

# 油溶性降黏剂 SVM 的合成及降黏机理探究

全红平<sup>1,2,3\*</sup>, 石峻榜<sup>1,2,3</sup>

(1.西南石油大学化学化工学院,四川 成都 610500; 2.油田化学教育部工程研究中心,四川 成都 610500;  
3.油气田应用化学四川省重点实验室,四川 成都 610500)

**摘要:**以甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)、4-乙烯基苯甲酸(VBA)和顺丁烯二酸酐(MA)为单体,合成一种能有效降低新疆克拉玛依稠油黏度的油溶性降黏剂(SVM)。通过单因素实验得到 SVM 降黏率最高为 60.55%,红外和核磁分析结果证明了 SVM 的成功合成。通过对加入降黏剂前后的稠油体系进行分子动力学模拟发现,降黏剂主要分散了稠油中沥青质组分;进一步通过 SEM、EDS 和 AFM 探究 SVM 对沥青质分散情况发现,SVM 降黏剂能有效破坏沥青质致密的堆叠结构,抑制沥青质聚集。稠油体系模拟得到的氢键数目从 98 个/帧增长到 143 个/帧。实验和模拟结果表明,氢键数目变化协同苯环共轭能力的增强能有效破坏沥青质的聚集,降低稠油黏度。

**关键词:**稠油;油溶性降黏剂;沥青质;氢键;分子动力学模拟

中图分类号:TH39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)09-0180-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.033

## Synthesis and mechanism exploration of SVM oil-soluble viscosity reducer

QUAN Hong-ping<sup>1,2,3\*</sup>, SHI Jun-bang<sup>1,2,3</sup>

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;  
2.Oilfield Chemistry Engineering Research Center of Ministry of Education, Chengdu 610500, China;  
3.Sichuan Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Field Applied Chemistry, Chengdu 610500, China)

**Abstract:**SVM, an oil-soluble viscosity reducer, is synthesized from stearyl methacrylate (SMA), 4-vinylbenzoic acid (VBA) and maleic anhydride (MA), and used to effectively reduce the viscosity of heavy oil produced in Karamay, Xinjiang of China. It is verified through single factor method that the optimal viscosity reduction rate led by SVM is 60.55%. Successful synthesis of SVM is proved by infrared and nuclear magnetic analysis. Through conducting molecular dynamics simulation on heavy oil system before and after adding viscosity reducer, it is found that viscosity reducer mainly disperses asphaltene components in heavy oil. The dispersion of asphaltene by SVM is further explored through SEM, EDS and AFM, and it is found that SVM viscosity reducer can effectively destroy the dense stack structure of asphaltene and inhibit the accumulation of asphaltene. The number of hydrogen bonds simulated in heavy oil system increases from 98 to 143. Experiment and simulation results show that the coordination between the change of hydrogen bond number and the enhancement of benzene ring conjugation ability can effectively destroy the aggregation of asphaltenes and reduce the viscosity of heavy oil.

**Key words:**heavy oil; oil-soluble viscosity reducer; asphaltene; hydrogen bond; molecular dynamics simulation

稠油作为一种非常规能源,其储量占据已探明石油储量的 70%<sup>[1-2]</sup>。稠油中的胶质、沥青质和蜡等重质组分直接导致稠油密度高、黏度大,给稠油的开采和运输带来极大困难。

目前,国内外学者利用降黏剂本身的氢键作用能力和  $\pi-\pi$  共轭能力分散稠油体系中聚集的沥青质和胶质,最终达到降黏的目的。Deepa 等<sup>[3]</sup> 通过向稠油体系中加入离子液体降黏剂来降低稠油黏度,加入的离子液体型降黏剂能通过静电相互作用阻碍沥青质聚集体的形成,最终使稠油黏度降低 35%。Zhu 等<sup>[4]</sup> 通过合成 6 种丙烯酸类聚合物型油溶性降黏剂,发现长烷基链和苯环能有效破坏稠油中蜡晶体的形成和沥青质的聚集,最优降黏率达 61.74%。Sun 等<sup>[5]</sup> 通过合成 3 种含氮长链聚合物作为油溶性降黏剂,在 15℃ 和 40℃ 分别能使稠油黏

度降低 44.2% 和 40.2%。Quan 等<sup>[6]</sup> 通过向长链聚合物降黏剂中引入羟基后,能增强降黏剂与沥青质之间的氢键相互作用,破坏沥青质原有的聚集结构,最终使稠油黏度降低 56.1%。

笔者通过自由基聚合法得到一类油溶性降黏剂(SVM),结合试验与模拟,从宏观方向得到了降黏剂的作用效果,从微观角度探究了降黏机理,并证实了降黏剂通过氢键相互作用和  $\pi-\pi$  共轭作用能破坏沥青质结构,增强稠油流动性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA),化学纯,上海阿拉丁生化科技有限公司生产;4-乙烯基苯甲酸(VBA),化学纯,上海毕得医药科技股份有限公司

收稿日期:2023-12-20;修回日期:2024-06-28

基金项目:油气田应用化学四川省重点实验室开放基金项目(YQKF202001)

作者简介:全红平(1982-),男,博士,教授,研究方向为油田化学品研发与应用,通讯联系人,quanhp2005@swpu.edu.cn。

生产;顺丁烯二酸酐(MA),化学纯,成都市科隆化学品有限公司生产;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,成都化夏化学试剂有限公司生产;甲苯,化学纯,成都市科隆化学品有限公司生产。

