对粘度的贡献。Stomn 等^[22]对 Einstein 和 PalRhodes 模型^[23]进行了改进,用质量分数代替体积分,建立相对粘度和质量分数的经验公式:

$$\eta_r = (1 - Kw_A)^{-2.5} \tag{8}$$

$$\eta_r^{-0.4} = - Kw_A + 1 \tag{9}$$

式中, K 为溶剂化参数; w_A 为溶质的质量分数 (%)。若等式成立,则体系溶质颗粒为流体力学意义上的球形(区别于几何学上的球形,包括几何学上的球形,椭球形等)。若当 $k=1$ 时,说明溶质颗粒不发生溶剂化作用; $k \neq 1$ 时,说明颗粒发生溶剂化作用, k 偏离 1 的程度反映了颗粒偏离几何学意义上球形的程度,即为椭球或其它不规则球体,因此溶剂化的球形(流体力学意义上的球形)颗粒具有更大的固有粘度^[23]。

图 3 为 $\eta_r^{-0.4}$ 和沥青质浓度的关系。由图 3 可知,不同溶液中 $\eta_r^{-0.4}$ 和沥青质浓度 w_A 基本符合直线关系,可用式 (9) 来描述,说明在 LGAR 甲苯和 LGAR 表面活性剂-甲苯溶液体系中,沥青质颗粒可视为流体力学意义上的球形。

将 $\eta_r^{-0.4}$ 和沥青质浓度数据根据式 (9) 线性拟合得到不同 LGAR 表面活性剂-甲苯溶液的沥青质溶剂化参数,见表 3。由表 3 可知,各种溶液的溶剂化参数 K 均远大于 1,说明不同溶液中的沥青质在甲苯溶液中均发生明显溶剂化作用。据研究^[23]报道, k 值背离 1 的程度越大,说明沥青质的溶剂化程度越大,即颗粒的不规则程度越大,因此沥青质颗粒的固有粘度也越大。则由表 3 中 k 值大小可知,表面活性剂促进沥青质溶剂化的能力大小顺序为: CA > OA > SDS > CTAB,同时也说明加入不同表面活性剂后,在相同沥青质浓度的溶液中沥青质颗粒固有粘度的大小顺序为: CA > OA > SDS > CTAB,从而也解释了图 1 中相同沥青质浓度时不同溶液相对粘度不同的原因。

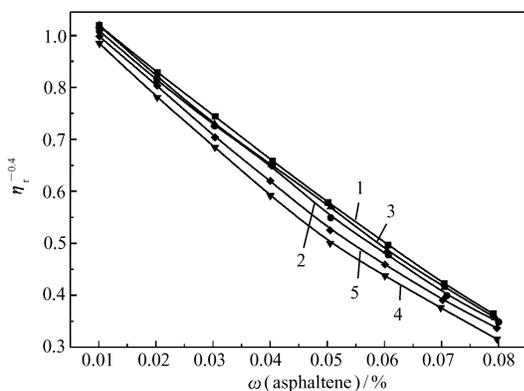


图 3 $\eta_r^{-0.4}$ 和沥青质浓度的关系

Fig 3 Dependence of $\eta_r^{-0.4}$ on the

asphaltene concentration of in different solutions

1. LGAR-Toluene solution (Blank);
2. LGAR-SDS-Toluene solution;
3. LGAR-CTAB-Toluene solution;
4. LGAR-CA-Toluene solution;
5. LGAR-OA-Toluene solution.

表 3 不同 LGAR 表面活性剂-甲苯溶液的沥青质溶剂化参数

Table 3 Solution parameters of asphaltene in different LGAR-surfactant-toluene solutions

Surfactant	non	SDS	CTAB	CA	OA
k_s	8.08	8.10	8.09	8.20	8.16

参 考 文 献

1. WANG Ji-Qian(王继乾). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Dongying(东营): China University of Petroleum(中国石油大学), 2006
2. LIANG Wen-Jie(梁文杰). Petroleum Chemistry(石油化学)[M]. Dongying(东营): Petroleum University Press(石油大学出版社), 2005
3. Yen T F. Fuel Sci Tech Int [J], 1992 10(4-6): 723
4. LIANG Wen-Jie(梁文杰). Heavy Oil Chemistry(重质油化学)[M]. Dongying(东营): Petroleum University Press(石油大学出版社), 2000
5. LI Sheng-Hua(李生华). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Beijing(北京): University of Petroleum(石油大学), 1994

