

# 聚丙烯酸超高碳醇酯降凝剂的合成及降凝效果评价

李鑫源<sup>1,2</sup>, 肖彭<sup>2</sup>, 牛美飞<sup>2</sup>, 张珊榕<sup>2</sup>, 邓相荣<sup>2</sup>, 巩雁军<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>中国石油大学(北京), 北京

<sup>2</sup>廊坊开发区中油科新化工有限责任公司, 河北 廊坊

Email: ty-lixiny@cnpcc.com.cn, \*gongyj@cup.edu.cn

收稿日期: 2021年7月14日; 录用日期: 2021年9月23日; 发布日期: 2021年9月30日

## 摘要

为使降凝剂更好地匹配原油中石蜡正构烷烃结构, 与石蜡进行共晶作用, 达到降低原油低温流动性的目的。实验制备出侧链碳数为20、30、40、50、70的聚丙烯酸超高碳醇酯降凝剂, 研究了不同反应条件对酯化反应和聚合反应的影响。实验表明制备丙烯酸超高碳醇酯最佳反应条件为: 酸醇摩尔比为1.3、对甲苯磺酸质量分数为1.0%、对苯二酚质量分数为0.7%、反应温度为125℃、反应时间为6 h。合成聚丙烯酸超高碳醇酯的最佳反应条件为: 反应时间为6 h、反应温度为100℃、过氧化苯甲酰(BPO)质量分数为0.9%。性能评价结果表明, 侧链碳数为30的聚丙烯酸超高碳醇酯降凝剂对苏丹Bamboo原油降凝效果最佳。

## 关键词

含蜡原油, 降凝剂, 聚丙烯酸超高碳醇酯, 研制, 苏丹

# Synthesis and Evaluation of Polyacrylic Acid Ultra High Carbon Alcohol Ester as Pour Point Depressants

Xinyuan Li<sup>1,2</sup>, Peng Xiao<sup>2</sup>, Meifei Niu<sup>2</sup>, Shanrong Zhang<sup>2</sup>, Xiangrong Deng<sup>2</sup>, Yanjun Gong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>China University of Petroleum-Beijing, Beijing

<sup>2</sup>Sino Oil King Shine Chemical Co., Ltd., Langfang Hebei

Email: ty-lixiny@cnpcc.com.cn, \*gongyj@cup.edu.cn

Received: Jul. 14<sup>th</sup>, 2021; accepted: Sep. 23<sup>rd</sup>, 2021; published: Sep. 30<sup>th</sup>, 2021

\*通讯作者。

文章引用: 李鑫源, 肖彭, 牛美飞, 张珊榕, 邓相荣, 巩雁军. 聚丙烯酸超高碳醇酯降凝剂的合成及降凝效果评价[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(5): 315-324. DOI: 10.12677/hjct.2021.115041

## Abstract

In order to make the pour point depressant match the paraffinic n-alkane structure in crude oil, to make it eutectic with paraffin to achieve the purpose of reducing the low-temperature fluidity of crude oil. The polyacrylic acid super high alcohol ester pour point depressant with the side chain carbon number of 20, 30, 40, 50, 70 was prepared in the experiment, and the effect of different reaction conditions on the esterification and polymerization reactions was studied. The results show that the best reaction conditions for preparing super high alcohol acrylate were as follows: the molar ratio of acid to alcohol was 1.3, the dosage of p-toluenesulfonic acid was 1.0 wt%, the dosage of hydroquinone was 0.7 wt%, the reaction temperature was 125°C, and the reaction time was 6 h. The optimal reaction conditions for the synthesis of polyacrylic acid super high alcohol ester were as follows: the reaction time was 6 h, the reaction temperature was 100°C, the benzoyl peroxide (BPO) dosage was 0.9 wt%. The evaluation results show that the polyacrylic acid super high alcohol ester pour point depressant with the side chain carbon number of 30 has the best effect on Sudan Bamboo crude oil.