赛默飞 Apreo 2C 场发射扫描电镜,赛默飞世尔科技公司生产;MFP 3D Bio 原子力显微镜,牛津仪器公司生产;Bruker AVANCE III HD 400 核磁共振波谱仪,瑞士布鲁克公司生产;WQF-520 红外光谱仪,北京瑞利分析仪器有限公司生产;NDJ-8S 旋转黏度计,上海昌吉地质仪器有限公司生产。

## 1.2 稠油四组分分析

按照国内现行的 NB/SH/T 0509—2010《石油沥青四组分测定法》对新疆克拉玛依稠油四组分进行测定<sup>[7]</sup>,结果如表 1 所示。稠油黏温曲线如图 1 所示,50℃ 是其黏度的明显转折点,故后续在 50℃ 下探究降黏率。

表 1 稠油基本物性测定

组分	沥青质	胶质	饱和份	芳香份
质量分数/%	6.26	23.00	41.35	20.14

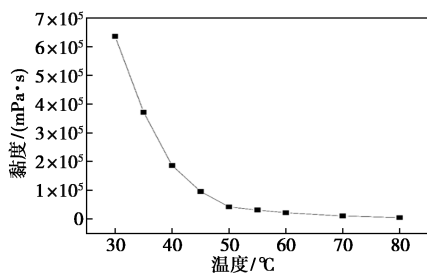


图 1 稠油黏温曲线

## 1.3 降黏剂的合成

将带有搅拌子、温度计和冷凝回流装置的三颈烧瓶置于油浴锅中,称取 2.028 g SMA、0.888 g VBA、0.588 g MA [ $n(\text{SMA}) : n(\text{VBA}) : n(\text{MA}) = 3 : 3 : 3$ ] 于三颈烧瓶中,加入 8.512 mL 甲苯作为溶剂,在搅拌下升温至 80℃ 后,加入 2 mL 甲苯溶解的 AIBN(0.0175 g),反应 5 h 后得到聚合物溶液。减压旋蒸除去甲苯溶剂,二氯甲烷多次洗去未反应完的单体,过滤烘干后得到聚合物,合成路线如图 2 所示。

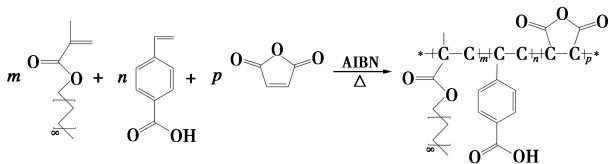


图 2 SVM 合成路线

## 1.4 降黏剂结构表征与性能测试

### 1.4.1 结构表征

采用 KBr 压片法对 SVM 降黏剂进行红外表征,测定范围为 4 000~500  $\text{cm}^{-1}$ ;利用核磁共振波谱仪对 SVM 降黏剂进行  $^1\text{H-NMR}$  测定,溶剂为  $\text{CDCl}_3$ 。

### 1.4.2 降黏剂性能评价

根据现行 SY/T 0520—2008《原油黏度测定 旋转黏度计平衡法》进行表观黏度测定<sup>[8]</sup>。取 1 mL 溶解降黏剂的甲苯加至 100 mL 稠油中,50℃ 下,每隔 10 min 用玻璃棒进行搅拌,加热 2 h 后,用 3 号转子进行黏度测量。降黏率计算式为:

$$\eta = [(u_0 - u_1) / \mu_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\eta$  为降黏率,%; $u_0$  为未加降黏剂稠油黏度,  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ; $u_1$  为加入降黏剂稠油黏度,  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

### 1.4.3 场发射扫描电镜测试

取适量经纯化后的沥青质溶于甲苯,配制成 5 g/L 的沥青质溶液,加入 0.1 倍沥青质质量的降黏剂于沥青质溶液中,充分混合后用真空干燥烘箱除去甲苯溶剂,得到经降黏剂处理后的沥青质样品,按照相同的方法得到未经降黏剂处理的沥青质样品<sup>[9-10]</sup>。对 2 种样品表面进行 SEM 扫描观察,并对沥青质表面进行 EDS 元素分析。

### 1.4.4 原子力显微镜测试

取 2 份 5 g/L 的沥青质溶液于烧杯中,向其中 1 份加入 0.1 倍沥青质质量的降黏剂,另 1 份不加入降黏剂。充分混合后,在烧杯底部放置玻璃片,加入 1 倍甲苯体积的正庚烷作为不良溶剂,使沥青质从溶剂中析出沉降在玻璃片上。沉降完成后,取出玻璃片,自然风干后,测定其表面粗糙情况。制样方法与 Tazikeh 等<sup>[11]</sup>研究纳米颗粒对沥青质影响一致。

### 1.4.5 稠油体系分子动力学模拟

根据 Guan 等<sup>[12]</sup>建立的稠油四组分模型,利用 Materials Studio 软件进行分子动力学模拟,如图 3 所示。以稠油四组分质量分数为基准,将 200 个饱和份、48 个芳香份、42 个胶质、8 个沥青质放入非晶胞模拟稠油体系。在 COMPASS 力场下对各个结构赋予相应的力场参数并进行几何优化,几何优化后在 COMPASS 力场、323 K 和  $1 \times 10^{-4}$  GPa 下进行 1 ns NPT 动力学模拟以得到合理的体系密度,再进行 1 ns NVT 动力学模拟以得到合理的空间堆叠。温度和压力采用 Andersen 和 Berendsen 进行控制<sup>[13]</sup>。Van der Waals 和 Lennard Jones 势的相互作用距离设为 14 Å,选择粒子网格 Ewald 进行静电求和<sup>[14-15]</sup>。计算 NVT 系综最后 500 帧中四组分的径

