

Synthesis and Properties of Methyl Acrylate Modified Polyether OF271 Crude Demulsifier

Danyang Li, Xingtao Liu, Changxin Yang, Ling Ma, Yajun Ren, Zhong Wang, Ping Liu*

Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi Xinjiang
Email: liuping1979112@aliyun.com

Received: Dec. 12th, 2018; accepted: Dec. 22nd, 2018; published: Dec. 29th, 2018

Abstract

In order to solve the poor effect of demulsifier in Karamay oilfield, methacrylic acid esterification and polymerization with the base material of polyamine block polyether OF271 to improve the dehydration effect. The modified demulsifier was synthesized under the optimum conditions of pre-mixing temperature 120°C, esterification temperature 85°C, esterification time 8 h, polymerization temperature 85°C, polymerization time 5 h, mechanical stirring. With a 60% effective dosing concentration at 75°C, the demulsification effect is higher than the existing demulsifier. The modified demulsifier was characterized by infrared spectroscopy (IR) and indicating the acrylic acid complete reaction.

Keywords

Demulsifier, Methacrylic Acid, Polyether, Esterification, Polymerization

甲基丙烯酸改性聚醚OF271原油破乳剂的合成及其性能研究

李丹阳, 刘兴涛, 杨昌鑫, 马玲, 任亚君, 王众, 刘平*

石河子大学化学化工学院, 新疆兵团化工绿色过程重点实验室, 新疆 石河子
Email: liuping1979112@aliyun.com

收稿日期: 2018年12月12日; 录用日期: 2018年12月22日; 发布日期: 2018年12月29日

*通讯作者。

文章引用: 李丹阳, 刘兴涛, 杨昌鑫, 马玲, 任亚君, 王众, 刘平. 甲基丙烯酸改性聚醚 OF271 原油破乳剂的合成及其性能研究[J]. 合成化学研究, 2019, 7(1): 1-6. DOI: 10.12677/ssc.2019.71001

摘要

本文针对克拉玛依油田现有的稠油破乳剂破乳效果较差这一现状,以OF271型多胺类嵌段聚醚为基础物,通过甲基丙烯酸先酯化后聚合的方法进行改性。在预混合温度为120℃,酯化温度为85℃,酯化时间8 h,聚合温度85℃,聚合时间5 h,的最佳条件下合成了甲基丙烯酸改性的OF271型破乳剂。采用红外光谱(IR)对其结构进行了表征,并对其不同浓度水溶液的表面张力进行了测定。在75℃下,改性后的OF271原油破乳剂在有效加药浓度减少40%的条件下破乳效果高于现有破乳剂。

关键词

破乳剂, 甲基丙烯酸, 聚醚, 酯化, 聚合

Copyright © 2019 by authors 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

石油作为重要的能源和基础化工原料,是国家的重要战略资源,随着我国综合国力的大幅跃升,对石油产品的需求量也不断增长。石油中含有大量的天然乳化活性物质如沥青质、胶质、固体微粒以及用于驱油的表面活性剂、聚合物等[1][2]。开采过程中在管道、阀门等部件产生的剪切力作用下,开采出的原油为含有大量水的乳状液。这种稳定的乳状液在处理时不但会增加设备负担,降低设备生产能力,而且含油的废水还会污染环境,提高了环保压力和生产成本。因此石油运输和炼制前,必须对其进行破乳脱水。而新疆是中国石油储量最多的省区,因此针对新疆石油采出液的特性,提高对新疆油田石油乳状液的破乳效果,对新疆石油产业的发展具有重要意义。

目前所采用的破乳方法主要有化学破乳法、生物破乳法、物理破乳法以及各种破乳方法的联合使用等方法[3][4]。其中化学破乳法以设备简单、破乳高效快速、成本较低等优点在石油破乳中应用最为广泛[5]。化学破乳法,即向原油乳状液中添加一种或多种一定浓度的化学破乳剂(表面活性剂),通过化学破乳剂改变油水界面的性质和乳化膜的强度来达到破乳脱水的目的[6]。其中破乳剂的种类[7]又大致分为非聚醚型破乳剂和聚醚型破乳剂,目前国内使用最广泛的仍为聚醚型破乳剂。聚醚类破乳剂按起始剂种类的不同又分为酚醛树脂类破乳剂[8][9]、酚胺树脂类破乳剂[10]、共聚物型破乳剂[11]、聚酰胺类破乳剂[12]以及多胺类破乳剂[13][14]等。