## Keywords

Waxy Crude Oil, Pour Point Depressant, Polyacrylic Acid Super High Carbon Alcohol Ester, Development, Sudan

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

原油中的蜡组分可分为石蜡，半微晶蜡和微晶蜡。石蜡是指碳数为 16~38 的直链烷烃、少数带有支链的异构烷烃和带有侧链的环烷烃；微晶蜡是指碳数为 31~70 的支链饱和烃，主要是环烷烃和芳香烃，正、异构烷烃较少[1] [2] [3]。随着外界温度降低，蜡组分在原油中的溶解性急剧降低，形成网状结构，促使原油的粘度增大，凝点升高，严重影响原油的输送和生产[4] [5]。聚丙烯酸高碳醇酯作为一种长链烷烃型降凝剂，其长链烷烃可以与原油中的石蜡共晶，从而改变蜡晶的结晶取向，阻碍蜡晶形成三维网状结构，达到降低原油凝点及原油粘度的目的。依据碳数匹配原则[6]，降凝剂中长烷基主链或长烷基侧链的碳数与原油中蜡的碳数分布最集中范围内的平均碳数相匹配时，降凝效果最佳[7]-[12]。

目前，大多数聚丙烯酸高碳醇酯降凝剂的侧链长度为碳 20 以下[13]，对于蜡含量较低轻质原油及中质原油有很好的降凝降粘效果，但对于蜡含量较高的重质原油则效果不佳。因此实验以丙烯酸和碳链长度为 20~70 的超高碳醇为原料，首先进行酯化反应合成丙烯酸超高碳醇酯，再进行溶液聚合反应，合成出聚丙烯酸超高碳醇酯降凝剂，并通过红外光谱确定降凝剂结构，确定了酯化反应和聚合反应的最佳反应条件，考察了降凝剂对苏丹 Bamboo 区原油的降凝降粘效果。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器与试剂

甲苯、丙烯酸均为分析纯，阿拉丁试剂；过氧化苯甲酰、对苯二酚均为分析纯，国药试剂；四氢呋

喃, 色谱纯, 阿拉丁试剂; 对甲苯磺酸, 分析纯, 广东光华科技公司; 超高碳醇(碳数为 20、30、40、50、70), 自制。

IR Prestige-21 红外光谱分析仪, 日本岛津公司; VT550 高级旋转流变仪, 美国 HAAKE 公司; SYD-510Z-2 自动凝点倾点试验器, 上海昌吉地质仪器有限公司。

## 2.2. 实验方法

### 2.2.1. 丙烯酸超高碳醇酯合成

在接有冷凝管的三口耐压反应瓶中分别加入定量的超高碳醇、甲苯溶液、阻聚剂对苯二酚、催化剂对甲苯磺酸, 设定反应温度为 110℃~140℃, 设定转速为 300 r/min, 反应时间为 2 h~10 h, 反应结束后, 用弱碱溶液进行洗涤, 得到丙烯酸超高碳醇酯。

### 2.2.2. 聚丙烯酸超高碳醇酯合成

在接有冷凝管的三口耐压反应瓶中分别加入定量的丙烯酸超高碳醇酯、甲苯溶剂、引发剂过氧化苯甲酰(BPO), 设定反应温度为 80℃~130℃, 设定转速为 300 r/min, 反应时间为 2 h~10 h, 反应结束后, 进行减压蒸馏、醇洗、烘干, 即得到聚丙烯酸超高碳醇酯降凝剂。

### 2.2.3. 原油降凝剂评价

将聚丙烯酸超高碳醇酯降凝剂用甲苯试剂配制为 1% 的溶液, 按照《SYT 5767-2016 管输原油降凝剂技术条件及输送工艺规范》对苏丹 Bamboo 原油进行降凝剂效果评价试验。

### 2.2.4. 酯化产率计算

酯化产率计算公式:

$$\eta = \frac{m_{\text{酯}} \times M_{\text{醇}}}{m_{\text{醇}} \times M_{\text{酯}}} \times 100\%$$

其中:  $m_{\text{酯}}$ ——丙烯酸高碳醇酯质量;

$m_{\text{醇}}$ ——高碳醇质量;

$M_{\text{酯}}$ ——丙烯酸高碳醇酯摩尔质量;

$M_{\text{醇}}$ ——高碳醇摩尔质量。

### 2.2.5. 产物表征

红外光谱表征: 本实验通过分析合成的聚合物中官能团的变化来确保聚合的成功。聚合物样品与溴化钾研磨、压片, 采用岛津公司 IR Prestige-21 傅里叶变换红外光谱仪进行分析。仪器测试条件: KBr (溴化钾)压片, 光谱范围为 500  $\text{cm}^{-1}$ ~3500  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32 次。

