

稠油降黏聚合物功能材料的合成与降黏性能研究

Synthesis and Study of Functional Polymer
Viscosity Reduction Materials for Crude Oil

吕小博¹, 魏云鹤¹, 于萍¹, 慕春玲², 张长桥¹

(1 山东大学 化学与化工学院, 济南 250061;

2 山东省产品质量监督检验研究院, 济南 250103)

LU Xiao-bo¹, WEI Yun-he¹, YU Ping¹,

MU Chun-ling², ZHANG Chang-qiao¹

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong

University, Jinan 250061, China; 2 Shandong Supervision and

Inspection Institute for Product Quality, Jinan 250103, China)

摘要: 对含有苯环、吡啶环和酯基类稠油降黏聚合物的合成过程进行了分子动力学模拟计算。在此基础上, 采用溶液聚合合法合成了含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物功能材料, 以傅里叶转换红外法 (FTIR)、动态光散射法、凝胶色谱法 (GPC) 和热分析法 (DSC) 对所合成的聚合物进行了表征; 以胜利油田稠油为对象, 采用流变仪对其进行了降黏效果的研究。实验结果表明含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物在 30℃, 聚合物加量为 463×10^{-6} 时, 其表观降黏率为 79%, 表现出了含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物具有潜在的工业应用价值。同时通过 SEM 冷场发射扫描电子显微镜对加降黏剂前后原油的微观形貌进行了观察, 由此对降黏机理进行初步讨论与分析。

关键词: 降黏剂; 傅里叶转换红外; 光散射; 凝胶色谱; 热分析

中图分类号: TE08 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)11-0052-05

Abstract: A new functional polymer which derived from mixed ester, styrene, and 4-vinyl pyridine monomers was synthesized by solution polymerization and simulated by Materials Studio. When obtained, the polymer was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, dynamic light scattering (DLS), gel permeation chromatography (GPC), and differential scanning calorimetry (DSC). Later, it was added to ShengLi crude oils, and evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and RS rheogoniometer, then the viscosity reduction mechanism was discussed. Results indicate that the polymer shows a good performance for the oil, and it is observed that the visbreaking rate is up to 79% at temperature 30℃ when the amount of the copolymer is 463×10^{-6} .

Key words: viscosity reducer; FTIR; laser light scattering; gel permeation chromatography; thermal analysis

稠油特别是超稠油, 烃类的组成一般在 20%~60% 之间或甚至更小, 远低于轻质石油, 因而更易形成稳定的三维网络结构。在其胶质、沥青质及石蜡含量高而轻质组分烃类含量少的三维网络结构中, 烃类液态组分被包围在三维网络结构中形成凝胶, 使稠油的相对密度及黏度增加造成流动性的恶化^[1-4]。

随着石油资源的日趋紧张, 原不受重视稠油甚至超稠油的资源开发已进入实际开采利用阶段。但是作为世界第五大运输行业的管道运输, 由于稠油特别是超稠油的高黏度和高凝固点, 使其在管道输运过程中

遇到了新的工程技术难题。因此, 国际上稠油特别是超稠油的降黏减阻构成了该领域研究开发的热点与难点^[5-11]。

针对稠油与超稠油产地不一, 因而性质不一的特点, 国内外油溶性降黏功能材料的研究主要集中于缩合物型、不饱和单体的均聚物、不饱和单体的共聚物以及高分子表面活性剂型四种类型^[12,13]。

本工作在合成反应的反应分子动力学模拟基础上, 以甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯、4-乙烯基吡啶和

苯乙烯为原料合成了含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物功能材料,并对其进行了表征;以胜利油田原油为研究对象进行了降黏测试,实验结果表明其具有良好的潜在工业应用价值。

1 合成反应的反应分子动力学模拟

以甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯和 4-乙烯基吡啶为聚合原料,采用苯乙烯调整聚合度与聚合物空间结构,通过分子动力学模拟分析,利用 Material Studio 4.4 软件对合成含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物功能材料进行了分子动力学模拟计算。