随着三次采油技术的广泛深入应用,目前生产工艺相对成熟、结构相对简单的聚醚类破乳剂,已经无法对成分越来越复杂的原油乳状液进行有效的破乳。据报道,多支型嵌段聚醚类破乳剂,在原油采出液的处理中取得诸多成果[15][16][17][18]。而对结构简单的聚醚类基础破乳剂进行改性,不仅可以提高破乳剂的分子量,而且还能增加其结构中的分支数量,是当前提高破乳剂效果最快捷有效方法。其中,采用丙烯酸对破乳剂进行改性就是一种有效的方法。张中洋等[19]用丙烯酸对SLD-1002型聚醚(胜利化工集团生产)进行改性,确定了丙烯酸改性破乳剂的最佳工艺。在55℃、加药体积为1%、120 min的条件下,对辛三外原油、孤二原油及孤三原油的脱水率均达到了90%以上,高于其他未改性的破乳剂。商绍程[20]在丙烯酸:聚醚摩尔比为1:1.3、BPO用量为12%、酯化温度122℃、酯化时间6 h、聚合温度80℃、

聚合时间 2 h、甲苯作为带水剂的最佳条件对 RSA-16035 型聚醚进行改性, 在 80℃、160 mg/L、180 min 的条件下对辽河油田原油的脱水率为 25 mL, 脱水效果比现场使用的标样高出 25%。高业萍[21]在 TA1031: 丙烯酸质量比为 5:1、催化剂用量为 0.8%、引发剂用量为 0.2%、酯化温度 140℃、酯化时间 4 h、聚合温度 80℃、聚合时间 5 h 的最佳条件下改性的破乳剂, 在 55℃、100 mg/L、120 min 对滨南原油乳状液的脱水率为 84.9%。陈妹[22]将 3 种嵌段聚醚型破乳剂的混合物用丙烯酸和马来酸酐酯化, 然后引发剂作用下聚合, 制成了高分子量的水溶性原油破乳剂, 在 50℃、200 mg/kg, 90 min 的条件下, 对大庆原油、胜利孤岛原油、安哥拉卡宾达原油水乳状液的脱水率均在 95% 以上, 破乳脱水效果均显著优于国内常用的破乳剂。姜伟[23]在酯化温度 110℃, 酯化时间 6 h, 甲基丙烯酸、聚醚、四乙烯五胺质量比 7:2:1, BPO 加量为物料总质量 0.2% 的条件下, 用甲基丙烯酸对三嵌段结构的 NG-02 型破乳剂进行改性。改性后的 NG-02 型破乳剂对胜利油田重质原油的脱水率大于 90%, 对苏丹油田中质原油和中海油旅大油田重质原油的脱水率大于 95%。

虽然上述改性方法改性后的破乳效果良好, 但是破乳剂的使用量大, 而且在改性反应过程中存在引发剂用量多, 合成步繁琐, 酯化温度高等缺点。因此, 本文在其基础上开发了一种反应条件温和, 催化剂用量少, 生产工艺简单的甲基丙烯酸改性法, 研究了改性后的破乳剂对克拉玛依油田原油乳状液的破乳脱水效果。

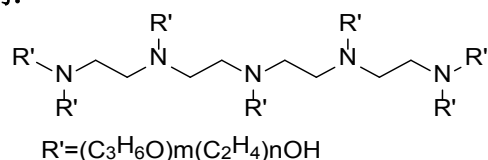
2. 实验部分

2.1. 实验仪器与试剂

红外光谱仪 AVATAR-360, 美国 Nicolet 公司; 磁力搅拌器 IKA RCT basic, 德国 IKA 公司; DSA100 接触角测量仪, 德国克吕士公司(KRÜSS)。OF271 型聚醚基础物和破乳剂 OX-932 (40%固含量), 均由新疆克拉玛依市天明化工有限责任公司; 甲基丙烯酸(分析纯), 阿达玛斯试剂有限公司; 对甲苯磺酸, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 偶氮二异丁腈(AIBN), 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 二甲苯(分析纯), 天津市富宇精细化工有限公司。

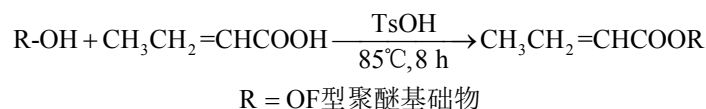
2.2. 实验步骤

OF 型聚醚基础物基本结构:

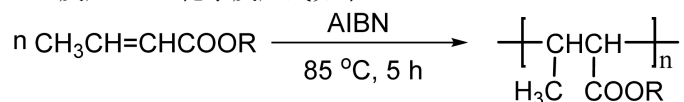


预处理: 取 10 g OF271 型聚醚基础物置于带有冷凝管的 100 mL 的反应瓶中, 加入 20 mL 二甲苯, 升温至 120℃ 搅拌溶解 1 h。

酯化反应: 待完全混合均匀后, 加入对甲苯磺酸 0.08 g (占破乳剂质量的 0.8%), 甲基丙烯酸 1.0 g (OF 型聚醚基础物: 甲基丙烯酸 = 10:1.2 质量比), 升温至 85℃, 反应 8 h。化学反应式如下:



聚合反应: 降温至 45℃ 左右, 氮气置换三次, 并在氮气保护下加入偶氮二异丁腈 0.02 g (占破乳剂质量的 0.2%), 升温至 85℃, 反应 5 h。化学反应式如下:



2.3. 实验步骤

依据 SY/T 5281-2000 测定原油破乳性能。每支管分别摇一百次后静置沉降进行脱水，按规定时间记录脱水水量。

原油乳状液：克拉玛依油田红浅稠油(含水量 65%);

对比样品：公司红浅二段原油破乳剂在用产品(40%固含量);

评价样品：改性破乳剂在稀释后进行产品评价(24%固含量);

破乳温度：75℃；加药浓度：100 mg/L;

原油脱水率：脱水率 = $\frac{\text{一定时间脱出的水量}}{\text{原油乳状液含水量}} \times 100\%$ 。

3. 结果与讨论

3.1. 改性聚醚的表征

3.1.1. 红外光谱

将改性后的破乳剂均匀地涂在溴化钾压片上，通过溴化钾压片法在 AVATAR-360 红外光谱仪上获得聚合物的红外谱图。扫描次数为 32 次，扫描范围为 400~4000 cm^{-1} 。对改性前后的 OF271 型破乳剂进行红外结构表征，结果见图 1。在 3500 cm^{-1} 左右为羟基的伸缩振动峰，其强度减弱说明基础物中的-OH 发生了反应，在 1850 cm^{-1} ~1800 cm^{-1} ，1780 cm^{-1} ~1740 cm^{-1} 处无峰，说明没有游离酸，在 1730 cm^{-1} 左右出现了强的吸收峰，其吸收频率符合 $\nu\text{C}=\text{O}$ ，为酯羰基的特征峰，故可以说明酯化反应的发生。另外，在 1630 cm^{-1} 左右基本无 C=C 的伸缩振动峰，说明聚合反应进行得较为彻底。

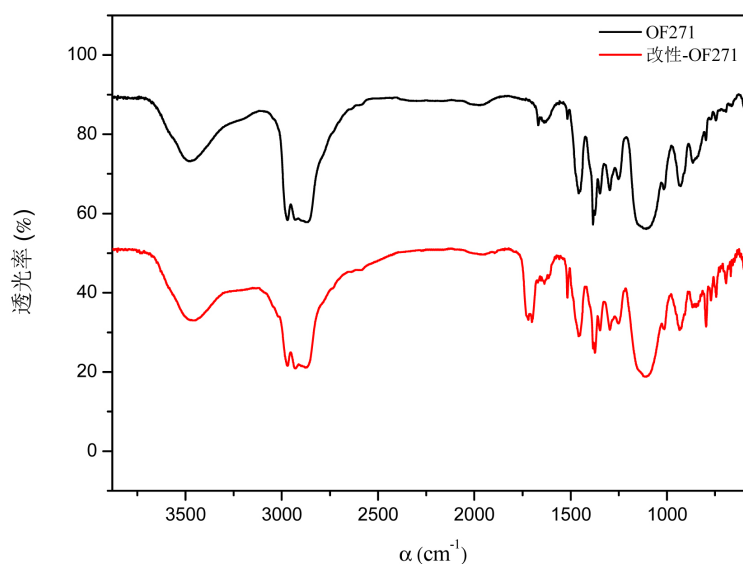


Figure 1. IR spectrum of modified polyethers

图 1. 改性聚醚的红外谱图

3.1.2. 改性聚醚分子量的测定及分布情况

配制不同浓度的聚醚水溶液，在室温下(17℃)用克吕士(KRÜSS) DSA100 接触角测量仪采用悬滴法对不同浓度的改性-OF271 溶液进行表面张力的测量，结果见图 2。由图 2 可知，改性聚醚前后的表面张力

变化趋势大致相同, 浓度在 10 mg/L~100 mg/L 之间的表面张力迅速下降, 而在 100 mg/L 后下降趋势减缓。在浓度为 5000 mg/L 时的表面张力都可以降至 37 mN·m⁻¹ 左右, 说明具有很好的浸润作用, 其中改性-OF271 降低的表面张力的能力略高于未改性-OF271。

