

稠油油溶性降黏剂 NSA 的合成及评价

段文猛, 黄涛涛, 王 斌, 叶 晴

(西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:以马来酸酐与苯胺为原料, 成功制备出具有芳香性和极性基团的 *N*-苯基马来酰亚胺 (NPMI) 并将其用于稠油降黏剂的合成。针对新疆风城稠油, 采用甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸以及 *N*-苯基马来酰亚胺为聚合单体, 合成了油溶性降黏剂 NSA。通过对其降黏效果的评价, 确定了最佳合成条件为: $n(\text{甲基丙烯酸十八酯}):n(\text{丙烯酸}):n(\text{N-苯基马来酰亚胺})=10:2:3$, 引发剂质量分数为 1%, 反应温度为 80℃, 反应时间为 6 h。在 50℃ 条件下, 降黏剂质量浓度为 1 000 mg/L 时, 稠油的净降黏率达到 41.45%, 降黏效果明显。最后, 采用红外光谱法对聚合物的结构进行了表征, 并通过对比添加降黏剂前后沥青质的红外谱图, 分析了降黏剂与沥青质的作用机理。

关键词:稠油; 油溶性降黏剂; 甲基丙烯酸十八酯/丙烯酸/*N*-苯基马来酰亚胺共聚物

中图分类号: TE39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)12-0058-04

Synthesis and evaluation of oil-soluble viscosity reducer NSA for heavy oil

DUAN Wen-meng, HUANG Tao-tao, WANG Bin, YE Qing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The aromaticity and polar groups of *N*-phenylmaleimide (NPMI) is produced by maleic anhydride and aniline. Then, an oil-soluble heavy oil viscosity reducer is synthesized by solution polymerization using octadecyl methacrylate, acrylic acid and the obtained *N*-phenylmaleimide as monomers. The optimum reaction conditions are obtained as follows: 10:2:3 of $n(\text{octadecyl methacrylate}):n(\text{acrylic acid}):n(\text{N-phenylmaleimide})$, 1% mass fraction of initiator dosage, 80℃ of polymerization temperature and 6 hours of reaction time. When the dosage of viscosity reducer is 1 000 mg/L at 50℃, the obvious viscosity reduction effect can be achieved. The viscosity reduction rate is 41.45%. The chemical structure of the copolymer is identified by IR spectrometric data. The IR spectra of asphaltenes before and after addition of viscosity reducer are compared. The interaction mechanism of the asphaltenes and viscosity reduce is analyzed as well.

Key words: heavy oil; oil-soluble viscosity reducer; octadecyl methacrylate/acrylamide/*N*-Phenylmaleimide copolymers

随着常规原油可采量和产量的不断下降, 稠油的开采和利用在我国显得越来越重要。由于稠油密度大、凝固点高、黏度大、流动困难等突出特点, 严重制约着稠油的开采和输送。长期以来, 对于高黏、高凝原油的输送, 国内外主要采用传统的加热降黏、掺稀降黏和乳化降黏等方法。加热降黏是沿输油管线间断加热, 消耗大量的燃料和动力; 掺稀降黏既受稀油来源的限制, 又会使油品的性能变差; 乳化降黏则存在乳液的不稳定和后处理的问题^[1]。目前, 比较前景的方法是采用化学添加剂降低原油的凝固点和黏度, 使其易于流动。此方法可以克服常规降黏方法的缺陷, 操作简便, 节约能耗^[2-3]。

原油降黏剂分子借助强的形成氢键能力和渗透、分散作用进入胶质和沥青质片状分子之间, 部分拆散平面重叠堆砌而成的聚集体, 使引起原油高黏度的由胶质、沥青质以氢键结合形成的平面堆砌聚集体的结构变得松散, 有序程度降低, 从而起到降黏作用^[4]。因此, 降黏剂应具有以下性质: 首先, 降黏剂应具有良好的油溶性, 能充分地分散在稠油中; 其