## 3. 实验结果与讨论

### 3.1. 产物红外光谱分析

#### 3.1.1. 丙烯酸超高碳醇酯红外光谱分析

以丙烯酸三十醇酯为例, 丙烯酸超高碳醇酯为含有烷烃、双键的有机酯, 其红外光谱有烷烃、烯烃和酯基的特征峰。聚丙烯酸超高碳醇酯红外光谱如图 1 所示, 烷烃和烯烃表现为: 在 2922.16  $\text{cm}^{-1}$ 、2852.72  $\text{cm}^{-1}$  处有 -C-H 伸缩振动峰, 在 1462.04  $\text{cm}^{-1}$  和 1408.04  $\text{cm}^{-1}$  处有 -C-H( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) 变形振动峰。在 1060.85  $\text{cm}^{-1}$  处有 C-C 骨架震动峰, 在 721.81  $\text{cm}^{-1}$  处有 -( $\text{CH}_2$ ) $_n$ -( $n > 4$ ) 基团特征吸收峰; 烯烃表现为: 在 1633.71  $\text{cm}^{-1}$  处有 =C-H 非平面变角震动峰。酯基表现为: 在 1728.22  $\text{cm}^{-1}$  处有 -C=O- 伸缩震动峰, 在 1294.24  $\text{cm}^{-1}$

和  $1269.16\text{ cm}^{-1}$  处有  $\text{-C(=O)-O-C-}$  不对称伸缩震动峰。在  $3300\text{ cm}^{-1}$  附近没有出现吸收峰, 说明  $\text{-O-H}$  (羟基) 不存在, 酯化反应完全。

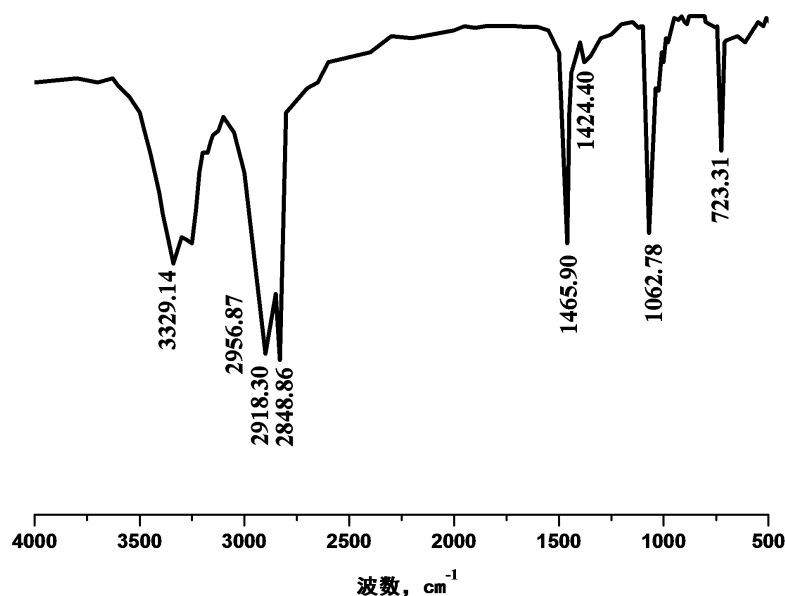


Figure 1. Infrared spectrum of triacontanol acrylate

图 1. 丙烯酸三十醇酯红外光谱图

### 3.1.2. 聚丙烯酸超高碳醇酯红外光谱分析

以聚丙烯酸三十醇酯为例, 聚丙烯酸超高碳醇酯为含有烷烃的有机酯, 其红外光谱有烷烃和酯基的特征峰。红外光谱如图 2 所示, 烷烃表现为在  $2916.13\text{ cm}^{-1}$ 、 $2851.47\text{ cm}^{-1}$  处有  $\text{-C-H}$  伸缩振动吸收峰,  $1468.33\text{ cm}^{-1}$  处有  $\text{-C-H(CH}_2, \text{CH}_3)$  变形振动峰。  $721.36\text{ cm}^{-1}$  处有  $\text{-(CH}_2)_n$  ( $n > 4$ ) 基团特征吸收峰。酯基表现为: 在  $1717.83\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{-C=O-}$  伸缩振动吸收峰。在  $1640\text{ cm}^{-1}$  没有出现伸缩振动吸收峰, 说明  $\text{-C=C-}$  (烯烃) 不存在, 丙烯酸酯聚合反应完全。

