

# 1-戊烯/1-十二烯高分子减阻剂的合成与评价

马艳红<sup>1</sup>, 陆江银<sup>1\*</sup>, 朱桂丹<sup>1</sup>, 魏生华<sup>2</sup>

(1. 新疆大学化学化工学院, 石油天然气精细化工教育部重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046;  
2. 中石化森美(福建)石油有限公司南平分公司, 福建 南平 353000)

**摘要:**以  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  为主催化剂,  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  为助催化剂,  $\alpha$ -烯烃为单体, 利用溶液聚合法合成了 1-戊烯/1-十二烯二元共聚物减阻剂, 首次将 1-戊烯作为单体引入减阻剂的制备中。利用室内环道评价聚合物的减阻性能, 并考察了反应条件对减阻效果的影响。结果表明, 最优聚合条件为戊烯添加量为 0.05 mL, 十二烯用量为 16 mL, 主催化剂用量为 0.08 g, 助催化剂用量为 0.1 mL, 聚合温度为 5℃, 此时减阻率可达 57.62%。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 对二元共聚物的表征结果表明烯烃聚合完全; 一元和二元共聚物的 XRD 谱图对比结果表明, 在 1-十二烯中引入 1-戊烯共聚可显著降低聚合物的结晶度。

**关键词:** 溶液聚合法; 1-戊烯; 二元共聚物; 减阻剂; 结晶度

中图分类号: TQ325.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0084-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.020

## Preparation and performance of the copolymer of 1-pentene and dodecene as drag reducing agent

MA Yan-hong<sup>1</sup>, LU Jiang-yin<sup>1\*</sup>, ZHU Gui-dan<sup>1</sup>, WEI Sheng-hua<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. Sinopec Senmei (FuJian) Petroleum Company Limited, Nanping Branch Company, Nanping 353000, China)

**Abstract:** Using  $\alpha$ -olefin as polymerizable monomers, a binary copolymer of 1-pentene and dodecene with high-molecular weight is synthesized by solvent polymerization using  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  as main catalyst and  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  as co-catalyst. It is used as drag reduction agent for the first time. The drag reduction performance of the polymer was evaluated by using the indoor loop evaluation system. The effect of the reaction conditions on the drag reduction performance is investigated. The optimal polymerization conditions are shown as follows; 0.05 mL of 1-pentene, 16 mL of dodecene, 0.08 g of main catalyst, 0.2 mL of cocatalyst and 5℃ of reaction temperature. The drag reduction efficiency of the copolymer obtained under optimal polymerization conditions can reach 57.62%. The <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR results indicate the complete polymerization of 1-pentene and dodecene. The XRD result exhibits that the incorporation of 1-pentene into dodecene leads to a significant decrease of the crystallinity of the resultant copolymer.

**Key words:** solvent polymerization; 1-pentene; binary copolymer; drag reduction agent; crystallinity

目前,流体的输送主要以管道输送为主,与其他输送方式相比,其具有节约空间,受环境影响小,环保低能耗等优点。液体的管道输送面临的主要问题是运输中形成杂乱无序的旋涡,从而使泵能随着旋涡的各向运动而在各个方向损失,损耗泵的能量。减阻剂的加入可以降低管输压降,在不增加泵能耗的情况下增加流体流速或在维持流速不变的情况下减少泵的能耗,从而达到节能增输的作用<sup>[1-2]</sup>。减阻剂根据其使用对象的不同可分为水溶性减阻剂和油溶性减阻剂 2 大类<sup>[3-5]</sup>。能溶于原油及其产品的减阻剂称为油溶性减阻剂<sup>[6]</sup>。减阻剂可以提高已建成管道的输送量,降低已被腐蚀变薄的管道的摩擦阻力,保证其安全高效输送<sup>[7-8]</sup>。对于工业应用

来说,少量的聚合物减阻剂的加入即可增加其输送量,降低操作费用。以阿拉斯加州的北坡到南部的瓦尔迪兹的原油输送管线为例,加入少量的减阻剂就可以使输送量增大 30%<sup>[9]</sup>。