在分子动力学模拟计算中,采用 Amorphous Cell Tools 模块中的 Construction 工具建立模型,用 Minimize 工具进行体系的优化处理,然后采用 Discover Tools 模块中的 Dynamics 工具进行分子动力学计算,通过设置模拟温度得到热力学计算结果。动力学参数设置为:模拟温度 348K,选用 NPT 系宗,模拟中步数为:10000,步长:10.0ps,每 50 步存储一次输出信息。

2 实验

2.1 合成实验

实验试剂:甲基丙烯酸十八酯(分析纯),东京化成工业株式会社(TCI);甲基丙烯酸十二酯(分析纯),ACROS ORGANICS(USA);丙烯酸丁酯(分析纯),北京益利精细化学品有限公司;丙烯酸甲酯(化学纯),中国医药集团上海化学试剂公司;乙酸乙烯酯(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;苯乙烯(旋蒸处理),国药集团化学试剂有限公司;4-乙烯基吡啶(分析纯),ACROS ORGANICS(USA);偶氮二异丁腈(重结晶),上海试四赫维化工有限公司;甲苯(分析纯),莱阳市康德化工有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;高纯氮,济南德洋特种气体有限公司。

合成实验:在 250mL 四口烧瓶中,加入摩尔比为 12:3:1 的混合酯、苯乙烯和 4-乙烯基吡啶。混合酯中甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十二酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯的体积比为 1:1:1:1。溶剂为甲苯,加热至 60℃时加入一定量引发剂 AIBN,继续升温至 75℃冷凝回流反应 18h,反应进行一半时间时再加入一定量引发剂 AIBN。整个反应过程在氮气保护下进行。反应结束后将产物转移至烧杯中用无

水乙醇进行洗涤分离出聚合产物。将产物置于烘箱中干燥处理,最后得到浅黄色黏稠液体状产物。

2.2 含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物的表征方法

采用 VERTEX-70 型红外光谱仪,以溴化钾进行处理,对聚合物进行红外波谱分析;采用 DAWN HELEOS 多角度激光光散射仪,以四氢呋喃为溶剂,聚合物测试浓度为 10mg/mL 对聚合物粒径进行测试;采用 Waters 515 型凝胶渗透色谱分析仪,以四氢呋喃为溶剂,聚苯乙烯为标准,聚合物浓度为 5mg/mL 对聚合物分子量进行测试;采用 DSC822e 同步热分析仪,氮气保护作用下、温度范围 -20~150℃,对聚合物进行热分析测试表征。

2.3 稠油降黏性能的实验测试方法

称取一定量含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物溶于 3mL 煤油中,形成稠油降黏剂。以胜利油田孤岛稠油为测试研究对象,取稠油降黏剂加入到 20g 孤岛稠油中,稳定 30min 后作为测试样品。采用 RheoStress RS75 型流变仪进行黏度测试,并以此作为对比分析的基础。测试参数为:转速 0~400r/min;时间 180s;温度 30℃。

同时对加入降黏剂前后的孤岛稠油体系在氮气保护下进行了冷场发射扫描电子显微镜观察。

3 实验结果与讨论

3.1 模拟计算

对于此类酯基溶液聚合而言,一般认为溶液聚合反应温度以 75℃左右为最佳^[14,15]。图 1 给出了含有苯环、吡啶环、酯基类稠油的降黏聚合物体系能量随帧数变化;表 1 给出了分子动力学模拟过程中能量变化。从图 1 和表 1 中可以看出,在该反应温度下体系的能量随着模拟帧数的增加而增大,然后趋于一稳定范围

