

Preparation of Oil-soluble Viscosity Reducer by Hydrolysis of Grease at Normal Pressure and Its Performance Evaluation

Chang Cao, Lei Liu, Bo Ren, Zhongfu Cheng, Keju Yan

Research Institute of Engineering, Northwest Oilfield Company, SINOPEC, Urumqi Xinjiang
Email: caoc.xbsj@sinopec.com

Received: Jan. 12th, 2019; accepted: Mar. 15th, 2019; published: Dec. 15th, 2019

Abstract

Heavy oil contained a large amount of heavy components such as colloidal asphaltene, which weakened the fluidity of the heavy oil and increased the viscosity. In this paper, an oil-soluble viscosity-reducing agent was prepared by using oil as raw material, and the product was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, elemental analysis, energy spectrum analysis, thermo gravimetric analysis and gas chromatography-mass spectrometry, a series of structural characterizations were performed. The experiments examine the viscosity-reducing properties and corrosion properties of the viscosity-reducing agent, and it is determined that the viscosity-reducing effect of the synthetic product is better than the viscosity-reducing sample in the field.

Keywords

Oil-soluble Viscosity Reducer, Hydrolysis Reaction, Viscosity Reducing

油脂常压水解制备油溶性降黏剂及其性能评价

曹畅, 刘磊, 任波, 程仲富, 闫科举

中国石化西北油田分公司工程技术研究院, 新疆 乌鲁木齐

作者简介: 曹畅(1986-), 男, 工程师, 现主要从事稠油开采工艺设计。

Email: caoc.xbsj@sinopec.com

收稿日期: 2019年1月12日; 录用日期: 2019年3月15日; 发布日期: 2019年12月15日

摘要

稠油中含大量胶质沥青质等重质组分使得稠油流动性减弱, 黏度增加。以油脂为原料, 采用常压水解制备了一种油溶性降黏剂, 利用傅里叶红外光谱、核磁共振氢谱、元素分析、能谱分析、热重分析以及气相色谱-质谱分析对产物进行了结构表征。实验考察了降黏剂的降黏性能和腐蚀性能, 确定了合成产物的降黏效果优于现场在用的降黏剂样品。

关键词

油溶性降黏剂, 水解反应, 降黏

Copyright © 2019 by author(s), Yangtze University and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

稠油具有密度大、凝固点高、黏度大、流动困难的特点, 导致其开采和输运难度较大。因此, 必须采用物理或化学的方法对稠油进行改质或改性处理, 降低黏度以达到可开采的目的。目前, 国内外常用的稠油开采方法包括热采法、掺稀油法、化学降黏法等。化学降黏法是通过向稠油中加入化学药剂以降低稠油黏度的方法, 施工简单、运行成本低, 是目前最具前景的降黏技术。常用的化学降黏剂包括催化降黏剂、乳化降黏剂和油溶性降黏剂等。

油溶性降黏剂通过渗入到胶质或沥青质分子层之间来破坏或者减弱稠油胶质、高熔点蜡、沥青质等大分子间的聚集态缔合体, 从而起到降低稠油黏度的作用[1] [2] [3] [4], 具有加量少、简单、高效、污染少的优点。目前油溶性降黏剂主要有缩合物型和饱和单体的均聚物或共聚物两大类[5]。缩合物型如氯化石蜡和萘的缩聚产物[6]; 饱和单体的均聚物或共聚物[7] [8] [9] [10] [11]有乙烯-醋酸乙烯酯共聚物[12] [13]、马来酸酯衍生物的聚合物[14] [15]等。此外, 还有一类高分子表面活性剂型——油溶性降黏剂[16] [17] [18], 如由烯烃、不饱和酸酯与乙烯醇聚醚等具有表面活性基团的单体聚合而成的高分子化合物[19] [20]。然而, 由于稠油中烷烃碳数分布的多元性和胶质、沥青质结构的复杂性, 稠油对降黏剂具有很强的选择性[7]。上述油溶性降黏剂往往都需要通过缩合或聚合反应得到[21], 合成工艺较复杂、原料成本较高。因此, 开发简单易得、成本低廉的油溶性降黏剂具有重要的意义。笔者以油脂为反应原料, 通

