

文章编号:1006-3080(2009)02-0192-05

## 北疆高酸原油直馏馏分脱酸前后的油-水界面性质比较

师丽娟, 沈本贤, 汪恭群, 尹晓丽

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 将北疆高酸原油初馏点至400℃切割成8个不同的组分, 分析了各组分的酸值和芳香结构, 进而研究了各馏分油-水的界面张力和不同条件下油-水界面张力的变化规律, 同时考察了脱酸后馏分油界面性质的变化情况。结果表明: 酸值和芳香共轭组分越大, 馏分油-水界面张力越小; pH对轻组分和重组分有不同的影响; 脱酸后, 酸性馏分油的酸值明显减小, 脱酸率都在60%以上, 馏分油-水的界面张力急剧增大。

**关键词:** 高酸原油; 环烷酸; 馏分油; 界面张力

中图分类号: TE624.5

文献标志码:A

### Comparison of Oil-Water Interfacial Behavior of Straight-Run Fractions of Beijiang Highly Acidic Crude Oil Before and After Deacidification

SHI Li-juan, SHEN Ben-xian, WANG Gong-qun, YIN Xiao-li

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The initial boiling point (IBP) to 400 °C fractions of Beijiang highly acidic crude oil were separated into 8 fractions. Their total acid numbers (TAN), the aromatic structures, and the change of interfacial tension of oil-water phases for the fractions in different conditions were investigated. The oil-water interfacial tensions before and after the deacidification were compared. The results showed that the higher the TAN and content of aromatic structure were, the lower the oil-water interfacial tension was, and pH has different effects on light and heavy fractions. After acid removal, the TAN of the fractions was decreased evidently and more than 60% of the naphthenic acid could be removed. The oil-water interfacial tension increased dramatically.

**Key words:** acidic crude oil; naphthenic acid; fraction; interfacial tension

一般原油酸值(TAN, 以中和每克试样所需KOH的毫克数计, 下同)超过0.5, 即被认为是高酸原油。高酸原油的加工是我国炼油行业亟待解决的问题之一。传统的混炼虽然可以缓解问题, 但是受到原料的限制, 不能从根本上解决问题; 炼厂主要采

用碱洗、氨洗等方法来改善馏分油的品质, 但该方法直接处理高酸原油会造成顽固的乳化<sup>[1]</sup>。原油本身含有的胶质、沥青质是导致原油乳化的重要原因; 另外, 高酸原油中还含有大量的其他表面活性物质(如环烷酸、脂肪酸、芳香酸、无机酸、硫醇、硫化氢和苯

收稿日期: 2008-06-16

作者简介: 师丽娟(1981-), 女, 河北人, 博士生, 主要研究方向为石油加工。

通讯联系人: 沈本贤, E-mail: sbx@ecust.edu.cn

酚等<sup>[2]</sup>,其中环烷酸含量最高,约占90%<sup>[3]</sup>),这些物质也是导致高酸原油乳化问题极为严重的主要原因。

有关原油活性组分界面性质的研究已有不少,主要是关于从原油中提取的胶质、沥青质、环烷酸等活性组分的界面性质的研究<sup>[4-8]</sup>。本文以高酸原油直馏馏分油为研究对象,分析了不同馏分油的酸值、芳香共轭组分与界面性质;然后利用咪唑类衍生物与环烷酸反应生成离子液体对馏分油进行脱酸,取

得了良好的脱酸效果;最后比较了馏分油脱酸前后的界面性质,以期对高酸原油的脱酸机理有进一步的认识。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

正庚烷,分析纯;石油醚,光学纯,60~90 °C。北疆高酸原油,其性质见表1。

表1 北疆高酸原油基本性质

Table 1 Basic properties of the acidic crude oils

Sample	Density/ (g·cm <sup>-3</sup> )	Viscosity (80 °C)/ (mPa·s)	Water content/ (μg·g <sup>-1</sup> )	Salt content/ (μg·g <sup>-1</sup> )	TAN
Beijiang acidic crude oil	0.890 3	15	140	11.1	3.82

从表1可见,北疆原油属高酸原油,原油的TAN为3.82。

### 1.2 实验方法

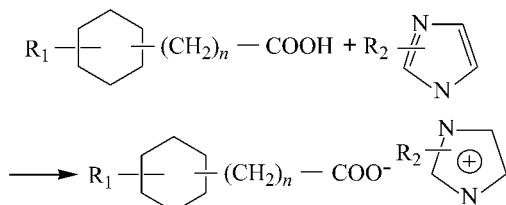
1.2.1 蒸馏高酸原油 在实验室实沸点蒸馏装置上蒸馏高酸原油,获得初馏点至400 °C各沸程馏分油。

