



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114940887 A

(43) 申请公布日 2022.08.26

(21) 申请号 202210584781.8

(22) 申请日 2022.05.26

(71) 申请人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市黄岛区长江西
路66号

(72) 发明人 曹美文 张清华 刘祯 毕鹏禹
张赫 赵洪伟 聂凤泉 吴昱
金青君 徐华龙

(74) 专利代理机构 山东三邦知识产权代理事务
所(普通合伙) 37308

专利代理师 张立得

(51) Int. Cl.

C09K 3/32 (2006.01)

C02F 1/40 (2006.01)

C02F 103/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种海上溢油凝油剂、其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种海上溢油凝油剂、其制备方法及应用,属于环保技术领域。本发明的海上溢油凝油剂是由二甲酚和异辛酸铝按质量比1:1.2~1:2组成,其具有较好的凝油效果,在加入油品中后,在外力作用下,约60秒即可形成凝胶,凝油速度快,且形成的凝胶稳定性好,不分层,而且流动性差,易于打捞。同时,本发明还开辟性地提供了一种快速凝油方法,是先将异辛酸铝加入油品中,然后再按质量比加入二甲酚进行凝油,在该方法下,凝胶会立即形成,大大提高了凝油速度,不仅能够防止油膜扩散,将溢油控制在较小的范围,而且还缩短了油品打捞时间,节省了时间成本。



1. 一种海上溢油凝油剂,其特征在于,由二甲酚和异辛酸铝按质量比1:1.2~2组成。
2. 权利要求1所述海上溢油凝油剂的制备方法,其特征在于,步骤如下:按质量比称取异辛酸铝和二甲酚,将二甲酚倒入异辛酸铝中,搅拌混匀,获得二甲酚复配的异辛酸铝凝油剂,即海上溢油凝油剂。
3. 权利要求1所述海上溢油凝油剂在海上溢油凝油处理中的应用。
4. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于,海上溢油凝油剂与油品的质量比为1~1.5:10。
5. 一种快速凝油方法,其特征在于,步骤如下:先将异辛酸铝加入油品中,然后再按质量比加入二甲酚,以达到快速凝油的目的。
6. 根据权利要求5所述的快速凝油方法,其特征在于,二甲酚、异辛酸铝以及油品的质量比为1:1.2~2:20。
7. 根据权利要求6所述的快速凝油方法,其特征在于,二甲酚、异辛酸铝以及油品的质量比为1:1.2:20。
8. 权利要求5~7任一项所述快速凝油方法在在海上溢油凝油处理中的应用。

一种海上溢油凝油剂、其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于环保技术领域,具体涉及一种海上溢油凝油剂、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 海洋石油污染不仅严重影响海洋动植物的生命,破坏海洋生态平衡,而且破坏大气环境,影响人类健康。海洋石油运输作为主要的贸易手段,满足了人类日常生活中对石油产品的大量需求和使用,也导致了海洋石油泄漏事故层出不穷。据统计,全球每年发生2~4起大规模海上溢油事故。1965年以来发生的最大182次原油泄漏事故,泄漏原油近900万吨,造成严重的生态、经济和社会损失。

[0003] 凝油剂一般是干燥颗粒状疏水聚合物,它们能与浮油反应形成紧密结合的固态油块并漂浮于水面。凝油剂可以轻易地吸收水上溢油,被凝油剂处理过的浮油能够紧密聚合,形成可以维持一定形态并且不容易分离的物质。在有溢油油膜的海面均匀撒施凝油剂后,凝油剂和油膜在海浪的作用下慢慢结合,最终形成块状或者片状的混合固体,固化以后的浮油块可以使用收油网轻易回收,从而减少残留物和后续再回收的污染。然而,在当前的溢油事故处理中,凝油剂的使用量一般较大,要达到较好的凝油效果,其剂油比需要达到16~200%,这无疑会增大凝油剂的投入与溢油处理成本。

