

一种新型油溶性稠油降黏剂的合成及性能评价

全红平^{1*}, 常世豪¹, 宋颖智², 邵红云³, 卢虹⁴

(1.西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2.冀东油田钻采工艺研究院, 河北 唐山 063004;
3.胜利油田石油工程技术研究院, 山东 东营 257000;
4.川庆钻探工程有限公司钻井液技术服务公司, 四川成都 610051)

摘要:利用2,2,3,3-四氟丙基甲基丙烯酸酯(TM)、苯乙烯(ST)、马来酸酐(MAH)和甲基丙烯酸十八酯(SMA)4种单体,采用溶液聚合合法合成一种油溶性稠油降黏剂。通过单因素法对降黏剂的合成条件进行优化,得到最优合成条件为: $n(\text{TM}):n(\text{ST}):n(\text{MAH}):n(\text{SMA})=1:3:2:10$ 、反应温度为70℃、反应时间为6h、单体质量分数为50%、引发剂过氧化苯甲酰(BPO)质量分数为1.5%。通过红外光谱仪对降黏剂的结构进行表征。通过性能评价发现,当降黏剂质量分数为600 μg/g时,最优降黏效率为70.19%。扫描电镜分析结果发现,降黏剂能与胶质、沥青质作用,破坏原有结构,起到降黏作用。

关键词:稠油降黏;油溶性稠油降黏剂;四元聚合;降黏率

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)11-0179-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.11.037

Synthesis and performance evaluation of a novel oil-soluble viscosity reducer for heavy oil

QUAN Hong-ping^{1*}, CHANG Shi-hao¹, SONG Ying-zhi², SHAO Hong-yun³, LU Hong⁴

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2.CNPC Jidong Oilfield Drilling and Production Technology Research Institute, Tangshan 063004, China;
3.The Petroleum Engineering Technology Research Institute, Sinopec Shengli Oilfield Branch Company, Dongying 257000, China; 4.Drilling Fluid Technology Services Company, CNPC Chuanqing Drilling Engineering Company Limited, Chengdu 610051, China)

Abstract: According to the principle of molecular structure design, an oil-soluble viscosity reducer for heavy oil is synthesized via solution polymerization method with 2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate (TM), styrene (ST), maleic anhydride (MAH) and stearyl methacrylate (SMA) as monomers. Through single factor method, the optimal synthesis conditions are obtained as follows: $n(\text{TM}):n(\text{ST}):n(\text{MAH}):n(\text{SMA})=1:3:2:10$, reaction temperature is at 70℃, reaction lasts for 6 h, total concentration of monomers is 50% and benzoyl peroxide (initiator) dosage is 1.5%. The structure of viscosity reducer is characterized by infrared spectrometer. It is found through performance evaluation that as the dosage of viscosity reducer is 600 ppm, viscosity reduction efficiency reaches the optimal, 70.19%. It is found by scanning electron microscopy that the synthesized viscosity reducer can interact with colloids and asphaltenes, destroy their original structure and play a role in reducing viscosity.

Key words: viscosity reduction for heavy oil; oil-soluble viscosity reducer for heavy oil; quaternary polymerization; viscosity reduction rate

中国稠油资源丰富、储量高,在辽宁、河南、山东和新疆等地均有巨大储量^[1-3]。预计我国重质稠油资源约为 $300 \times 10^8 \text{ t}$ ^[4-5]。但因其黏度高、凝固点高及流动性差的特点,使得稠油具有开采成本大、运输难等问题。不同地区针对所开采的稠油特点不同,选择不同的降黏方式。目前国内常用的降黏方式主要有:加热降黏、掺稀降黏、水热裂解降黏和微生物降黏^[6]。加热降黏具有适应性广、操作简便等特点

而常被采用,但该方法能量损耗巨大,停止加热则会因为稠油黏度增加而产生凝管,造成事故;掺稀法简单易行、效果明显,但对稀油需求量较大,同时增加了炼化成本;水热裂解法可以改变稠油中各组分质量分数,从本质上提升油品,但耗能巨大,且稠油中的重金属易对催化剂降活,降低催化效果;微生物降黏法利用微生物自身及代谢产物与稠油相互作用,不会对环境造成污染,但微生物对环境要求较高,否