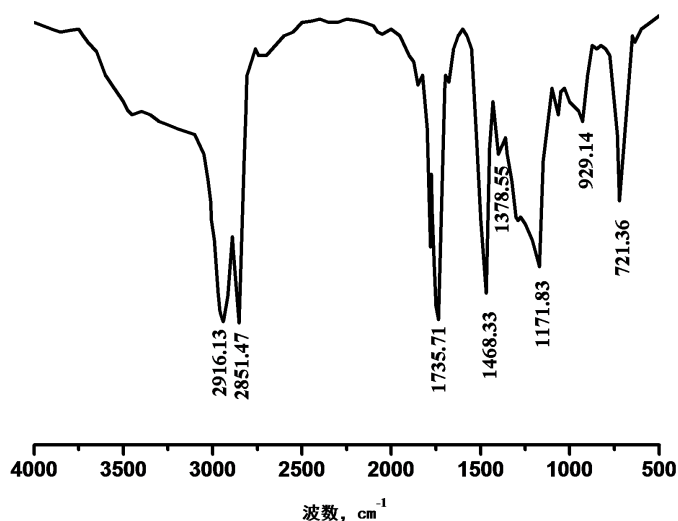


Figure 2. Infrared spectrum of polytriacont acrylate

图 2. 聚丙烯酸三十醇酯红外光谱图

## 3.2. 丙烯酸超高碳醇酯合成

### 3.2.1. 酸醇摩尔比对酯化反应的影响

固定反应催化剂用量为 1.0%，阻聚剂用量为 0.6%，反应温度为 120℃，反应时间为 6 h，考察酸醇摩尔比对酯化产率的影响，实验结果如图 3 所示：增加丙烯酸的浓度，即增加酸醇摩尔比，有利于反应平衡右移，提高产率，酸醇摩尔比为 1.3 时反应产率达到最大，产率为 93.5%。进一步提高酸醇摩尔比，过量的丙烯酸会与生成的酯进行共聚，产生副产物。此外，部分高碳醇酯会溶于过量的丙烯酸中，给分离和提纯带来不便，导致产率不高。因此确定酯化反应酸醇摩尔比最佳比值为 1.3。

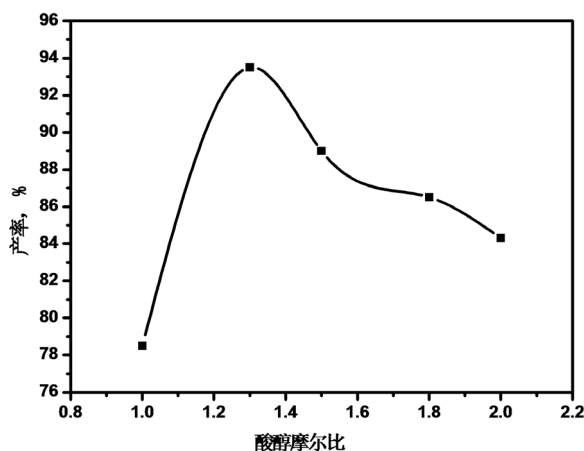


Figure 3. The influence of the molar ratio of acid to alcohol on the reaction  
图 3. 酸醇摩尔比对反应的影响

### 3.2.2. 催化剂用量对酯化反应的影响

酸醇摩尔比为 1.3，阻聚剂用量为 0.6%，反应温度为 120℃，反应时间为 6 h，考察催化剂用量对酯化产率的影响。实验结果如图 4 所示：催化剂可以降低反应所需活化能，因此随着催化剂对甲苯磺酸用量增加，酯化反应速率增大，产率增大，当对甲苯磺酸质量分数为 1.0% 时反应产率达到最大，为 92.5%。酯化反应为可逆反应，随着催化剂用量的进一步增大，其逆反应速率增大，导致酯化产率下降。因此确定酯化反应催化剂对甲苯磺酸的最佳质量分数为 1.0%。

