

# 一种小分子油溶性降黏剂的合成及降黏性能评价

全红平<sup>1,2\*</sup>, 李鹏飞<sup>1,2</sup>, 黄志宇<sup>1,2</sup>, 张杰<sup>3</sup>

(1.西南石油大学化学化工学院,四川成都610500; 2.油气田应用化学四川省重点实验室(西南石油大学),四川成都610500; 3.中国石油冀东油田公司,河北唐山063000)

**摘要:**利用环氧氯丙烷、邻苯二酚、硬脂酰氯反应得到一种小分子油溶性降黏剂,通过单因素法对降黏剂的合成条件进行优化,得到最优反应条件为:单体  $n$ (环氧氯丙烷): $n$ (邻苯二酚): $n$ (硬脂酰氯)=4:4:2、主链反应温度为100℃、反应时间为8 h、接枝反应温度为100℃、反应时间为10 h、促进剂NaOH质量分数为1.4%。降黏剂质量分数为500 μg/g时测得降黏剂的降黏率为52.36%。通过紫外分光光度计及激光粒度仪分析了降黏剂对沥青质和胶质溶液的作用效果,结果表明,降黏剂能减小沥青质和胶质在溶液中的粒径,增大沥青质和胶质在溶液中分散性。屈服应力测试结果表明,降黏剂有效地提高了稠油的流动性,降低了稠油的黏度。

**关键词:**降黏剂;稠油;沥青质;胶质

中图分类号:TE39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)10-0150-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.10.033

## Synthesis of a small molecular oil-soluble viscosity reducer and evaluation of its viscosity reduction ability

QUAN Hong-ping<sup>1,2\*</sup>, LI Peng-fei<sup>1,2</sup>, HUANG Zhi-yu<sup>1,2</sup>, ZHANG Jie<sup>3</sup>

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2.Sichuan Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Field Applied Chemistry, Southwest Petroleum University,

Chengdu 610500, China; 3.PetroChina Jidong Oilfield Company, Chengdu 063000, China)

**Abstract:** A small molecule oil-soluble viscosity reducer is obtained by the reaction between epichlorohydrin, catechol and stearyl chloride, and the corresponding synthetic conditions are optimized by means of single factor method. The optimum reaction conditions are obtained as follows:  $n$ (epichlorohydrin): $n$ (catechol): $n$ (stearyl chloride)=4:4:2, main chain reaction temperature is set at 100℃, main chain reaction lasts for 8 h, grafting reaction temperature remains at 100℃, grafting reaction lasts for 10 h and the dosage of NaOH is 1.4%. The viscosity reduction rate reaches 52.36% when the dosage of the viscosity reducer is 500 ppm. Effects of viscosity reducer on asphaltene and colloid solutions are analyzed by ultraviolet spectrophotometer and laser particle size analyzer. The test results show that the viscosity reducer can reduce the particle sizes of asphaltene and colloid in solutions, and increase their dispersion there. The yield stress test results show that the viscosity reducer can effectively improve the flow performance of heavy oil and reduce its viscosity.

**Key words:** viscosity reducer; heavy oil; asphaltene; colloid

原油是当今世界最重要的能源,在经过不断的开采后常规的原油资源不断缩减,而稠油作为非常规原油的一种,其开采和利用将会在能源市场上占有重要的位置。稠油因较高的黏度使其开采成本巨大且难见收益,在运输和加工过程中也容易聚沉生焦,严重影响稠油的加工利用率。较高的沥青质、胶质质量分数是造成稠油黏度较高的原因之一,沥青质、胶质大分子中的芳香结构会通过 $\pi-\pi$ 作用纵向堆叠,分子中电负性较强的杂原子(如O、S和N等)也可与其他沥青质、胶质分子及蜡等相互作用形成较大的聚集体,增加稠油黏度<sup>[1-4]</sup>。因此有效地分

散稠油中的沥青质、胶质是降低稠油黏度有效的办法之一。

油溶性降黏剂由于其良好的油溶性能渗入到沥青质层状堆积结构的缝隙中降低其结构的稳定性,从而降低稠油的黏度<sup>[5-9]</sup>,改善稠油的流动性。笔者选取新疆油田含沥青质、胶质较高的稠油,测试了降黏剂对该稠油的降黏效果。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

