

超声波对沥青质分散作用的研究进展

张龙力 杨国华 孙在春 王宗贤 阙国和

(石油大学(华东)化学化工学院 山东东营 257061)

关继腾

(石油大学(华东)应用物理系 山东东营 257061)

2001年6月28日收到

摘要 本文论述了超声作用原理,并分析了超声波对液体中的化学反应的物理效应和化学效应,指出了超声波对沥青质的作用也可以分为物理效应和化学效应。指出超声作用的一个突出优势是超声的复合作用,即空穴塌陷产生的局部高温、高压对反应的引发作用,冲击波及微相射流对颗粒的分散作用和对传质的改善作用,以及超声对片层的破坏作用等。

关键词 超声波空化, 沥青质分散, 研究进展

Progress in using ultrasound in asphaltene dispersing

ZHANG Longli YANG Guohua SUN Zaichun WANG Zongxian QUE Guohe

(College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Petroleum of China,

Dongying, Shandong 257061)

GUAN Jiteng

(Department of Physical Application, University of Petroleum of China,

Dongying, Shandong 257061)

Abstract This paper presents the principle of ultrasonic chemistry, the physical effects and chemical effects of ultrasonic cavitation. The main purpose is to describe the action of ultrasound on asphaltene dispersing. It is pointed out that the best advantage of using ultrasound in treating asphaltene is its multi-functions, which includes cavities, shock waves and micro-jets. The former can produce local high-temperature and high-pressure during collapsing, which promote the solicitation of chemical reactions, the latter can destroy the layer-structure of asphaltene.

Key words Ultrasonic cavitation Asphaltene dispersing Progress in research

1 引言

石油工业在某些场合正在面临着一个越来越

严重的矛盾,一方面,开采原油中,重质原油比例逐年加大,另一方面,轻质油品的需求量急剧增加,为解决这一矛盾,就需要对重质油

进行深加工,重质油包括重质原油、常压渣油和减压渣油,而它们的关键的限制因素是沥青质的聚沉生焦问题。沥青质是最重要的生焦前驱物,在热反应和催化反应中极易发生聚沉,进而缩合生焦。焦是石油产品中价值最低的产品,生焦降低了经济效益;另一方面,也是更为重要的是,生焦会导致管道阻塞和催化剂失活,甚至导致催化剂床层堵塞,严重妨碍重质油的加工。诸多研究表明,渣油是一个胶体体系,沥青质的沉积、生焦与其在渣油体系中的分散情况有着紧密的联系,胶体性质越稳定、分散颗粒越小,越不容易聚沉生焦^[1-2]。

超声波的一个显著作用是分散作用,可以分为乳剂的分散(液-液分散)和悬浮体的分散(固-液分散),已经在诸多领域得到应用。超声波可以将二氧化钼粉碎为 $0.5\mu\text{m}$ 以下的颗粒,可以将染料等粉碎为 $2\mu\text{m}$ 以下的颗粒。超声波对于悬浮体的分散的应用还有:在涂料工业中氧化钛等向水或者溶剂中的分散、染料向熔融石蜡中的分散,在医药工业中药物颗粒的分散,以及在食品工业中粉乳剂的分散等^[3-4]。

对于沥青质分散性和反应性能的研究,始终是重质油研究领域的一个热点。但是,由于沥青质是根据溶解度定义的一种复杂物质体系,它的组成、结构极其复杂,而且具有多分散性。长期以来,对沥青质结构及反应性能的研究,始终是一个具有挑战性的工作。不断有研究者将新的研究手段、反应条件引入到这一研究领域中来。自从 T.F.Yen 等^[5-7]首先将超声波作用引用到沥青质研究领域中来之后,这一研究手段迅速得到了应用。本文对超声波作用的特点及其用于沥青质研究领域的情况进行了总结、分析。

2 超声波作用原理及其在化工中的应用

2.1 超声作用原理

超声在液体内的作用主要来自于超声的力

学作用和热学作用,以及超声空化。力学作用指的是超声导致介质的膨胀、压缩,以及使介质具有速度和加速度等。热学作用指的是超声波在媒质中传播时,其振动能量不断地被媒质吸收转变成成为热能而使自身温度升高。