向分布函数和相互作用力,并通过脚本计算氢键数目。向稠油体系加入 4 个 SVM 后,按照相同方法计算体系径向分布函数、相互作用力和氢键数目变化。

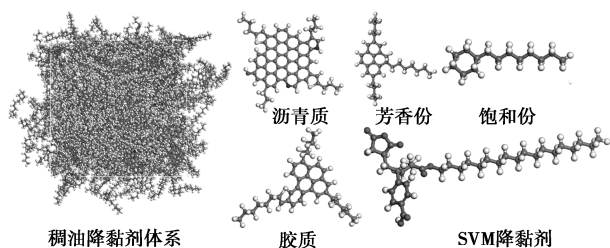


图 3 稠油体系和各组分结构

## 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

在降黏剂合成过程中,不同单体配比将会影响聚合物的结构和官能团数目,进而影响降黏率。在单体摩尔分数为 25%、引发剂质量分数为 0.5%、反应温度为 80℃、反应时间 5 h 条件下,改变单体摩尔比合成降黏剂,按照 1.4.2 的测定方法,加入 500 μg/g 降黏剂,以降黏率为标准确定出最优单体配比,实验数据如表 2 所示。

表 2 SVM 降黏剂合成过程中单体配比的优化

$n(\text{SMA}) : n(\text{VBA}) : n(\text{MA})$	初始黏度/ (mPa·s)	降黏后黏度/ (mPa·s)	降黏率/ %
6:1:3	41600	19900	52.16
6:2:3	42600	19700	53.76
6:3:3	42100	19000	54.87
6:4:3	40600	20000	50.74
6:5:3	39800	20500	48.49
1.5:3:3	38500	21300	44.68
3:3:3	40300	15900	60.55
4.5:3:3	39500	17400	55.95
7.5:3:3	40100	20500	48.88
3:3:1	39800	21200	46.73
3:3:2	41800	20900	50.00
3:3:4	41600	20500	50.72
3:3:5	41200	23400	43.20

从表 2 可知,在不同单体配比下,降黏剂的降黏效果有所差异。当  $n(\text{SMA}) : n(\text{VBA}) : n(\text{MA})$  为 3:3:3 时,降黏效果最优,达到 60.55%。说明在此比例下,降黏剂分子结构中官能团比例达到最优,且能

有效与稠油体系相互作用,最终使得降黏率最高。

#### 2.1.2 单体摩尔分数的优化

在聚合过程中,溶液中单体摩尔分数会影响聚合过程中各单体的碰撞概率,进而影响降黏率。固定单体摩尔比为 3:3:3、引发剂质量分数为 0.5%、反应温度为 80℃、反应时间为 5 h 条件下,考察单体摩尔分数对降黏率的影响,结果如图 4 所示。

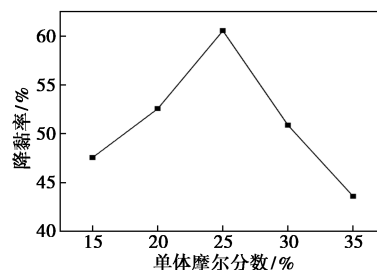


图 4 单体摩尔分数的优化

由图 4 可知,SVM 的降黏率随单体摩尔分数的增大呈现先增大后减小的趋势,且在单体摩尔分数为 25% 时,降黏率最高。这是因为单体摩尔分数太低时,单体之间彼此碰撞聚合的概率降低,合成的降黏剂分子质量较小,导致降黏率较低;而单体摩尔分数过高时,单体之间碰撞概率增大,使合成的聚合物分子质量过大,加入稠油体系后会给重质组分带来缠结现象,导致降黏率降低,故最优单体摩尔分数为 25%。

#### 2.1.3 引发剂质量分数的优化

在 SVM 降黏剂聚合过程中,引发剂质量分数直接影响溶液中自由基数量,进而影响聚合情况。固定单体摩尔比为 3:3:3、单体摩尔分数为 25%、反应温度为 80℃、反应时间为 5 h 条件下,考察引发剂质量分数对降黏率的影响,结果如图 5 所示。

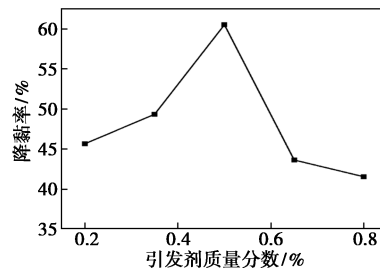


图 5 引发剂质量分数的优化

由图 5 可知,引发剂对 SVM 降黏剂降黏效果影响明显,且随着引发剂质量分数的增大,降黏率出现先增大后减小的趋势,在引发剂质量分数为 0.5% 时降黏效果最优,这是因为引发剂质量分数过低时,溶液中产生的自由基较少,聚合反应较慢,聚合物分