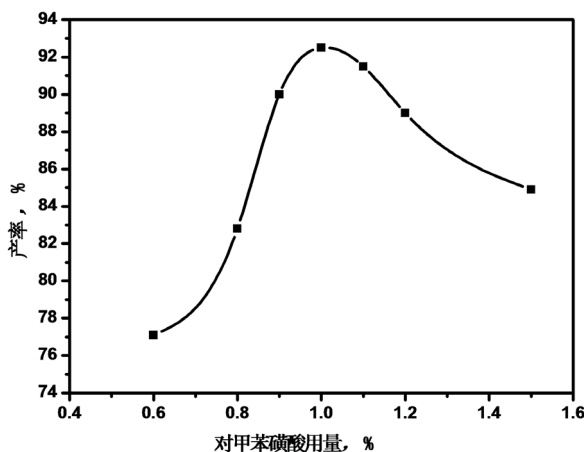


Figure 4. The influence of the amount of catalyst on the reaction  
图 4. 催化剂用量对反应的影响

### 3.2.3. 阻聚剂用量对酯化反应的影响

酸醇摩尔比为 1.3，催化剂用量为 1.0%，反应温度为 120℃，反应时间为 6 h，考察阻聚剂用量对酯化产率的影响，实验结果如图 5 所示：随着阻聚剂对苯二酚用量的增加，可以进一步抑制反应物自聚的发生，促进酯化反应的进行，反应产率增加。对苯二酚质量分数为 0.7% 时反应产率达到最大，为 93%。继续增加阻聚剂用量，过量的对苯二酚和丙烯酸生成酯，导致副产物的生成，且用量过大也会造成后处理过程困难。因此确定酯化反应阻聚剂对苯二酚的最佳用量为质量分数 0.7%。

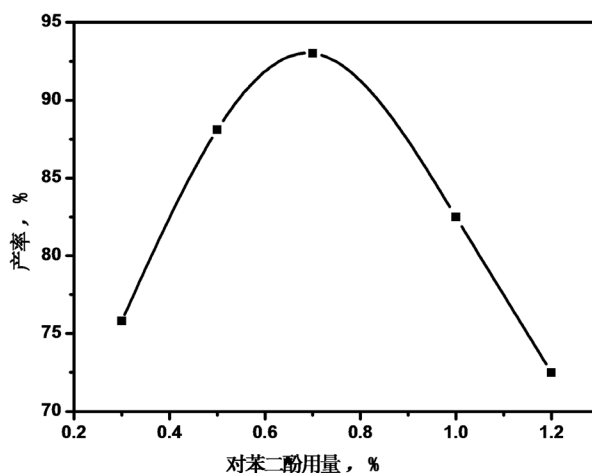


Figure 5. The effect of hydroquinone dosage on the reaction  
图 5. 对苯二酚用量对反应的影响

### 3.2.4. 反应温度对酯化反应的影响

酸醇摩尔比为 1.3，催化剂用量为 1.0%，阻聚剂用量为 0.7%，反应时间为 6 h，考察反应温度对酯化产率的影响，实验结果如图 6 所示：反应温度的增加，可以为酯化反应提供所需活化能，促进酯化进行，反应速率增加。当反应温度为 125℃ 时反应产率达到最大，为 95%。继续增加反应温度后，温度过高会造成丙烯酸被蒸出反应体系进入分水器，造成反应体系内酸醇摩尔比降低，导致产率下降。因此确定酯化反应最佳反应温度为 125℃。

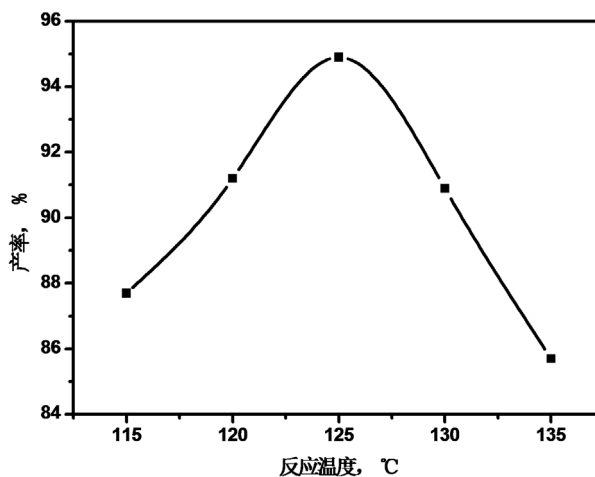


Figure 6. The effect of temperature on the reaction  
图 6. 反应温度对反应的影响

### 3.2.5. 反应时间对酯化反应的影响

酸醇摩尔比为 1.3, 催化剂用量为 1.0%, 阻聚剂用量为 0.7%, 反应温度为 125℃, 考察反应时间对酯化产率的影响。实验结果如图 7 所示: 随着反应时间的延长, 酯化反应越完全, 产率亦随之增大, 当反应时间为 6 h 时, 正逆反应达到平衡, 产率最大, 为 93%。继续延长反应时间, 反应物丙烯酸会发生自聚和共聚, 正向反应物浓度降低, 逆反应速率增大, 从而降低了酯化产率。因此确定酯化反应最佳反应时间为 6 h。

