

Preparation of Ethylene-vinyl acetate-vinyl Alcohol Copolymer (HEVA) and Its Properties of Pour Point Depression and Viscosity Reduction in Crude Oil

Yuanzhu Mi¹, Xia Jiang¹, Jin Zhou², Zhiming Huang¹, Yue Luo¹

¹School of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou Hubei

²No.8 Oil Production Plant of Changqing Oilfield Company, PetroChina, Xi'an Shaanxi

Email: michem@163.com

Received: Mar. 15th, 2018; accepted: May 17th, 2018; published: Feb. 15th, 2019

Abstract

Ethylene-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer (HEVA) was synthesized by using ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) as starting materials, and KOH/isopropyl ketone solution as hydrolysis catalyst. The hydrolysis product was characterized by using combined techniques including IR spectroscopy and ¹H-NMR. Pour point depression and viscosity reduction of crude oil were studied. Moreover, some available pour depressants were compared, such as ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and ethylene-methacrylate copolymer (EM). The result shows that the hydrolysis copolymer is superior to these available pour depressants. When freezing point of the crude oil is 25°C, the maximum depression amplitude is 11.5°C. Viscosity reduction rate is 66.9% at 25°C, and it is 47.6% at 50°C.

Keywords

Terpolymer, Crude Oil, Pour Point Depressant, Freezing Point, Viscosity Reduction Rate

乙烯 - 醋酸乙烯酯 - 乙烯醇三元共聚物的制备及其在原油中的降凝降黏研究

米远祝¹, 江夏¹, 周进², 黄志明¹, 罗跃¹

¹长江大学化学与环境工程学院, 湖北 荆州

²中石油长庆油田分公司第八采油厂, 陕西 西安

作者简介: 米远祝(1972-), 男, 博士, 教授, 主要从事油气田开发方向的研究。

Email: michem@163.com

收稿日期: 2018年3月15日; 录用日期: 2018年5月17日; 发布日期: 2019年2月15日

摘要

以聚乙烯 - 醋酸乙烯酯为原料, KOH/异丙酮溶液为水解催化剂, 制备了乙烯 - 醋酸乙烯酯 - 乙烯醇三元共聚物(HEVA)。利用红外光谱和核磁共振氢谱对水解产物进行了结构表征, 探讨了水解产物对易凝原油的降凝降黏性能, 并与市售乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物(EVA)和乙烯 - 甲基丙烯酸酯共聚物(EM)的降凝降黏效果进行了比较。研究表明, HEVA的降凝降黏效果明显优于市售产品。针对凝固点为25℃的原油, HEVA最大降凝幅度为11.5℃, 25℃时的降黏率为66.9%, 50℃时的降黏率为47.6%。

关键词

三元共聚物, 原油, 降凝剂, 凝固点, 降黏率

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. 前言

原油降凝剂品种很多, 但基本上可归纳为两类: 一类是缩合物; 另一类是不饱和单体的均聚物或共聚物[1]。其中典型聚合物主要有乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、(甲基)丙烯酸高碳醇酯衍生物的聚合物、马来酸酯衍生物的聚合物等[2] [3] [4] [5] [6]。他们都是不饱和酸酯的聚合物或不饱和酸酯与其他不饱和单体的共聚物。近年来, 随着原油输送方法的增多及人们对低硫高蜡原油需求的增加, 对原油降凝剂的要求越来越高。引入第三种单体(主要有马来酸酐、甲基丙酸酯、苯乙烯、胺类化合物等)合成三元共聚物, 或者对某些原有的原油降凝剂产品进行改性或复配[7] [8] [9] [10], 使之能适用于各种成品油及高蜡原油。笔者以聚乙烯 - 醋酸乙烯酯为原料, 对其进行部分水解改性, 在现场试验中取得了良好的效果[11] [12]。

2. 实验部分

2.1. 实验药品与仪器

1) 实验药物: 甲苯; KOH; 异丙酮; 丙酮; 乙醇; 聚乙烯 - 醋酸乙烯酯(EVA); 聚乙烯 - 甲基丙烯

酸酯(EM); 0#柴油。

2) 实验仪器: NDJ-79 型旋转黏度计(上海昌吉地质仪器有限公司); DWJ-3L 型低温冷阱(北京松源华兴科技发展有限公司); 圆底玻璃套管(试管距管底直径 50 mm ± 3 mm 外壁处有一环形标线); Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪; OXFORD AS500 核磁共振光谱仪。