过常压水解的方法制备一种油溶性降黏剂，并考察了其降黏性与腐蚀性。

2. 实验部分

2.1. 降黏剂合成方法

称取 50 g 油脂置于 250 mL 磨口三角瓶中，分别加入质量分数为 10% 的硫酸溶液，然后加入 1 g 十二烷基磺酸钠，加热至 80℃，磁力搅拌回流反应 7 h。反应结束后，将水解液倒入分液漏斗，静置分层，放出水层，吸取油层样品测定酸值。将得到的油层水洗至弱酸性。把油层转入 500 mL 圆底烧瓶，先在 80℃、5 kPa 真空下旋转蒸发脱水干燥 1 h，再在 7 kPa 真空下蒸馏，得到合成产物。

2.2. 测试分析

- 1) 酸价的测定参照 GB9104.3—88 和 GB/T5530—1998，试验结果分析采用 SPSS12.0 统计软件计算。
- 2) 用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-650)对合成产物进行红外表征。
- 3) Bruker AsCend400 型核磁共振仪，用 0.6 mL 剂量的 CDCl_3 溶解脂肪酸，控制质量浓度在 0.5 mg/mL，进行合成产物的核磁共振氢谱(^1H NMR)检测。
- 4) 采用美国 PerkinElmer EA 2400 II 元素分析仪测定样品的元素组成。采用 TGA 热重分析测试试样，预热 30 min，并通入一定时间的氮气，待基线稳定后，程序升温至 80℃，恒温 5 min，然后程序降温至 30℃。其中试样质量 6~8 mg，氮气流量 20 mL/min，升温速率 11℃/min，冷却速率 8℃/min。
- 5) 采用气相色谱-质谱法测定合成产物组成及含量。色谱进样量 1 μL ，汽化室温度 240℃，FID 检测器检测温度 240℃，采用两阶程序升温，初始温度 175℃，保温 3 min，然后以 3℃/min 的速度升温到 190℃，保持温度 2 min，再以 3℃/min 的速度升温到 205℃，保持温度 1 min；载气流速 80 mL/min，分流比 80:1。
- 6) 甲酯质量分数的测定，取样品 0.5000 g，用正己烷溶解，定容至 10 mL 后进行气相色谱分析，以面积归一化法计算甲酯的质量分数。

2.3. 降黏性

采用 DV-3T 型黏度计对稠油和加入降黏剂之后的稠油黏度进行测定。

- 1) 取稠油样放入聚四氟乙烯的杯中，按一定稀稠比加入稀油，将老化罐密封后置于 90℃ 滚子炉中加热滚动使其均匀混合，混匀后降温至 50℃，恒温循环水浴，测黏度。
- 2) 将油样倒入 100 mL 的水热合成反应釜中，把试剂分别加入到油样中搅拌均匀，加入量分别为 500、800、1000、2000 mg/L。将反应釜密封，贴标签，置于 90℃ 烘箱中，加热 4 h，让降黏剂充分溶解在油样中，取出降温至 50℃，恒温循环水浴，测黏度。
- 3) 降黏率计算公式：

$$\eta = (\mu_1 - \mu_2) / \mu_1 \times 100\%$$

式中： η 为降黏率，%； μ_2 为加入降黏剂之后油样黏度，mPa·s； μ_1 为空白油样黏度，mPa·s。

2.4. 腐蚀性

- 1) 取 5 g 合成产物，分别用 95 g 轻质油溶解完全，配制质量分数为 5% 的酸液待用。
- 2) 取待测铁质挂片，用无水乙醇擦拭挂片表面，待无水乙醇挥发完全后，称取挂片质量，并拍照记录挂片表面性状。
- 3) 将挂片放入老化罐中，用降黏剂浸泡挂片，分别置于 50℃、150℃ 烘箱中老化 24 h，老化结束后，取出挂片，擦拭，称取质量，并拍照记录挂片表面性状。