[0004] 孟伟等学者合成并测试了不同脂肪酸盐凝油剂的性能,研究了凝油剂结构因素和外界环境因素等对凝油性能的影响,并经过筛选和对比,确定异辛酸铝为合格的凝油剂。但是,脂肪酸盐凝油剂受其本身结构限制,亲油基、羟基数目较少,限制了其凝油能力,基于成本节约以及减少合成难度等因素的考量,该学者在不改变异辛酸铝凝油剂结构的基础上,通过添加苯甲酸来改良异辛酸铝凝油剂,形成复配凝油剂,以提升凝油剂的凝油能力(孟伟,脂肪酸盐凝油剂的合成与性能研究,华东理工大学学位论文)。

[0005] 然而,在实践中我们发现,苯甲酸复配的异辛酸铝凝油剂,其在凝油速度以及凝油效果上还是存在一些缺陷,例如,在凝油后,随着时间的推移,所形成的凝胶会出现分层现象,异辛酸铝发生沉降,导致凝胶现象被消除,这将不利于海面溢油的打捞。同时,异辛酸铝在凝油成胶过程中形成了氢键,羟基发生重要作用,所形成的块状凝胶具有一定的空间网状结构,并且具有粘弹性,但是,在外界应力过大时,块状凝胶容易发生解离,从而造成凝胶的碎裂,不利于凝胶的打捞。因此,开发一种凝油速度快,凝胶形成稳定的海上溢油凝油剂,具有重要意义。

发明内容

[0006] 为了克服现有技术中存在的技术问题,本发明提供了一种海上溢油凝油剂,是由二甲酚和异辛酸铝按质量比1:1.2~2组成。

[0007] 上述海上溢油凝油剂的制备方法,如下:按质量比称取异辛酸铝和二甲酚,将二甲酚倒入异辛酸铝中,搅拌混匀,获得二甲酚复配的异辛酸铝凝油剂,即本发明所述的海上溢油凝油剂。

[0008] 上述海上溢油凝油剂,具有较好的凝油效果,在加入油品中后,在外力作用下(例如搅拌、海浪冲击等),约60秒形成凝胶,凝油速度快,且形成的凝胶稳定性好,不分层,而且流动性差,易于打捞。基于上述技术效果,本发明提供了上述海上溢油凝油剂在海上溢油凝油处理中的应用。

[0009] 在上述应用中,海上溢油凝油剂与油品的质量比为1~1.5:10。

[0010] 在研究过程中,我们发现,在凝油过程中,如果先在油品中加入异辛酸铝,然后再加入二甲酚,凝胶会立即形成,基本不存在缓冲时间,相对于本发明的海上溢油凝油剂而言,凝胶的形成速度进一步加快,效果显著。

[0011] 基于上述内容,本发明还提供了一种快速凝油方法,其步骤为:先将异辛酸铝加入油品中,然后再按质量比加入二甲酚,以达到快速凝油的目的。

[0012] 上述快速凝油方法中,二甲酚、异辛酸铝以及油品的质量比为1:1.2~2:20。优选地,二甲酚、异辛酸铝以及油品的质量比为1:1.2:20。

[0013] 在上述技术方案的基础上,可将上述快速凝油方法应用于海上溢油事故的凝油处理,以提高凝油速度,防止油膜扩散,将溢油控制在较小的范围,节省时间成本。

[0014] 本发明的有益效果为:

[0015] 二甲酚的密度与水接近,微溶于水,溶于大多数有机溶剂,更易进入油相中,附在水面,不造成水质污染,其亲油基与羟基数目较多,能够显著增加凝油能力,使制备的海上溢油凝油剂具有凝油速度快、凝油效果佳的特点,形成的凝胶稳定性好,不分层,而且流动性差,易于打捞。此外,本发明还开辟性地提供了一种快速凝油方法,是先将异辛酸铝加入油品中,然后再按质量比加入二甲酚进行凝油,在该方法下,凝胶会立即形成,大大提高了凝油速度,不仅能够防止油膜扩散,将溢油控制在较小的范围,而且还缩短了油品打捞时间,节省了时间成本。

附图说明

[0016] 图1为凝油剂的凝油效果图,反映了油凝胶的初始形成状态;其中,左图为二甲酚复配异辛酸铝凝油剂,右图为苯甲酸复配异辛酸铝凝油剂;

[0017] 图2为凝油剂的凝油效果图,反映了油凝胶横置后的流动性;其中,左图为二甲酚复配异辛酸铝凝油剂,右图为苯甲酸复配异辛酸铝凝油剂;