线型柔性高分子质量的聚合物具有良好的减阻效果<sup>[2]</sup>,聚  $\alpha$ -烯烃是目前广泛用于原油减阻且效果较好的聚合物。有研究表明共聚物比相同分子质量的均聚物的减阻效果和抗剪切性能要好<sup>[10]</sup>。Arranz-Andrés 等<sup>[11]</sup>研究表明,1-戊烯作为单体与其他  $\alpha$ -烯烃共聚可以降低聚合物的结晶度,然而目前以 1-戊烯/1-十二烯为原料合成二元共聚物用于减阻剂的研究还未见报道。笔者以 1-戊烯和 1-十二烯为单体,以  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  为催化体系,

收稿日期: 2016-09-14

基金项目: 国家自然科学基金(20963010)

作者简介: 马艳红(1990-),女,硕士生,研究方向为油品减阻剂, mayh1990@163.com; 陆江银(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为石油天然气加工及多相催化转化,通讯联系人, jiangyinlu6410@163.com。

利用溶液聚合法合成了1-戊烯/1-十二烯二元减阻聚合物,并利用室内环道装置结合XRD等表征方法对1-戊烯/1-十二烯二元共聚物进行减阻性能评价,探讨了环道测试过程中各因素对聚合物减阻性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

1-十二烯,含水量 $\leq 25$  mg/L,Fluka公司生产;1-戊烯,色谱纯( $>98.0\%$ ),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司(TCI)生产; $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ ,深褐色粉末,北京化工研究院生产; $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ ,分析纯,Burris Druck试剂公司生产;环己烷,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司生产,使用前加钠进行回流;高纯氮气(99.999%),新疆山下机电设备有限公司生产。

Bruker公司生产的Equinox55型红外光谱仪,KBr压片;美国Varian Inova-400型核磁共振仪,TMS为内标, $\text{CDCl}_3$ 为溶剂;日本理学公司生产的D/MAX-2400型X射线粉末衍射仪,扫描范围 $2\theta$ 为 $5\sim 80^\circ$ 。

### 1.2 聚合物的制备

以 $\text{TiCl}_4/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 为催化剂体系,1-戊烯和1-十二烯为聚合单体,环己烷为溶剂,利用溶液聚合法制备1-戊烯/1-十二烯二元共聚物。反应期间聚合瓶置于所需温度的冰盐浴中,先用氮气对聚合瓶进行氮气吹扫,之后在氮气保护下依次加入溶剂、反应单体、助催化剂及主催化剂,采用磁力搅拌使反应单体及溶剂混合均匀。当主催化剂悬浮不下沉,磁子不转动时,将聚合瓶密封移入冷藏室,进行后期反应。

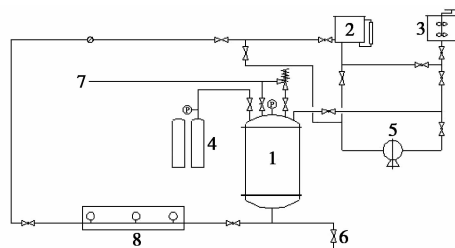
### 1.3 聚合物减阻率的测定

依据中华人民共和国石油天然气行业标准《输油管道减阻聚合物减阻效果室内测试方法》(SY/T 6578—2003),以0#柴油为减阻剂测试介质,采用自制室内环道评价装置(如图1所示)进行减阻聚合物减阻效果的评价。具体方法是:称取0.5 g二元共聚物,将其溶解在适量的0#柴油中,配置成一定质量浓度的柴油溶液,再将该柴油溶液倒入50 L的稀释罐进行稀释,保证其在管道中的质量分数为 $10\ \mu\text{g/g}$ 。减阻率计算式为:

$$DR\% = [(\Delta P_0 - \Delta P_{DR})/\Delta P_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中:DR为减阻率,%; $\Delta P_0$ 为未加剂时管道两端摩阻压降,Pa; $\Delta P_{DR}$ 为加剂后相同流量(流速)下管道

两端摩阻压降,Pa。



1—压力缓冲罐;2—回流罐;3—稀释搅拌机;4—压缩空气;  
5—齿轮泵;6—缓冲罐底阀;7—放空阀;8—压力传感器

图1 减阻剂室内环道评价装置

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合条件的确定

在溶剂环己烷加剂量为30 mL,聚合温度为 $0^\circ\text{C}$ 的条件下,利用单因素实验分别考察戊烯添加量、十二烯用量、主催化剂用量及助催化剂用量对二元聚合物减阻率的影响,确定各因素较优的使用范围。