收稿日期:2020-12-18;修回日期:2021-08-30

作者简介:全红平(1982-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为油田化学品的研发与应用,通讯联系人,59183228@qq.com。

则难以存活;而油溶性降黏剂具有操作方法简单、对后期影响小、能耗低等特点^[7-10]。

笔者采用 2,2,3,3-四氟丙基甲基丙烯酸酯(TM)、苯乙烯(ST)、马来酸酐(MAH)和甲基丙烯酸十八酯(SMA)4种单体通过自由基聚合得到一种油溶性稠油降黏剂,并对其降黏效果进行评价。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:苯乙烯(ST)、马来酸酐(MAH)、甲基丙烯酸十八酯(SMA)、过氧化苯甲酰(BPO)、甲苯、正庚烷、乙醇,分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;2,2,3,3-四氟丙基甲基丙烯酸酯(TM),质量分数为 97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

仪器:DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市京华仪器有限责任公司生产;NDJ-8S 旋转黏度计,上海精密科学仪器有限公司生产;WQF-520 红外光谱仪,北京瑞利分析仪器有限公司生产。

1.2 稠油四组分分析

根据油田行业标准 NB/SH/T 0509—2010《石油沥青质四组分测定法》对该种油品的 4 组分进行分离测定^[11-13],同时测量原油在 50℃ 下的黏度,结果如表 1 所示。

表 1 原油物性测定

项目	w(沥青质)/%	w(胶质)/%	w(饱和分)/%	w(芳香分)/%	50℃黏度/(mPa·s)
数值	3.58	22.47	42.37	31.58	32600

由表 1 可知,该油品在 50℃ 时具有较高的黏度,达 32 600 mPa·s,属于特稠油。该油品中的胶质、沥青质质量分数较高是该油品黏度大的主要因素。

1.3 降黏剂的合成

在装有球形冷凝管、温度计、磁力搅拌子的三口烧瓶中按原料的摩尔比加入 2,2,3,3-四氟丙基甲基丙烯酸酯、苯乙烯、马来酸酐及甲基丙烯酸十八酯,溶解在甲苯中。在油浴锅中边升温边搅拌。同时将过氧化苯甲酰溶解在甲苯中,当三口烧瓶中溶液达到预设温度时,将溶解好的过氧化苯甲酰逐滴加到三口烧瓶中引发反应。待反应一定时间后停止加热。将上述反应液在真空条件下旋蒸除去溶剂甲

苯,得油溶性稠油降黏剂。

1.4 样品表征

采用 KBr 压片法对最优合成条件下的降黏剂进行红外光谱分析,并对降黏剂的分子结构进行表征,波数范围在 4 000 ~ 400 cm⁻¹ 之间,分辨率为 0.01 cm⁻¹。

1.5 样品性能评价

在 50℃ 水浴锅中对装有 100 mL 稠油烧杯进行加热,待烧杯中稠油温度达到 50℃ 后,用旋转黏度计测量原油的原始黏度 μ_0 。将适量降黏剂完全溶解于 1 mL 甲苯,待完全溶解后再加入至稠油中,在一定温度下进行加热 2 h,期间每 20 min 搅拌 1 次测得降黏后黏度 μ ^[14-15],降黏率为:

$$w = (\mu_0 - \mu) / \mu_0 \times 100\% \quad (1)$$

1.6 降黏机理研究

利用扫描电子显微镜(SEM)观察降黏前后的胶质、沥青质的表面形态,通过表面形态的改变来分析降黏剂对沥青质和胶质的作用效果。

2 结果与讨论

2.1 降黏剂合成条件的优化

2.1.1 单体配比优化

在降黏剂的合成过程中,各单体之间的摩尔比直接影响最终合成降黏剂的结构和降黏效果。固定单体质量分数为 50%、反应温度为 70℃、反应时间为 6 h、引发剂 BPO 为单体质量分数的 1.5%,改变单体摩尔比合成降黏剂,并以 1.5 中所述的方法评价降黏剂的降黏效果,降黏剂质量分数为 500 μg/g,考察单体摩尔比对降黏剂的影响,结果如表 2 所示。