2.2. 实验方法

2.2.1. 共聚物的制备方法

三颈烧瓶中加入聚乙烯-醋酸乙烯酯和甲苯, 加热搅拌, 使共聚物完全溶解。向三颈瓶中缓慢滴加 KOH/异丙酮溶液作为水解催化剂, 滴加完毕后回流反应 6 h, 制得反应液, 用丙酮沉淀所得反应液, 分别用水和乙醇洗涤沉淀物后再烘干, 即得聚乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇(HEVA)的三元共聚物。

2.2.2. 原油降凝剂的处理方法

将市售的 0#柴油加热至 60℃, 搅拌状态下加入质量分数为 5%的原油降凝剂, 充分搅拌使其完全溶解(注意搅拌时须分批加入, 否则易导致药剂成团, 影响原油降凝剂溶解效果, 增加溶解时间)。原油降凝剂完全溶解后冷却至室温, 即可按适当比例添加到原油中使用。

3. 试验结果与讨论

3.1. 原油物性分析

表 1 是福山油田花 115 区块原油物性分析表。可以看出, 夏季由于地面温度较高, 可以实现正常管道运输。但冬季地面最低气温一般仅为 15℃, 因此必须将原油的凝固点降低到 15℃以下, 才能保证原油的正常运输。

Table 1. The analysis of oil property in block Hua 115

表 1. 花 115 区块原油物性分析

20℃密度/(g·cm ⁻³)	黏度/(mPa·s)	凝固点/℃	含水率/%	原油中部分物质质量分数/%			
				硫	蜡	胶质	沥青
0.8362	200.4	25	0.12	1.56	16.8	9.3	16.5

3.2. HEVA 的红外光谱分析

HEVA 的红外光谱图如图 1 所示。波数 719.36 cm⁻¹ 处有吸收峰, 该吸收峰为聚乙烯链段中-CH₂-的面内摇摆吸收峰, 说明水解聚合物中存在(CH₂)_n (n ≥ 4); 波数 1021.52 cm⁻¹ 和 1240.58 cm⁻¹ 处分别为乙酸酯中-C-O-C-的对称和不对称伸缩振动峰; 波数 1372.09 cm⁻¹ 处是-CH₃-的对称变形振动峰; 波数 1468.19 cm⁻¹ 处是-CH₂-的弯曲振动峰; 波数 1737.52 cm⁻¹ 处是饱和 C-O 的伸缩振动峰; 波数 2849.95 cm⁻¹ 和 2918.14 cm⁻¹ 处分别为-CH₂-的对称和不对称伸缩振动峰; 波数 3297.17 cm⁻¹ 处为-OH 的伸缩振动峰。

3.3. HEVA 的核磁共振氢谱分析

HEVA 的核磁共振氢谱图如图 2 所示。 δ 等于 1.12×10^{-6} 为主链末端 CH₃-的质子峰; δ 等于 1.95×10^{-6} 为乙酸酯上 CH₃-的质子峰; δ 等于 $1.4 \sim 1.5 \times 10^{-6}$ 为主链上-CH₂-的质子峰; δ 等于 3.82×10^{-6} 为羟基连接的-CH-质子峰; δ 等于 4.76×10^{-6} 为羟基的质子峰和乙酸酯连接的-CH-质子峰。通过对水解聚合物红外光谱和核磁共振氢谱的对照分析, 可以确定聚乙烯-醋酸乙烯酯已经部分水解生成乙烯-醋酸乙烯酯-乙烯醇的三元共聚物。