#### 2.1.1 戊烯用量对聚合物减阻率的影响

在1-十二烯用量为16 mL,主催化剂质量为0.06 g,助催化剂用量为0.2 mL,反应温度为 $0^\circ\text{C}$ 时,考察戊烯添加量对共聚物减阻率的影响,结果如图2所示。由图2可以看出,二元共聚物的减阻率随着戊烯添加量的增加呈先增大后减小的趋势。这是因为随着戊烯加入量的增大,戊烯插入十二烯中,降低了聚合物的结晶度,分子链排布变得疏松,这为单体分子在共聚物的扩散提供了便利,更多的单体分子与催化剂的活性中心接触,促进了聚合反应的进行<sup>[12]</sup>。随着戊烯添加量的进一步增加,戊烯与十二烯竞争催化剂活性中心,使得所得的共聚物分子质量下降,不能满足减阻剂的超高分子质量要求,因此减阻率下降。戊烯的添加量较优的范围是 $0.05\sim 0.2$  mL。

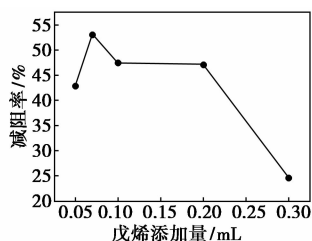


图2 戊烯添加量对减阻率的影响

#### 2.1.2 十二烯用量对聚合物减阻率的影响

在戊烯用量为0.1 mL,主催化剂质量为0.06 g,助催化剂用量为0.2 mL,反应温度为 $0^\circ\text{C}$

时,考察十二烯用量对共聚物减阻率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着十二烯用量的增大,聚合物的减阻率先增大后减小。这是因为随着十二烯用量的增大,参与反应的单体增多,聚合物反应活性较高,所得的聚合物分子质量较大,减阻效果好。但十二烯用量过高会导致聚合物空间位阻增大,单体扩散受限制,聚合物平均分子质量降低,减阻效果下降<sup>[13]</sup>。因此,十二烯的加入量较优的范围是 12 ~ 18 mL。

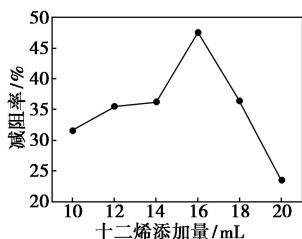


图 3 十二烯用量对减阻率的影响

### 2.1.3 主催化剂质量对聚合物减阻率的影响

在戊烯添加量为 0.1 mL, 十二烯用量为 16 mL, 助催化剂用量为 0.2 mL, 反应温度为 0℃ 时, 考察主催化剂质量对共聚物减阻率的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 主催化剂用量较低时, 过量的  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  可将主催化剂  $\text{TiCl}_4$  还原为  $\text{TiCl}_2$  而失去活性; 当主催化剂用量过高时, 反应的最初聚合反应速度过快, 使聚合物体系的黏稠度增加, 影响单体的扩散, 导致体系的传质受阻及催化剂的活性中心被高黏度的聚合物包裹而活性降低, 聚合物整体的分子质量降低<sup>[13-14]</sup>。主催化剂的较优质量范围是 0.05 ~ 0.08 g。

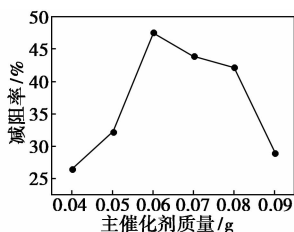


图 4 主催化剂质量对减阻率的影响

### 2.1.4 助催化剂用量对聚合物减阻率的影响

在戊烯添加量为 0.1 mL, 十二烯用量为 16 mL, 主催化剂质量为 0.06 g, 反应温度为 0℃ 时, 考察助催化剂用量对共聚物减阻率的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随助催化剂用量的增大, 助催化剂配位络合加大, 有利于特性黏度的增加, 但当  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  用量过多时, 富余的  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  会吸附在活性中心上, 导致活性中心数目减少, 减少了向活

