

阳离子型油溶性稠油降黏剂的研制

全红平^{1,2}, 王斌^{1*}, 秦珊珊³, 蒋建敏¹, 李颖¹, 万昕艺¹

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500;

2. 西南石油大学 油气田应用化学四川省重点实验室, 四川 成都 610500;

3. 中国石油青海油田分公司, 甘肃 敦煌 736202)

摘要:针对油溶性稠油降黏剂存在选择性高和降黏率低的问题,以甲基丙烯酸十八酯、长链阳离子单体 CM-1、苯乙烯和丙烯酸为原料,通过溶液聚合合法合成了一种阳离子型的油溶性稠油降黏剂。由降黏效果的评价,确定了该聚合物最佳合成条件: $n(\text{甲基丙烯酸十八酯}):n(\text{长链阳离子单体 CM-1}):n(\text{苯乙烯}):n(\text{丙烯酸})$ 为 15:1:5:4,引发剂质量分数为 0.9%,反应温度为 70℃,反应时间为 7 h,单体质量分数为 33%;在 50℃条件下,降黏剂质量浓度为 800 mg/L 时,考察了降黏剂对不同稠油的降黏效果,尤其对高黏和含水率高的稠油降黏效果最好,其降黏率最高可达 55.40%。并通过加剂前后胶质、沥青质的红外谱图,分析了降黏剂分子与胶质、沥青质的作用机理。

关键词:稠油;油溶性;降黏剂;聚合物;阳离子型

中图分类号:TQ314.2;TQ317

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0082-04

Development of an oil-soluble cationic viscosity reducer for heavy oil

QUAN Hong-ping^{1,2}, WANG Bin^{1*}, QIN Shan-shan³, JIANG Jian-min¹, LI Ying¹, WAN Xin-yi¹

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

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

Chengdu 610500, China; 3. PetroChina Qinghai Oilfield Company, Dunhuang 736202, China)

Abstract: To overcome the high selectivity and poor viscosity reduction rate of heavy oil by using the conventional oil-soluble viscosity reducer, a new oil-soluble cationic viscosity reducer is synthesized via solution polymerization with stearyl methacrylate, long chain cationic monomer CM-1, styrene and acrylic acid as raw materials. The optimum reaction conditions are as follows: 15:1:5:4 molar ratio of stearyl methacrylate, CM-1, styrene and acrylic acid, 0.9 wt% of initiator (with respect to the mixture of monomers), 70℃ of reaction temperature, 7 hours of reaction time and 33 wt% of monomers. When the dosage of viscosity reducer is 800 mg/L at 50℃, the effect of the synthesized viscosity reducer on the viscosity reduction rate is investigated. The result shows that it has effective viscosity reduction for different viscous oils and especially for crude oil with high viscosity and high water content. The highest viscosity reduction rate can reach 55.40%. The interaction mechanism of viscosity reducer with resins and asphaltenes are also studied by Infrared spectra (IR).

Key words: viscous oil; oil-soluble; viscosity reducer; polymer; cationic

稠油在全球的储量约是常规油田的 6 倍之多,而稠油的密度大、黏度高、流动性差等特点给稠油的开采、集输和炼制都带来了不利的影响^[1-2]。目前常用的稠油降黏方法主要有:加热法、掺稀油法、加化学药剂降黏^[3]。常规的降黏方法又存在着不可避免的缺点,如加热降黏能耗高,一旦停止加热就有可能发生凝管事故;掺稀降黏受稀油资源不足的限制,且降低了稀油品质,增加了炼化成本;乳化降黏法对乳状液的稳定要求高,携带了大量的水,存在着管道腐蚀及污水处理等问题^[4-5]。然而,可以直接添加的油溶性降黏剂,不仅具有加量小,降黏效果好,同时避免了乳化降黏带来的废水处理问题,因此,油溶性降黏剂的研究一直受到广泛的关注^[6]。

笔者根据稠油的微观结构^[7-8]及降黏剂的降黏机理^[9-10],选取甲基丙烯酸十八酯、长链阳离子单

体 CM-1、苯乙烯及丙烯酸合成了一种阳离子型的油溶性降黏剂。在油溶性降黏剂分子结构上引入了阳离子基团,使得降黏剂分子通过与胶质沥青质发生氢键作用后,拆散后的聚集体结构因电斥力而变得更加分散,从而使得降黏率进一步提高。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