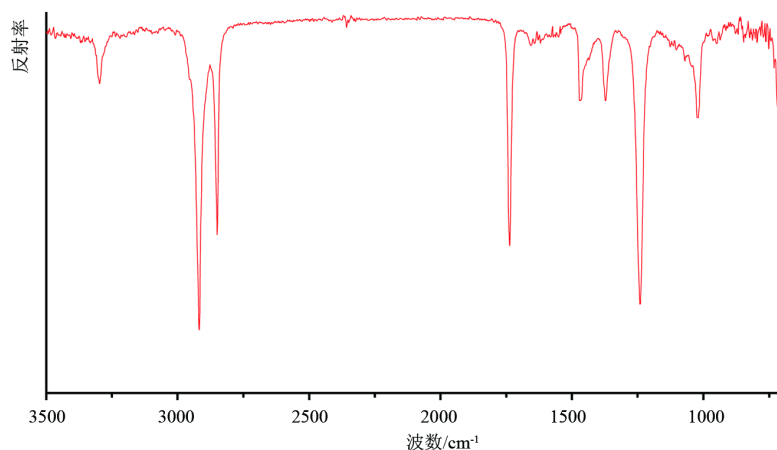


Figure 1. The IR spectrogram of HEVA
图 1. HEVA 的红外光谱图

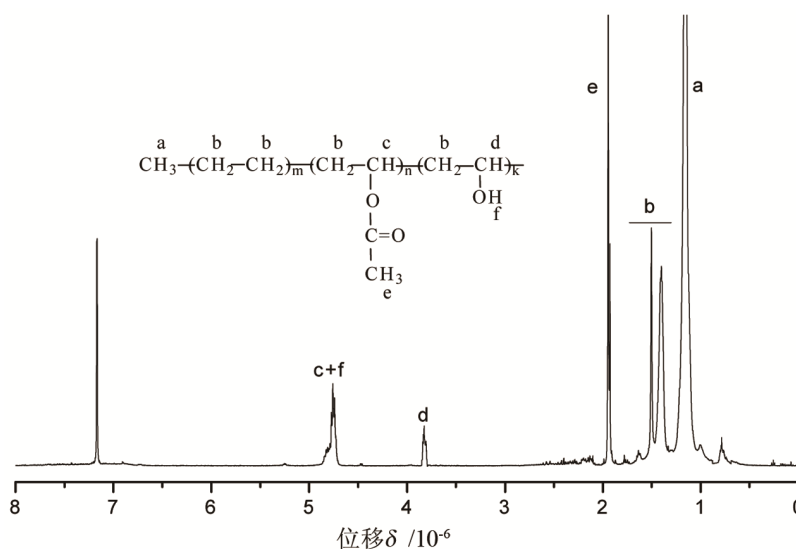


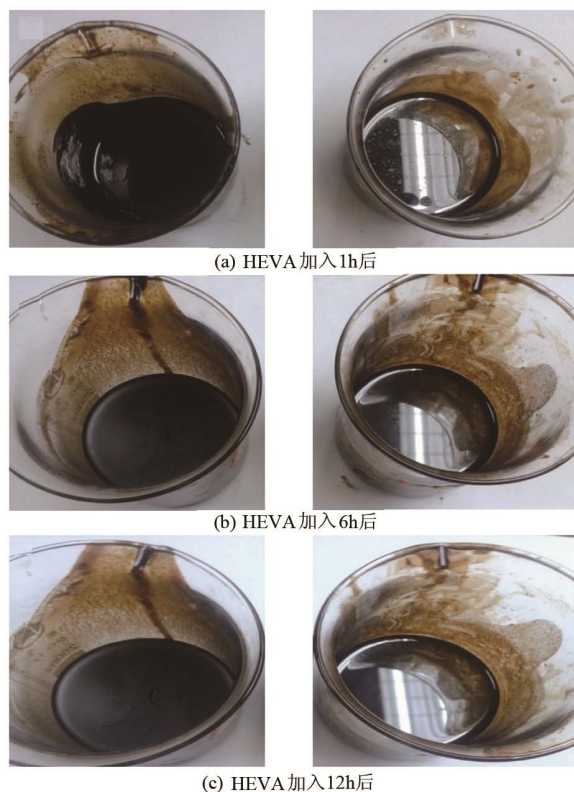
Figure 2. The nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum of HEVA
图 2. HEVA 的核磁共振氢谱图

3.4. HEVA 对原油的降凝效果

图 3 是加入 HEVA 前后的降凝效果对比图。试验中，降凝剂溶液的质量分数为 0.3%，质量浓度为 150 mg/L，室温为 16℃。静置 1 h 后，未加 HEVA 的原油变得黏稠，流动性明显变差，而加入 HEVA 的原油为液体状态，流动性好(图 3(a))；静置 6 h 后，未加 HEVA 的原油完全变成固态，不再具有流动性，加入 HEVA 后的原油仍为液体状态，流动性能良好(图 3(b))；静置 12 h 后，加入 HEVA 的原油仍然未凝固，流动性能良好(图 3(c))。试验表明，HEVA 具有良好的降凝效果。