表 2 单体摩尔比对降黏剂性能影响

序号	n(TM):n(ST): n(MAH):n(SMA)	黏度/ (mPa·s)	降黏率/ %
1	1:3:2:10	11300	65.34
2	2:5:4:20	14500	55.52
3	2:7:4:10	15100	53.68
4	2:6:3:20	13400	58.90
5	2:6:5:20	14700	54.80
6	1:3:3:10	16800	48.47
7	1:3:2:9	18500	43.25
8	1:3:2:11	12000	63.11
9	1:3:2:12	14600	55.21

由表2可知,在不同单体摩尔比下,降黏剂具有不同的降黏率,而各摩尔比的降黏率均在40%以上,说明所选单体对该稠油具有较好的降黏效果。当 $n(\text{TM}):n(\text{ST}):n(\text{MAH}):n(\text{SMA})=1:3:2:10$ 时,降黏效果最好,高达65.34%,说明在该摩尔比下,几种单体中的官能团起到了较好的协同效果,使降黏剂的降黏效果较好。

2.1.2 反应温度优化

合成降黏剂时,反应温度不仅影响各单体的相互碰撞几率,同时还影响引发剂的引发效果。固定 $n(\text{TM}):n(\text{ST}):n(\text{MAH}):n(\text{SMA})=1:3:2:10$ 、反应时间为6 h、引发剂BPO质量为单体质量的1.5%、单体质量分数为50%,改变反应温度合成降黏剂,并以1.5中所述的方法评价降黏剂的降黏效果,降黏剂质量分数为500 $\mu\text{g}/\text{g}$,反应温度对降黏剂的影响如图1所示。

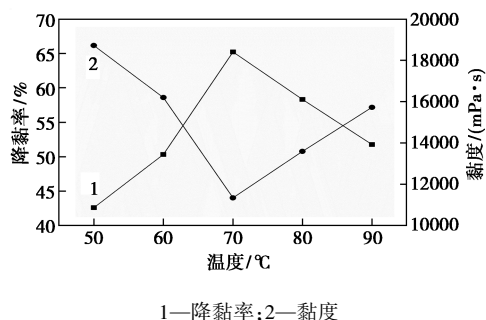


图1 反应温度对降黏剂的影响

由图1中可以看出,降黏剂的降黏率随着温度的升高先上升后下降,在70°C时达到了最优的降黏率。当温度低于70°C时,引发剂难以引发,且不易与单体碰撞,降低聚合反应的可能性;当温度高于70°C时,由于高温导致各单体产生爆聚现象,产物分子质量较小,从而导致降黏剂降黏效果变差。因此最优的聚合反应温度为70°C。

2.1.3 反应时间优化

在反应过程中,反应时间直接决定了降黏剂的聚合程度,从而影响降黏效果。固定 $n(\text{TM}):n(\text{ST}):n(\text{MAH}):n(\text{SMA})=1:3:2:10$ 、反应温度为70°C、引发剂质量为单体质量的1.5%、单体质量分数为50%。改变反应时间合成降黏剂,并以1.5中所述的方法评价降黏剂的降黏效果,降黏剂质量分数为500 $\mu\text{g}/\text{g}$,反应时间对降黏剂降黏率的影响如图2所示。

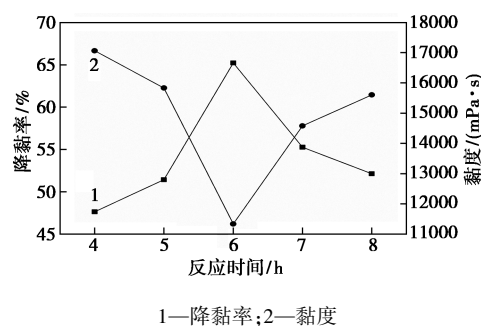


图2 反应时间对降黏剂的影响

由图2中可以看出,降黏剂降黏效果随着反应时间的延长先增大后减小,当反应达到6 h时达到最大的降黏率。反应时间较短时,4种单体之间的反应不充分,部分单体未反应,降黏效果较差;反应时间过长,导致分子结构进一步增加,分子质量持续增加,而过大的分子质量不利于稠油黏度的降低。