次, 降黏剂应含有一定极性基团, 能与稠油中胶质沥青质形成氢键; 再次, 降黏剂应具有较强的渗透分散作用。据此, 引入了有利于与沥青质、胶质及其他的极性物质形成氢键的丙烯酸; 能与石蜡分子发生共晶作用, 抑制石蜡析出, 对沥青质、胶质的结构也有一定的拆散作用的甲基丙烯酸十八酯^[5-6]; 同时引入具有与胶质、沥青质具有近似结构的 *N*-苯基马来酰亚胺 (NPMI), 使其能更好地渗入胶质、沥青质结合形成的平面堆砌聚集体的结构中, 又含有能与沥青质、胶质结合的极性基团, 而本身具有一定刚性, 能起到更好的分散作用^[7]。

1 稠油物性

稠油样品为新疆风城稠油, 主要组成及物性如表 1 所示。

表 1 新疆风城稠油物性参数

稠油样品	沥青质质量分数/%	胶质质量分数/%	蜡质量分数/%	凝点/℃	黏度(50℃)/(mPa·s)
114 [#]	3.85	21.57	1.26	32	20010

2 实验部分

2.1 实验仪器及试剂

NDJ-5S型旋转黏度计,上海平轩科学仪器有限公司生产;WQF-520型傅里叶变换红外光谱仪,上海精密仪器仪表有限公司生产。

甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸、马来酸酐、苯胺、偶氮二异丁腈、甲苯,二甲基甲酰胺、硫酸铜、对甲苯磺酸、对苯二酚,成都市科龙化工试剂厂生产。

2.2 合成方法

2.2.1 *N*-苯基马来酰亚胺的合成

在装有温度计、电动搅拌器、冷凝器、分水器的三口烧瓶中加入顺丁烯二酸酐、甲苯和DMF的混合溶剂(甲苯和DMF体积比为20:1),加热、搅拌使之溶解,温度控制在50℃。待完全溶解后逐渐向烧瓶中滴加苯胺,原料苯胺和顺酐的摩尔比为1:1.2。此时烧瓶中产生大量黄色小颗粒(*N*-苯基马来酰胺酸)。待滴加完毕后继续控制温度在50℃,继续反应30 min。向上述反应液中加入催化剂、阻聚剂,升温,冷凝回流,将温度控制在132~135℃,直至分水器中无水珠出现,溶液变为棕黄色透明状,冷却至60℃左右,加入6%的碳酸钠溶液中和,静置,分层,将油层倒入装有等体积去离子水的烧杯中,静置24 h,出现大量黄色针状晶体,再进行抽滤、洗涤、干燥,得到纯净的淡黄色晶体^[8]。

2.2.2 共聚物 NSA 的制备

向装有回流冷凝管的三口瓶中加入一定比例的甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸、*N*-苯基马来酰亚胺,加入甲苯作溶剂,加热到50℃,搅拌使其全部溶解,然后升温至80℃。在氮气保护下,向体系中加入引发剂偶氮二异丁腈,反应6 h,减压蒸馏除去溶剂,用甲醇提纯,真空干燥得到共聚物 NSA。

2.2.3 降黏剂的评价方法

将100 mL稠油加热到50℃,加入3 g柴油,搅拌5 min,恒温1 h,测其黏度记为 η_0 ;然后,另取预热好的50℃的100 mL稠油,加入3 g溶有适量降黏剂的柴油溶液,搅拌5 min,恒温1 h,测其黏度记为 η_1 ;降黏率为:

$$\gamma = [(\eta_0 - \eta_1) / \eta_0] \times 100\%$$

式中: γ 为降黏率,%; η_0 为加甲苯后稠油的黏度,mPa·s; η_1 为加降黏剂后稠油的黏度,mPa·s。

3 结果与讨论

3.1 分子结构表征

3.1.1 *N*-苯基马来酰亚胺的红外光谱分析

合成的*N*-苯基马来酰亚胺的外观为浅黄色的

片状晶体,由合成样品的红外光谱图可知,3 473、3 094 cm^{-1} 等为苯环或者烯烃的C—H吸收峰,1 706 cm^{-1} 为C=O的吸收峰,1 594、1 502、1 497 cm^{-1} 为苯环骨架的吸收峰,750、678 cm^{-1} 为单取代苯环的C—H吸收峰,1 389 cm^{-1} 为C—N的吸收峰。1 639 cm^{-1} 和975 cm^{-1} 处分别出现了一C=C—伸缩振动吸收峰和烯氢特征振动吸收峰,842 cm^{-1} 为烯烃外C—H弯曲振动,可用于烯烃构型的判断。通过对比可以表征该样品为*N*-苯基马来酰亚胺,而且纯度较高。