实验所用的药品与仪器分别如表1及表2

收稿日期:2019-01-02;修回日期:2019-08-10

基金项目:四川省科技计划项目(2016FZ0121);西南石油大学科研启航计划项目(2015QHZ015);油气田应用化学四川省重点实验室开放基金项目(YQKF201401)

作者简介:全红平(1982-),男,博士,副教授,主要从事油田化学品的研发与应用方面的工作,通讯联系人,59183228@qq.com。

所示。

表1 实验药品

药品名称	纯度	生产厂家
环氧氯丙烷	分析纯	阿拉丁试剂
硬脂酰氯	97%	西亚试剂
邻苯二酚	分析纯	科龙试剂
氢氧化钠	97%	阿拉丁试剂
甲苯	分析纯	科龙试剂
正庚烷	分析纯	科龙试剂
乙醇	分析纯	科龙试剂

表2 实验仪器

仪器名称	型号	厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市京华仪器有限责任公司
旋转黏度计	NDJ-8S	上海精密科学仪器有限公司
紫外-可见分光光度计	UV-1800	日本岛津
激光粒度仪	Zata PALS 190 Plus	美国 Brookhaven
流变仪	HAAKE MARS III	赛默飞世尔科技有限公司

## 1.2 稠油四组分分析

依照行业标准 NB/SH/T 0509—2010《石油沥青四组分测定法》对稠油4组分进行分离,4组分测试结果如表3所示。

表3 稠油4组分分析

项目	50℃黏度/ (mPa·s)	w(沥青) 质)/%	w(胶质)/ %	w(饱和 分)/%	w(芳香 分)/%
测试结果	30200	6.72	19.56	33.27	40.45

由表3可以看出,稠油在50℃时黏度较高,为30 200 mPa·s。稠油中沥青质、胶质质量分数较高是稠油黏度较高的主要原因之一。

## 1.3 降黏剂的合成及降黏效果评价

在50 mL三口烧瓶中加入环氧氯丙烷、苯二酚,加入NaOH促进剂,反应一段时间后通过滴加方式加入硬脂酰氯继续反应一段时间得到最终反应产物。整个反应过程中需进行搅拌<sup>[10]</sup>。

降黏剂合成反应示意图如图1所示。

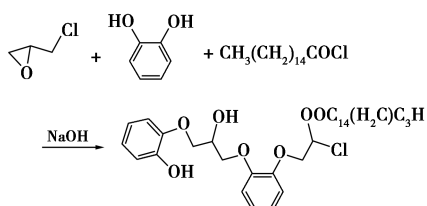


图1 降黏剂合成示意图

## 1.4 紫外分光光度计分析

配制沥青质—甲苯溶液和胶质—正庚烷溶液,用正庚烷和乙醇作沥青质溶液和胶质溶液的不良溶剂。改变溶液中正庚烷和乙醇的体积分数会得到一系列紫外吸光值,对比加入降黏剂及未加入降黏剂2组溶液的吸光值可以判断降黏剂对沥青质和胶质的分散效果。

## 1.5 激光粒度仪分析

沥青质和胶质在溶液中有自聚趋势,分子间作用力会使其聚集成较大的聚集体颗粒,通过激光粒度仪测定加入降黏剂和未加入降黏剂溶液中沥青质和胶质的粒径。

## 1.6 屈服应力测试

稠油的屈服应力是考察稠油流动性的一个非常重要的指标,对比加入降黏剂前后稠油的屈服应力变化,考察降黏剂对稠油流动性能的改善。

## 2 结果与讨论

### 2.1 降黏剂合成条件优化

#### 2.1.1 单体配比优化

固定主链反应温度为100℃、反应时间为8 h、接枝反应温度为100℃、反应时间为8 h、促进剂NaOH质量分数为1.4%,通过改变环单体摩尔比来探究降黏剂合成的最优条件。结果如表4所示。

表4 单体摩尔比对降黏剂性能的影响

序号	n(环氧氯丙烷):n(邻苯二酚): n(硬脂酰氯)	黏度/ (mPa·s)	降黏率/ %
1	3:4:1.5	14900	49.66
2	4:4:1.5	14700	50.34
3	5:4:1.5	15500	47.64
4	4:4:1	17100	42.23
5	4:4:2	14300	51.69
6	4:4:2.5	17500	40.88