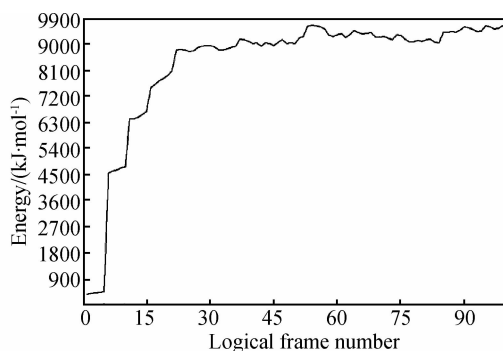


图 1 体系能量随帧数变化情况

Fig. 1 Figures of energy change via logical frame number

值;体系的总能量由 52.277kJ/mol 增加到 10076.472kJ/mol,势能由-8288.595kJ/mol 增加到 1748.090kJ/mol。分子动力学模拟计算结果表明,在模拟温度条件下体系能量已超过碳碳双键断裂所需的能量,该聚合反应具备了理论上的可行性。

表 1 模拟过程的能量变化

Table 1 Energy changing of simulation process

	Total energy/(kJ·mol ⁻¹)	Potential energy/(kJ·mol ⁻¹)
Initial	52.277	-8288.595
Final	10076.472	1748.090

3.2 合成与表征

图 2 给出了聚合物的红外测试结果。从聚合红外光谱图 2 可以看出已无明显脂肪链不饱和双键的吸收峰,1744cm⁻¹左右为酯基的特征吸收峰;3000cm⁻¹左右有较强的吸收峰,说明有甲基和亚甲基存在;1451cm⁻¹有苯环的较强吸收峰;702cm⁻¹处为苯环上=CH 面外弯曲振动;3450cm⁻¹处为氮杂环上的 NH 伸缩振动,1410~1586cm⁻¹之间的吸收峰为芳香杂环的环伸缩振动,988~1200cm⁻¹之间的吸收峰为吡啶化合物环的弯曲振动。红外光谱图表明合成了目标共聚物。

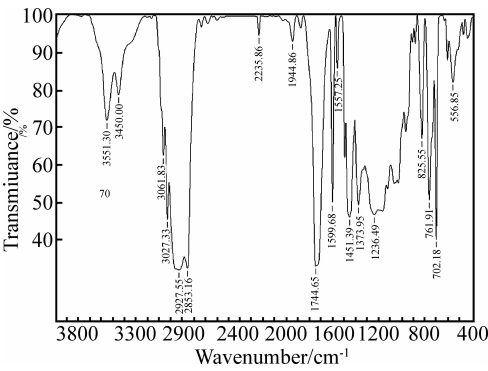


图 2 含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物的红外光谱图

Fig. 2 IR of mixed ester based benzene and pyridine ring viscosity reducer

图 3 给出了聚合物的激光光散射分析结果。从图 3 可看出,聚合物动态光散射图中出现了三个不同粒径的分布区段,这是由于合成聚合物的单体由不同碳链长度的不饱和酯组成而造成。通过对动态光散射数据计算可知所合成聚合物的平均粒径为 23.6nm。

图 4 给出了聚合物的凝胶渗透色谱分析结果。从分子量分布图 4 定量分析可知,所合成聚合物的

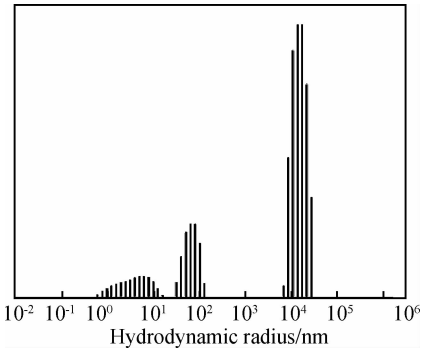


图 3 聚合物激光光散射图

Fig. 3 Dynamic light scattering of the copolymer

数均分子量 M_n 为 15079,质均分子量 M_w 为 29665,分散系数为 1.968635。表明合成的聚合物分子量相对比较集中。

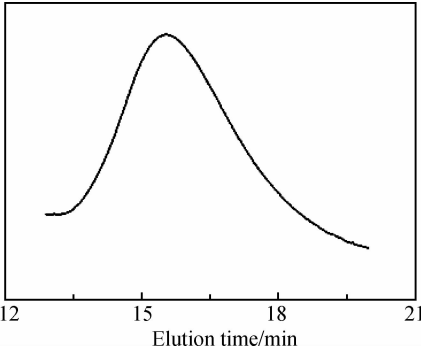


图 4 含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物分子量分布

Fig. 4 The scatters of molecular mass of mixed ester benzene and pyridine ring viscosity reducer