3.1.2 三元共聚物的红外光谱分析

由三元共聚物的红外光谱分析可知,3 450 cm^{-1} 为—OH和C=O的吸收峰,2 920、2 850 cm^{-1} 处的强峰为—CH₃和—CH₂的振动吸收峰;在1 720、1 158 cm^{-1} 处分别出现了C=O伸缩振动吸收峰和C—O—C的特征吸收峰,说明有酯键存在;1 466、939 cm^{-1} 为—OH的弯曲震动吸收峰,说明聚合物中存在羧基;1 633、1 380 cm^{-1} 为叔酰胺的C=O吸收峰和C—N吸收峰,在1 546 cm^{-1} 处有苯环骨架伸缩振动峰存在,727 cm^{-1} 为苯环C—H面外弯曲振动吸收峰,说明*N*-苯基马来酰亚胺参与了聚合反应。而1 639 cm^{-1} 处的一C=C—吸收峰消失,表明单体发生了共聚,生成了较纯的共聚物。

3.2 降黏剂 NSA 合成条件的筛选

3.2.1 单体摩尔比对降黏率的影响

在反应温度为80℃,反应时间为6 h,引发剂AIBN的质量为反应单体总质量的1%的条件下。考察不同单体摩尔比对降黏率的影响,结果如表2所示。

表2 单体摩尔比对聚合物降黏率的影响

单体摩尔比 ^①	10:1:2	10:1:3	10:1:4	10:2:2	10:2:3
降黏率/%	23.40	30.41	26.84	28.53	41.45
单体摩尔比	10:2:4	10:3:2	10:3:3	10:3:4	
降黏率/%	32.12	30.71	33.36	29.68	

注:①单体摩尔比= n (甲基丙烯酸十八酯): n (NPMI): n (丙烯酸)。

从表2可以看出,随着*N*-苯基马来酰亚胺摩尔比的增加,降黏率先升高后降低,这是由于*N*-苯基马来酰亚胺的芳香性,降黏剂分子更容易渗入胶质、沥青质的堆砌结构中,提高降黏效果。然而当*N*-苯基马来酰亚胺的物质的量继续增加时,*N*-苯基马来酰亚胺的极性基团以及自身的刚性,使降黏剂的分散性变差而影响降黏效果。随着丙烯酸摩尔比的增加,降黏率先升高后下降。这是因为随着丙烯酸物

质的量的增加,分子的极性增加,使降黏剂与胶质、沥青质形成氢键的能力增强,使降黏剂分子中的甲基丙烯酸十八酯和 *N*-苯基马来酰亚胺能很好的起到拆散作用,从而降低稠油的黏度。因此,当甲基丙烯酸十八酯、*N*-苯基马来酰亚胺、丙烯酸的摩尔比为 10:2:3 时,降黏效果最佳。

3.2.2 引发剂质量分数对降黏率的影响

在反应温度为 80℃,反应时间为 6 h,单体摩尔比为 10:2:3 的条件下,考察引发剂质量分数对降黏率的影响,结果如图 1 所示。

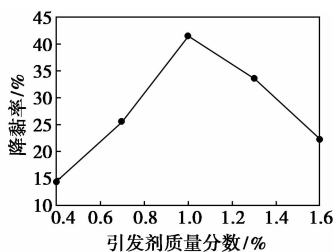


图 1 引发剂质量分数对聚合物降黏率的影响

由图 1 可知,随着引发剂 AIBN 质量分数的增加,聚合物的降黏率增大,当引发剂的质量分数为 1% 时,降黏效果最佳,继续增加引发剂质量分数时,降黏效果反而变差。这是因为引发剂的用量影响聚合物的聚合速率和相对分子质量,当引发剂的用量较少时,产生的初始自由基浓度低,反应速率小,反应程度比较弱,所得聚合物的相对分子质量大,降黏效果较差。随着引发剂质量分数的增加,初始自由基浓度增加,反应程度增加,聚合物的降黏效果增加。但当引发剂用量过大时,聚合反应迅速,生成的聚合物的相对分子质量较小,降黏效果变差。因此,引发剂的最佳质量为单体总质量的 1%。