4) 计算腐蚀速率, 根据挂片腐蚀前后性状变化, 确定腐蚀级别。

3. 结果与讨论

3.1. 合成物的结构表征

3.1.1. 合成产物红外分析

红外光谱谱图如图 1 所示, 1700 cm^{-1} 波数附近羧基吸收峰明显; $2800\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 波数附近是碳氢键吸收峰, 与长链脂肪酸相似度比较高。

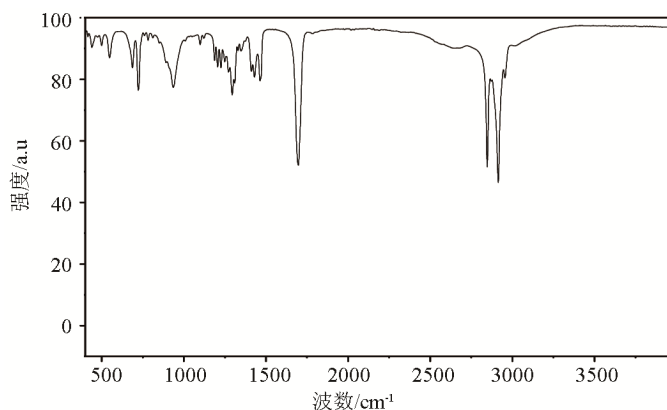


Figure 1. The diagram of infrared spectra of synthetic products
图 1. 合成产物红外光谱谱图

3.1.2. 合成产物核磁共振氢谱

将合成产物置于外加强大的磁场下, 再额外施加电磁场来干涉低能态的核自旋向高能态, 然后回到平衡态便会释放出射频, 利用这样的过程可以进行分子结构的定性测定。

图 2 为合成产物酸 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。可以看出, $\delta = 0\text{ ppm}$ 为 TMS 标样; $\delta = 7.2\text{ ppm}$ 为 $-\text{COCH}_3$ 的 H 化学位移; $\delta = 2.34\text{ ppm}$ 为与苯环相连的亚甲基 H 的化学位移; $\delta = 1.78\text{ ppm}$ 为饱和烃中次亚甲基 H 的化学位移; $\delta = 1.28\text{ ppm}$ 为饱和烃中亚甲基、次亚甲基 H 的化学位移; $\delta = 0.92\text{ ppm}$ 为饱和烃中甲基 H 的化学位移。经上述分析发现, 样品中大部分化学结构为甲基亚甲基结构, 通过对核磁 H 谱的积分计算可以得出, 样品的 C 链长度平均为 17.3, 与气相色谱分析结果对应性好。

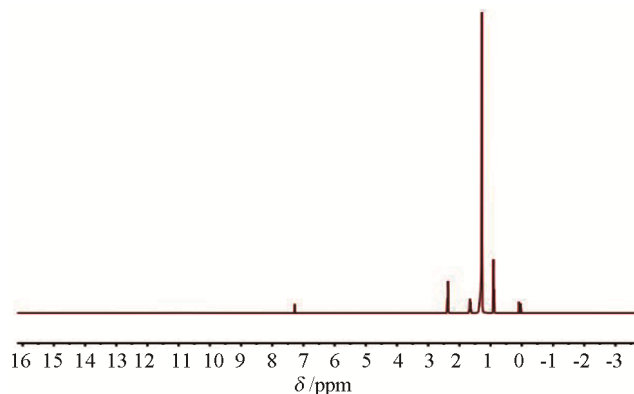


Figure 2. The diagram of $^1\text{H-NMR}$ spectrum of synthetic product acid
图 2. 合成产物酸 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

图3为脂肪酸D的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。可以看出, $\delta = 11.53\text{ ppm}$ 为 $-\text{COOH}$ 中末端H的化学位移; $\delta = 2.35\text{ ppm}$ 为靠近末端的亚甲基中H的化学位移; $\delta = 1.64\text{ ppm}$, $\delta = 1.26\text{ ppm}$ 为不靠近末端的亚甲基和次亚甲基中H的化学位移; $\delta = 0.88\text{ ppm}$ 为甲基中H的化学位移。将合成产物与脂肪酸D的 $^1\text{H-NMR}$ 谱进行比较,合成产物中脂肪酸D含量较高。