性中心配位的单体的数量。当  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  用量太低时, 不利于反应物与主助催化剂配位络合, 不利于聚合物特性黏度的上升。助催化剂的较优添加量为 0.1 ~ 0.4 mL。

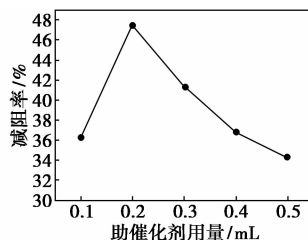


图 5 助催化剂用量对减阻率的影响

## 2.2 正交试验设计及结果分析

根据单因素实验结果及本实验室科研人员先前所得较优温度范围设计五因素四水平的正交试验, 考察不同因素、不同水平对聚合物减阻效果的影响, 结果如表 1 所示。五因素分别为 1-戊烯添加量

表 1 不同聚合条件下合成的聚合物的减阻率

试验编号	A	B	C	D	E	减阻率/%
1	0.05	12	0.06	0.2	0	55.42
2	0.05	18	0.08	0.4	-3	41.05
3	0.05	16	0.05	0.1	3	40.75
4	0.05	14	0.07	0.3	5	47.77
5	0.10	12	0.08	0.1	5	46.78
6	0.10	18	0.06	0.3	3	31.56
7	0.10	16	0.07	0.2	-3	45.72
8	0.10	14	0.05	0.4	0	30.12
9	0.20	12	0.05	0.3	-3	20.18
10	0.20	18	0.07	0.1	0	22.32
11	0.20	16	0.06	0.4	5	30.28
12	0.20	14	0.08	0.2	3	33.23
13	0.15	12	0.07	0.4	3	30.01
14	0.15	18	0.05	0.2	5	34.43
15	0.15	16	0.08	0.3	0	39.70
16	0.15	14	0.06	0.1	-3	30.32
K1	184.99	152.39	147.58	168.80	147.56	
K2	154.18	129.36	160.76	131.46	137.27	
K3	106.01	156.45	125.48	140.17	135.55	
K4	134.46	141.44	145.82	139.21	159.26	
k1	46.2475	38.0975	36.8950	42.2000	36.8900	
k2	38.5450	32.3400	40.1900	32.8650	34.3175	
k3	26.5025	39.1125	31.3700	35.0425	33.8875	
k4	33.6150	35.3600	36.4550	34.8025	39.8150	
r	19.7450	6.7725	8.8200	9.3350	5.9275	

(A)、十二烯用量(B)、主催化剂质量(C)、助催化剂用量(D)、聚合温度(E)。

通过对正交试验数据进行极差分析确定各因素对减阻率的影响大小顺序为: $A > D > C > B > E$ 。最优聚合条件为:A1B3C2D1E4,即戊烯添加量为0.05 mL,十二烯用量为16 mL,主催化剂质量为0.08 g,助催化剂用量为0.1 mL,聚合温度为5℃,此时合成的聚合物减阻率可达57.62%。

## 2.3 聚合物的表征

### 2.3.1 $^{13}\text{C}$ NMR 的表征

对1-戊烯/1-十二烯在最佳聚合条件下制备的具有最好减阻效果的二元共聚物进行 $^{13}\text{C}$ NMR表征,结果如图6所示。对图6进行碳原子归属,结果如表2所示。此外,在烯烃双键区没有观察到峰的出现,表明烯烃聚合完全。

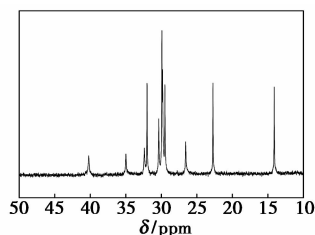


图6 聚合物的 $^{13}\text{C}$ NMR图谱

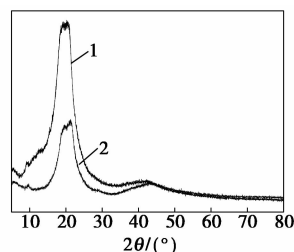
表2 1-戊烯/1-十二烯二元共聚物 $^{13}\text{C}$ NMR谱图碳归属