[0018] 图3为油凝胶在放置一天后的性能;其中,左图为二甲酚复配异辛酸铝凝油剂,右图为苯甲酸复配异辛酸铝凝油剂;

[0019] 图4为异辛酸铝和二甲酚在不同添加顺序下的凝油效果图,反映了油凝胶的初始形成状态;其中,左图为先加异辛酸铝,右图为先加二甲酚;

[0020] 图5为异辛酸铝和二甲酚在不同添加顺序下的凝油效果图,反映了油凝胶横置后的流动性;其中,左图为先加异辛酸铝,右图为先加二甲酚;

[0021] 图6为油凝胶在放置一天后的性能;其中,左图为先加异辛酸铝,右图为先加二甲酚;

[0022] 图7为不同添加剂条件下的凝油效果图,其中,左图是以二甲酚为添加剂形成的凝胶示意图,右图是以苯甲酸为添加剂形成的凝胶示意图;

[0023] 图8为不同添加剂条件下油凝胶在放置一天后的性能图,反映了油凝胶的形成状

态,其中,左图是以二甲酚为添加剂形成的凝胶示意图,右图是以苯甲酸为添加剂形成的凝胶示意图;

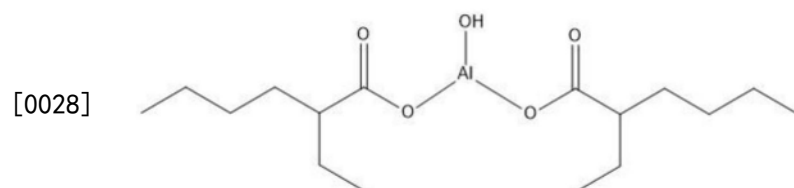
[0024] 图9为不同添加剂条件下油凝胶在放置一天后的性能图,反映了油凝胶横置后的流动性,其中,左图是以二甲酚为添加剂形成的凝胶示意图,右图是以苯甲酸为添加剂形成的凝胶示意图;

[0025] 图10为油凝胶的AFM形貌图;

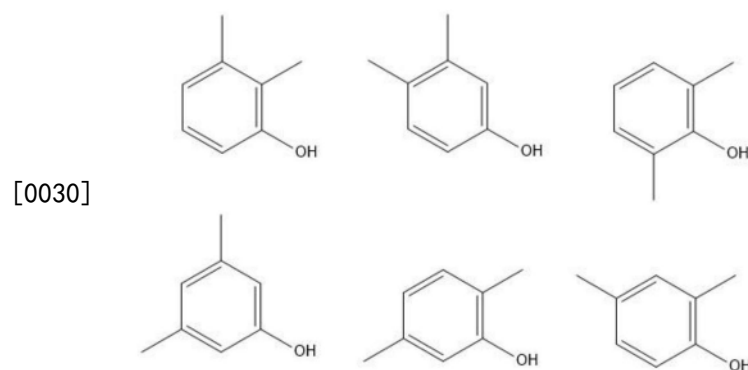
[0026] 图11为油凝胶的红外光谱图。

具体实施方式

[0027] 本发明所采用的异辛酸铝,为白色粉末,其结构式如下所示:



[0029] 本发明所采用的二甲酚,为六种同分异构体的混合物,其结构式如下所示:



[0031] 本发明所采用的石油醚,沸程为90~120℃,主要是C₆-C₈烷烃混合物。

[0032] 在本发明中所使用的术语,除非有另外说明,一般具有本领域普通技术人员通常理解的含义。下面结合具体实施例,并参照数据进一步详细的描述本发明。以下实施例只是为了举例说明本发明,而非以任何方式限制本发明的范围。

[0033] 实施例1海上溢油凝油剂

[0034] 制备二甲酚复配的异辛酸铝凝油剂:

[0035] 方案一:称取12g异辛酸铝和10g二甲酚,将二甲酚倒入异辛酸铝中,搅拌,使两者混匀,获得二甲酚复配的异辛酸铝凝油剂。

[0036] 方案二:称取15g异辛酸铝和12.5g二甲酚,将二甲酚倒入异辛酸铝中,搅拌,使两者混匀,获得二甲酚复配的异辛酸铝凝油剂。

[0037] 实施例2凝油剂凝油效果测试

[0038] 1、设置对照

[0039] 苯甲酸复配的异辛酸铝凝油剂。其制备方法如下:

[0040] 称取12g异辛酸铝和10g苯甲酸,将苯甲酸倒入异辛酸铝中,搅拌,使两者混匀,获得苯甲酸复配的异辛酸铝凝油剂。

[0041] 2、凝油效果测试

[0042] 称取两份质量为200g的石油醚,分别将苯甲酸复配的异辛酸铝凝油剂和方案一制备的二甲酚复配的异辛酸铝凝油剂倒入石油醚中,不断搅拌,观察凝胶形成时间。然后将形成的凝胶放置一天,观察凝胶稳定性。

[0043] 试验结果如表1所示:

[0044] 表1

	异辛酸铝凝油剂	凝胶形成时间	凝油效果	放置 1 天后的凝胶性能
[0045]	二甲酚复配	60s	大约 60 秒形成凝胶 (图 1 左)。将凝胶转移至丝口瓶中,明显看出凝胶状态的形成,流动性变差 (图 2 左)。	凝胶变得更加均匀,气泡消失 (图 3 左)。
[0046]	苯甲酸复配	未凝固	未出现凝胶现象 (图 1 右)。将凝胶转移至丝口瓶中,未看出凝胶状态的明显形成,流动性较好 (图 2 右)。	石油醚分层,异辛酸铝沉降,未出现凝胶现象 (图 3 右)。将凝胶横置后,流动性较好。

[0047] 实施例3快速凝油方法的探索

[0048] 1、异辛酸铝、二甲酚的添加顺序

[0049] 称取两份质量为200g的石油醚,分别进行如下操作:(1)先加入12g异辛酸铝,搅拌均匀,然后再加入10g二甲酚,不断搅拌,观察凝胶形成时间;(2)先加入10g二甲酚,搅拌均匀,然后再加入12g异辛酸铝,不断搅拌,观察凝胶形成时间。最后将形成的凝胶放置一天,观察凝胶稳定性。

[0050] 试验结果如表2所示:

[0051] 表2

	异辛酸铝凝油剂	凝胶形成时间	凝油效果	放置 1 天后的凝胶性能
[0052]	先加异辛酸铝	5s	在石油醚中先加异辛酸铝,然后再加二甲酚,在加入二甲酚的同时,凝胶立即形成 (图 4 左)。转移至丝口瓶中,明显看出凝固形态流动变差 (图 5 左)。	凝胶变得更加均匀,气泡消失 (图 6 左)。
	先加二甲酚	300s	在石油醚中先加二甲酚,然后再加异辛酸铝,在加入异辛酸铝后大约 300s 才形成凝胶,而且凝胶中还存在很多大块未溶的凝油剂块状物 (图 4 右),使得凝油速度减慢,将凝胶转移至丝口瓶中可以看出凝胶形成,流动较差 (图 5 右)。	凝胶变得更加均匀,气泡消失,部分未溶的凝油粉块也溶解掉了 (图 6 右)。

[0053] 由表2可知,在凝油过程中,采用先加入异辛酸铝,然后再加入二甲酚的策略,能够使油品迅速凝结,有效地防止油膜扩散,而且形成的凝胶稳定性好,流动性差,为后续打捞提供有利条件。

[0054] 2、二甲酚与苯甲酸的比较分析

[0055] 称取两份质量为200g的石油醚,分别加入12g异辛酸铝,搅拌均匀,然后分别加入10g二甲酚和10g苯甲酸,不断搅拌,观察凝胶形成时间。然后将形成的凝胶放置一天,观察凝胶稳定性。

[0056] 试验结果如表3所示:

[0057] 表3

[0058]

异辛酸铝凝油剂	凝胶形成时间	凝油效果	放置 1 天后的凝胶性能
二甲酚	5s	搅拌 5 秒立即形成凝胶,静置一会儿后,凝胶状态明显(图 7 左)。	凝胶稳定,气泡减少(图 8 左)。将凝胶横置,流动性差(图 9 左)。
苯甲酸	10min 内未明显出现凝固现象。	搅拌 10min 未明显出现凝固现象,静置一会儿后,逐渐分层(图 7 右)。	石油醚分层,异辛酸铝沉降,未出现凝胶现象(图 8 右)。将凝胶横置,流动性好(图 9 右)。