而作用强度最大,效果最为显著的是空化作用。超声空化作用指的是在超声作用下,液体在强度较弱的地方产生空穴,即小气泡。小气泡随超声脉动,在一个声周期内,空穴会塌陷,并在塌陷时产生瞬时的局部高温、高压区^[8-10]。研究表明^[10],气相内温度可达约 $5200 \pm 650\text{K}$;液相内温度可在空穴外厚度约为 200nm 的球壳层内达到约 1900K ;超声空化还会产生强烈的机械作用,在固体界面附近产生快速射流或声冲流,在液体中产生强大的冲击波。

2.2 超声作用的物理效应

从作用的具体效果来说,超声空化作用的影响可以分为物理作用和化学作用。物理作用指的是对颗粒的粉碎作用和表面改性作用,以及对体系的搅拌作用,化学作用指的是空化产生的高温高压促进或加速化学反应,或改变了化学反应途径。超声的一个显著物理作用是对颗粒的粉碎作用。Suslick K.S. et al.^[11]研究了高强度超声对固体无机物的影响。采用的超声频率为 20kHz ,超声功率约 $20\text{W}/\text{cm}^2$ 。分别利用扫描电子显微镜研究了脆性的 TaS_2 和 MoO_3 ,以及有延展性的 Ni 超声处理后的微粒形态。使用的 TaS_2 和 MoO_3 分布为 $60\text{--}90\mu\text{m}$, Ni 颗粒分布为 $3\text{--}5\mu\text{m}$ 。研究发现,在所有情况下,高强度超声处理可以迅速使颗粒大小降低为大约 $5\mu\text{m}$,但即使延长超声处理时间,也很难使颗粒大小再降低;对于脆性的固体,如 TaS_2 和 MoO_3 ,长时间的超声处理可使其表面严重受损,出现大量坑洼和侵蚀痕迹,而对于具延展性的微晶颗粒,如 Ni ,超声处理后,微粒表面变得平滑。研究者认为,颗粒间碰撞、微相流和冲击波是导致颗粒表面形态变化的主要原因。

超声处理可以使许多无机物和有机金属化

合物的层状结构受到破坏。Kalyan Chatakonda et al.^[12] 研究发现, 超声处理可以使许多有机物和有机金属化合物在层状无机物上的插入速度大大提高, 甚至可以提高 200 倍。对 TaS₂ 采用 20W/cm² 超声处理, 超声处理前后分别用电子显微镜和 B.E.T. 测定比表面积, 发现 15min 超声处理, 可以使颗粒由 60–90μm 变为近 5 μm, 比表面积和迅速上升; 继续处理至 45min, 颗粒大小变化不大, 但比表面积仍持续上升; 继续超声处理, 颗粒大小和比表面积都变化不大。先将 TaS₂ 在惰性溶剂中进行超声处理, 然后再加入客体物质, 发现客体的插入速度仍大大提高。这说明插入速度的提高不是通过传质速度的提高实现的, 而是由于超声处理对主体造成了不可逆的影响。

2.3 超声作用的化学效应

超声波的化学作用指的是超声波加速化学反应, 提高反应收率, 或者引发反应。超声作用可以促进自由基反应。

3 超声波对沥青质作用研究的新进展

渣油是一个以沥青质为核心的胶体体系, 沥青质构成了胶核, 胶质吸附在沥青质上构成了溶剂化层, 芳香分为良好分散剂, 饱和分为不良溶剂。有研究表明, 渣油体系的稳定性与其组分组成密切相关, 尤其与沥青质的量和分散状态密切相关。因此, 超声波的物理作用可能是改善渣油胶体性质, 使其更加稳定; 而其化学作用则可能是引发沥青质的化学反应。目前, 将超声用于沥青质处理过程的研究还不很多, 可以分为两类, 第一类是超声波对沥青质的分散作用, 即物理作用; 第二类是超声波的引发沥青质的反应, 即化学作用。