2.1.4 引发剂质量分数的优化

引发剂直接影响聚合反应的发生,当引发剂质量分数较小时反应无法引发,引发剂质量分数过大又可能加快反应的终止速率,因此,固定 $n(\text{TM}):n(\text{ST}):n(\text{MAH}):n(\text{SMA})=1:3:2:10$ 、反应温度为70°C、反应时间为6 h、单体质量分数为50%。改变引发剂质量分数合成降黏剂,并以1.5中所述的方法评价降黏剂的降黏效果,降黏剂质量分数为500 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时,考察引发剂质量分数对降黏剂的影响,结果如图3所示。

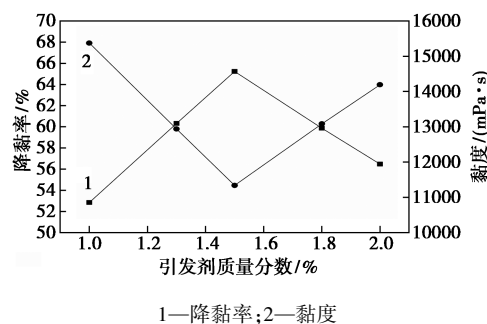


图3 引发剂质量分数对降黏剂的影响

由图3可以看出,降黏剂的降黏率随引发剂质量分数的增加先增大后减小,在引发剂质量为单体质量的1.5%时达到最大降黏率。当引发剂质量分数较少时,自由基含量较少,部分单体无法参与反应,降黏效果较差;当引发剂质量分数较大时,相互终止的几率增加,从而影响降黏剂的降黏效果。因此,最优引发剂质量为单体质量的1.5%。

2.1.5 单体质量分数的优化

单体质量分数决定在反应过程中活化自由基碰撞的概率,从而影响降黏剂的降黏效果。固定 $n(\text{TM}) : n(\text{ST}) : n(\text{MAH}) : n(\text{SMA}) = 1 : 3 : 2 : 10$ 、反应温度为 70°C 、反应时间为 6 h、引发剂质量为单体质量的 1.5%。以 1.5 中所述的方法评价降黏剂的降黏效果,降黏剂质量分数为 $500 \mu\text{g/g}$,单体质量分数对降黏剂的影响如图 4 所示。

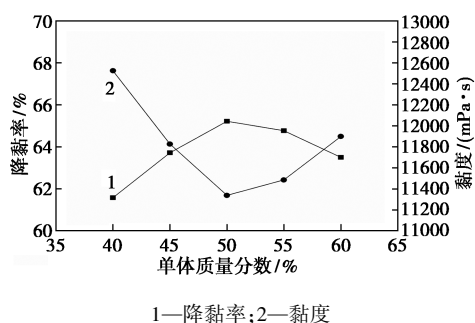


图 4 单体质量分数的影响

由图 4 可以看出,降黏剂的降黏率随着单体质量分数的增加先上升后下降,当单体质量分数为 50% 时达到最大降黏率。当单体质量分数较低时,单体量较少,碰撞不易发生,降黏率较低;当单体质量分数较高时,自由基相互碰撞的几率增加,增大反应终止的概率,导致产物分子质量较小,从而影响降黏剂的降黏效果。

因此,当 $n(\text{TM}) : n(\text{ST}) : n(\text{MAH}) : n(\text{SMA}) = 1 : 3 : 2 : 10$ 、反应温度为 70°C 、反应时间为 6 h、引发剂质为单体质量的 1.5%、单体质量分数为 50% 时,达到最大降黏率,为 65.22%。

2.2 降黏剂的结构分析

将降黏剂纯化后进行红外结构分析,其 FT-IR 谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,波长 3450 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 为酯基上 $\text{C}=\text{O}$ 的峰,波长 2923 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 的吸收峰分别为甲基 (—CH_3) 和亚甲基 (—CH_2) 的特征峰,波长 $1300 \sim 1635 \text{ cm}^{-1}$ 的区