单体摩尔比的不同会影响降黏剂分子结构,环氧氯丙烷与邻苯二酚的配比决定降黏剂分子的主链结构,硬脂酰氯可以增加降黏剂的油溶性使其更好地渗透到沥青质、胶质聚集体中,但过量的硬脂酰氯会与邻苯二酚和环氧氯丙烷反应增加副产物量。因此当n(环氧氯丙烷):n(邻苯二酚):n(硬脂酰氯)=4:4:2时,降黏剂的降黏效果最好。

#### 2.1.2 主链反应温度优化

主链反应会影响降黏剂的分子结构进而影响其降黏率,因此适宜的反应温度及时间对提升降黏率有着重要的影响。固定n(环氧氯丙烷):n(邻苯二

酚) $:n$ (硬脂酰氯) $=4:4:2$ 、主链反应时间为 8 h、接枝反应温度为 100℃、反应时间为 8 h、促进剂 NaOH 质量分数为 1.4%，主链反应温度对合成降黏剂的降黏效果的影响如图 2 所示。

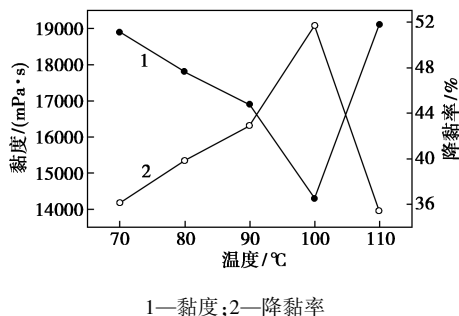


图 2 主链反应温度的影响

由图 2 可以看出，降黏剂降黏率随着主链反应温度的升高呈先增大后减小的趋势，在 100℃ 达到最大降黏率。当温度低于 100℃ 时，随着温度的升高环氧氯丙烷与邻苯二酚在促进剂 NaOH 的作用下反应更剧烈，促进主链的合成；当温度高于 100℃ 时，会伴有部分邻苯二酚的升华，使得可以与环氧氯丙烷反应的邻苯二酚量减小，影响降黏剂的主链结构。因此确定主链反应温度为 100℃。

### 2.1.3 主链反应时间优化

主链反应时间决定了降黏剂的分子结构，因此对主链反应时间进行优化。固定  $n$ (环氧氯丙烷) $:n$ (邻苯二酚) $:n$ (硬脂酰氯) $=4:4:2$ 、主链反应温度为 100℃、接枝反应温度为 100℃、反应时间为 8 h、促进剂 NaOH 质量分数为 1.4%，主链反应时间对合成降黏剂的降黏效果的影响如图 3 所示。

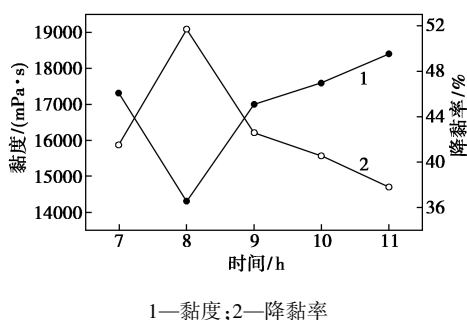


图 3 主链反应时间的影响

由图 3 可以看出，降黏剂降黏率随着时间的延长呈先增大后减小的趋势，在反应时间为 8 h 时达到最大降黏率。当主链反应时间较短时，环氧氯丙烷与邻苯二酚反应不充分，部分单体还未反应，影响后续接枝反应的进行，导致降黏率较低；当反应时间较长时，主链结构较大，会导致产物分子质量较大，

影响降黏剂降黏率。因此确定主链反应时间为 8 h。

### 2.1.4 接枝反应温度优化

接枝反应增加了降黏剂的油溶性，使降黏剂渗入沥青质层状堆积结构的缝隙中降低其结构的稳定性，因此对接枝反应的温度及时间进行优化。固定  $n$ (环氧氯丙烷) $:n$ (邻苯二酚) $:n$ (硬脂酰氯) $=4:4:2$ 、主链反应温度为 100℃、主链反应时间为 8 h、接枝反应时间为 8 h、促进剂 NaOH 质量分数为 1.4%，接枝反应温度对合成的降黏剂降黏效果的影响如图 4 所示。