- 6 QN Kuang-Zong(秦匡宗), GUO Shao-Hui(郭绍辉). Petroleum Asphaltene(石油沥青质)[M]. Beijing(北京): Petroleum Industry Press(石油工业出版社), 2002
- 7 ZHANG Long-Li(张龙力). Doctoral Dissertation(博士学位论文). Dongying(东营): University of Petroleum(石油大学), 2003
- 8 Rahma SMOhamed Ramos A C S Watson Loh. Energy & Fuels J., 1999 13(2): 323
- 9 Rogel E L & n Q Torres G E Sidel J. Fuel J., 2000 79(11): 1389
- 10 Simon I Andersen, James G Speight. Fuel J., 1993 72(9): 1343
- 11 David A Storm, Sheu E Y, Maureen M De Tar. Fuel J., 1993 72(7): 977
- 12 David A Storm, Sheu E Y. Fuel J., 1995 74(8): 1140
- 13 DING Fu-Chen(丁富臣), WEI Jie(魏杰), WANG Yu-Han(王宇航). J Petrochem Univ(石油化工高等学校学报) [J], 2001 14(3): 7
- 14 ZHANG Qing-Xuan(张庆轩), YANG Pu-Jiang(杨普江), ZHANG Long-Li(张龙力). J Petrochem Univ(石油化工高等学校学报) [J], 2006 19(1): 21
- 15 SHUI Heng-Fu(水恒福), ZHOU Hua(周华). J Fuel Chem and Tech(燃料化学学报) [J], 2004 32(6): 679
- 16 ZHOU Hua(周华), SHUI Heng-Fu(水恒福). J Fuel Chem and Tech(燃料化学学报) [J], 2005 33(1): 43
- 17 LIU Wei(刘威), QI Lian(齐柳), MU Wen-Jun(穆文俊). J Fushun Petroleum Institute(抚顺石油学院学报) [J], 2001 21(3): 33
- 18 Rao B M L, Serrano J E. Fuel Sci Tech Int J., 1986 4(4): 483
- 19 Sheu E Y, Tar M M, D Storm A, Decanio S J. Fuel J., 1992 71(3): 299
- 20 WANG Zong-Xian(王宗贤). Doctoral Dissertation(博士学位论文). Dongying(东营): University of Petroleum(石油大学), 1999
- 21 Lin M S, Chaffin J M, Davison R R, et al. Structures and Dynamics of Asphaltene[M]. New York: Plenum Press, 1998: 267
- 22 Storm D A, Sheu E T, De Tar M M, Bavesi R J. Energy & Fuels J., 1994 8(3): 567
- 23 Chandra W, Angler Leo, Lue Tadeusz, Dabros Hassan A, Hanza. Energy & Fuels J., 2005 19(5): 2014

Effects of Surfactants on Dispersion Characteristics of Residue Asphaltene

LI Chuan^{a*}, CUIMin^b, WANG Ji-Qian^a, SHIBin^b, QUE Guo-He^a
(^a State Key Laboratory of Heavy Oil, ^b College of Chemistry & Chemical Engineering
China University of Petroleum, Dongying 257061)

Abstract The effects of sodium dodecyl sulfonate (SDS), cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), oleic acid (OA) and coconutamine (CA) on the dispersion characteristics of asphaltene in the Lungu atmospheric residue (IGAR)-toluene solution were investigated by rheological parameter method. It showed that with surfactants asphaltene in the IGAR-toluene solution was hydrodynamically spherical and exhibited an obvious solvation phenomenon. Surfactants can accelerate the solvation of the asphaltene and increase the scrambling of asphaltene particles. The ability of the surfactants promoting the solvation of the asphaltene was in the order of CA > OA > SDS > CTAB. SDS, OA and CA can deaggregate asphaltene and the ability of the surfactants deaggregating the asphaltene was in the order of CA > OA > SDS, while CTAB can accelerate the aggregation of the asphaltene.

Keywords residue, surfactant, rheological parameters method, asphaltene, dispersion characteristics