甲基丙烯酸十八酯,质量分数为 98%,成都格雷西亚化学技术有限公司生产;长链阳离子单体 CM-1、丙烯酸、苯乙烯、甲苯、偶氮二异丁腈,分析纯,成都市科龙化工厂生产;新疆稠油油样 1#、2#、3# 等。DF101S 集热式磁力加热搅拌器,金坛市金南仪器制造有限公司生产;NDJ-8SN 数显黏度计;WQF-520 型傅里叶变换红外谱仪,上海精密仪器仪

表有限公司生产。

1.2 合成方法

在装有球型冷凝管、温度计、磁力搅拌子及进气管的四口烧瓶中按照一定的摩尔比加入甲基丙烯酸十八酯、苯乙烯、阳离子单体 CM-1 及丙烯酸,用一定量甲苯作溶剂,将引发剂偶氮二异丁腈用适量甲苯溶解后装入恒压漏斗待滴加,通氮气保护下,待温度升至指定温度时开始滴加引发剂,控制滴速在 3~4 s/滴,恒温反应数小时,减压蒸馏除去溶剂,后甲醇洗涤多次,真空干燥烘干得聚合物样品。

1.3 降黏剂的评价方法

参照石油行业标准 SY/T 5887—1993 原油降凝剂效果评定方法,将降黏剂与甲苯按一定比例配制降黏剂溶液。先取 80 mL 稠油加 1 g 甲苯,加热到 80℃ 左右充分搅拌,后于 50℃ 水浴锅内恒温 40 min,测其黏度记为 η_0 ;另取 80 mL 稠油加入 1 g 甲苯及适量的降黏剂溶液,80℃ 下充分搅拌,后在 50℃ 水浴锅中恒温 40 min,测其黏度记为 η_1 。降黏率计算式为:

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

式中: ν 为稠油降黏率,%; 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。

2 结果与讨论

2.1 单因素对聚合物降黏效果的影响

2.1.1 单体比对降黏率的影响

单体配比不同直接影响聚合物分子的结构,从而影响降黏剂分子的降黏效果。在反应温度为 70℃,反应时间为 8 h,引发剂质量分数为 1%,单体质量分数为 33% 的条件下,考查单体摩尔配比与 1# 稠油降黏率的关系,结果如表 1 所示。

表 1 单体比对降黏率的影响

$n_1:n_2:n_3:n_4$	10:3:6:5	15:3:6:4	15:1:3:4	15:1:5:4
降黏率/%	37.31	43.78	46.39	51.39
$n_1:n_2:n_3:n_4$	15:1:5:2	15:1:5:7.5	15:2:5:4	20:1:5:4
降黏率/%	47.38	45.33	48.23	20.57

注: $n_1:n_2:n_3:n_4 = n(\text{甲基丙烯酸十八酯}):n(\text{长链阳离子单体 CM-1}):n(\text{苯乙烯}):n(\text{丙烯酸})$ 。

从表 1 中可以看出, $n(\text{甲基丙烯酸十八酯}):n(\text{长链阳离子单体 CM-1}):n(\text{苯乙烯}):n(\text{丙烯酸})$ 为 15:1:5:4 时,该降黏剂的降黏率达到最高,这是由于随着丙烯酸量的增加,聚合物分子与胶质沥青质形成氢键活性部位就增多,再继续增大后,过多的

羧酸基起到架桥连接的作用,使得拆散后的胶质沥青质聚集体再次发生聚集。同时,适量的苯乙烯可以增加聚合物分子的油溶性,加量过大时,分子刚性太强;甲基丙烯酸十八酯的非极性长链烷基使得拆散后的聚集体外层形成溶剂化层,起到一定的空间位阻作用;长链阳离子单体 CM-1 的引入,使聚合物分子带静电荷,可以使得拆散后胶质沥青质聚集体因电斥力更加分散,但阳离子过多时,会与带负电荷的基团等发生静电吸引,从而引发胶质沥青质聚集。

2.1.2 引发剂质量分数对降黏率的影响

在 $n(\text{甲基丙烯酸十八酯}):n(\text{长链阳离子单体 CM-1}):n(\text{苯乙烯}):n(\text{丙烯酸})$ 为 15:1:5:4,反应温度为 70℃,反应时间为 8 h,单体质量分数为 33% 的条件下,考察引发剂质量分数与 1# 稠油降黏率的关系,结果如图 1 所示。

