

聚 α -烯烃油品减阻剂减阻性能研究

邢文国¹, 李培培¹, 游淇¹, 孟宪兴¹, 何海林¹, 冯维春¹, 张长桥²

(1. 山东省生物化学工程重点实验室, 山东 济南 250014;

2. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250061)

摘要:以1-癸烯为聚合单体,在Ziegler-Natta催化剂 $TiCl_3/AIR_2Cl$ 上进行 α -烯烃催化聚合研究,考察了主催化剂和助催化剂用量、聚合反应温度及聚合物相对分子质量对聚 α -烯烃油品减阻剂减阻性能的影响,确定最佳减阻聚合工艺条件为 $V(1-癸烯):m(TiCl_3):V(AIR_2Cl)=100\text{ mL}:50\text{ mg}:0.25\text{ mL}$,聚合反应温度为265 K,在该条件下减阻率为45.3%,为高性能减阻剂的工业化开发提供参考。

关键词: α -烯烃;Ziegler-Natta催化剂;减阻剂

中图分类号:TE08

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0096-03

Drag reduction property of poly(α -olefin) oil drag reduction agent

XING Wen-guo¹, LI Pei-pei¹, YOU Qi¹, MENG Xian-xing¹, HE Hai-lin¹,

FENG Wei-chun¹, ZHANG Chang-qiao²

(1. Key Laboratory for Biochemical Engineering of Shandong Province, Jinan 250014, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The polymerization process of α -olefin with 1-Decene as monomer and $TiCl_3/AIR_2Cl$ as catalyst is studied. The influences of primary and secondary catalyst contents, polymerization temperature and relative molecular weight of poly(α -olefin) on the oil drag reduction property are investigated. The drag reduction efficiency can reach 45.3% under the following conditions: 100 mL 50 mg: 0.25 mL of $V(1-Decene):m(TiCl_3):V(AIR_2Cl)$, and 265 K of polymerization temperature, which can provide a valuable reference to practical industrial development.

Key words: α -olefin; drag reduction agent; Ziegler-Natta catalyst

管道输送是世界五大输送形式之一,世界各地生产的绝大多数石油和天然气均由管道运输。据不完全统计,全世界有近200万km以上的油气干线^[1-2]。与诸多铁路、公路等运输方案相比,管道运输具有建设速度快,投资省,占地少,能耗低,不污染环境 and 受地理气象条件限制少等优点。但是,管道输送也有其不足之处,主要体现在两个方面:一是管道运输的弹性输量较其他运输方式低;二是管道长期使用后老化现象明显,采用原设计输送压力则可能使管道破裂,这对管道网络安全性构成事故隐患。

20世纪80年代以来,国内外油品减阻剂合成方法及性能研究成为该领域的研究热点^[3-5],以期采用对管道添加油品减阻剂的技术方案来解决上述问题、^[6-9]。

目前的大多数研究仅停留在根据以往的研究经验来进行减阻剂的合成,其减阻性能研究刚刚起步。笔者就聚 α -烯烃减阻性能与主、副催化剂用量及聚合反应温度的关系进行研究,以期得到可工业化生产与广泛应用的油品减阻剂。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

聚合单体1-癸烯、Ziegler-Natta催化剂 $TiCl_3/AIR_2Cl$ 均为分析纯,购自百灵威科技有限公司。超级低温水浴,德国HAAKE公司生产;真空手套箱,购自南京南大天尊电子有限公司;分析天平,上海天平仪器厂生产。

1.2 聚 α -烯烃油品减阻剂的制备

将单体1-癸烯、Ziegler-Natta催化剂、反应容器等放入真空手套箱中,密闭后抽真空至 -0.1 MPa ,充入高纯氮气至常压,重复此抽气、充气操作至真空手套箱内水分、氧气含量达到实验要求。先取一定量的单体和助催化剂 AIR_2Cl 加入反应器中,然后加入主催化剂 $TiCl_3$,密封后迅速放入超级低温水浴中,反应一定时间,得到聚1-癸烯油品减阻剂。

1.3 聚 α -烯烃油品减阻剂减阻率的测试

减阻剂的减阻效果主要表现为加入减阻剂后,流体流动的摩阻压降减小和流动速度加快。因此减

阻剂的减阻效果可以用减阻率(DR)来衡量,减阻率的计算公式如下^[6]:

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

式中, ΔP_{DR} 为同一流速下加入减阻剂后的摩阻压降, ΔP_0 为同一流速下未加减阻剂时的摩阻压降。

根据减阻率的测定原理,减阻剂的评价采用如图1所示的室内模拟环道来进行。

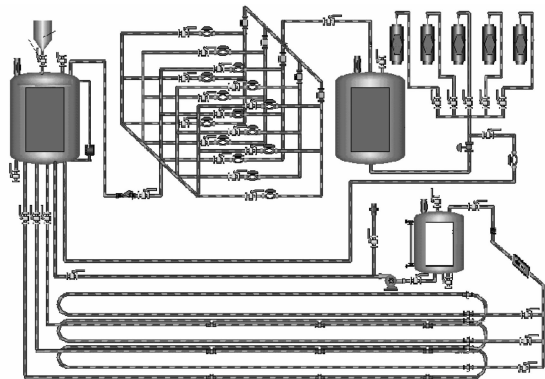


图1 室内模拟环道

2 结果与讨论

2.1 主催化剂 $TiCl_3$ 质量对减阻率的影响

在 100 mL 1-癸烯, 0.25 mL AlR_2Cl , 265 K 反应温度的聚合工艺条件下, 考察 $TiCl_3/AlR_2Cl$ 催化体系中, 减阻率与主催化剂 $TiCl_3$ 质量的关系如图2所示。

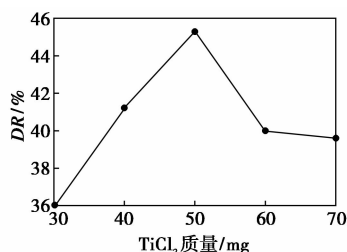


图2 主催化剂 $TiCl_3$ 质量对减阻率的影响

由图2可看出, 减阻率随着主催化剂质量的增加而增大, 到 50 mg 时达到最大值, 而后向着递减的趋势变化, 由此可以确定主催化剂的最佳用量为 50 mg。

2.2 助催化剂 AlR_2Cl 用量对减阻率的影响

在 100 mL 1-癸烯, 50 mg $TiCl_3$, 265 K 反应温度的聚合工艺条件下, 考察 $TiCl_3/AlR_2Cl$ 催化体系中, 助催化剂 AlR_2Cl 用量与减阻率之间的关系如图3所示。

由图3可以看出, 随副催化剂用量的增加, 减阻率先增加后减小, 超过 0.25 mL 后, 减阻率大幅降低, 这种变化一直持续到实验的副催化剂用量最高

值 2 mL, 且还有继续下降的趋势。最后确定副催化剂的最佳用量为 0.25 mL。

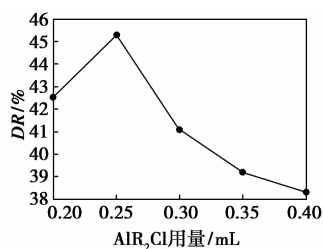


图3 副催化剂 AlR_2Cl 的用量对减阻率的影响

2.3 聚合反应温度对减阻率的影响

在 100 mL 1-癸烯, 50 mg $TiCl_3$ 和 0.25 mL AlR_2Cl 的聚合工艺条件下, 考察反应温度对减阻性能的影响, 如图4所示。

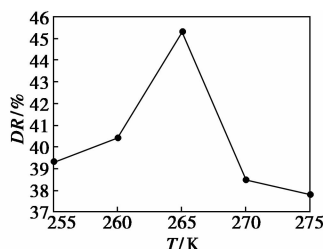


图4 聚合反应温度与减阻率之间的关系

由图4可知, 随聚合反应温度的增加, 减阻率先增加后减小, 在 265 K 时减阻率达到最大值。因此确定最佳聚合反应温度为 265 K。

2.4 聚 α -烯烃减阻剂相对分子质量与减阻率之间的关系

聚 α -烯烃减阻剂相对分子质量用 Alliance GPCV2000 凝胶渗透色谱仪进行测试, 溶剂为 1,3,5-三氯苯, 选取聚苯乙烯的 $\alpha = 0.707$ 做关联。