3.1 超声作用对于沥青质的物理效应

在物理作用上, 合适的超声处理可能使沥青质的颗粒结构变小, 而且可能对沥青质的层状结构造成影响, 如使沥青质的层状结构破坏。有研究者认为超声波作用可以使原油胶体

体系中的颗粒变小^[13]。

超声波作用不仅能破坏沥青质的胶粒结构, 还能对沥青质的片层结构造成不可逆的影响, 使沥青质缔和结构解缔。Kinaya Sakanish 等^[14] 在吸附剂存在下, 以四氢呋喃 (THF) 或 1-甲基萘 (1-MN) 作溶剂, 研究了沥青质在超声作用下的解聚和脱金属。研究了两种吸附剂的脱金属效果, 第一种吸附剂为经过改性的 Amberlite XAD-1(多孔性芳香族聚合物微球离子交换树脂, SAM-13); 第二种吸附剂为磺化离子交换树脂 (Amberlyst XN-1010)。

采用的样品为一种 Arabian 重质原油减压渣油和溶质脱沥青的重组分, 由正己烷沉淀得到沥青质。实验中, 取沥青质溶于四氢呋喃或 1-甲基萘, 加入一定量的吸附剂, 在 40 °C 或 150 °C 超声处理 1 小时; 然后对超声处理后的溶液进行过滤, 并用四氢呋喃或 1-甲基萘淋洗, 洗后的吸附剂在 50 °C 干燥一夜、称重, 发现它的重量仅增加了 1%, 表明沥青质和可溶质在吸附剂上吸附不多, 然而对吸附剂的元素分析却表明它们可以选择性地吸附金属 V。滤液用正己烷沉淀分离, 得到沥青质和可溶质组分, 蒸发溶剂后, 对沥青质和可溶质进行分析, 与超声—吸附剂处理前进行对比。结果表明, 吸附剂的存在可以大大提高沥青质向可溶质的转化率, 且不同吸附剂的效果不同。尤为重要, 产物可溶质的结构参数更为接近样品沥青质的, 而不接近样品可溶质的。由该研究来看, 在吸附剂存在下的超声处理, 并没有改变沥青质的分子结构, 只是由于破坏了沥青质单元体之间缔合结构, 而促进了沥青质向可溶质转化。吸附剂存在的作用, 一方面是吸附剂颗粒的存在造成了界面, 有助于微相射流的作用, 另一方面, 吸附剂可以选择性地吸附金属化合物, 尤其是钒化合物, 阻止了沥青质聚集体的再次形成, 从而促进了沥青质转化; 另外, 根据 Kalyan Chatakonda et al.^[12] 的研究, 超声处理对层状物能造成不可逆的影响。因此, 这属于物理作用, 没有发生化学反应。

表 1 相对空化强度表

	水	苯乙烯	甲苯	四氢萘	吡咯	丙酮	苯	四氯化碳
沸点 (°C)	100	146	111	207	130	56	80	77
相对空化强度	100	74	71	70	55	44	43	35

3.2 超声作用对于沥青质的化学效应

在溶剂存在下, 超声波可以激发沥青质的反应, 但反应途径受反应环境影响, 如有无还原剂的存在等。

H.J.Lian 等^[15]将 5g 沥青溶于 50mL CHCl_3 中, 用电磁搅拌器搅拌使沥青溶解; 再加超声作用, 同时滴加 H_2O_2 (2%) 作为氧化剂, 超声作用 1 小时, 发现沥青质含量由 4.9% 上升至 15.1%。在 10mL 超声处理后的溶液中加入 100mL 正戊烷来沉淀沥青质, 过滤、干燥后, 将 0.002g 沥青质与 0.2g KBr 混合、压片, 用 IR 扫描, 用 $A_1(\text{CH}_2、\text{CH}_3 \text{ 的伸缩振动峰 } 3000.4\text{--}2795.3 \text{ cm}^{-1})/A_2(\text{C}=\text{O}、\text{C}=\text{C} \text{ 的官能团峰 } 1728.9\text{--}1532.0 \text{ cm}^{-1})$ 来揭示沥青质含量升高原因。研究发现, A_1/A_2 随超声处理时间增长而下降, 这是由沥青质官能团的增多而引起的。