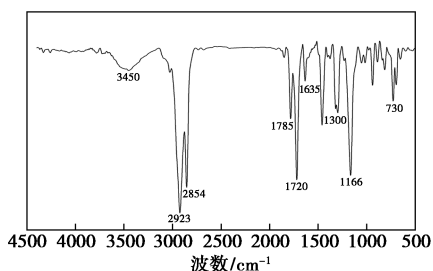


图 5 降粘剂 FT-IR 谱图

域为苯环的特征峰,波长为 1666 cm^{-1} 是氟的特征峰, 730 cm^{-1} 为 —CH_2 的水平摇摆振动吸收峰。图中并无明显烯烃的特征峰,判定成功合成目标降黏剂。

2.3 降黏剂的性能评价

向稠油中加入不同质量分数的降黏剂,会使降黏效果改变。因此,固定降黏温度为 50°C ,考察不同质量分数下降黏剂的降黏率,结果如图 6 所示。

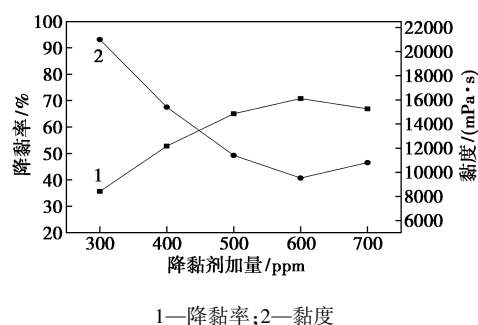


图 6 降黏剂质量分数对降黏剂的影响

从图 6 中可以看出,随着降黏剂质量分数的增加,降黏率先增大后减小,当降黏剂质量分数为 $600 \mu\text{g/g}$ 时降黏效果最好。当降黏剂质量分数较少时,无法使降黏剂中的官能团充分对稠油中的重组分进行有效作用,降黏率较低;降黏剂质量分数过高,过高的大分子降黏剂相互影响,不利于降黏的进行。

2.4 降黏剂的普适性

目前,市面上的降黏剂大多普适性较差,仅适用于较少油田。因此,采用 3 种不同地区稠油进行降黏,探究其普适性,降黏效果如表 3 所示。

表 3 降黏剂普适性研究

稠油	降黏前黏度/ (mPa·s)	降黏后黏度/ (mPa·s)	降黏率/ %
新疆	32600	11300	65.34
胜利	34100	17200	49.56
辽河	24300	10900	55.14

由表 3 可知,该降黏剂对 3 个地区的油品均具有较好的降黏效果,具有一定的普适性。

2.5 降黏机理分析

为验证降黏剂对沥青质、胶质的分散作用,通过环境扫描电镜 (SEM) 观察沥青质、胶质的微观表面结构。

2.5.1 降黏前后沥青质扫描电镜

取沥青质样品溶于甲苯后添加降黏剂,样品超声2 h使沥青质与降黏剂充分作用,通过真空干燥去除样品中溶剂。利用扫描电镜对降黏剂处理沥青质和未处理沥青质进行样品表面观察,结果如图7所示。

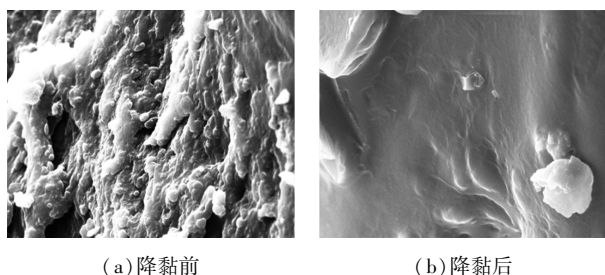


图7 降黏前后沥青质的SEM图(2 000×)

从图7中可以得到,降黏前沥青质表面粗糙,有较多沟壑,且表面吸附大量颗粒;降黏后沥青质表面光滑、平整,被吸附颗粒较少。这是因为降黏剂中的苯环等极性基团能与沥青质形成氢键,吸附在沥青质表面,使沥青质表面光滑;降黏剂中的长碳链在外层形成非极性界面,抑制沥青质大量聚集,从而达到降黏效果。

2.5.2 降黏前后胶质扫描电镜

取胶质样品溶于甲苯后添加降黏剂,样品超声2 h使沥青质与降黏剂充分作用,通过真空干燥去除样品中溶剂。利用扫描电镜对降黏剂处理胶质和未处理胶质进行样品表面观察,结果如图8所示。