1.2.2 馏分油酸值测定 馏分油酸值按GB7304-87测定(上海大众分析仪器厂ZD-2A型电位滴定仪)。

1.2.3 表面张力和界面张力 在20 °C恒温条件下,采用白金板法测定表面张力和界面张力,(上海衡平仪器厂BZY-1型全自动表面张力仪),测量结果取3次平行测定的平均值。

1.2.4 紫外光谱扫描 将馏分油溶解于石油醚中,配制成每升石油醚中含馏分油0.3 μL的溶液,以空白石油醚为参比,在200~800 nm范围内对其进行扫描,得到馏分油的紫外光谱(上海亚研电子科技有限公司UV1900型紫外可见分光光度计)。

1.2.5 馏分油脱酸 利用含有咪唑类衍生物的乙醇溶液与馏分油反应,于60 °C下按剂油质量比0.4反应10 min,静置30 min后分层得脱酸油。咪唑及其衍生物是含有两个氮原子的五元杂环化合物,其中吡咯N参与共轭,碱性极弱,吡啶N不参与共轭,具有较强的碱性,容易与H<sup>+</sup>结合成咪唑型阳离子。咪唑型阳离子是常见的离子液体阳离子,也是目前离子液体研究热点。咪唑与环烷酸反应过程如下:



由于生成的离子液体与馏分油之间存在较大的极性差异,所以离子液体相可以快速地从馏分油中分离出来。此过程没有水的引入,因此不会出现常见含水溶剂脱酸过程所存在的破乳难问题。

## 2 结果与讨论

### 2.1 初馏点至400 °C各馏分酸值和化学组成分析

为了明晰环烷酸在原油馏分中的分布,实验室实沸点蒸馏北疆高酸原油,切割初馏点至400 °C组分,得到8个沸程的馏分油。分析馏分油的酸值,结果见图1,各馏分的紫外吸收光谱见图2。图中1~8分别代表初馏点至100 °C,100~120 °C,120~150 °C,150~180 °C,180~204 °C,204~220 °C,220~340 °C,340~400 °C 8组不同的馏分油(以下各图表同)。

从图1中可以看出,204 °C之前的轻组分酸值都不大且比较接近,均约为0.2。204~400 °C馏分

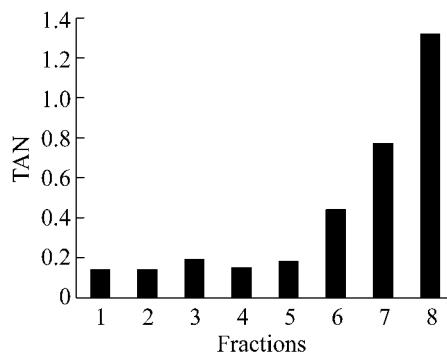


图1 馏分油的酸值  
Fig. 1 TAN of the fractions

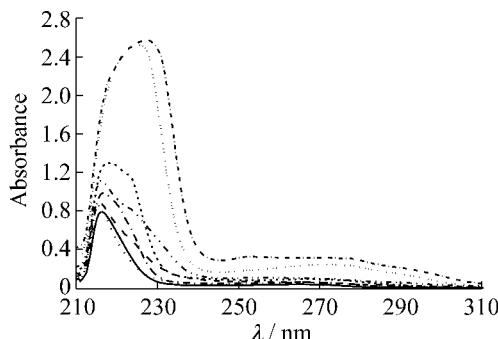


图 2 各馏分的紫外吸收光谱

Fig. 2 UV spectrum of the fractions

— 1; - - - 2; ······ 3; - - - 4; - - - 5; ······ 6; - - - 7; - - - 8

主要是柴油和润滑油基础油馏分,这3个组分的酸值不断升高,其中340~400℃馏分的酸值高达1.3,说明北疆高酸原油中的环烷酸主要分布在柴油和润滑油馏分中,340~400℃润滑油基础油组分最高。从图2可以看出,随着馏分的增重,紫外光谱吸收范围增加,吸收强度增大。另外,紫外光谱和酸值的变化规律相同,204℃之前变化较小,随后增大,尤其是最后两个组分,酸值变化很大,紫外吸收的强度和范围也明显增大。一般来说,原油的酸值主要由所含的环烷酸引起,而紫外光谱的变化对应芳香共轭成分的变化,两者的变化规律相同。一方面是因为随着馏分的增重,胶质、沥青质质量分数会增多,导致了芳香共轭成分的质量分数增加;另一方面也说明可能大分子环烷酸中包含了一定的芳香共轭结构,造成了重组分中芳香共轭成分随酸值增大而增大的现象。无论是环烷酸还是其他芳香共轭成分,都是原油中的表面活性物质,它们的共同作用决定了原油及馏分油的界面性质。