Yen Teh Fu 等^[7]研究了沥青质在甲苯—水乳状液中、在还原剂存在下、在超声作用下, 沥青质的反应性能, 采用 H-NMR 研究了反应前后沥青质中氢分布, 认为在该实验条件下, 环烷结构为沥青质中最具活性结构, 既可发生脱氢反应使芳碳比例上升, 又可发生裂化反应而造成甲基和亚甲基氢含量上升。由加与不加还原剂 NaBH_4 的对比实验可见, 加还原剂者, 芳氢含量低, 亚甲基氢含量高, 环烷氢含量下降, 说明还原剂的存在促进了环烷的裂化反应。

B.Niemczewski 的研究表明^[16], 在相同条件下, 水的空化强度大于大部分有机物的, 包括苯乙烯、甲苯、四氢萘、吡咯、丙酮、苯、四氯化碳等, 它们的相对空化强度如表 1:

因此, 可以推测, 水与 CCl_4 、水与甲苯、或水与四氢萘的混合物, 在超声作用下, 空化应该主要出现在水相中, 尤其是水未经除气处理的情况下。在油水乳状液中, 沥青质应该是

存在于油相, 吸附于油水界面上。而空穴应该是产生在水相中, 油水界面越大则沥青质的反应几率越大。

Jiunn-Ren Lin 等^[17]将 0.5g 沥青质溶于 1.0g 甲苯中, 并在该溶液中缓慢加入 30g 水, 剧烈搅拌以生成水包油型乳状液, 在溶液表面使用 6W 输出的超声发生器来处理溶液, 能量密度大约为 $4\text{W}/\text{cm}^2$, 并且, 在一些实验中, 在超声处理前, 加入了不同量的表面活性剂和还原剂 NaBH_4 。研究发现, 在超声作用下, 还原剂 NaBH_4 和表面活性剂的加入都有利于沥青质转化。另外, 利用紫外—可见光分光光度计法研究了不同表面活性剂对沥青质的稳定作用, 发现与它们对沥青质转化作用效果是一致的。这一研究结果与上述推测是一致的。

由以上可见, 在溶剂存在下, 超声作用可以激发沥青质的反应, 但反应途径受反应环境, 如还原剂的影响, 创造合适的条件, 有可能使沥青质沿着理想方向转化。

4 总结

超声作用的一个突出优势是超声的复合作用, 即空穴塌陷产生的局部高温、高压对反应的引发作用, 及强冲击波微相射流对颗粒的分散作用和对传质的改善作用, 对沥青质片层结构的破坏作用等。

渣油中沥青质的稳定性对于渣油深加工具有重要的意义, 对于渣油这样的粘稠体系, 超声作用的多效应特点尤其具有重要意义。物理效应可以导致沥青质胶粒的粉碎变小, 使渣油胶体体系更加稳定, 有利于加工过程。化学效应表现在空穴塌陷时产生局部的瞬时高温、高压区, 可以引发沥青质的自由基反应, 如果体系中存在有还原剂(体系处于还原环境), 会产生

有利影响,促进沥青质向可溶质的转化,如果体系中存在有氧化剂(体系处于氧化环境),会产生不利影响,促进可溶质向沥青质的转化。因此,在适当条件下对渣油进行超声分散,可能会提高渣中沥青质的稳定性,同时使部分沥青质转化为可溶质,从而延缓或减轻渣油加工过程中的生焦行为,具有潜在的工业利用价值,但这一研究领域尚未得到国内外研究者的足够重视。