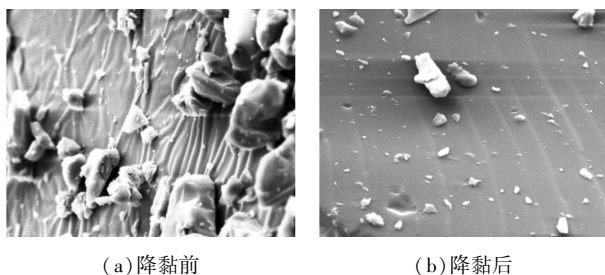


图8 降黏前后胶质的SEM图(500×)

由图8中可以看出,降黏前胶质表面吸附大量颗粒,降黏后明显减少;降黏前的胶质表面粗糙,有复杂的纹路,而降黏后的胶质表面光滑平整,主要是因为降黏剂与胶质产生氢键,破坏胶质原有的结构,达到降黏的效果。

3 结论

(1)降黏剂最优合成条件为: $n(\text{TM}):n(\text{ST}):$

$n(\text{MAH}):n(\text{SMA})=1:3:2:10$ 、反应温度为70℃、反应时间为6 h、引发剂BPO质量分数为1.5%、单体质量分数为50%。通过FT-IR谱图发现成功合成目标产物,生成产物结构与预期相符。

(2)降黏剂的最优质量分数为600 μg/g。

(3)降黏剂对3个不同地区的稠油均能有效降黏,具有良好的普适性。

(4)降黏剂能与胶质、沥青质相互作用,改变胶质、沥青质的堆砌结构,从而达到降黏的目的。

参考文献

- [1] Dickie J P, Yen T F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 39 (14): 727-734.
- [2] 王子军. 石油沥青质的化学和物理: IV. 石油沥青质溶液的胶体化学 [J]. *石油沥青*, 1996, (3): 36-48.
- [3] Quan H, Xing L. The effect of hydrogen bonds between flow improvers with asphaltene for heavy crude oil [J]. *Fuel*, 2019, 237: 276-282.
- [4] 李建波, 杨海燕, 钟小芳. 油溶性降黏剂 SWLY-I 的合成及评价 [J]. *应用化工*, 2013, 41 (3): 445-447.
- [5] 易平贵, 李玉茹, 陶洪文, 等. 芳香性取代基对 2-(2-羟基苯基) 苯并咪唑激发态质子转移和光谱性质影响的理论研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2021, 38 (1): 7-14.
- [6] 姜小萍, 吕小博. 红外光谱图分析对原油粘滞性的降解 [J]. *广西民族大学学报*. 2012, 18 (1): 88-90.
- [7] 李能, 董明, 李龙, 等. 石油沥青质化学结构模型研究进展 [J]. *石油沥青*, 2014, 28 (3): 40-47.
- [8] 赵永平. 稠油开发中油溶性降黏剂的研制与评价 [D]. 青岛: 中国石油大学, 2010.
- [9] Castro L V, Flores A E, Vazquez F. Terpolymers as flow improvers for Mexican crude oils [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25 (2): 539-544.
- [10] 朱静, 李传宪, 辛培刚, 等. 稠油体系的微观结构及流变性分析 [J]. *西安石油大学学报: 自然科学版*, 2012, 27 (2): 54-58.
- [11] 李平, 赵海洋, 廖志勇, 等. 塔河油田西北部稠油基本性质研究 [J]. *新疆石油地质*, 2010, 31 (6): 601-603.
- [12] 全红平, 等. 油溶性枝型稠油降黏剂的合成与性能评价 [J]. *油气地质与采收率*, 2012, 19 (1): 69-71.
- [13] 朱红. 胜利油田稠油组分的光谱法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27 (11): 2270-2274.
- [14] 朱洪, 雷斌, 李本高. 稠油沥青质相对分子质量分析技术的研究进展 [J]. *精细石油化工*, 2013, 30 (6): 66-70.
- [15] 赵春晓, 赵德智, 刘美, 等. 重油分子结构组成的分析方法研究进展 [J]. *应用化工*, 2014, (5): 913-915. ■