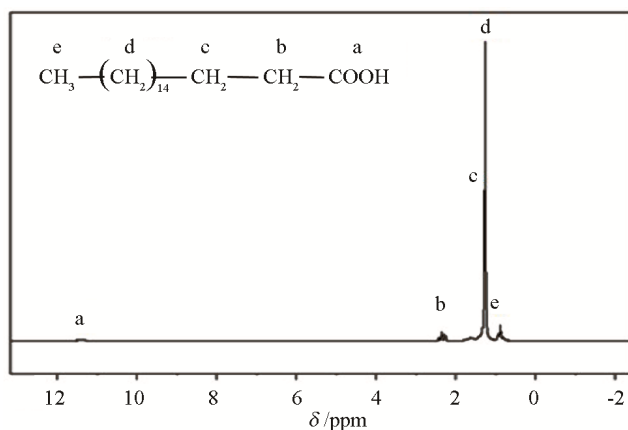


Figure 3. The diagram of $^1\text{H-NMR}$ spectrum of aliphatic acid D
图3. 脂肪酸D的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

3.1.3. 合成产物元素分析

通过合成产物元素分析,可以判断样品主要以C、H、O为主(含量分别为69.2%、11.5%、18.92%),N、S含量在误差范围内(含量分别为0.17%、0.21%)。

3.1.4. 合成产物热重分析

采用美国TA仪器公司的Q500热重分析仪分析检测样品温度-质量变化关系。合成产物的温度-质量变化曲线(见图4)分3个阶段,第1阶段样品熔点在 60°C 左右, $60^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ 主要是样品中水分的蒸发;第2阶段 $160^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$ 主要是样品的主碳链断裂和分解;第3阶段大于 240°C ,为无机成分,剩余量约为6%。

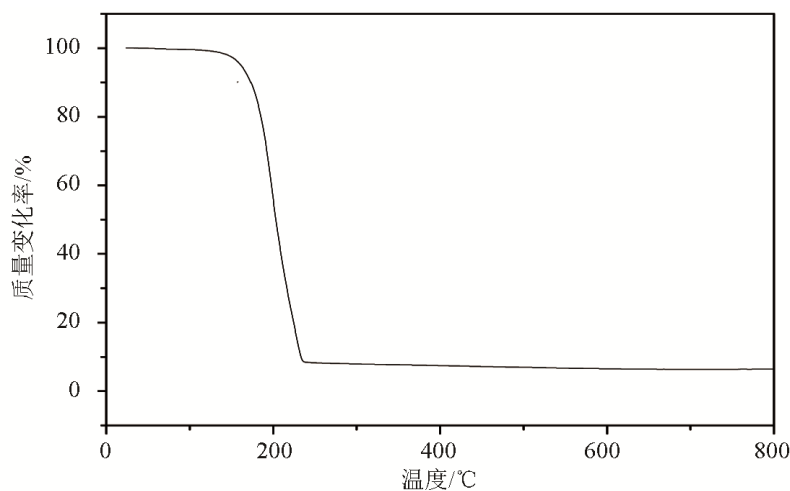


Figure 4. The curve of temperature-mass changes of the synthetic products
图4. 合成产物的温度-质量变化曲线

3.1.5. 气相色谱 - 质谱法测定脂肪酸

合成产物气相色谱 - 质谱谱图如图 5 所示, 面积归一化法测定脂肪酸质量分数结果如表 1 所示。

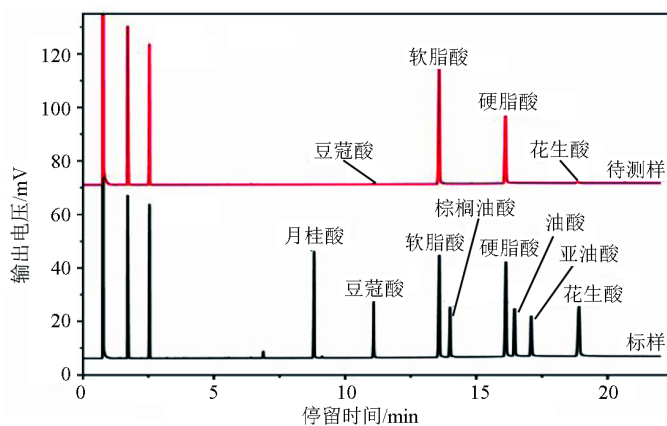


Figure 5. The gas chromatography-mass spectrometry of the synthetic products
图 5. 合成产物气相色谱 - 质谱谱图分析