3.5. 不同类型降凝剂降凝效果对比

图 4 是不同降凝剂降凝效果对比图。试验中，降凝剂溶液的质量分数为 0.3%，质量浓度为 150 mg/L。可以看出，降凝剂 HEVA 的降凝幅度最大，约为 11.5℃。说明聚乙烯-醋酸乙烯酯经过水解改性后，可以进一步改善和提高原油的降凝降黏性能，降凝效果优于降凝剂 EM 和 EVA。



注：(a)、(b)、(c)中左图为未加入HEVA原油，右图为加入HEVA原油。

Figure 3. The comparison of pour point depression result both before and after adding HEVA
图 3. 加入 HEVA 前后的降凝效果对比图

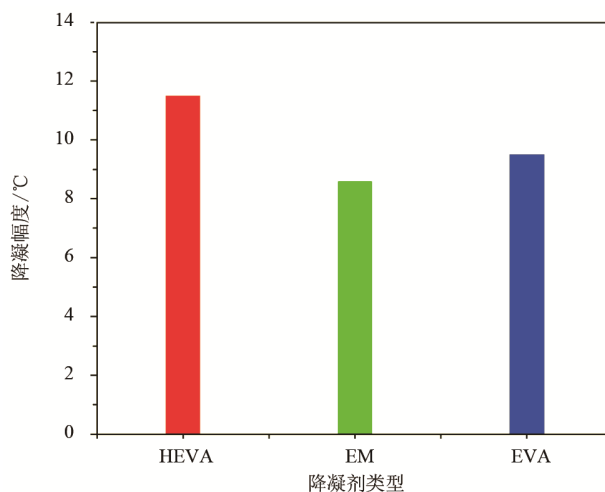


Figure 4. The comparison between the results of different pour point depressions
图 4. 不同类型降凝剂降凝效果对比图

图 5 是添加不同类型降凝剂原油样品的黏温曲线图(降凝剂溶液的质量分数为 0.3%，质量浓度为 150 mg/L)。可以看出，添加降凝剂的 3 种原油样品黏度均明显低于未加入降凝剂的原油样品黏度。降凝剂 HEVA 的降黏效果最佳，温度为 25℃时其降黏率为 66.9%，降凝剂 EM 和 EVA 的降黏率比较接近，分别为 56.9%和 57.4%。随着温度的升高，加入降凝剂和未加入降凝剂的原油样品黏度均呈降低趋势。

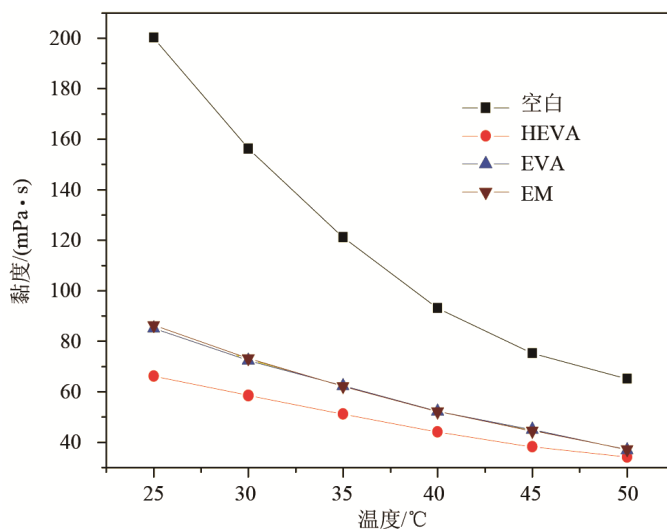


Figure 5. The viscosity-temperature curves of different crude-oil samples
图 5. 不同类型原油样品黏温曲线图

3.6. 现场试验数据及分析

在 0#柴油中加入质量分数为 5%的固态降凝剂 HEVA, 60°C 温度下搅拌溶解, 通过计量泵加入花 115-3X 井输送管线, 图 6 是终端样品凝固点变化情况。11 月 8 日未加入 HEVA 之前, 原油凝固点维持在 25°C, 11 月 9 日加入 HEVA 后, 凝固点有所降低, 但是降低幅度很小, 分析可能是受管道中残留的原油胶质、沥青质的影响。11 月 10 日原油凝固点降到 12°C。此后原油的凝固点均维持在 11°C 左右, 说明降凝剂 HEVA 对该区块原油有着优良的降凝降黏性能。