子质量较低,降黏性能较差;随着引发剂质量分数的进一步增大,溶液中自由基过多,链终止概率增大,从而影响了降黏性能,故最优引发剂质量分数为 0.5%。

#### 2.1.4 聚合反应温度的优化

在聚合反应过程中,温度的不同会影响聚合反应的引发效率,同时也会影响溶液中各分子的运动程度,进而影响降黏剂聚合情况。固定单体摩尔比为 3:3:3、单体摩尔分数为 25%、引发剂质量分数为 0.5%、反应时间为 5 h 条件下,考察聚合反应温度对降黏率的影响,结果如图 6 所示。

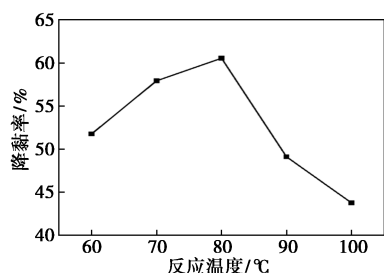


图 6 聚合反应温度的优化

由图 6 可知,随着聚合反应温度的升高,降黏率呈现先增大后减小的趋势,当聚合反应温度为 80℃ 时,降黏率最高。这是因为温度较低时,引发剂活性较低,使得聚合物聚合程度较低,结构上极性官能团不足,导致降黏效果较低;而温度过高时,反应剧烈,其结构上极性官能团过多会相互作用而发生团聚,在稠油中的分散性降低,最终导致降黏效果降低<sup>[16]</sup>,故最优聚合反应温度为 80℃。

#### 2.1.5 聚合反应时间的优化

聚合反应时间的长短直接影响聚合物分子链长和分子质量大小,进而影响降黏率。固定单体摩尔比为 3:3:3、单体摩尔分数为 25%、引发剂质量分数为 0.5%、聚合反应温度为 80℃ 条件下,考察聚合反应时间对降黏率的影响,结果如图 7 所示。

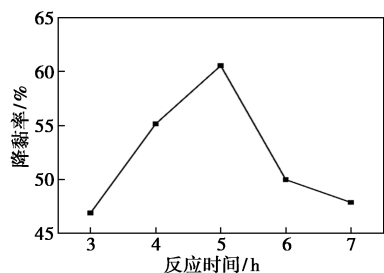


图 7 聚合反应时间优化

由图 7 可知,随着反应时间的增长,降黏率先增大后减小,当反应时间为 5 h 时,降黏效果最优。这

是因为聚合反应时间较短时,聚合物分子质量较小,不能有效破坏沥青质聚集体,导致降黏效果较差;而进一步增长聚合时间后,降黏剂的分子质量和分子结构太大,导致降黏剂在稠油体系中存在缠结现象,稠油降黏率降低,故最优聚合反应时间为 5 h。

## 2.2 降黏剂结构表征

### 2.2.1 降黏剂的红外表征

SVM 降黏剂的红外谱图如图 8 所示。从图 8 中可以看出,3 488  $\text{cm}^{-1}$  附近处宽而大的峰为—OH 的伸缩振动峰;2 931  $\text{cm}^{-1}$  和 2 856  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的峰为长烷基链—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub>—伸缩振动峰;1 687  $\text{cm}^{-1}$  处附近出现的峰为 C=O 的伸缩振动峰;1 608  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的峰为苯环骨架的伸缩振动峰;1 427  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的峰为—CH<sub>3</sub> 不对称面内弯曲振动和—CH<sub>2</sub>—的剪式振动吸收峰;1 294  $\text{cm}^{-1}$  和 1 180  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的峰为酯基中 C—O 和马来酸酐中 C—O—C 的伸缩振动峰;858  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的峰为苯环上 C—H 的伸缩振动峰。各单体特征官能团的伸缩振动峰都出现在红外谱图中,说明降黏剂成功合成。

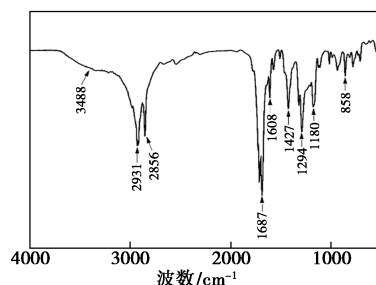


图 8 SVM 红外谱图

### 2.2.2 降黏剂的核磁氢谱表征

降黏剂 SVM 的核磁氢谱如图 9 所示。从图 9 中可以看出,0.90 ppm 附近的峰属于烷基长链上 R—CH<sub>3</sub> 中氢的质子峰;1.26 ppm 附近的峰属于烷基长链—CH<sub>2</sub>—中氢的质子峰;1.65 ppm 附近的峰

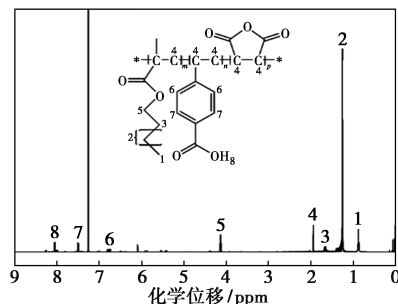


图 9 SVM 核磁氢谱图

属于烷基长链—O—C—CH<sub>2</sub>—中氢的质子峰; 1.94 ppm 附近的峰属于主链上—CH<sub>2</sub>—和—CH—中氢的质子峰; 4.13 ppm 附近的峰属于烷基长链上—O—CH<sub>2</sub>—中氢的质子峰; 6.77~7.52 ppm 附近的峰属于苯环结构上氢的质子峰; 7.26 ppm 附近的峰属于 CDCl<sub>3</sub> 溶剂峰; 8.05 ppm 附近的峰属于苯环上羧基中氢的质子峰。所以, SVM 成功合成。