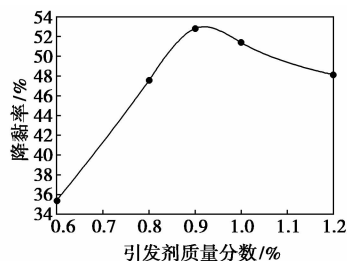


图 1 引发剂质量分数对降黏率影响

从图 1 可知,随引发剂质量分数的增加,降黏剂的降黏率先升高后降低,这是因为引发剂少时,聚合速率慢,单体的转化率低,聚合物相对分子质量偏大;引发剂多时,产生的自由基数目多,而链终止速率快,聚合物相对分子质量偏小,相对分子质量过大或过小都影响其降黏效果。

2.1.3 反应温度对降黏率的影响

在 $n(\text{甲基丙烯酸十八酯}):n(\text{长链阳离子单体 CM-1}):n(\text{苯乙烯}):n(\text{丙烯酸})$ 为 15:1:5:4,引发剂质量分数为 0.9%,反应时间为 8 h,单体质量分数为 33% 的条件下,考察反应温度与 1# 稠油降黏率的关系,结果如图 2 所示。

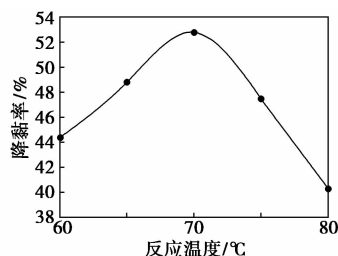


图 2 反应温度对降黏率的影响

从图 2 可以看出,随着反应温度的增加,降黏剂的降黏率显著增加,在 70℃ 时降黏率达到最大值,后继续升温,降黏效果变差。这是由于温度低时,长链单体的活性低,引发分解速率慢,相对分子质量偏大;温度高时,链终止速率快,而相对分子质量偏小,从而影响其降黏效果。

2.1.4 反应时间对降黏率的影响

在 $n(\text{甲基丙烯酸十八酯}):n(\text{长链阳离子单体 CM-1}):n(\text{苯乙烯}):n(\text{丙烯酸})$ 为 15:1:5:4, 引发剂质量分数为 0.9%, 反应温度为 70℃, 单体质量分数为 33% 的条件下, 考察反应时间对 1[#] 稠油降黏率的影响, 结果如图 3 所示。

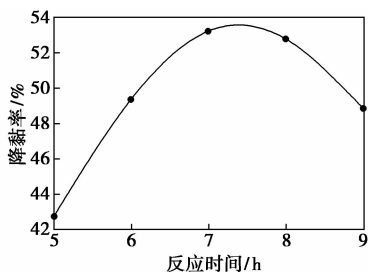


图 3 反应时间对降黏率的影响

从图 3 中可以看出,降黏率随反应时间增加先增加后减小,在 7 h 左右降黏率最高。这是由于在 7 h 时,反应已趋于完成,继续延长反应时间,使得单体的转化率进一步提高,聚合物的相对分子质量相应变大,从而影响降黏剂的降黏效果。

2.1.5 聚合物的红外光谱图

从红外光谱图中可以看出,3 307.6 cm^{-1} 处为 —OH 的伸缩振动峰;2 925.3 cm^{-1} 及 2 853.5 cm^{-1} 为 —CH₂— 和 —CH₃ 的对称和不对称伸缩振动峰;1 722.2 cm^{-1} 为酯基和羧酸中 —C=O 的伸缩振动峰;1 461.7 cm^{-1} 为苯环骨架的伸缩振动峰;1 163.3 cm^{-1} 处为酯基中 —C—O—C— 的伸缩振动峰;以上吸收峰数值包含了 4 种单体所有特征官能团上的吸收峰,且 1 638 cm^{-1} 处无 —C=C— 特征吸收峰,基本可以证明甲基丙烯酸十八酯、苯乙烯、长链阳离子单体 CM-1 及丙烯酸发生了共聚。