[0059] 由表3可知,在“先加入异辛酸铝,然后再加入添加剂”的策略下,二甲酚展现了比苯甲酸更为优异的凝油性能。究其原因,正如孟伟等学者所述,苯甲酸的密度比凝油剂大(异辛酸铝),单独处于油水体系会沉入海底,所以需要将凝油剂与苯甲酸充分混合,即应当事先将异辛酸铝与苯甲酸充分混合,制备成复配凝油剂,才能够发挥苯甲酸的作用。而二甲酚的密度与水接近,微溶于水,溶于大多数有机溶剂,其更容易进入油相中,从而与异辛酸铝相互作用,促进凝胶的快速形成。由此来看,苯甲酸并不适合“先加入异辛酸铝,然后再加入添加剂”的凝油策略,但二甲酚则可以既制备成复配凝油剂,也可在凝油过程中直接使用,比苯甲酸的应用范围更加广泛。

[0060] 实施例4油凝胶理化性质表征

[0061] 称取200g石油醚至烧杯中,边搅拌边缓慢加入12g异辛酸铝,待完全加入后,搅拌3min使其混合均匀;然后向上述混合溶液中边搅拌边缓慢加入10g二甲酚,充分搅拌5min,得到呈棕色的凝胶。

[0062] 以上述棕色凝胶为样品,进行理化性质的表征,具体操作如下:

[0063] 首先使用双面胶暴露出新的云母片层,吸取5~10 μ L的样品溶液滴于该云母片层上,在室温下吸附5min后N₂吹干,然后置于载物台上进行检测。本实验使用的是TESP型号探针,模式为轻敲模式(Tapping Mode),扫描速率为1.0~1.5Hz,扫描角度为0°,运行频率为288kHz,分辨率为512 $\times$ 512,扫描出的图片再用AFM自带的分析软件进行处理。

[0064] 实验样品在室温下的VERTEX 70FTIR系列(Bruker)上进行ATR-FTIR的测量,数据的扫描范围为400~4000cm⁻¹。

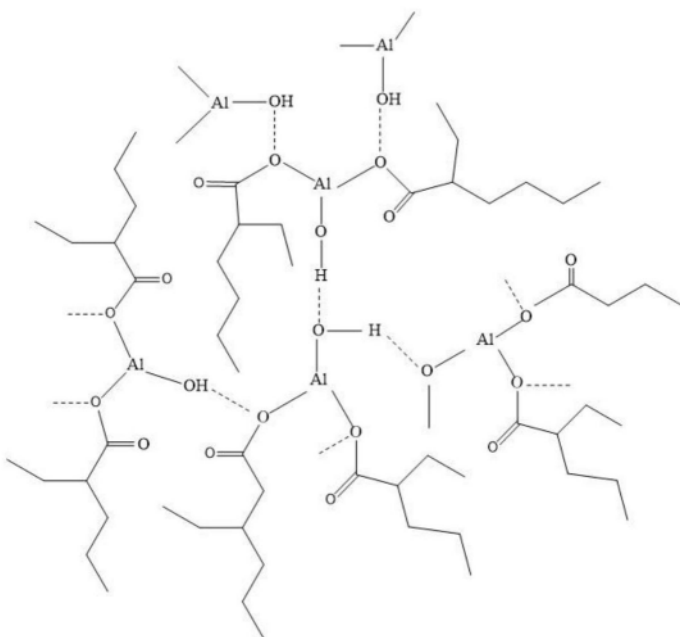
[0065] 试验结果如下所示:

[0066] 由图10可知,凝胶的形貌为网状,这说明,异辛酸铝相互作用形成氢键使其交联成网状,从而将油料包覆其中。由图11可知,3736cm⁻¹处的峰是异辛酸铝-OH的吸收峰,是一个较小较窄的峰;3621cm⁻¹氢键峰发生了向低波段位移,3381cm⁻¹新出现的峰更宽,说明凝油剂在凝胶的过程中随着时间延长形成了更多氢键。