3.2.3 反应温度对降黏率的影响

在反应时间为 6 h,引发剂的质量分数为 1%,单体摩尔比为 10:2:3 的条件下,考察反应温度对降黏率的影响,结果如图 2 所示。

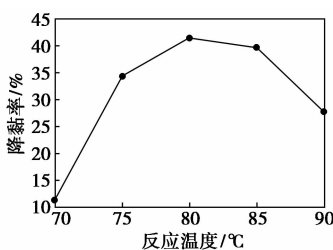


图 2 反应温度对聚合物降黏率的影响

由图 2 可知,随着反应温度的升高,聚合物的降黏效果呈现出先增大后减小的趋势,在 80℃ 时,聚

合物的降黏效果达到最大值。原因是当反应温度较低时,引发剂分解速度较慢,释放的自由基较少,没有充分引发链的增长,同时反应单体 *N*-苯基马来酰亚胺在较低温度下的反应活性较低,因此聚合物的相对分子质量较低,使得降黏效果差。随着聚合反应温度的升高,引发剂的分解速度增加,致使生成聚合物的相对分子质量增加,聚合物降黏效果增加。当反应温度继续升高时,引发剂的分解速率过快,聚合物也会高温降解,使得生成的聚合物的相对分子质量下降,致使降黏效果也会下降。因此,确定最佳反应温度为 80℃。

3.2.4 反应时间对降黏率的影响

在反应温度为 80℃,引发剂的质量分数为 1%,单体摩尔比为 10:2:3 的条件下,考察反应时间对降黏率的影响,结果如图 3 所示。

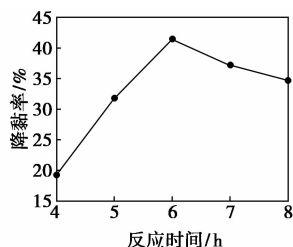


图 3 反应时间对聚合物降黏率的影响

由图 3 可知,反应时间为 6 h 时,聚合物的降黏率最大;反应时间低于 6 h,降黏率随时间的增加而增大;反应时间超过 6 h,降黏率略有下降。这是因为反应时间影响聚合物的转化率和相对分子质量,引发剂在短时间内不能迅速分解释放出自由基,共聚反应不能充分进行;随着反应时间的增加,自由基的分解率增加,反应时间为 6 h 时,反应已基本完成;继续延长反应时间,交联反应增多,产物进一步聚合,造成产物相对分子质量过大,不利于降黏。因此确定最佳反应时间为 6 h。

3.3 降黏剂质量浓度对降黏率的影响

对在最佳合成条件下合成的降黏剂进行评价,在 50℃ 时,考察降黏剂质量浓度对降黏效果的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,稠油的降黏率并不是随降黏剂质量浓度的增加而持续增加,在质量浓度为 1 000 mg/L 时达到最佳值,持续增加降黏剂的用量,降黏效果反而变差。这是因为降黏剂质量浓度 < 1 000 mg/L 时,降黏剂能完全溶解,分散到固态烃、沥青质和胶质分子之间,起到了分散作用。而质量浓度过大,降黏剂过剩,降黏剂分子之间发生作用,部分高聚物分

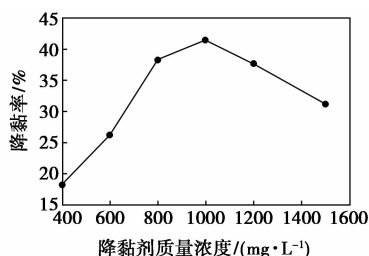


图4 降黏剂质量浓度对降黏率的影响

子相互缠绕,致使原油的黏度增加,因此最佳降黏剂质量浓度为1 000 mg/L。

4 降黏机理

据文献[9-11]中报道,稠油的黏度与稠油中各化学组分的质量分数呈指数函数关系,其中,与非烃组分质量分数呈正向指数关系,即非烃对稠油的黏度作正贡献,贡献的大小顺序是:酸性非烃、沥青质、高极性非烃、中性非烃;饱和烃和芳烃对稠油的黏度作负贡献。因此,笔者提取稠油中的沥青质组份分析其与降黏剂作用后的变化。