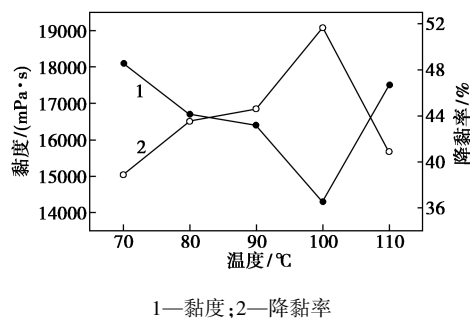


图 4 接枝反应温度的影响

由图 4 可以看出，降黏剂降黏率随着接枝反应温度的升高呈先增大后减小的趋势，在 100℃ 达到最大降黏率。当温度低于 100℃ 时，随着温度的升高接枝反应速率增大，使得更多的硬脂酰氯接枝到主链上，增大了降黏剂的油溶性，提高了降黏率；当温度高于 100℃ 时，由于温度过高会导致部分硬脂酰氯蒸发过快甚至碳化，使得降黏剂接枝效果不理想，降黏率降低。因此确定接枝反应温度为 100℃。

### 2.1.5 接枝反应时间优化

固定  $n$ (环氧氯丙烷) $:n$ (邻苯二酚) $:n$ (硬脂酰氯) $=4:4:2$ 、主链反应温度为 100℃、主链反应时间为 8 h、接枝反应温度为 100℃、促进剂 NaOH 的质量分数为 1.4%，接枝反应时间对合成降黏剂的降黏效果的影响如图 5 所示。

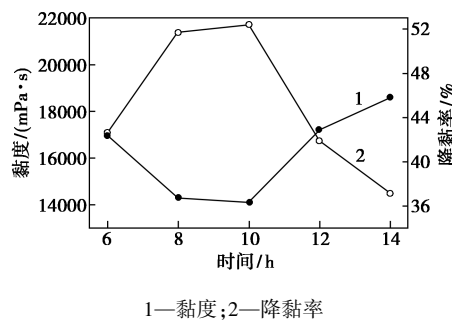


图 5 接枝反应时间的影响

由图 5 可以看出，降黏剂降黏率随着接枝反应

时间的延长呈先增大后减小的趋势,在反应时间为10 h时达到最大降黏率。当接枝反应时间较短时,只有少量的硬脂酰氯接枝到主链上,合成的降黏剂油溶性较差,长碳链较少也导致降黏率较低;当反应时间较长时,导致长碳链的碳化或主链结构的进一步增大,降黏率降低。因此确定接枝反应时间为10 h。

### 2.1.6 促进剂质量分数的优化

促进剂在合成降黏剂过程中起到促进反应进行的作用,因此促进剂的质量分数对反应产物结构具有一定影响。固定  $n(\text{环氧氯丙烷}) : n(\text{邻苯二酚}) : n(\text{硬脂酰氯}) = 4 : 4 : 2$ 、主链反应温度为  $100^\circ\text{C}$ 、主链反应时间为 8 h、接枝反应温度为  $100^\circ\text{C}$ 、接枝反应时间为 10 h,促进剂 NaOH 质量分数对合成降黏剂的降黏效果的影响如图 6 所示。

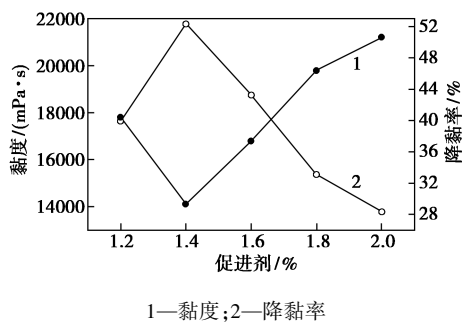


图 6 促进剂质量分数的影响

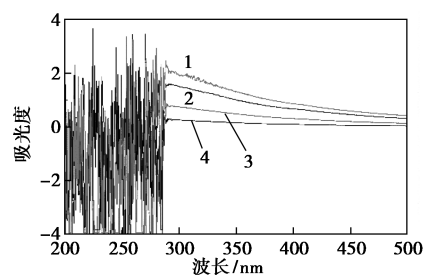
由图 6 可以看出,降黏剂降黏率随着促进剂 NaOH 质量分数的增加呈先增大后减小的趋势,在促进剂 NaOH 质量分数为 1.4% 时达到最大降黏率。促进剂在整个反应过程中起到促进反应进行的作用,当促进剂质量分数较低时,反应速率较慢,在相同反应时间内进行反应的单体量较少;当促进剂质量分数较高时,会使反应主链结构增大,使得反应产物分子质量较高。因此确定促进剂 NaOH 的最优质量分数为 1.4%。