## 2.3 降黏剂的性能评价

### 2.3.1 降黏剂质量分数对降黏率的影响

由于降黏剂本身属于一种高分子聚合物, 故不同加量下对稠油体系黏度的影响也不同。在 50℃ 下, 降黏剂质量分数对降黏率的影响如图 10 所示。

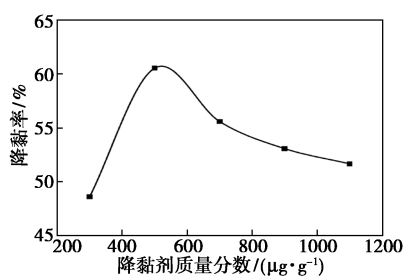


图 10 降黏剂质量分数对降黏率的影响

由图 10 可知, 稠油黏度随降黏剂质量分数的增加呈现先增大后减小的趋势, 当降黏剂质量分数为 500 μg/g 时, 降黏率最高, 达到 60.55%。这是因为降黏剂质量分数过低时, 能与稠油中重质组分相互作用的苯环、长链以及极性官能团过低, 有效破坏沥青质聚集体能力较低, 导致降黏率较低。进一步增大降黏剂质量分数, 黏度又降低, 这是因为降黏剂本身就是一种高分子聚合物, 当质量分数过大时会增大稠油体系中缠结现象, 存在桥联作用<sup>[17]</sup>, 最终导致降黏率降低。故最优降黏剂质量分数为 500 μg/g。

### 2.3.2 降黏温度对降黏率的影响

稠油体系中沥青质等重质组分的聚集会随温度的改变而改变, 进而影响降黏剂与稠油中不同组分的相互作用, 影响降黏率。考察了降黏温度对降黏剂的影响, 结果如图 11 所示。

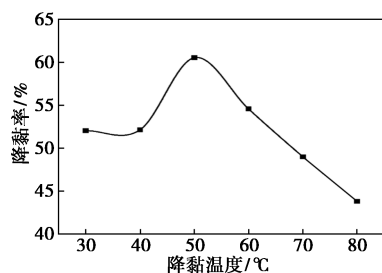


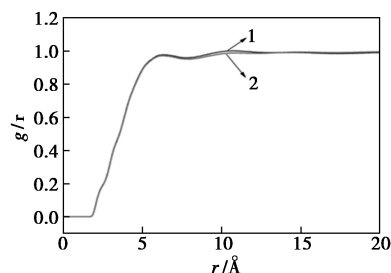
图 11 降黏温度对降黏率的影响

由图 11 可知, 降黏率随温度的升高先增大后减小, 当温度低于 50℃ 时, 降黏率随温度升高而增大, 当温度大于 50℃ 时, 降黏率随温度的升高而降低。这是因为温度低于 50℃ 时, 稠油体系中沥青质组分聚集较多, 降低了降黏剂与沥青质有效作用, 故降黏率较低; 温度高于 50℃ 后, 稠油体系随温度升高沥青质有效分散聚集程度较低, 使得稠油本身黏度较低, 导致降黏剂对沥青质的有效作用情况降低, 最终降黏效果降低。

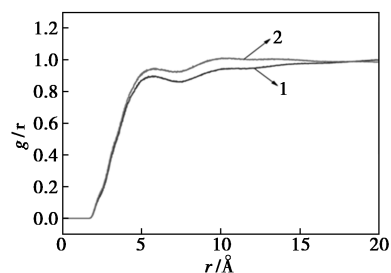
## 2.4 降黏剂降黏机理探究

### 2.4.1 稠油体系分子动力学分析

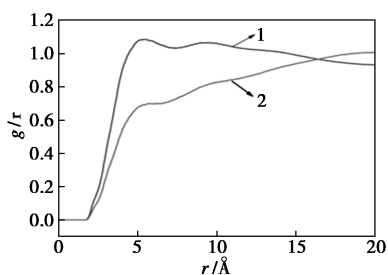
稠油体系中沥青质胶质的聚集是影响稠油黏度的主要因素, 而径向分布函数和相互作用力能有效判断不同组分之间的聚集情况。加入 SVM 降黏剂前后稠油中不同组分的径向分布函数(RDF)如图 12 所示。由图 12 可知, 向稠油体系中加入 SVM 降黏剂后, 能明显降低稠油体系中沥青质 4 Å 和 10 Å 附近的面面堆叠峰和 T 形堆叠峰<sup>[18-20]</sup>, 而胶质的 RDF 被较小的破坏, 饱和份和芳香份的 RDF 几乎未受到破坏, 说明 SVM 降黏剂主要是通过破坏沥青质的堆叠, 分散了聚集的沥青质, 进而降低稠油黏度。加入降黏剂前后沥青质之间的相互作用力如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 在 SVM 的影响下, 沥青质之间的相互作用力明显减小, 说明 SVM 降黏剂能有效增大沥青质之间的间距, 降低相互作用力, 提升稠油流动性。通过对稠油体系进行分子动力学模拟得到的 RDF 和相互作用力可知, 降黏剂主要分散了稠油中的沥青质, 后续进一步探究降黏剂对沥青质聚集体的影响。