2.2 降黏剂加量对降黏率的影响

对最佳条件下合成的降黏剂进行评价,在 50℃ 条件下,考查降黏剂的质量分数对 1[#] 稠油降黏效果的影响,结果如图 4 所示。

从图 4 可知,降黏率随降黏剂质量分数的增加先增大后减小。这是由于随着降黏剂的增加,降黏剂分子拆散胶质沥青质聚集体更多,使得聚集体结

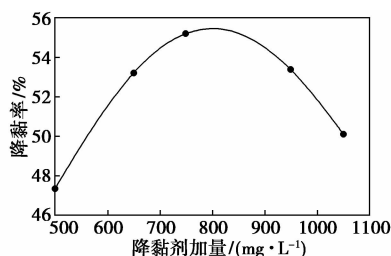


图 4 降黏剂质量分数对降黏率的影响

构更加松散,降低其内聚力,从而降低稠油结构黏度;当降黏剂继续增加到一定值时,降黏剂分子过多而发生相互缠绕,使得拆散后的结构再次聚集,同时降黏剂分子多余的极性基团在胶质沥青质间起到架桥连接作用,从而使得降黏效果变差,其降黏剂对 1[#] 稠油最优加量为 800 mg/L 左右。

2.3 降黏剂对不同稠油的降黏效果

在 50℃ 条件下,降黏剂加量 800 mg/L, 考察该降黏剂对多种稠油的降黏效果,并对稠油的组成进行分析,实验结果如表 2 所示。

表 2 降黏剂对不同稠油降黏效果的影响

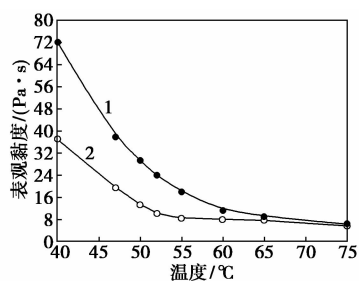
油样	沥青质 质量分 数/%	胶质质 量分数/ %	蜡质量 分数/ %	含水 率/ %	原油 黏度/ (mPa·s)	加剂后 黏度/ (mPa·s)	降黏 率/ %
1 [#]	2.12	28.92	1.83	16.10	29353	13385	55.40
2 [#]	0.86	24.10	2.16	0.92	17592	10339	41.23
3 [#]	1.94	34.42	1.57	13.30	26176	13248	49.39

从表 2 可以看出,该降黏剂对 3 种不同物性的稠油都有一定的降黏效果,尤其对高黏原油和含水率较高的稠油效果更好。这是由于原油中的胶质和沥青质质量分数高,加入的降黏剂分子能够充分与胶质沥青质分子发生作用,破坏聚集体的氢键结构,从而降低稠油黏度;含水率较高的稠油中,阳离子基团会在拆散后的聚集体外层形成一层水化膜,减弱了胶质沥青质堆砌体间的内聚力,使得降黏效果更好。

2.4 黏温曲线对比分析

降黏剂质量浓度为 800 mg/L 时,考察 1[#] 稠油加剂前后黏温曲线,结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出,温度小于 55℃ 时,加降黏剂有很好的降黏效果;温度大于 55℃ 时,降黏效果不明显。这主要是由于低温时降黏剂能够很好地与胶质、沥青质发生吸附或氢键作用,拆散胶质、沥青质聚集体结构,从而降黏效果好;温度过高时,胶质、沥青质堆砌体所造成的屈服应力减弱,降低其结构黏



1—稠油原始黏度;2—加剂后稠油黏度

图5 加剂前后稠油的黏温曲线

度,同时分子的热运动加剧,降黏剂对稠油的影响小于热效应对稠油的影响,从而降黏效果不明显^[11-12]。

2.5 降黏机理分析

根据降黏剂的降黏机理,降黏剂分子与胶质、沥青质分子中极性基团(羟基、胺基、羧基等)形成强的氢键作用,拆散胶质、沥青质聚集体间原有的氢键结构,而胶质、沥青质与降黏剂分子形成新的氢键结构时,羟基、胺基、羧基等极性基团处的红外吸收峰会发生变化^[13-14]。