## 2.2 各馏分的表面张力及油-水界面张力

分别测定各馏分油的表面张力和油-水界面张力,结果见图3。

从图3中可以看出,表面张力和界面张力的变化趋势刚好相反。表面张力随馏分油的增重而加大,界面张力却随着馏分油的增重而减小。一般来说,物质的极性越大,表面张力就越大。因此,随着各馏分的酸值和芳香组分的增加,极性物质增多,表面张力就增大。界面张力则相反,表面活性物质吸附在油水界面,直接降低了油-水的界面张力。由于组分1~5的酸值和紫外吸收强度变化均不大,说明所含的环烷酸、胶质、沥青质等极性物质的含量变化不大,所以界面张力虽有下降,但幅度很小。之后的3个馏分油的界面张力急剧下降,这与酸值的大幅增大及紫外光谱的强烈吸收相吻合。

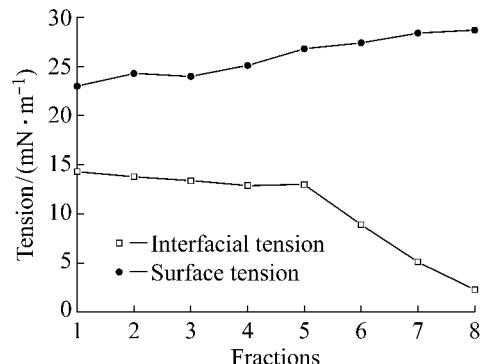


图 3 馏分油的表面张力和油-水界面张力

Fig. 3 Surface and interfacial tensions of the fractions

## 2.3 pH 对馏分油的油-水界面张力的影响

将8组馏分油分别溶于正庚烷中,配制质量分数为5%的溶液作为油相。以不同pH的水溶液为水相,考察pH对馏分油油-水界面张力的影响。pH对馏分油-水界面张力影响的本质是水相中的碱与馏分油中酸性基团中和反应,进而改变馏分油的极性。酸性基团以典型的环烷酸为例,它在油水两相存在如图4所示的溶解与电离平衡。

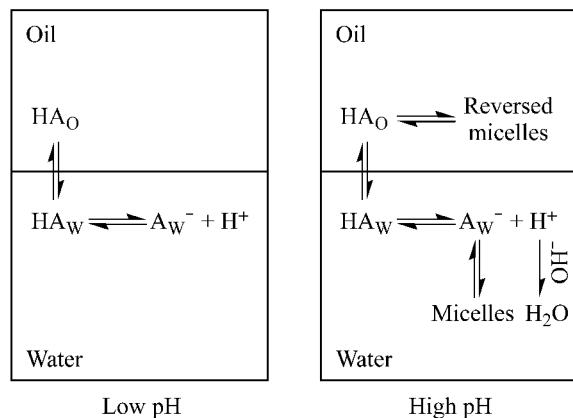


图 4 环烷酸-油-水平衡体系

Fig. 4 Equilibria in naphthenic acid-oil-water systems

其中,  $HA_O$  为溶解在油相中的环烷酸,  $HA_W$  为溶解在水相中的环烷酸。可以看出,当pH较低时,水溶液中本身存在的  $H^+$  影响  $HA_W$  的进一步电离,环烷酸的电离度不高;当pH增高时,平衡就不断向电离方向移动,当溶液中的  $A_W^-$  达到临界胶束浓度时,就会有胶束的生成。这样,影响界面张力的因素就复杂多了。图5是水相pH对馏分油油-水界面张力的影响。

由图5可见,pH对各馏分油溶液与水的界面张力的影响总体是在  $pH < 7$  时影响不大,当  $pH > 7$  时,界面张力迅速下降。不同的是,对于前面3个较轻的馏分油,界面张力在酸性条件下有极轻微的下降趋势,而后面的馏分却没有这一特点。这可能是