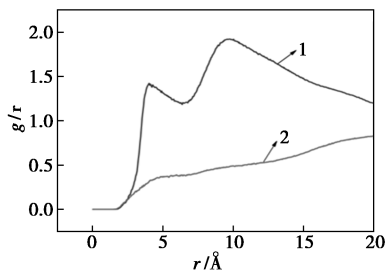
(a) 饱和分



(b) 芳香分



(c) 胶质



(d) 沥青质

1—桐油体系;2—SVM+桐油体系

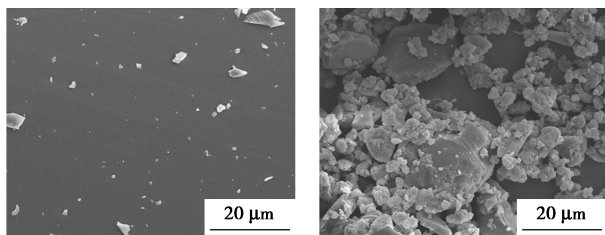
图 12 加入 SVM 降黏剂前后桐油中不同组分的 RDF

表 3 加入 SVM 降黏剂前后沥青质相互作用力

体系	未加降黏剂体系	加入降黏剂体系
沥青质之间相互作用力/(kcal·mol <sup>-1</sup> )	-1184.74	-1119.38

### 2.4.2 SEM 分析

通过观察沥青质的微观形貌确定其聚集情况。沥青质的 SEM 图如图 13 所示。由图 13 可知,未经降黏剂处理的沥青质能通过彼此之间的氢键相互作用和  $\pi-\pi$  堆叠作用形成表面致密的沥青质聚集体,这是导致稠油高黏的主要原因。而经降黏剂处理后的沥青质,其表面形貌变得十分松散,沥青质被分散为微小的聚集体颗粒,说明降黏剂能有效破坏沥青质原有的堆积结构,降低沥青质的聚集体大小,分散沥青质,进而降低稠油黏度。



(a) 未加入降黏剂

(b) 加入降黏剂

图 13 沥青质的 SEM 图

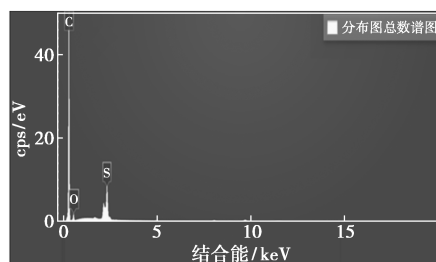
### 2.4.3 EDS 分析

通过分析沥青质表面元素能够确定沥青质表面吸附情况。沥青质表面元素质量分数如表 4 和图

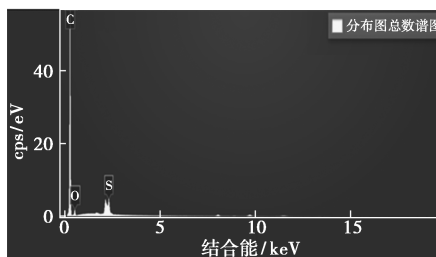
14 所示。从表 4 和图 14 可知,随着降黏剂的加入,沥青质表面 S 元素明显降低,而降黏剂中不含 S 元素,说明降黏剂有效附着在沥青质表面,并且结合 SEM 能够明显说明在降黏剂的影响下,破坏了沥青质结构,降低了降黏剂的聚集程度。

表 4 经 SVM 作用前后的沥青质表面元素组成

元素种类	沥青质体系	沥青质+SVM 体系
C	88.96	89.90
O	6.90	7.97
S	4.14	2.13



(a) 未加 SVM

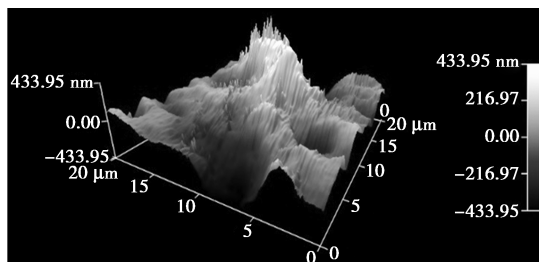


(b) 加入 SVM

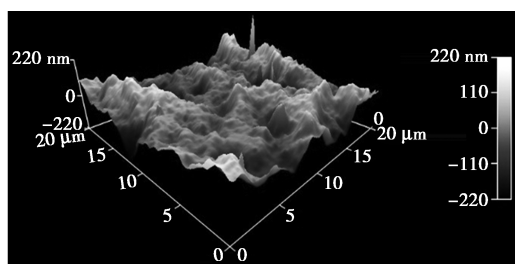
图 14 沥青质表面元素组成

### 2.4.4 AFM 分析

降黏剂作用前后的沥青质表面形貌如图 15 所示。从图 15 中可以看出,未加降黏剂的玻璃板表面被大沥青质颗粒所覆盖,呈现出高而宽的峰,表面粗糙度为 211.05 nm,而降黏剂存在时,这些峰变得小而短,表面粗糙度仅为 55.30 nm,说明在降黏剂的影响下,阻止了溶液中沥青质大颗粒的形成,减少了沥青质的聚集,分散了沥青质,使沉降的沥青质颗粒变小,最终降低了表面粗糙度。