[0067] 根据上述理化性质表征结果,推测其凝油原理,如下述结构所示:异辛酸铝之间异

辛酸的羟基脱水发生相互作用织连成网状,将石油醚包覆其中,使石油醚由液态转变成凝胶状,而二甲酚则加速异辛酸铝间的相互作用,促进凝胶的快速形成。

[0068]



[0069] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。



图1



图2



图3



图4



图5



图6



图7

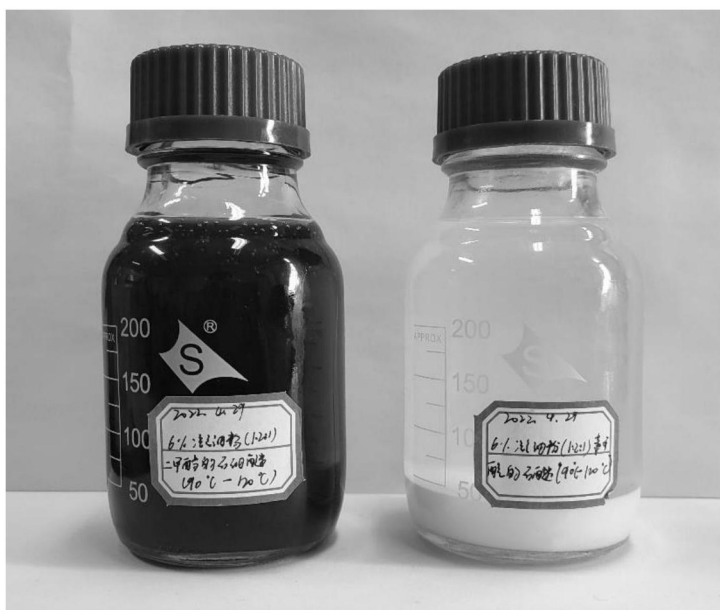


图8



图9

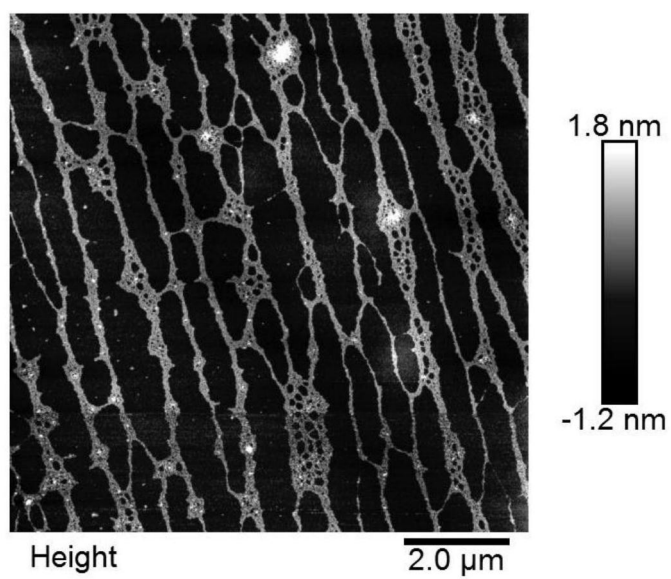


图10

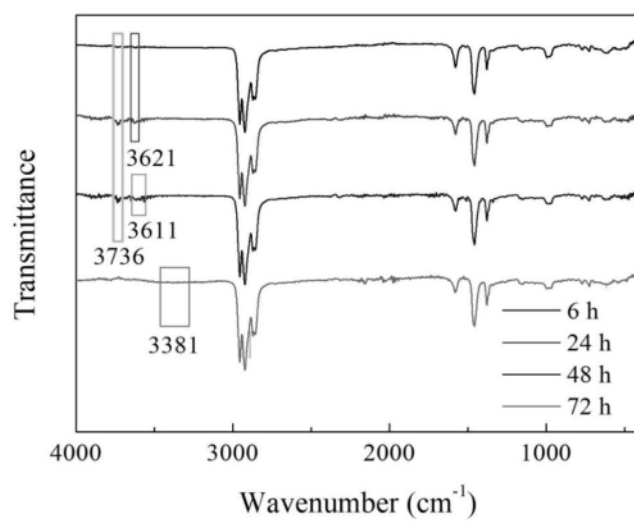


图11