Table 1. The content analysis of aliphatic acid in the synthetic products

表 1. 合成产物脂肪酸含量分析

项目	相对定量校正分子	定量结果(质量分数)/%
月桂酸	38.48	-
豆蔻酸	37.88	0.57
软脂酸	37.52	55.84
棕榈油酸	46.24	0.06
硬脂酸	37.07	35.36
油酸	37.09	0.18
亚油酸	39.91	0.11
花生酸	37.06	0.93

合成的脂肪酸属混合物, 对其结构及组分进行分析, 确定主要成分及其比例为硬脂酸: 软脂酸: 其他长链酸 = 35:55:10。

3.2. 降黏性能评价

根据稠油与稀油质量比, 制作 5 种空白油样(见表 2), 测得的黏度在 15000~30000 mPa·s, 选取黏度为 20700 mPa·s 的空白油样进行性能评价实验。

Table 2. The relationship between the blank samples dilute-consistency ratio and viscosity

表 2. 空白样稀稠比与黏度的关系

空白油样	稠油质量分数/%	稀油质量分数/%	黏度/(mPa·s)
1	68.6	31.4	13460
2	75.0	25.0	16810
3	77.4	22.6	17330
4	81.0	19.0	20700
5	82.8	17.2	22990

各试剂的降黏效果如表 3 所示, 当降黏剂质量分数为 0.05% 时, 合成产物的降黏率为 35.3%; 随着降黏剂质量分数的增加, 降黏率越来越大, 当降黏剂质量分数为 0.2% 时, 合成产物的降黏率达到 50.9%。

Table 3. The effect evaluation of different viscosity reducers

表 3. 不同降黏剂降黏效果评价

油样名称	降黏剂质量分数/%	黏度/(mPa·s)	降黏率/%
工业品(RJ-2)	0.05	13810	33.3
	0.08	12990	37.2
	0.10	12500	39.6
	0.20	11220	45.8
空白油样 + 合成产物	0.05	13400	35.3
	0.08	12970	37.3
	0.10	11940	42.3
	0.20	10170	50.9

3.3. 腐蚀性能评价

从图 6 中可以看出, 腐蚀时间 24 h 之后, 挂片表面光洁, 未出现腐蚀斑点。腐蚀速率结果见表 4, 不同温度下降黏剂对铁质挂片的腐蚀速率都很低, 降黏剂对于铁质材料腐蚀情况不严重。