同时,对于渣油这样一个组成复杂、非常粘稠的体系,超声作用的空化强度和还原剂的加入等都是研究者所面临的困难。

参 考 文 献

- 1 马加利尔(前苏联)著,徐亦方等译.石油化学加工过程理论基础:石油工业出版社,1982.
- 2 Wiehe I A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, **32**: 2447-2454.
- 3 应崇福主编.超声学:科学出版社,1990.第七章.
- 4 袁易全主编.近代超声原理与应用:南京大学出版社,1996.第五章.
- 5 Lian H J, Lee C, Yen T F. , Fraction of Asphalt by Thin-Layer-Chromatography Interfaced with Flame Ionization Detector (TLC-FID) and subsequent Characterization by FTIR, Asphaltene Particles in Fossil Fuel Exploration, Recoery, Refining, and

- Production Processes, Edited by M.K.Sharma and T.F.Yen, Plenum Press, New York, 1994.
- 6 Lin J R, Yen T F. *Energy & Fuels*, 1993, (7): 111-118.
- 7 Dunn K, Yen T F. *Fuel Chem. American Chemistry Society*, 1998, **44**: 213-215.
- 8 Briggs L J. *J.Appl.Phys.*, 1950, **21**: 721-722.
- 9 Flint E B, Suslick K S. *Science*, 1991, **253**: 1397-1399.
- 10 Suslick K S, Hannerton D A, Cline R E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**: 5641-5642.
- 11 Suslick K S, Casadonte D J, Green M L H, et al. *Ultrasonics*. 1987, **25**: 56-59.
- 12 Chatakonda K, Green M L H, Thompson M E, et al. *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* 1987. 900-901.
- 13 周红梅,孙建刚,张招勤.新疆石油科技,1996.6(4): 70-72.
- 14 Sakanishi K, Yamashita N, Whitehurst D D, et al. *Catalysis Today*, 1998, **43**: 241-247.
- 15 Lian H J, Lee C, Yen T F. Fraction of Asphalt by Thin-Layer-Chromatography Interfaced with Flame Ionization Detector (TLC-FID) and subsequent Characterization by FTIR, Asphaltene Particles in Fossil Fuel Exploration, Recoery, Refining, and Production Processes, Edited by M.K.Sharma and T.F.Yen, Plenum Press, New York, 1994.
- 16 Niemczewski B. *Ultrasonics*, May 1980, 107-110.
- 17 Lin J R, Yen T F. *Energy & Fuels*, 1993, **7**: 111-118.

(上接第 21 页)

- (1) 听到雷声越响时,雷次声振幅越强;
- (2) 特强振幅持续时间很长;
- (3) 周期范围时而连续、时而分布在周期较长和较短端,形成谱图上许多空洞。

参 考 文 献

- 1 Schmidt. *W. Met.Z.*, 1914, bf 31: 487-498.
- 2 Arabadzhi, Dokl V I. *Akad. Nauk SSSR*, 1952, **82**: 377-378.
- 3 Few A A, Thunder. Ph.D.Thesis, Rice University, 1968.
- 4 Few A A. *J.Geophys.Res.*, 1969a, **74**: 6926-6934.
- 5 Holmes C R, Brook M, Krehbiel P, et al. *J.Geophys.Res.*, 1971, **76**: 2106-2115.

- 6 Wilson, C T R. *Phil. Trans. R. Soc.*, 1920, **221**: 73-115.
- 7 Young J M, Green G E, Browman H S. *Trans. Am. Geophys.Un.*, 1968, **49**, 688(Abstract).
- 8 苏昉,苏骁.石油大学学报,2000,24(6): 106-112.
- 9 苏昉,田维.石油大学学报,2001,25(6): (待发表).
- 10 苏昉,苏骁.应用声学,2000,19(3): 1-6.
- 11 谢金来,谢照华.声学学报,1996,21(1): 55-61.
- 12 王衍明.大气物理学.青岛:青岛海洋大学出版社,1993. 459-465.
- 13 黄美元,徐华英.云和降水物理.北京:科学出版社,1999. 207-217.
- 14 Dessler A J. *J.Geophys.Res.*, 1973, **78**: 1889-1896.
- 15 管善群,陈通.电声技术基础.北京:人民邮电出版社,1998. 182-187.