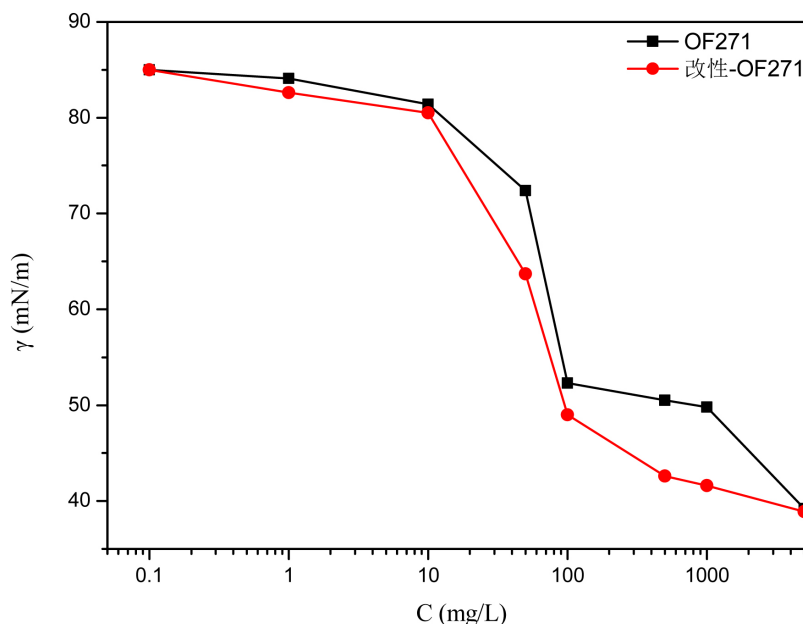


Figure 2. The surface tension of modified polyethers

图 2. 改性聚醚的表面张力

最后, 我们对改性后的 OF271 破乳剂(60%用量)与改性前 OF271 破乳剂(100%用量)和现有油田所用的破乳剂 OX-932 (100%用量)的破乳效果进行了考察, 结果见表 1。在 60 分钟以内, 改性后 OF271 破乳剂的破乳效果较好明显好于 OX-932 和未改性的 OF271; 在 90 分钟和 120 分钟时间节点上, 破乳效果相当。

Table 1. Dehydration experiment

表 1. 脱水实验

编号	单体种类	脱水率/%						
		10 min	20 min	30 min	60 min	90 min	120 min	最终
1 ^a	改性-OF271	10.9	15.6	20.3	46.9	53.1	60.9	87.5
2	OF271	5.4	8.5	14.5	44.1	48.5	60.4	84.5
3 ^b	OX-932	7.8	10.9	15.6	45.3	53.1	60.9	84.4

^a 反应条件: 破乳剂基础物 10 g, 甲基丙烯酸 1.2 g (丙烯酸 1 g), 对甲苯磺酸 0.08 g (占破乳剂质量的 0.8%), 预处理温度 120℃, 预处理时间 1 h, 酯化温度 85℃, 酯化时间 8 h, 偶氮二异丁腈 0.02 g (占破乳剂质量的 0.2%), 聚合温度 85℃, 聚合时间 5 h。^b 对比样品: 未改性的 OF271 型破乳剂; 实验原油: 克拉玛依油田红浅稠油; 实验温度: 75℃; 加药浓度: 100 mg/L。^b 对比样品: 现场用 OX-932 型破乳剂; 实验原油: 克拉玛依油田红浅稠油; 实验温度: 75℃; 加药浓度: 100 mg/L。

4. 结论

本文利用甲基丙烯酸作为改性剂, 依次通过酯化、聚合过程对原油破乳剂基础物 OF271 进行了改性研究。改性后 OF271 原油破乳剂在 75℃、有效加药浓度减少 40% 的条件下, 破乳效果高于现用的 OX-932 型破乳剂, 显著地降低了原油破乳的成本, 具有较好的实际应用前景。