(a) 未加入降黏剂

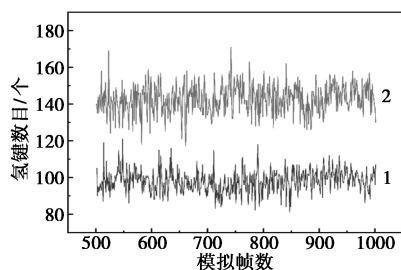


(b) 加入降黏剂

图 15 沥青质的 AFM 图

#### 2.4.5 氢键分析

通过对 NVT 系综模拟的最后 500 帧进行氢键计算,当氢键截断距离为 2.8 Å 时,每帧的氢键变化情况如图 16 所示。



1—稠油体系;2—加入 SVM 后稠油体系

图 16 稠油体系氢键数目

由图 16 可知,加入 SVM 后稠油体系中氢键数目明显多于稠油体系,并且平均氢键数目由 98 个/帧增长到 143 个/帧,增长率达 45.91%,说明稠油体系中引入 SVM 降黏剂后,能有效通过氢键作用增大降黏剂与沥青质的相互作用,进而破坏沥青质聚集体,分散沥青质,增强稠油流动性。Snyder 等<sup>[21]</sup>、Mishiba 等<sup>[22]</sup>、Zhang 等<sup>[23]</sup>、Samori 等<sup>[24]</sup> 研究发现,苯环上引入适当官能团能增强苯环结构的 HOMO-LUMO 能力和  $\pi-\pi$  共轭能力,故该降黏剂中苯环结构在羧基官能团的影响下,能够增强苯环结构的  $\pi-\pi$  共轭能力,进而有效拆散堆叠的沥青质聚集体,增强稠油流动性。

### 3 结论

(1) SVM 油溶性降黏剂在  $n(\text{SMA}):n(\text{VBA}):n(\text{MA})$  为 3:3:3、反应温度为 80℃、反应时间为 5 h、引发剂质量分数为 0.5%、单体摩尔分数为 25% 合成条件下,50℃ 时,降黏剂质量分数为 500 μg/g,降黏效果最优达 60.55%。红外和核磁分析表明 SVM 降黏剂成功合成。

(2) 通过分子动力学模拟得到的四组分径向分布函数和沥青质之间的相互作用力发现,SVM 主要

通过分散稠油体系中沥青质进而降低稠油黏度。

(3) 通过 SEM、EDS 和 AFM 探究 SVM 降黏剂对沥青质聚集结构影响,发现 SVM 降黏剂能减小沥青质聚集体大小,破坏沥青质的聚集状态,分散沥青质,以此达到降黏的目的。

(4) 通过分子模拟发现,SVM 降黏剂能够使稠油体系中的氢键数目由 98 个/帧增长到 143 个/帧,增长率达 45.91%,并且苯环结构在羧基官能团的影响下,增强了  $\pi-\pi$  共轭能力。说明 SVM 降黏剂主要通过氢键相互作用和  $\pi-\pi$  共轭作用破坏沥青质聚集体,分散沥青质,最终降低稠油黏度。

### 参考文献

- [1] Meglade C E. A review of the uncertainties in estimates of global oil resources [J]. *Energy*, 2012, 47(1): 262-70.
- [2] Guseo R. Worldwide cheap and heavy oil productions: A long-term energy model [J]. *Energy Policy*, 2011, 39(9): 5572-5577.
- [3] Subramanian D, Wu K, Firoozabadi A. Ionic liquids as viscosity modifiers for heavy and extra-heavy crude oils [J]. *Fuel*, 2015, 143: 519-526.
- [4] Zhu L, Wang Y, Wang S, et al. High viscosity-reducing performance oil-soluble viscosity reduction agents containing acrylic acid ester as monomer for heavy oil with high asphaltene content [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 163: 37-44.
- [5] Sun H, Lei X X, Shen B X, et al. Rheological properties and viscosity reduction of South China Sea crude oil [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(4): 1198-1207.
- [6] Quan H P, Xing L M. The effect of hydrogen bonds between flow improvers with asphaltene for heavy crude oil [J]. *Fuel*, 2019, 237: 276-282.
- [7] 油气计量及分析方法专业标准化委员会. 原油粘度测定 旋转粘度计平衡法: SY/T 0520—2008 [S]. 北京: 石油工业出版社, 2008-12-01.
- [8] 全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会. NB/ST/T 0509—2010. 石油沥青四组分测定法 [S]. 北京: 中国石化出版社, 2010-10-01.
- [9] Quan H, Zhang J. The effect of alkylation degree in hyperbranched polyester on modified heavy oil fluidity [J]. *Fuel*, 2023, 342: 127915-127942.
- [10] Yu J, Quan H, Huang Z, et al. Interaction between hydrophobic chitosan derivative and asphaltene in heavy oil to reduce viscosity of heavy oil [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 247: 125573-125583.
- [11] Tazikeh S, Amin J S, Zendejboudi S, et al. Bi-fractal and bi-Gaussian theories to evaluate impact of polythiophene-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on asphaltene precipitation and surface topography [J]. *Fuel*, 2020, 272: 127535-127547.
- [12] Guan D, Feng S, Zhang L Z, et al. Mesoscale simulation for heavy petroleum system using structural unit and dissipative particle dynamics (SU-DPD) frameworks [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(2): 1049-1060.