## 2.2 降黏剂对沥青质和胶质影响的分析

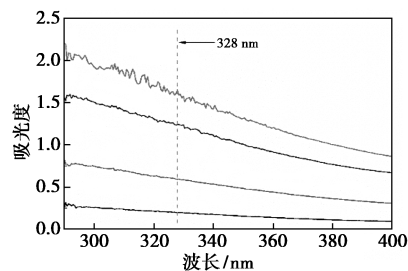
### 2.2.1 紫外分光光度计分析结果

模型化合物在紫外-可见光下具有特定的吸收峰<sup>[11-13]</sup>。沥青质和胶质分子结构虽然较为复杂,但其分子结构中含有稠合芳香环,在波长 200~500 nm 范围内会有较为明显的紫外吸收峰,因此对沥青质和胶质溶液进行紫外扫描的扫描波长为 200~500 nm,确定沥青质溶液和胶质溶液吸收峰波长。

对照组不同浓度沥青质和胶质溶液的紫外分光光度分析曲线分别如图 7、图 8 所示。



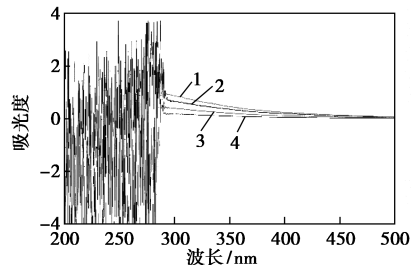
(a) 沥青质紫外光谱图波长 200~500 nm



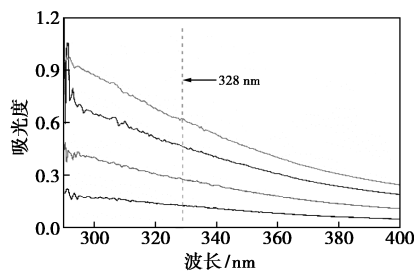
(b) 沥青质紫外光谱图波长 290~400 nm

- 1— $V(\text{沥青质溶液}) : V(\text{总体积}) = 1 : 5$ ;  
2— $V(\text{沥青质溶液}) : V(\text{总体积}) = 2 : 5$ ;  
3— $V(\text{沥青质溶液}) : V(\text{总体积}) = 3 : 5$ ;  
4— $V(\text{沥青质溶液}) : V(\text{总体积}) = 4 : 5$

图 7 对照组不同浓度沥青质溶液紫外曲线



(a) 胶质紫外光谱图波长 200~500 nm



(b) 胶质紫外光谱图波长 290~400 nm

- 1— $V(\text{胶质溶液}) : V(\text{总体积}) = 1 : 5$ ;  
2— $V(\text{胶质溶液}) : V(\text{总体积}) = 2 : 5$ ;  
3— $V(\text{胶质溶液}) : V(\text{总体积}) = 3 : 5$ ;  
4— $V(\text{胶质溶液}) : V(\text{总体积}) = 4 : 5$

图 8 对照组不同浓度胶质溶液紫外曲线

由图 7、图 8 可以看出,沥青质、胶质浓度越高,紫外吸光度越大,吸收峰越明显,随着沥青质、胶质浓度的降低,吸收峰呈现由高波长至低波长减弱甚

至消失。当波长低于 290 nm 时沥青质、胶质峰较多无法分析,当波长高于 400 nm 时无明显的吸收峰,因此将波长缩小至 290~400 nm 进行分析。当波长为 328 nm 时沥青质和胶质溶液有明显的吸收峰,因此选取波长 328 nm 处进行对照组和实验组沥青质、胶质溶液吸光度的对比分析。