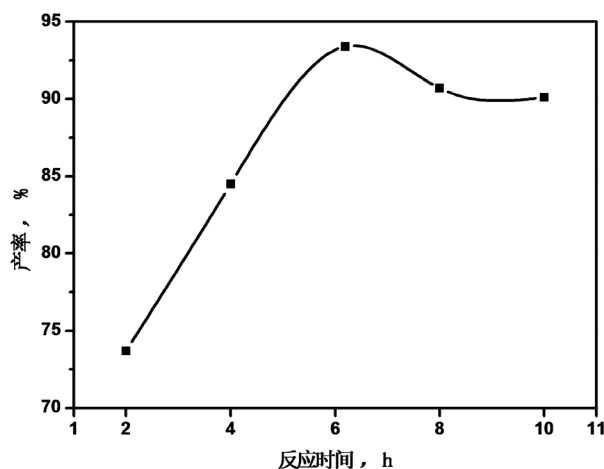


Figure 7. The effect of time on the reaction  
图 7. 反应时间对反应的影响

## 3.3. 聚丙烯酸超高碳醇酯合成

### 3.3.1. 反应时间对聚合反应的影响

在引发剂质量分数为 0.9%, 反应温度为 100℃, 考察反应时间对聚合反应的影响。其结果如图 8 所示。随着反应时间的延长, 聚合反应越完全, 降凝剂降凝效果逐渐增强, 在反应时间为 6 h 时, 降凝剂降凝效果最佳, 随着反应时间的进一步延长, 聚合产物的分子量过大, 影响降凝剂降凝效果, 确定聚合反应最佳反应时间为 6 h。

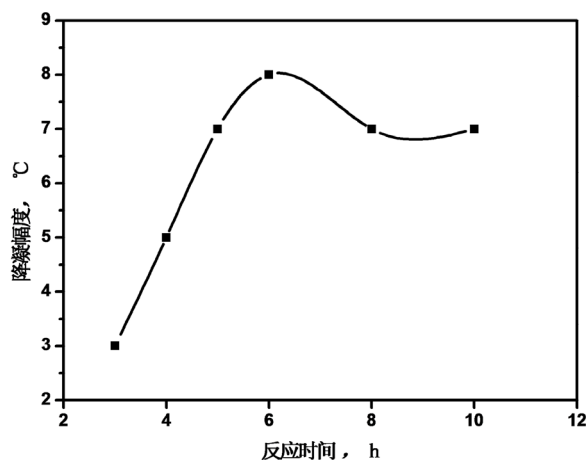


Figure 8. The effect of reaction time on the effect of pour point depressant  
图 8. 反应时间对降凝效果的影响

### 3.3.2. 反应温度对聚合反应的影响

在引发剂质量分数为 0.9%，反应时间为 6 h 时，考察反应温度对聚合反应的影响，其结果如图 9 所示。随着聚合反应温度的升高，引发剂的活性不断增强，释放大量的自由基，反应速率加快，降凝效果呈增长趋势，但当温度过高后会导致引发剂生成过多的自由基，进一步增加聚合反应速率，但会导致链转移速度大于链增长速度，导致降凝剂分子量减小，降凝效果减弱，因此确定最佳聚合温度为 100℃。