(下转第 194 页)

- methanol oxidation[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 114: 29–41.
- [3] Guo S, Yu S, Chen F, *et al.* Direct methanol fuel cell with enhanced oxygen reduction performance enabled by CoFe alloys embedded into N-doped carbon nanofiber and bamboo-like carbon nanotube [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 652: 429–439.
- [4] Liu Y, Zheng Y, Feng D, *et al.* Efficient selective oxidation of aromatic alkanes by double cobalt active sites over oxygen vacancy-rich mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [J]. *Angewandte Chemie*, 2023, 135 (29): e202306261.
- [5] Xu H, Chen X, Lin J, *et al.* Enhanced methane combustion performance over zinc-aided  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by engineering the reactivity of active oxygen species [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(21): 13168–13178.
- [6] Song L, Liu Y, Zhang S, *et al.* Tuning oxygen vacancies of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalyst through an ethanol-assisted hydrothermal method for low-temperature CO oxidation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(40): 14783–14792.
- [7] Tuinstra F. Raman spectrum of graphite [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1970, 53(3): 1126–1130.
- [8] Yang D, Guo Y, Tang H, *et al.* Effect of rheological properties of catalyst slurry on the structure of catalyst layer in PEMFC [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(14): 8956–8964.
- [9] Xie, YI, Guo, Qn. Improved electrochemical performance of mesoporous carbon via N/S doping [J]. *J Solid State Electrochem*, 2022, 26(4): 1013–1020.
- [10] Zhang B, Zhao Y, Li L, *et al.* Bead-like cobalt-nitrogen co-doped carbon nanocage/carbon nanofiber composite: A high-performance oxygen reduction electrocatalyst for zinc-air batteries [J]. *Nano Research*, 2023, 16(1): 545–554.
- [11] Chen, Sun G Q, Guo J S, *et al.* Test on the degradation of direct methanol fuel cell [J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51(12): 2391–2399.
- [12] Pozio, De Francesco M, Cemmi A, *et al.* Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry [J]. *J Power Sources*, 2002, 105(1): 13–19.
- [13] Liu Y, Wang X, Zhao B, *et al.* Fe/Fe<sub>3</sub>C nanoparticles encapsulated in N-doped hollow carbon spheres as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction over a wide pH range [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2019, 25(41): 9650–9657.
- [14] Blankenship A, Artsiusheuski M, Sushkevich V, *et al.* Recent trends, current challenges and future prospects for syngas-free methane partial oxidation [J]. *Nature Catalysis*, 2023, 6(9): 748–762.
- [15] Din M A U, Idrees M, Jamil S, *et al.* Advances and challenges of methanol-tolerant oxygen reduction reaction electrocatalysts for the direct methanol fuel cell [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 77: 499–513.
- [16] Yuda A, Kumar A. A review of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based catalysts for direct methanol fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(5): 3371–3395.
- [17] Wu Y, Wang J, Huang G, *et al.* Phosphotungstic acid modification boosting the cathode methanol tolerance for high-temperature direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 541: 231643.
- [18] Zhang H, Wang F, Wang Y, *et al.* Two-dimensional hollow carbon skeleton decorated with ultrafine  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles for enhanced lithium storage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 631: 191–200.
- [19] Liu H, Xiong S, Hou L, *et al.* Reducing graphene oxide carbon skeleton supported PN heterostructure of bimetallic sulfide  $\text{CoS-MoS}_2$  nanorods for high-performance lithium storage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 630: 623–633.
- [20] Anil Kumar Y, Koyyada G, Ramachandran T, *et al.* Carbon materials as a conductive skeleton for supercapacitor electrode applications: A review [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(6): 1049–1084. ■
- .....
- (上接第 186 页)
- [13] Li B, Liu G, Xing X, *et al.* Molecular dynamics simulation of CO<sub>2</sub> dissolution in heavy oil resin-asphaltene [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 33(C): 303–310.
- [14] U E, MI B, T D, *et al.* A smooth particle mesh ewald method [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(19): 8577–8593.
- [15] Darden T, York D, Pedersen L. Particle mesh Ewald: An  $N \cdot \log(N)$  method for Ewald sums in large systems [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(12): 10089–10092.
- [16] 倪斌. 胜利孤东稠油的油溶性降粘剂的制备与降粘研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015.
- [17] 孙萌萌, 吴信朋, 姜玉珊, 等. 一种新型原油降粘剂的合成及降粘机理研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2022, 53(12): 53–58.
- [18] Xu J P, Wang N, Xue S, *et al.* Insights into the mechanism during viscosity reduction process of heavy oil through molecule simulation [J]. *Fuel*, 2022, 310: 122270–122280.
- [19] Gao F F, Xu Z, Liu G K, *et al.* Molecular dynamics simulation; The behavior of asphaltene in crude oil and at the oil/water interface [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(12): 7368–76.
- [20] Su G, Zhang H, Geng T, *et al.* Effect of SDS on reducing the viscosity of heavy oil: A molecular dynamics study [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(6): 4921–4930.
- [21] Sürder S E, Huang B S, Chu Y W, *et al.* The effects of substituents on the geometry of pi-pi interactions [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2012, 18(40): 12663–12671.
- [22] Mishiba K, Tanaka Y, Akita M. Dimesitylborylethynylated arenes: Unique electronic and photophysical properties caused by ethynediyl (C equivalent to C) spacers [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2021, 27(17): 5432–5438.
- [23] Zhang J, Smith Z C, Thomas S W, III. Electronic effects of ring fusion and alkyne substitution on acene properties and reactivity [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2014, 79(21): 10081–10093.
- [24] Samori S, Tojo S, Fujotsuka M, *et al.* Emission from regioisomeric bis(phenylethynyl) benzenes during pulse radiolysis [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(10): 3776–3782. ■