$\delta/\text{ppm}$	碳归属
14.114	$-\text{CH}_3$ :长支链及短支链末端甲基碳原子吸收峰
22.736	$-\text{CH}_2$ :长支链及短支链上与末端碳原子相连的亚甲基碳原子吸收峰
26.577	$-\text{CH}_2$ :主链上与端甲基相连的亚甲基碳原子吸收峰
29.492, 29.811,	$-\text{CH}_2$ :长支链上其余亚甲基碳原子吸收峰
29.924, 32.004,	
32.391	
34.987	$-\text{CH}$ :与长支链相连的次甲基碳原子吸收峰
30.365	$-\text{CH}$ :与短支链相连的次甲基碳原子吸收峰
40.225	$-\text{CH}_2$ :短支链上与次甲基相连的亚甲基碳原子吸收峰

### 2.3.2 XRD 表征

合成的聚合物的结晶度是影响聚合物在油品中溶解能力的重要因素。聚合物在具有高分子质量的同时具有合适的结晶度,才能使油品中有效减阻成分多,减阻效果良好。对最佳合成工艺条件下减阻

效果良好的1-戊烯/1-十二烯共聚物进行结晶倾向分析,并与分子质量处于相同数量级的1-十二烯均聚物的结晶性进行比较,XRD对比谱图如图7所示。



1-1-十二烯均聚物;2-1-戊烯/1-十二烯共聚物

图7 聚合物的结晶度

由图7可以看出,单聚物1-十二烯峰强为5916,二元共聚物1-戊烯/1-十二烯的峰强为2860,可见将1-戊烯单体引入与十二烯共聚可以显著降低聚合物的结晶度。这是因为1-戊烯的加入使高分子分子链的排布变得疏松,链的规整性被破坏,结晶度下降。较低的结晶度有助于提高减阻聚合物在油品中的溶解度,从而有助于提高聚合物的减阻率。

## 3 结论

(1)通过正交试验得到1-戊烯/1-十二烯二元共聚时各因素对聚合物减阻率的影响大小依次为A(1-戊烯添加量) $>D$ (助催化剂用量) $>C$ (主催化剂质量) $>B$ (十二烯用量) $>E$ (聚合温度)。最优聚合条件为:戊烯添加量为0.05 mL,十二烯用量为16 mL,主催化剂质量为0.08 g,助催化剂用量为0.1 mL,聚合温度为5℃,此时,合成的聚合物减阻率可达57.62%。

(2) $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR对二元共聚物的表征结果表明烯烃聚合完全;一元和二元聚合物的XRD谱图对比结果表明,在1-十二烯中引入1-戊烯共聚显著降低了聚合物的结晶度。

## 参考文献

- [1] 朱燕,赵亚洲,李志洲.减阻剂的应用及其研究进展[J].化工技术与开发,2011,10:42-44.
- [2] 史玉琳,李惠萍,周岐雄,等. $\text{TiCl}_4/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化 $\alpha$ -烯烃合成原油减阻剂[J].石油化工,2006,35(4):369-373.
- [3] 陶亮亮,胡瑞,马雄,等.油气管输中减阻剂的应用现状及发展趋势[J].石油化工应用,2011,04:8-12.

(下转第89页)

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

试剂:二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),均为分析纯;废润滑油,由抚顺某汽车修理厂提供。

仪器:SYD-3536型全自动克利夫兰开口闪点实验器、SYD-265C石油产品运动粘度测定器、SYD-1884石油产品密度试验器、SYD-510F多功能低温实验器、SYD-30011型数控电炉法残炭实验器,上海昌吉地质仪器有限公司生产;SYD-510F色度测定仪、BF-06A减压馏程测定器,大连北方分析仪器有限公司生产;KMD型控温电热套,城华鲁电热仪器有限公司生产;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产;JF-TSN-5000型紫外荧光硫氮测定仪,江苏江分电分析仪器厂生产。

### 1.2 实验步骤

将自然沉降24 h并除去底部水分和机械杂质的废润滑油通过减压蒸馏装置对其进行减压蒸馏处理,取220~350℃的润滑油馏分进行溶剂精制研究。在不同温度下,将单一溶剂与废润滑油按一定的剂油体积比进行混合,恒温搅拌30 min,然后将此混合液倒入分液漏斗中静置分层,分离得到再生的润滑油基础油。多次重复操作,选取最佳操作条件。并在最佳条件下,向溶剂中加入不同质量分数的次溶剂再次进行精制研究。