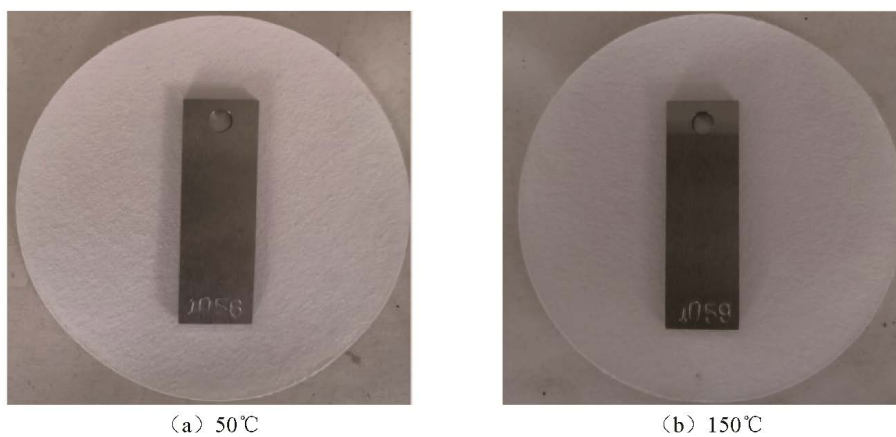


Figure 6. The corrosion result of synthetic product on the iron coupon

图 6. 合成产物对铁质挂片的腐蚀结果

Table 4. The result of corrosion rate

表 4. 腐蚀速率结果

温度/°C	腐蚀前质量/g	腐蚀后质量/g	腐蚀速率/(g·h ⁻¹)
50	7.7940	7.7934	0.00025
150	7.8175	7.8174	0

4. 结论

1) 以油脂为原料, 采用常压水解的方式制备油溶性降黏剂, 合成的脂肪酸属混合物。

2) 利用傅里叶红外光谱、核磁共振氢谱、元素分析、能谱分析、热重分析以及气相色谱 - 质谱分析对其结构及组分进行详细的分析。

3) 合成的油溶性降黏剂具有良好的降黏性和抗腐蚀性。

参考文献

- [1] 刘青林, 张冬敏, 高艳清. 降凝剂在含蜡原油中作用规律的研究[J]. 油气储运, 1993, 17(3): 1-5.
- [2] 张付生, 王彪. 几种原油降凝降粘剂作用机理的红外光谱和 X 射线衍射研究[J]. 油田化学, 1995, 12(4): 347-352.
- [3] 常运兴, 张新军. 稠油油溶性降粘剂降粘机理研究[J]. 油气田地面工程, 2006, 29(4): 8-9.
- [4] 高进锋, 刘世恩. Gemini 稠油乳化降黏剂 GMS-1 的合成及应用性能[J]. 油田化学, 2008, 25(1): 13-16.
- [5] 陈秋芬, 王大喜, 刘然冰. 油溶性稠油降粘剂研究进展[J]. 石油钻采工艺, 2004, 26(2): 45-49.
- [6] 王克. 原油流动性改进剂[J]. 油田化学, 1993, 10(2): 183-187.
- [7] 周凤山, 吴瑾光. 稠油化学降粘技术研究进展[J]. 油田化学, 2001, 18(3): 268-272.
- [8] Wu, B. and Gao, J. (2010) A Viscosity Reduction Study on Chinese Extra Heavy Oil by the Addition of Synthesized Novel Oil-Soluble Viscosity-Reducing Agents. *Petroleum Science and Technology*, **28**, 1919-1935. <https://doi.org/10.1080/10916460903330031>
- [9] 张群正, 蒲春生. 马来酸酐/苯乙烯/丙烯酸高碳醇酯共聚物的制备及对稠油的降粘性能[J]. 油田化学, 2004, 21(2): 128-130, 153.
- [10] 吴本芳, 杨允明, 沈本贤, 等. SL 的合成及降粘性能研究[J]. 油田化学, 2003, 20(1): 78-82.
- [11] 金发扬, 蒲万芬, 任兆刚, 等. SZ36-1 稠油油溶性降粘剂 JN-1 的合成及评价[J]. 精细石油化工进展, 2005, 20(11): 16-17, 20.
- [12] 刘佳伟. 聚合物稠油降粘剂的制备与评价[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2018.
- [13] 吴本芳. 河南高凝原油和特稠油降凝降粘研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [14] 龙小柱, 张爽, 王肖肖, 等. 共聚物 ME-TA-MA 的合成及对盘锦原油的降凝降粘作用[J]. 化工科技, 2013, 21(3): 39-43.
- [15] 吴信朋. 高蜡和高粘原油降粘剂的合成与降粘机理研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [16] 李向博. 稠油油溶性降粘剂的合成与评价[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [17] 赵永平. 稠油开发中油溶性降粘剂的研制与评价[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国石油大学, 2010.
- [18] 刘旭超, 杜江, 王秋霞, 等. 油溶性降黏剂的制备及性能评价[J]. 油田化学, 2018, 35(3): 512-516.
- [19] 刘佳伟, 毛金成, 周培尧, 等. 马来酸双酯、苯乙烯和醋酸乙烯酯三元共聚物结构与稠油降黏性能的关系[J]. 石油化工, 2017, 46(7): 920-924.
- [20] 陈小凯. 油溶性降粘剂 SA/MMA/VTEO 共聚物的合成与性能评价[J]. 化学工程师, 2016, 30(7): 37-40, 24.
- [21] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1990: 24-25.

[编辑] 帅群