图 5 给出了聚合物的热分析结果。图 5 可以看出该聚合物在-15~140℃之间无新相生成,即对稠油降黏来讲,因而有比较宽的温度适用范围。

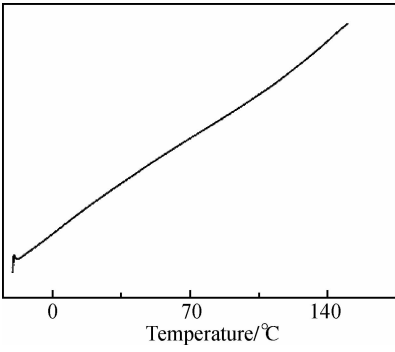


图 5 聚合物的热分析曲线

Fig. 5 Thermal analysis curve of synthesized copolymer

3.3 降黏性能的研究

图 6 给出了流变黏度曲线测试结果。图 6 流变黏

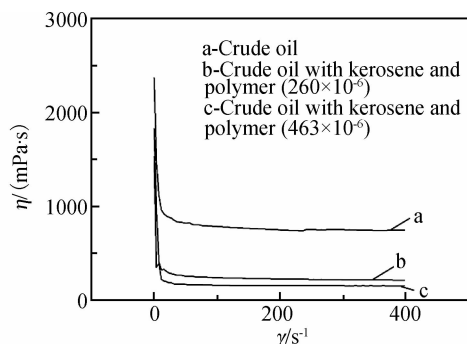


图6 不同降黏剂加量时样品原油黏度曲线

Fig. 6 Visbreaking curve of crude oil with different amount of viscosity reducer

度曲线测试结果表明,在测试温度为 30°C 条件下,纯稠油的黏度值为 $737.37\text{mPa}\cdot\text{s}$;稠油加煤油和 $260\times$

10^{-6} 聚合物加量的黏度值为 $227.27\text{mPa}\cdot\text{s}$,稠油加煤油和聚合物 463×10^{-6} 的黏度值为 $154.04\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。流变黏度曲线测试结果说明,采用以煤油为溶剂含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物的降黏剂其降黏效果随着聚合物加量的增加而增加,稠油加煤油和聚合物 463×10^{-6} 时与纯稠油比较其表观降黏率降低了到 79%,但考虑到成本问题应该有个适宜范围。

通过 SEM 冷场发射扫描电子显微镜对加降黏剂前后原油的微观形貌进行了观察,如图 7 所示。测试结果表明,未加含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物降黏剂稠油中的片状胶粒尺寸较小(图 7(a))。而加入含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物后,由于梳型降黏剂的吸附作用使得较小的片状胶粒聚集到降黏剂分子上(图 7(b))。

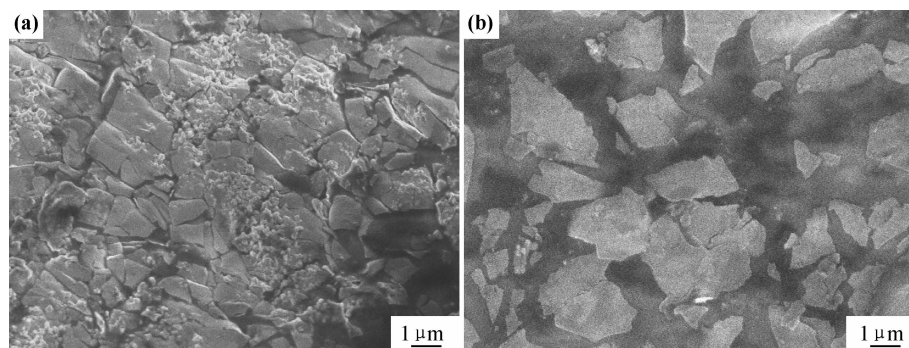


图7 原油(a)和加降黏剂后原油(b)的聚集形貌

Fig. 7 Surface SEM photographs of crude oil (a) and crude oil with viscosity reducer added (b)