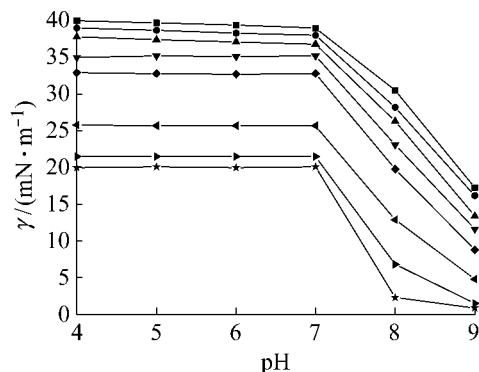


图 5 pH 对馏分油油-水界面张力的影响

Fig. 5 Interfacial tension between heptane containing 5% different fractions and water as a function of pH  
■—1;●—2;▲—3;▼—4;◆—5;◀—6;▶—7;★—8

由于轻馏分油中主要是低分子量的环烷酸,小分子环烷酸在酸性条件下也有一定的电离,所以界面张力会受到 pH 变化的影响;而后面重组分的馏分油中虽然含有的环烷酸量多,但基本都是分子量较大的环烷酸,这些环烷酸的电离性较差,需要强碱条件才逐渐开始电离,因此酸性条件下基本不受 pH 的影响。当 pH>7 时,虽然界面张力都迅速下降,但后两种馏分下降得尤为突出。这是因为它们酸值较高,所含的环烷酸较多。另外,轻组分馏分油溶液与水的界面张力在 pH 7~pH 8 和 pH 8~pH 9 时下降幅度基本相同,但是最后两个重组分在 pH 7~pH 8 时,界面张力下降比较剧烈,而在 pH 8~pH 9 时,界面张力下降趋缓。原因可能是不断增加的 pH 使环烷酸的电离增多,当电离达到临界胶束浓度时有胶束生成,使得吸附在界面的离子增加速率减慢,从而导致界面张力下降趋缓。

#### 2.4 馏分油脱酸后的油-水界面行为

基于生成咪唑类离子液体的馏分油脱酸过程与 NaOH 水溶液、氨水脱酸相比,不存在乳化现象,剂油分离迅速,且分层脱酸良好。脱酸后馏分油的酸值明显降低,一次脱酸率较高。结果见表 2。

从表 2 可以看出:馏分越轻,酸值越低,环烷酸越容易脱除;随着馏分油变重,酸值越来越高,脱酸率呈下降趋势。这可能是因为重组分中所含有的环烷酸分子量比较大,酸性较弱,和咪唑类弱碱反应不够充分。但脱酸后,馏分油最大酸值仍从 1.32 降低到了 0.50,脱酸率达到了 62.1%。因此认为馏分油中的大部分酸性组分已经脱除。图 6 是脱酸前后各馏分油的酸值和油-水界面张力对比图。可以看出,脱酸后馏分油的酸值明显降低,界面张力明显升高,但趋势均没有发生改变。即脱酸之后,馏分油仍是

随着组分变重,酸值增大,界面张力减小。脱酸后馏分油的界面张力显著减小,这说明馏分油中的酸性组分是影响馏分油-水界面张力的主要因素,也是造成油品乳化的主要原因。

表 2 馏分油的脱酸结果

Table 2 Result of deacidification

Fraction	TAN	TAN after deacidification	Acid removal rate/(%)
1	0.14	0.02	85.7
2	0.14	0.02	85.7
3	0.19	0.03	84.2
4	0.15	0.02	86.7
5	0.18	0.03	83.3
6	0.44	0.13	70.5
7	0.77	0.28	63.6
8	1.32	0.50	62.1

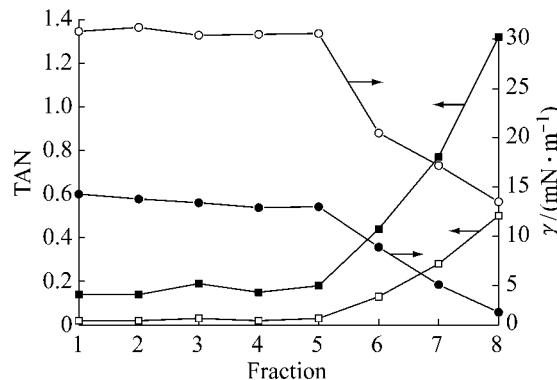


图 6 脱酸前后馏分油的酸值与界面张力

Fig. 6 TAN and interfacial tension of the fractions before and after deacidification  
■—TAN, before treatment; □—TAN, after treatment; ●—Interfacial tension, before treatment; ○—Interfacial tension, after treatment