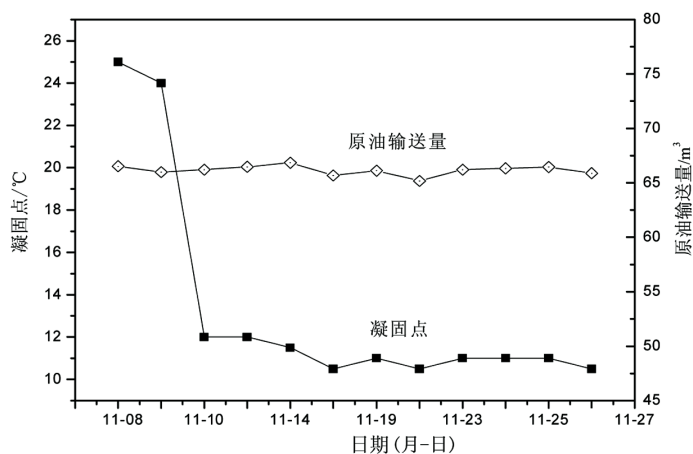


Figure 6. The reduction of oil freezing point in oil transport pipeline
图 6. 输送管线原油凝固点降低情况

4. 结论

- 1) 试验以聚乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)为原料, KOH/异丙酮溶液作为水解催化剂, 制备了乙烯-醋酸乙烯酯-乙醇三元共聚物(HEVA)。
- 2) 针对凝固点为 25°C 的原油, 当降凝剂质量浓度为 150 mg/L 时, 乙烯-醋酸乙烯酯-乙醇三元

共聚物(HEVA)的最大降凝幅度为 11.5℃, 25℃时的降黏率为 66.9%, 50℃时的降黏率为 47.6%。

参考文献

- [1] Beg, S.A., Hamand, E. and Tukur, N.M. (1993) Solubility Studies of Paraffin Waxes in Selected Petroleum Fractions and Toluene. *Fuel Science & Technology International*, **11**, 363-381.
- [2] 尤明明, 龙小柱, 李妍, 等. 甲基丙烯酸高碳醇酯-醋酸乙烯酯共聚物的合成及降凝作用的研究[J]. 化工科技, 2011, 19(15): 16-19.
- [3] Laura, V. and Castro, F.V. (2008) Copolymers as Flow Improvers for Mexican Crude Oils. *Energy & Fuels*, **22**, 4006-4011. <https://doi.org/10.1021/ef800448a>
- [4] Borthakur, A., Chanda, D., Dutta Choudhury, S.R., et al. (1996) Alkyl Fumarate Vinyl Acetate Copolymer as Flow Improver for High Waxy Indian Crude Oils. *Energy and Fuels*, **10**, 844-848. <https://doi.org/10.1021/ef950237u>
- [5] 关中原, 徐海红, 李春漫, 等. EVA 接枝共聚物的制备、分析和应用[J]. 西安石油学院学报, 2002, 17(2): 52-57.
- [6] 徐僖, 夏长富, 张洁辉. 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物降凝作用的研究[J]. 石油学报, 1984, 1(2): 232-241.
- [7] 尹骏, 张军. 聚乙烯-醋酸乙烯酯共聚物与马来酸酐的熔融接枝[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(1): 49-52.
- [8] Deshmukh, S. and Bharamhe, D.P. (2008) Synthesis of Polymeric Pour Point Depressants for Nanda Crude Oil (Gujarat, India) and Its Impact on Rheology. *Fuel Processing Technology*, **89**, 227-233. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.10.010>
- [9] Song, C.P., Wang, S.J., Liu, H.Y., et al. (2009) Synthesis of Tetradecyl Methacrylate Ester Hexadecene Copolymer as Pour Point Depressant of Base Oil. *Petrochemical Technology*, **38**, 879-883.
- [10] 宋照峥, 张贵才, 葛际江. 丙烯酸烷基酯-马来酸酐-苯乙烯共聚物的研制[J]. 油田化学, 2000, 17(2): 122-125.
- [11] 宋界新, 黄仲涛, 潘大任. 用 EVA 复配物改善高含蜡原油低温流动性的研究[J]. 石油学报, 1989, 10(1): 115-121.
- [12] 张付生, 王彪. 复合型原油降凝剂 EMS 的研制[J]. 油田化学, 1995, 12(2): 117-120.

[编辑] 鲁大丽

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2471-7185, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: jogt@hanspub.org