对于含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物降黏作用机制,从分子动力学模拟的理论计算和冷场发射扫描电子显微镜实验观察,可以认为是所设计的降黏聚合物分子中的杂原子与胶质和沥青质中大分子基团的氢原子相作用,并形成结合力更强的氢键,这种成结合力更强的氢键优先与胶质和沥青质中大分子基团的氢原子相作用,因而打破或改善了原胶质、沥青质的网状立体堆积结构;同时所设计的降黏聚合物其聚合物主链为长烷基,而长链烷基与稠油中蜡分子链可很好地共晶或吸附匹配,从另一侧有助于改变或改善原胶质、沥青质的网状立体堆积结构,上述两者共同作用使得表观降黏率有效降低。

4 结论

(1)以甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、乙酸乙烯酯、4-乙基吡啶和苯乙烯为原料,采用溶液聚合法合成了含有苯环、

吡啶环、酯基类稠油降黏聚合物,该聚合物平均粒径为 23.6nm ,数均分子量 M_n 为 15079,质均分子量 M_w 为 29665,同时聚合物分子量相对比较集中。

(2)以胜利油田稠油为研究对象,含有苯环、吡啶环、酯基类稠油降黏剂加入量为 463×10^{-6} 时,其表观降黏率平均达到 79%。表现出了良好的潜在工业应用价值。

(3)含有苯环、吡啶环酯基类稠油降黏聚合物可能的降黏作用机制为,所设计的降黏聚合物分子与胶质和沥青质形成结合力更强的氢键,优先与胶质和沥青质中大分子基团的氢原子相作用,同时所设计的降黏聚合物其聚合物主链为长烷基,而长链烷基与稠油中蜡分子链可更好地共晶或吸附匹配,两者共同作用打破或改善了原胶质、沥青质的网状立体堆积稳定结构,从而使表观降黏率有效降低。

参考文献

[1] 肖超. 稠油降黏剂的研制与评价[D]. 南充:西南石油学院硕士学位学

- 位论文,1999.
- [2] 张凤英. 油溶性稠油降黏剂的研制与评价[D]. 南充:西南石油大学硕士学位论文,2006.
- [3] 罗塘湖. 含蜡原油流变特性及其管道输送[M]. 北京:北京石油出版社,1991.
- [4] 陈秋芬,王大喜,刘然冰. 油溶性稠油降黏剂研究进展[J]. 石油钻采工艺,2004,26(2):45—49.
- [5] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [6] CASTRO L V, VAZQUEZ F. Copolymers as flow improvers for Mexican crude oils [J]. *Energy & Fuels*, 2008,22: 4006—4011.
- [7] DESHMUKH S, BHARAMBE D P. Synthesis of polymeric pour point depressants for Nada crude oil (Gujarat, India) and its impact on oil rheology[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89 (3): 227—233.
- [8] CRISTIANE X, DELLYO R S, ELIZABETE F. New additives for the pour point reduction of petroleum middle distillates[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(3): 599—604.
- [9] GLOZMAN E P, AKHMETOVA R S. Properties of asphaltenes and asphalts from various sources[J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*,1975, 11(2): 107—109.
- [10] SHADI W H, MAMDOUH T G, NABIL E. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation[J]. *Fuel*, 2010, 89: 1095—1100.
- [11] RAFAEL M P, MARIA L M, BEATRIZ Z R, et al. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review

- [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2011, 75: 274—282.
- [12] 王子军. 石油沥青质的化学和物理: II 沥青质的化学组成和结构[J]. *石油沥青*,1996,10(1): 26—36.
- [13] 朱莹,李俊台,马敬环,等. 高含蜡原油的双聚合物降凝剂的研制[J]. *油田化学*,2002,19(4):319—321.
- [14] YU P, LI C Y, ZHANG C Q, et al. Drag reduction and shear resistance properties of ionomer and hydrogen bond systems based on lauryl methacrylate[J]. *Petroleum Science*, 2011, 8(3): 357—364.
- [15] 韩涛,王晓云,于萍,等. 甲基丙烯酸十八酯基油溶性聚合物反应过程的在线红外研究[J]. *山东大学学报:工学版*,2011,41(2): 144—148.