■—TAN, before treatment; □—TAN, after treatment; ●—Interfacial tension, before treatment; ○—Interfacial tension, after treatment

以初始酸值较低的 100~120 °C 馏分油和初始酸值较高的 340~400 °C 的馏分油为研究对象,考察 pH 对脱酸前后馏分油-水界面张力的影响,结果见图 7。由图 7 可见:对于酸值较低的 100~120 °C 馏分油,当 pH<7 时,脱酸前后 pH 对馏分油-水界面张力影响不大;当 pH>7 时,界面张力仍表现出明显的下降趋势,但脱酸后的下降幅度比脱酸前要小;对于酸值较高的 340~400 °C 馏分油,当 pH>7 时,界面张力仍明显降低,而且变化趋势与脱酸前基本相似。这进一步说明酸值是影响界面张力的主要因素,尤其是当体系的水相为碱性时。

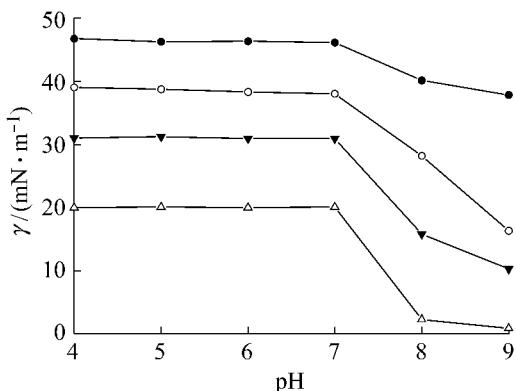


图 7 pH 对脱酸前后馏分油-水的影响

Fig. 7 Effect of pH on the interfacial tension

○—100~120 °C, Before deacidification; ●—100~120 °C, After deacidification; △—340~400 °C, Before deacidification; ▼—340~400 °C, After deacidification

### 3 结 论

北疆高酸原油中的环烷酸主要分布在 200~400 °C 的馏分油中, 这一段沸程的馏分油不但酸值较高, 所含的芳香共轭组分也较前面的馏分大很多。随着酸值和芳香共轭组分的增加, 馏分油-水的界面张力呈下降趋势, 前者增加幅度越大, 后者下降幅度也就越大。pH 达到碱性后会使馏分油-水界面张力显著下降, 对高酸值的重组分影响尤为明显。馏分油脱酸后, 酸值大幅降低, 界面张力明显增加, 这对进一步研究高酸原油的乳化和脱酸工作具有重要的指导价值。

### 参考文献:

- [1] Géza H S, Masliyah J H, Czarnecki J. Emulsion stability based on phase behavior in sodium naphthenates containing systems[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, **257**(2): 299-309.
- [2] Clemente J S, Fedorak P M. A review of the occurrence, analyses, toxicity and biodegradation of naphthenic acids[J]. Chemosphere, 2005, **14**(2): 585-590.
- [3] 师丽娟, 沈本贤. 蓬莱高酸原油中环烷酸的结构组成[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2007, **33**(3): 314-317.
- [4] Havre T E, Sjöblom J, Vindstad J E. Oil/water-partitioning and interfacial behavior of naphthenic acids[J]. Journal of dispersion science and technology, 2003, **20**(6): 789-801.
- [5] Acevedo S, Escobar G, Ranaudo M A, et al. Isolation and characterization of low and high molecular weight acidic compounds from Cerro Negro extraheavy crude oil. Role of these acids in the interfacial properties of the crude oil emulsions[J]. Energy and Fuels, 1999, **13**(2): 333-335.
- [6] 彭勃, 李明远, 赵锁奇, 等. 原油减压渣油馏分的油-水界面性质: II. 大庆减压渣油馏分与伊朗轻质减渣馏分油-水界面张力的比较[J]. 石油学报: 石油加工, 2003, **19**(5): 92-97.
- [7] Östlund J A, Nydén M, Auflund I H, et al. Interactions between asphaltenes and naphthenic acids[J]. Energy and Fuels, 2003, **17**(1): 113-119.
- [8] Zhang Lu, Luo Lan, Zhao Sui, et al. Effect of different acidic fractions in crude oil on dynamic interfacial tensions in surfactant/alkali/model oil systems[J]. Journal of petroleum science and engineering, 2004, **41**: 189-198.