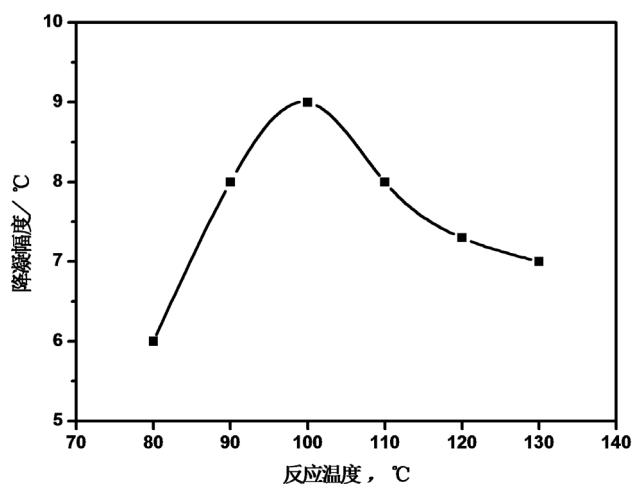


Figure 9. The influence of reaction temperature on the effect of pour point depressant

图 9. 反应温度对降凝效果的影响

### 3.3.3. 引发剂的量对聚合反应的影响

在反应温度为 100℃，反应时间为 6 h 时，考察引发剂用量对聚合反应的影响，其结果如图 10 所示。增大引发剂浓度，其释放出的自由基数量增多，导致聚合反应速率增快，产物分子量增加，降凝效果较好；当引发剂的用量过大时，产生过量的自由基导致聚合反应速度过快，反而降低了聚合物分子量，导致降凝效果差。因此确定引发剂 BPO 最佳质量分数为 0.9%。

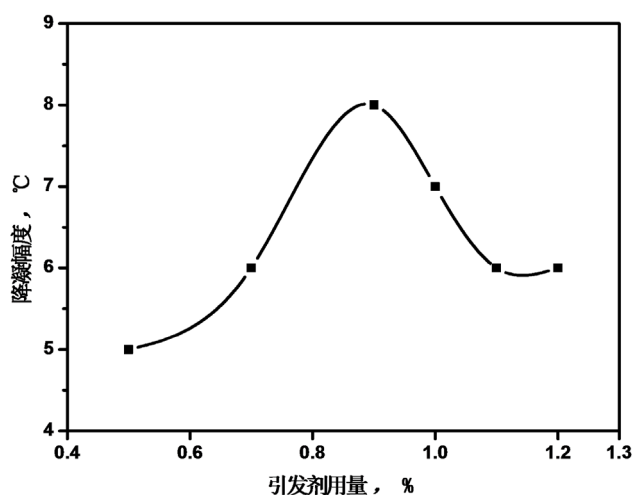


Figure 10. The influence of the amount of initiator on the effect of pour point depressant

图 10. 引发剂用量对降凝效果的影响



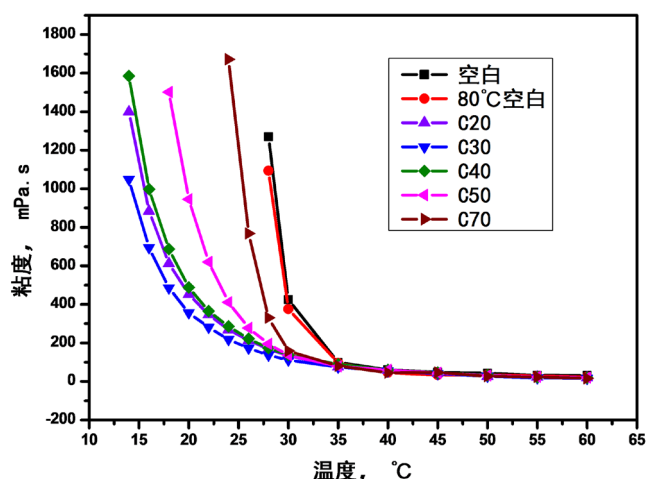
### 3.4. 降凝剂降凝效果评价

实验制备了 5 种长烷基主链不同的聚丙烯酸超高碳醇酯降凝剂, 针对苏丹 Bamboo 原油进行了降凝剂评价实验, 加剂量为 200 ppm, 处理温度为 80℃, 处理时间为 30 min, 实验结果如表 1、图 11 所示, 侧链碳数为 30 的聚丙烯酸超高碳醇酯降凝剂对苏丹 Bamboo 原油降凝效果最佳, 可将原油凝点由 33℃降低至 22℃, 将凝幅度为 11℃。

**Table 1.** The effects of pour point depressant with different long alkyl main chain on Sudan Bamboo crude oil  
**表 1.** 不同长烷基主链降凝剂对苏丹 Bamboo 原油降凝效果