项目资助:国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2008CB617508)

收稿日期:2012-01-27;修订日期:2012-08-20

作者简介:吕小博(1984—),男,硕士,主要从事具有降黏功能的油品减阻剂研究,联系地址:山东省济南市经十路 73 号,山东大学千佛山校区化学与化工学院 1 号教学楼 328 室(250061),E-mail:lvxiaobo928@126.com

通讯作者:张长桥(1957—),男,教授,博导,主要从事化学反应工程的教学与科研工作,联系地址:山东省济南市经十路 73 号,山东大学千佛山校区化学与化工学院 1 号教学楼 328 室(250061),E-mail:zhangchqiao@sdu.edu.cn

(上接第 33 页)

基体在太阳光紫外线作用下,发生了共价键破坏的现象,使聚合物内的惰性官能团生成了活性自由基,从而引发材料的光降解过程;紫外线还通过引发和促进氧对树脂的作用,引发复合材料的热氧老化过程。由于光降解与热氧老化的存在,使树脂的化学链发生断裂,交联密度降低,从而造成 T_g 下降。

3 结论

(1)通过试样的微观形貌分析,试样表面出现了裸露纤维,表层树脂含量低。

(2)老化试样的纵向压缩强度与横向压缩强度降低,其他表征力学性能基本不变。

(3)老化试样玻璃化转变温度降低。

(4)试样在海南地区放置 3 年后,树脂基体出现了老化现象,表层树脂甚至出现了化学降解,并因此造成了力学性能与热性能的下降。

参考文献

- [1] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. *航空材料学报*, 2000, 20(1):46—54.
- [2] 李晓刚,高瑾,张三平,等. 高分子材料自然环境老化规律与机理

[M]. 北京:科学出版社,2011.7—8.

- [3] 吕小军,张琦,马兆庆,等. 湿热老化对碳纤维/环氧树脂基复合材料力学性能影响研究[J]. *材料工程*,2005,(11):50—53.
- [4] 过梅丽,肇研,许凤和,等. 先进聚合物基复合材料的老化研究—I:热氧老化[J]. *航空学报*,2000,21(增刊):62—65.
- [5] CANDIDO G M, COSTA M L, REZENDE M C, et al. Hygro-thermal effects on quasi-isotropic carbon epoxy laminates with machined and molded edges[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2008,39(3):490—496.
- [6] 吕新颖,江龙,闫亮. 碳纤维复合材料湿热性能研究进展[J]. *玻璃钢/复合材料*,2009,(3):76—80.
- [7] 黄力刚,杨志忠,阎宏,等. 复合材料耐碱性能的研究[J]. *纤维复合材料*,2008,(1):45—48.
- [8] 詹茂盛,刘德顺. 玻纤增强环氧树脂复合材料的酸雨循环老化性能与机理[J]. *玻璃钢/复合材料*,2007,(3):28—32.
- [9] SHOKRIEH M M, BAYAT A. Effects of ultraviolet radiation on mechanical properties of glass/polyester composites [J]. *Journal of Composite Materials*, 2007, 41(20): 2443—2455.
- [10] 郭明映,李海斌,张晖,等. 紫外老化对芳纶/环氧复合材料性能和结构的影响[J]. *纤维复合材料*,2008,(1):35—38.

基金项目:国家 973 计划(2010CB631101)

收稿日期:2011-11-17;修订日期:2012-07-25

作者简介:张代军(1985—),男,硕士,研究方向为先进树脂基复合材料,联系地址:北京市 81 信箱 3 分箱(100095),E-mail:zhang.daijun@live.cn