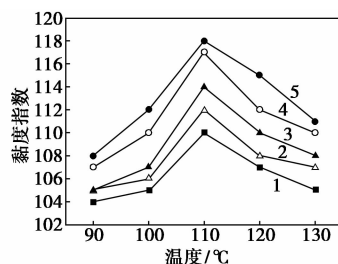
## 2 结果与讨论

### 2.1 单一溶剂精制废润滑油研究

#### 2.1.1 DMSO精制废润滑油研究

黏度指数是评价润滑油的重要指标之一,黏度

指数越大,再生油性能越好。而剂油体积比与精制温度是影响溶剂精制效果的最重要2个因素。在精制时间为30 min条件下,精制温度和剂油体积比对黏度指数的影响如图1所示。



1—剂油体积比为1:1;2—剂油体积比为1.2:1;  
3—剂油体积比为1.4:1;4—剂油体积比为1.6:1;  
5—剂油体积比为1.8:1

图1 不同剂油体积比下精制温度对黏度指数的影响

由于油品中含有较多的重组分如芳香烃、胶质等流动性较差的物质,导致油品的黏度越大,黏度指数就较低。油品的黏度指数越大,油品的黏温性能越好。由图1可知,精制温度一定时,剂油体积比从1:1增大到1.6:1的过程中,由于非理想组分逐渐溶解在溶剂中,导致再生油的黏度指数上升,说明对非理想组分的精制效果明显,使再生油质量提高。当剂油体积比大于1.6:1时,再生油的黏度指数增加趋势放缓,表明溶剂精制深度已达到理想效果,说明废润滑油中的变质烃类等非理想组分的残余量已经很少。若继续增大剂油体积比,会因为理想组分被萃取出来而使黏度指数减小。当剂油体积比一定时,黏度指数先增加后下降,在剂油体积比为1.6:1,精制温度为110℃时,黏度指数最大,说明温度升高和剂油体积比增大增加了溶剂的选择性,大部分芳香烃和胶质、沥青质等非理想组分被脱除,

(上接第87页)

[4] 刘锦生. 高分子 PEO 减阻剂的应用[J]. 节能, 1989, 2: 22-25.  
[5] 蔡洁. 减阻剂的研制及应用[J]. 广东石油化工高等专科学校学报, 1999, 9(1): 35-38.  
[6] 戴福俊, 鲍旭晨, 张志恒, 等. 成品油管道应用减阻剂研究[J]. 油气储运, 2009, 28(1): 19-23.  
[7] 张秀杰. 减阻剂应用技术研究[J]. 油气储运, 2009, 10: 1-5, 18.  
[8] 富雯婷, 管民, 李惠萍, 等. 油溶性减阻剂的研究进展[J]. 辽宁化工, 2009, 01: 51-55.  
[9] Burger E D, Munk W R, Wahl H A. Flow increase in the trans alaska pipeline through use of a polymeric drag-reducing additive[J]. J

Pet Technol, 1982, 34: 2(2): 377-386.

[10] 朱诚身. 聚合物结构分析[M]. 北京: 科学出版社, 2004.  
[11] Arranz-Andrés J, Orden M U D L, Urreaga J M, et al. Fourier Transform Infrared Spectroscopy study of polymorphism in propylene-co-1-pentene copolymers: Trigonal form identification [J]. European Polymer Journal, 2014, 63: 227-236.  
[12] 朱桂丹, 陆江银, 齐艳杰, 等. 乙烯/1-十二烯共聚物的制备及减阻性能评价[J]. 石油炼制与化工, 2015, 01: 15-19.  
[13] 牛园园, 王春晓, 陆江银, 等.  $\alpha$ -己烯/ $\alpha$ -辛烯/ $\alpha$ -十二烯三元聚合物特性黏数研究[J]. 石油炼制与化工, 2012, 6: 20-24.  
[14] 王春晓, 陆江银, 薄文旻, 等.  $\alpha$ -烯烃高分子减阻剂的性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 12: 68-72. ■