从添加降黏剂前后的红外谱图可以看出,沥青质分子含有可形成氢键的羟基、胺基、羧基、羰基等,因此原油中沥青质分子之间有强烈的氢键作用,在红外光谱图上,沥青质在4 000~3 000 cm⁻¹之间显示出较强吸收峰,这是缔合状态的(即形成了氢键的)羟基或胺基吸收峰。所以稠油中的沥青质具有很强的极性。而加降黏剂后的沥青质分子之间的氢键明显减弱,这是因为丙烯酸与沥青质形成更强的氢键,而N-苯基马来酰亚胺含有杂原子又具有芳香性,这种类似沥青质分子的结构使降黏剂更容易渗透到沥青质分子之间,而甲基丙烯酸酯中含有长的碳链,是共聚物中的非极性链段,可以有效阻止沥青质分子之间氢键的形成,从而破坏胶质、沥青质形成的平面重叠结构,达到降黏目的。

5 结论

(1)以自制的N-苯基马来酰亚胺与甲基丙烯

酸十八酯、丙烯酸共聚,得到了一种油溶性三元聚合物降黏剂NSA,通过红外光谱对其进行了结构表征。

(2)通过对其降黏效果的评价,得出最佳的合成条件为: $n(\text{甲基丙烯酸十八酯}):n(\text{N-苯基马来酰亚胺}):n(\text{丙烯酸})=10:2:3$,反应温度为80℃,反应时间为6 h,引发剂质量分数为1%。

(3)在50℃的稠油中,降黏剂质量浓度为1 000 mg/L时,油溶性降黏剂NSA对新疆风城稠油的净降黏率可以达到41.45%,具有良好的降黏效果。

(4)在稠油降黏剂分子中适当引入近似胶质沥青质分子结构的单体可以有效提高降黏剂的降黏率。

参考文献

- [1] 吴本芳,郭金波.原油乳化降粘研究进展[J].洛阳师范学院学报,2002,(5):47-52.
- [2] 朱静,李传宪,杨飞.稠油降黏新技术的研究进展[J].西安石油大学学报,2012,27(1):64-70.
- [3] 张凤英,李建波,诸林.稠油油溶性降黏剂研究进展[J].特种油气藏,2006,13(2):1-4.
- [4] 陈秋芬,王大喜,刘然冰.油溶性稠油降黏剂研究进展[J].石油钻采技术,2004,26(4):45-48.
- [5] 宋世晶.稠油降黏剂的合成与评价[D].山东:中国石油大学,2009.
- [6] 井继哲.油溶性降黏剂的合成与研究[D].荆州:长江大学,2013.
- [7] Tomás E C, Luis S Z, Victor B L. Aromatic polyisobutylene succinimides as viscosity reducers with asphaltene dispersion capability for heavy and extra-heavy crude oils[J]. Energy Fuels, 2013, 27: 1994-2001.
- [8] 彭永利. N-苯基马来酰亚胺的合成[D].武汉:武汉理工大学,2007.
- [9] 苏铁军,郑延成.稠油族组成与粘度关联研究[J].长江大学学报,2007,4(1):60-62.
- [10] 汪双清,沈斌,林壬子.稠油黏度与化学组成的关系[J].石油学报,2010,26(5):795-799.
- [11] 关润伶,朱红.胜利油田稠油组分的光谱[J].光谱学与光谱分析,2007,27(11):2270-2273. ■

摩洛哥磷酸盐集团明年扩大投资

摩洛哥磷酸盐集团(OCP)近日宣布,2015年将投资规模扩大到240亿迪拉姆(约29.4亿美元),该公司认为2015年国际磷酸盐市场将小幅好转。

2011年第四季度以来,国际磷酸盐市场由于供过于求,

行情持续下跌。今年该公司营业额在去年下降21%的基础上继续下降7%。2013年,摩洛哥磷矿产量达2 600万t,磷酸产量为440万t,磷肥产量为470万t。摩致力于将磷酸盐及其产品的国际市场份额提高到40%。(张力)