2.5.1 胶质加降黏剂前后的红外分析

从加剂前后胶质的红外光谱图中可看出,3 500 cm^{-1} 左右为游离O—H及N—H的伸缩振动峰,3 500~3 000 cm^{-1} 处为包括O—H及N—H的缔合伸缩振动峰,1 750~1 680 cm^{-1} 为C=O的伸缩振动峰,1 300~900 cm^{-1} 这区域包括C—O、C—N、C—S等单键伸缩振动峰及S=O、C=S、P=O等双键伸缩振动峰。加剂后的红外谱图中,4 000~3 000 cm^{-1} 处的吸收峰明显减小,1 750~1 720 cm^{-1} 处的C=O吸收峰明显向低波数偏移,1 300~900 cm^{-1} 处的吸收峰增多,吸收强度增大,这主要是由于降黏剂分子插入到胶质分子之间,与胶质分子形成强的氢键,破坏胶质之间的缔合结构,减弱了胶质分子的氢键结合能力,从而降低稠油黏度。

2.5.2 沥青质加降黏剂前后的红外分析

从加剂前后沥青质的红外光谱图中可知,降黏剂分子与沥青质作用之后,4 000~3 000 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱,且吸收峰略向低波数偏移,1 300~900 cm^{-1} 处的吸收峰增多增强,与胶质相比波峰更多,进一步说明了沥青质的极性比胶质的,更容易与降黏剂分子形成氢键,拆散胶质与沥青质间或沥青质间形成的重叠堆砌结构,大大削弱原有的氢键结合能力,从而降低稠油的内聚力,降低稠油的黏度。

3 结论

(1)以甲基丙烯酸十八酯、长链阳离子单体CM-1、苯乙烯及丙烯酸为单体,通过溶液聚合得到一种阳离子型的油溶性稠油降黏剂,并通过红外光谱表征其结构。

(2)通过降黏率评价,确定了该聚合物的最佳合成条件: n (甲基丙烯酸十八酯): n (长链阳离子单体CM-1): n (苯乙烯): n (丙烯酸)为15:1:5:4,引发剂质量分数为0.9%,反应温度为70℃,反应时间为7 h,单体质量分数为33%;当降黏剂质量浓度为800 mg/L,50℃时对1#稠油的降黏率可达55.40%左右。

(3)降黏剂分子与原油中的胶质、沥青质发生氢键作用,拆散或削弱聚集体间的氢键结合能力,从而降低了稠油的结构黏度。

参考文献

- [1] 包木太,范晓宁,曹秋芳,等.稠油降黏开采技术研究进展[J].油田化学,2006,23(3):284-292.
- [2] Guo J, Wang H, Chen C, *et al.* Synthesis and evaluation of an oil-soluble viscosity reducer for heavy oil [J]. *Petroleum Science*, 2010,7(4):536-540.
- [3] 李建波,杨海燕,钟小芳.油溶性降黏剂SWLY-1的合成及评价[J].应用化工,2013,41(3):445-447.
- [4] 朱静,李传宪,杨飞,等.稠油降黏新技术的研究进展[J].西安石油大学学报:自然科学版,2012,27(1):64-70.
- [5] 赵永平.稠油开发中油溶性降黏剂的研制与评价[D].山东:中国石油大学,2010:5-8.
- [6] 关润伶.稠油组分的结构分析及降黏剂的研制[D].北京:北京交通大学,2006:14-18.
- [7] Merino-Garcia D, Andersen S I. Thermodynamic characterization of asphaltene-resin interaction by microcalorimetry [J]. *Langmuir*, 2004,20(11):4559-4565.
- [8] Pereira J C, Lopez I, Salas R, *et al.* Resins: The molecules responsible for the stability/instability phenomena of asphaltenes [J]. *Energy & Fuels*, 2007,21(3):1317.
- [9] 常运兴,张新军.稠油油溶性降黏剂降黏机理研究[J].油气田地面工程,2006,25(4):8-9.
- [10] Castro L V, Flores A E, Vazquez F. Terpolymers as flow improvers for Mexican crude oils [J]. *Energy & Fuels*, 2011,25(2):539-544.
- [11] 耿毅.塔河油田TK1073井稠油降黏剂的合成及评价[D].山东:中国石油大学,2011.
- [12] 朱静,李传宪,辛培刚,等.稠油体系的微观结构及流变性分析[J].西安石油大学学报:自然科学版,2012,27(2):54-58.
- [13] 关润伶,朱红.胜利油田稠油组分的光谱[J].光谱学与光谱分,2007,27(11):2270-2273.
- [14] 张付生,王彪.几种原油降黏降黏剂作用机理的红外光谱和X射线衍射研究[J].1995,12(4):347-352. ■