基金项目

国家自然科学基金(No. 21463022), 石河子大学杰出青年科技人才培养计划(No. 2014ZRKXJQ05)。

参考文献

- [1] Nguyen, D., Balsamo, V. and Phan, J. (2014) Effect of Diluents and Asphaltenes on Interfacial Properties and Steam-Assisted Gravity Drainage Emulsion Stability: Interfacial Rheology and Wettability. *Energy Fuels*, **2**, 1641-1651.
- [2] Perino, A., Noik, C. and Dalmazzone, C. (2013) Effect of Fumed Silica Particles on Water-in-Crude Oil Emulsion: Emulsion Stability, Interfacial Properties, and Contribution of Crude Oil Fractions. *Energy Fuels*, **27**, 2399-2412. <https://doi.org/10.1021/ef301627e>
- [3] 陈和平. 破乳方法的研究与应用新进展[J]. 精细石油化工, 2012, 29(5): 71-76.
- [4] Kang, W.L., Liu, S.R., Xu, B., *et al.* (2013) Study on Demulsification of a Demulsifier at Low Temperature and Its Field Application. *Petroleum Science and Technology*, **31**, 572-579. <https://doi.org/10.1080/10916466.2011.576368>
- [5] 付越群, 郭继香, 戴振华, 等. 原油化学破乳研究进展[J]. 四川化工, 2016, 19(2): 31-35.
- [6] Yarranton, H.W., Hussein, H. and Masliyah, J.H. (2000) Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, **228**, 52-63. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6938>
- [7] 苑世领, 徐桂英. 原油破乳剂发展的概况[J]. 日用化学工业, 2000(1): 36-39.
- [8] 王俊, 高振宇, 张志秋, 等. 腰果酚醛树脂嵌段聚醚的合成及其破乳性能研究[J]. 化工科技, 2014, 22(3): 13-15.
- [9] Al-Sabagh, A.M., Noor El-Din, M.R. and Abo-El Fotouh, S. (2009) Investigation of the Demulsification Efficiency of Some Ethoxylated polyalkylphenol Formaldehydes Based on Locally Obtained Materials to Resolve Water-in-Oil Emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **30**, 267-276. <https://doi.org/10.1080/01932690802477298>
- [10] 方洪波, 解艳娇, 宗华, 等. 酚胺树脂聚醚破乳剂的界面活性[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(3): 451-455.
- [11] Kang, W.L., Meng, L.W. and Zhang, H.Y. (2008) Synthesis and Demulsibility of the Terpolymerdemulsifier of Acryl Resin. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **26**, 1137-1140. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200890203>
- [12] 周继柱, 张巍, 檀国荣, 等. 聚酰胺-胺星形聚醚原油破乳剂的合成与性能[J]. 精细石油化工, 2008, 25(5): 5-9.
- [13] Xu, Y., Wu, J. and Dabros, T. (2004) Breaking Water-in-Bitumen Emulsions Using Polyoxy Alkylated DETA Demulsifier. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **82**, 829-835.
- [14] 张谋真, 郭立民, 刘启瑞, 等. AE 系列原油破乳剂的研究[J]. 化学与生物工程, 2010, 27(12): 28-30.
- [15] Hernandez, E.I., Castro-Sotelo, L.V. and Avendano-Gomez, J.R. (2016) Synthesis, Characterization, and Evaluation of Petroleum Demulsifiers of Multibranching Block Copolymers. *Energy Fuels*, **30**, 5363-5378. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00419>
- [16] Delgado-Linares, J.G., Pereira, J.C. and Rondon, M. (2016) Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 6. Estimating the Demulsifier Performance at Optimum Formulation from Both the Required Dose and the Attained Instability. *Energy Fuels*, **30**, 5483-5491. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00666>
- [17] Nikkiah, M., Tohidian, T. and Rahimpour, M.R. (2015) Efficient Demulsification of Water-in-Oil Emulsion by a Novel Nano-Titania Modified Chemical Demulsifier. *Chemical Engineering Research and Design*, **94**, 164-172. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.021>
- [18] Song, X., Shi, P. and Duan, M. (2015) Investigation of Demulsification Efficiency in Water-in-Crude Oil Emulsions Using Dissipative Particle Dynamics. *RSC Advances*, **5**, 62971-62981. <https://doi.org/10.1039/C5RA06570D>
- [19] 张中洋, 娄世松, 张风华. 丙烯酸改性破乳剂的合成[J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(6): 507-509, 542.
- [20] 商绍程. 丙烯酸改性原油破乳剂的研制[J]. 特种油气藏, 2007, 14(3): 75-77.
- [21] 高业萍. 丙烯酸改性聚醚破乳剂的合成与其性能研究[J]. 科技信息, 2009(21): 41-42.
- [22] 陈妹, 杨小龙, 万浥尘. 丙烯酸改性破乳剂合成和性能[J]. 油田化学, 2002(3): 237-240.
- [23] 姜伟. 丙烯酸改性聚醚破乳剂的制备与破乳性能评价[J]. 油田化学, 2017, 34(1): 171-174.