降黏剂紫外曲线及波长为 328 nm 时对照组不同浓度沥青质和胶质溶液的紫外分光光度分析曲线如图 9 所示。

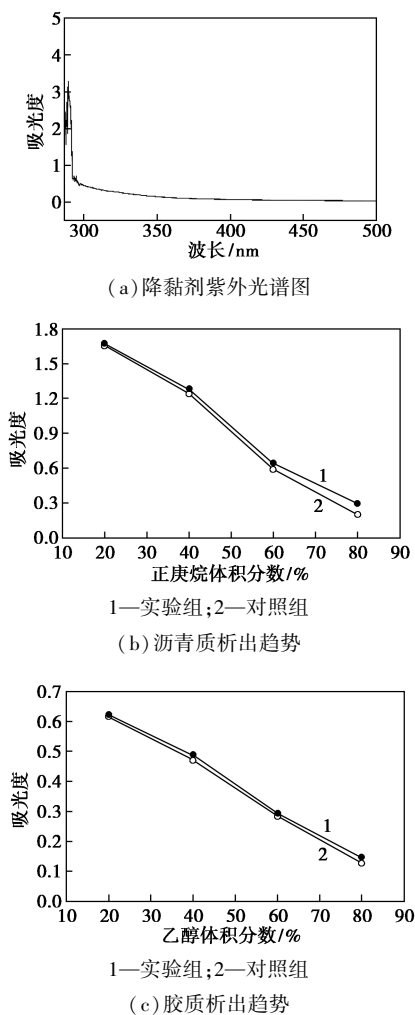


图 9 降黏剂紫外曲线及沥青质和胶质溶液的吸光度曲线

由图 9(a)可以看出,降黏剂在波长 328 nm 处无吸收峰,不影响后续在 328 nm 处沥青质、胶质溶液紫外吸光度。由图 9(b)可以看出,当正庚烷体积分数为 20%时,沥青质在溶液中溶解度较大,因此对照组和实验组吸光度无明显差异。随着正庚烷体积分数的增加,实验组溶液吸光度明显高于对照组吸光度,这是因为正庚烷体积分数增大,沥青质的溶解度降低,较多的沥青质以沉淀形式析出,而加入降

黏剂的实验组由于降黏剂与沥青质相互作用,减小了析出的沉淀量,因此吸光度高于对照组。同样由图 9(c)可以看出,降黏剂同样可以与胶质相互作用,减小胶质沉淀析出量,使得实验组的吸光度高于对照组的吸光度。

2.2.2 激光粒度仪分析结果

通过紫外分光光度计测试结果可以看出,当正庚烷、乙醇体积分数为 80%时,对照组与实验组吸光度值差异较为明显,因此选用该比例下的溶液用于对溶液中沥青质粒径大小的分析。将溶液进行超声震荡,在未有沉淀析出前进行测试。结果如图 10、图 11 所示。

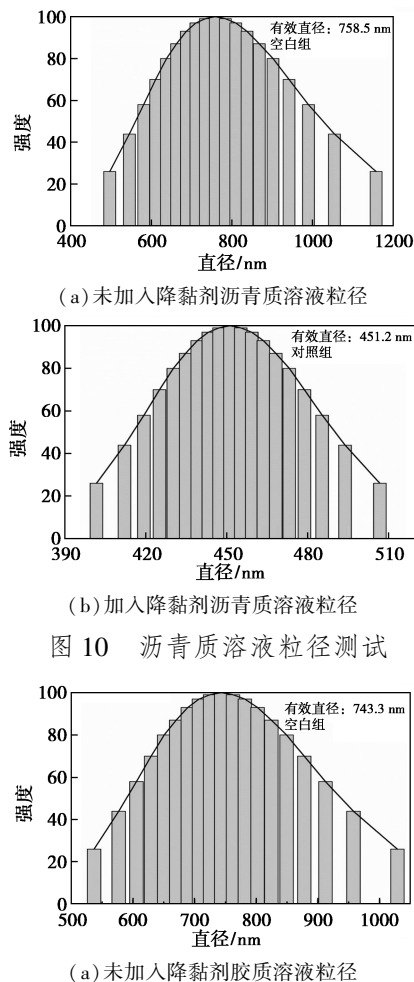


图 10 沥青质溶液粒径测试

图 11 胶质溶液粒径测试

由图 10 可以看出,对照组溶液中沥青质有效粒径为 758.5 nm,沥青质分子中芳香结构的堆叠及杂原子间氢键的形成使其在溶液中自聚成粒径较大的聚集体<sup>[14-17]</sup>,因此在正庚烷体积分数较高时会经离心以沉淀形式析出。实验组由于降黏剂的加入,溶液中沥青质有效粒径减小至 449.5 nm,表明降黏剂可以有效减小溶液中沥青质粒径,由于粒径的减小离心产生沉淀随之减少,因此溶液中沥青质浓度增加吸光度增大,这与紫外分析结果一致。降黏剂可以通过减小沥青质的聚集程度来有效分散沥青质。由图 11 可以看出,降黏剂同样可以减小胶质的粒径,表明其具有分散胶质的能力。