3 个聚 1-癸烯减阻剂样品的减阻率如表 1 所示, 其凝胶色谱图见图 4 ~ 图 6。

表 1 不同条件聚合得到的 3 个减阻剂样品的减阻率

DRAs	DRA 1	DRA 2	DRA 3
DR/%	45.3	41.8	35.9

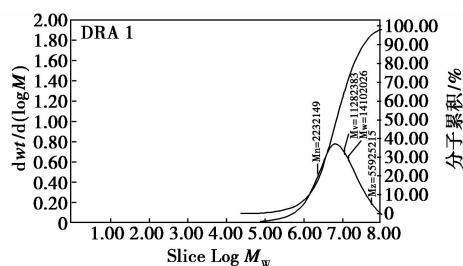


图4 DRA 1 的凝胶渗透色谱图

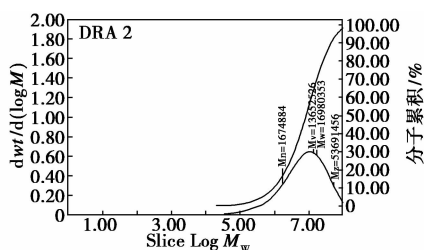


图 5 DRA 2 凝胶渗透色谱图

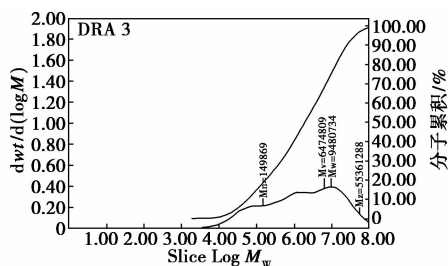


图 6 DRA 3 凝胶渗透色谱图

由凝胶色谱图得到 3 个样品的相对分子质量分布如表 2 所示。

表 2 3 个样品的相对分子质量

DRA _s	M_w	M_v	M_n	M_z	α	M_w/M_n
DRA 1	1.4×10^7	1.1×10^7	2.2×10^6	5.6×10^7	0.707	6.4
DRA 2	1.7×10^7	1.3×10^7	1.7×10^6	5.4×10^7	0.707	10.0
DRA 3	0.9×10^7	0.6×10^7	0.1×10^6	5.5×10^7	0.707	90.0

减阻剂相对分子质量和减阻率的关系可表示为^[10]：

$$\%DR/[C] = K(M - M_c) \quad (2)$$

式中, K 是常数, M 为聚合物的相对分子质量, M_c 为聚合物刚产生减阻作用时的相对分子质量, $\%DR/[C]$ 为聚合物单位浓度的减阻率。

由凝胶色谱测试结果可以看出, 减阻率随数均相对分子质量 M_n 的增加而增大, 随相对分子质量分布指数 M_w/M_n 的增加而减小。因此, 合成数均相对分子质量高且相对分子质量分布窄的聚合物是提高减阻聚合物减阻率的有效途径。

3 结论

(1) 以 1-癸烯为聚合单体, 探讨了主催化剂和

助催化剂用量、聚合反应温度对减阻性能的影响, 确定最佳减阻聚合工艺条件为: $V(1\text{-癸烯}): m(\text{TiCl}_3): V(\text{AlR}_2\text{Cl}) = 100 \text{ mL}: 50 \text{ mg}: 0.25 \text{ mL}$, 聚合反应温度为 265 K, 在该条件下减阻率为 45.3%。

(2) 采用凝胶渗透色谱研究了聚合物相对分子质量与减阻性能之间的关系, 合成数均相对分子质量高且相对分子质量分布窄的聚合物是提高减阻聚合物的减阻率的有效途径, 为高性能减阻剂的工业化开发提供了有益的参考。

参考文献

- [1] Rodrigo Más, José M Pinto. A mixed-integer optimization strategy for oil supply in distribution complexes [J]. Optimization and Engineering, 2003, 4(1/2): 23 - 64.
- [2] Hekkert M P, Hendriks F H J F, Faaij A P C, et al. Neelis. Natural gas as an alternative to crude oil in automotive fuel chains well-to-wheel analysis and transition strategy development [J]. Energy Policy, 2005, 33(5): 579 - 594.
- [3] Mowla D, Naderi A. Experimental study of drag reduction by a polymeric additive in slug two-phase flow of crude oil and air in horizontal pipes [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(5): 1549 - 1554.
- [4] Kang C, Jepson W P, Gopal M. Effect of drag-reducing agent on slug characteristics in multiphase flow in inclined pipes [J]. Journal of Energy Resources Technology, 1999, 121(2): 86 - 90.
- [5] Pinho F T, Whitelaw J H. Flow of non-Newtonian fluids in a pipe [J]. J Non-Newtonian Fluid Mech, 1990, 34(1): 129 - 144.
- [6] Goudy C F L, Muth C I. Line tests show DRA's don't cross-contaminate [J]. Oil Gas Journal, 1989, 87(20): 41 - 42.
- [7] Al-Sarkhi A, Hanratty T J. Effect of drag-reducing polymers on annular gas-liquid flow in a horizontal pipe [J]. International Journal of Multiphase Flow, 2001, 27(7): 1151 - 1162.
- [8] Fernandes R L J, Jutte B M, Rodriguez M G. Drag reduction in horizontal annular two-phase flow [J]. International Journal of Multiphase Flow, 2004, 30(9): 1051 - 1069.
- [9] Daas M, Bleyde D. Computational and experimental investigation of the drag reduction and the components of pressure drop in horizontal slug flow using liquids of different viscosities [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2006, 30(4): 307 - 317.
- [10] Xing W G, Zhang C Q, Yu P, et al. Polymerization mechanism of α -linear olefin [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2010, 23(1): 39 - 44. ■