降凝剂	空白样	80℃空白样	C-20	C-30	C-40	C-50	C-70
凝点/℃	33	33	23	22	24	27	30
降凝幅度/℃	/	/	10	11	9	6	3

注: C-20 为侧链碳数为 20 的聚丙烯酸超高碳醇酯降凝剂。



**Figure 11.** The effects of pour point depressant with different long alkyl main chain on crude oil in Sudan Bamboo

**图 11.** 不同长烷基主链降凝剂对苏丹 Bamboo 原油降凝效果

## 4. 结论

1) 考察了酸醇摩尔比、催化剂用量、阻聚剂用量、反应温度、反应时间等因素对合成丙烯酸超高碳醇的影响, 确定酯化的最佳反应条件为: 酸醇摩尔比为 1.3、催化剂对甲苯磺酸质量分数为 1.0%、阻聚剂对苯二酚质量分数为 0.7%、反应温度为 125℃、反应时间为 6 h。

2) 通过考察反应时间、反应温度、引发剂用量等因素对合成聚丙烯酸超高碳醇酯的影响, 确定聚合反应的最佳反应条件为: 反应时间为 6 h、反应温度为 100℃、催化剂过氧化苯甲酰质量分数为 0.9%。

3) 通过评价 5 种长烷基侧链不同的聚丙烯酸超高碳醇酯降凝剂对苏丹 Bamboo 原油的降凝效果, 发现侧链碳数为 30 的聚丙烯酸超高碳醇酯对苏丹 Bamboo 原油降凝效果最佳。

## 参考文献

- [1] Visintin, R.F.G., Lapasin, R., Vignati, E., *et al.* (2005) Rheological Behavior and Structural Interpretation of Waxy Crude Oil Gels. *Langmuir*, **21**, 6240-6249. <https://doi.org/10.1021/la050705k>
- [2] Oyekunle, L. and Adeyanju, O. (2011) Thermodynamic Prediction of Paraffin Wax Precipitation in Crude Oil Pipelines. *Petroleum Science and Technology*, **29**, 208-217. <https://doi.org/10.1080/10916460903330163>

- 
- [3] Banki, R., Hoteit, H. and Firoozabadi, A. (2008) Wax Deposition and Aging in Flowlines from Irreversible Thermodynamics. *Energy & Fuels*, **22**, 2693-2706. <https://doi.org/10.1021/ef800129t>
- [4] 赵汉青. 侧链含芳杂环梳型聚合物提高含沥青质高蜡原油低温流动性的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [5] 陈刚, 李小龙, 张洁. 原油组分相互作用对析蜡的影响机理[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(5): 844-850.
- [6] Xu, J., Qian, H.Q., Xing, S.L., *et al.* (2011) Synthesis of Poly(Maleic Acid Alkylamide-co-olefin-co-styrene) Copolymers and Their Effect on the Yield Stress and Morphology of Waxy Gels with Asphaltenes. *Energy & Fuels*, **25**, 573-579. <https://doi.org/10.1021/ef1012215>
- [7] 杨飞, 李传宪, 林名楨, 等. 含蜡原油降凝剂与石蜡作用机理的研究进展与探讨[J]. 高分子通报, 2009(8): 24-31.
- [8] 代晓东, 贾子麒, 李国平, 等. 原油降凝剂作用机理及其研究进展[J]. 油气储运, 2011, 30(2): 86-89+75.
- [9] 杨飞, 张晓平, 李传宪, 等. 含芳香基团的梳状聚合物型降凝剂与沥青质协同改善合成蜡油的流变性[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(12): 2606-2614.
- [10] 杨雪梅, 刘纪昌, 张琬钰, 等. 梳型共聚物的相对分子质量调控及其对 JENM 原油的降凝效果[J]. 油田化学, 2020, 37(2): 344-350.
- [11] 黄晨, 魏亚军, 蒋伟. 原油高效降凝剂的研制与应用[J]. 化学工程与装备, 2020(2): 135-136.
- [12] 王瑞博, 苏航, 李皓, 等. 降凝剂对原油中蜡非等温结晶行为的影响[J]. 石油炼制与化工, 2018, 49(5): 75-79.
- [13] 陈晓洛, 丁丽芹, 张瑜玲, 等. 丙烯酸酯类聚合物降凝剂研究进展[J]. 当代化工, 2017, 46 (11): 2306-2309, 2323.