### 2.3 屈服应力测试结果

稠油的屈服应力是考察稠油流动性的一个非常重要的指标,屈服应力降低,稠油的流动性较好,加入和未加入降黏剂稠油屈服应力测试结果如图 12 和图 13 所示,测试温度为 50℃。

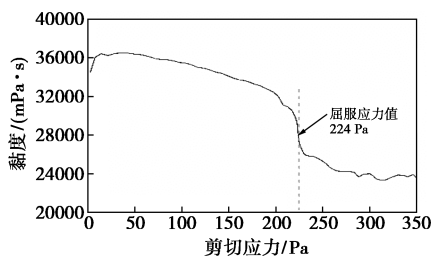


图 12 未加入降黏剂稠油屈服应力测试

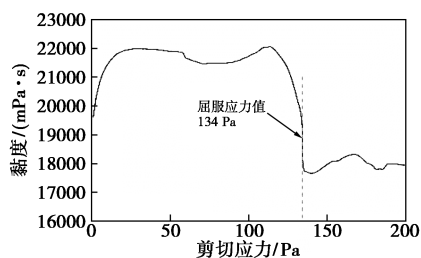


图 13 加入降黏剂稠油屈服应力测试

由图 12 和图 13 可以看出,未加入降黏剂,稠油屈服应力所对应的剪切应力为 224 Pa,此时稠油的黏度为 27 830 mPa·s,表明稠油黏度较高,流动性较差。当加入降黏剂后,稠油的屈服应力所对应的剪切应力为 134 Pa,此时稠油的黏度为 19 000 mPa·s,表明加入降黏剂后,稠油的黏度降低,改善了稠油的流动性,使其在较小的剪切应力下就可以流动。

### 3 结论

(1)降黏剂最优合成条件为:单体摩尔比环氧

氯丙烷:邻苯二酚:硬脂酰氯=4:4:2、主链反应温度为 100℃、主链反应时间为 8 h、接枝反应温度为 100℃、接枝反应时间为 10 h、促进剂 NaOH 的质量分数为 1.4%。温度为 50℃时稠油的黏度从 29 600 mPa·s 降低到 14 100 mPa·s,降黏率为 52.36%。

(2)通过紫外分光光度计、激光粒度仪和屈服应力测试对降黏剂的性能进行了评价。结果表明,降黏剂可以有效地分散沥青质和胶质,降低稠油的黏度,减小稠油的屈服应力,改善稠油的流动性。

### 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] 张磊, 李传, 阙国和. 石油沥青质的吸附行为——I 吸附机理及研究方法 [J]. 石油沥青, 2007, 21(5): 23-28.
- [4] 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.
- [5] 张凤英, 李建波, 诸林, 等. 稠油油溶性降黏剂研究进展 [J]. 特种油气藏, 2006, 13(2): 1-4.
- [6] 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.
- [7] 吴本芳, 郭金波. 稠油油溶性降黏剂研究进展概况 [J]. 油气储运, 2003, 22(2): 1-6.
- [8] 张付生, 王彪. 几种原油降凝降黏剂作用机理的红外光谱和 X 射线衍射研究 [J]. 油田化学, 1995, 12(4): 347-352.
- [9] Quan H, Xing L. The effect of hydrogen bonds between flow improvers with asphaltene for heavy crude oil [J]. Fuel, 2019, 237: 276-282.
- [10] 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.
- [11] 杭州大学化学系分析化学教研室. 分析化学手册: 电化学分析与光学分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- [12] 刘文钦, 袁存光. 仪器分析实验 [M]. 东营: 石油大学出版社, 1993.
- [13] 关润伶, 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] 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.
- [15] 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.
- [16] 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): 40-48.
- [17] 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. ■