

油田化学品与油品添加剂

纳米蒙脱土复合降凝剂的制备及性能评价

罗晓雯¹, 郑和平², 邹永鑫¹, 唐建华^{1*}

(1. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065; 2. 四川煤炭产业集团有限责任公司, 四川 成都 610091)

摘要: 以丙烯酸十八酯、马来酸酐、苯乙烯为原料, 偶氮二异丁腈为引发剂, 通过自由基聚合反应制备了一种传统共聚物降凝剂 (PSMS); 为提升 PSMS 降凝效果及稳定性, 选用十六烷基三甲基溴化铵改性后的蒙脱土 (OMMT) 与共聚物 PSMS 进行插层复合制备纳米复合降凝剂 PSMS/OMMT, 将其应用于克拉玛依原油进行效果评价, 并借助偏光显微镜 (POM) 和其他测试初步阐明了降凝机理。结果表明, 使用原油质量 0.1% 的 PSMS/OMMT [其中 OMMT 加入量为 10% (以 PSMS 质量为基准, 下同)] 可使原油凝点降幅达 25 °C, 降黏率达 65.7% (20 °C 下); 与 PSMS 相比, 使用量减少 1/3、凝点降低 3 °C、降黏率提升约 10% (20 °C 下), 并且抗老化性能也得到大幅提升。

关键词: 原油降凝剂; 纳米材料; 插层复合; 蒙脱土; 性能评价; 油田化学品

中图分类号: TE869 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2364-07

Preparation and performance evaluation of nano montmorillonite composite pour point depressant

LUO Xiaowen¹, ZHENG Heping², ZOU Yongxin¹, TANG Jianhua^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China; 2. Sichuan Coal Industry Group Co., Ltd., Chengdu 610091, Sichuan, China)

Abstract: A traditional copolymer pour point depressant PSMS was prepared by radical polymerization of stearyl acrylate, maleic anhydride and styrene monomers with azobisisobutyronitrile as initiator, which was further intercalated with montmorillonite modified by cetyltrimethyl ammonium bromide (OMMT) to synthesize nanocomposite pour point depressant PSMS/OMMT to improve the pour point depressant effect and stability. The nanocomposite pour point depressant PSMS/OMMT was then applied to Karamay crude oil for effect evaluation, and the pour point depressurization mechanism was preliminarily elucidated via polarizing microscope (POM) and other tests. The results showed that PSMS/OMMT, at dosage of 0.1% of crude oil with OMMT additive amount (based on the mass of PSMS, the same below) of 10%, could reduce the pour point of crude oil by 25 °C, and viscosity by 65.7% at 20 °C. In comparison to PSMS control, for PSMS/OMMT, the dosage used was reduced by 1/3, the pour point decreased by 3 °C, the viscosity reduction rate was increased by about 10% at 20 °C, and the anti-aging performance was greatly improved.

Key words: crude oil pour point depressant; nanomaterials; intercalating composite; montmorillonite; performance evaluation; oil field chemicals

石油是人类社会必不可少的能源及原料, 中国大部分原油在低温下易发生凝固, 制约原油的开采和运输。目前, 在原油中添加降凝剂是最有效改善原油凝固, 提高原油开采及运输效率的手段^[1-3]。新

疆克拉玛依油田石油储量丰富, 在中国占据着重要地位, 然而截止到目前对克拉玛依原油开发的降凝剂多数为传统聚合物降凝剂, 它们存在添加量大、分散性差、稳定性差等诸多问题。纳米复合降凝剂

收稿日期: 2022-03-21; 定用日期: 2022-06-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220245

基金项目: 国家自然科学基金 (22178236, 21878194); 四川省科技计划项目 (2017FZ0076)

作者简介: 罗晓雯 (1996—), 女, 硕士生。联系人: 唐建华 (1970—), 男, 教授, E-mail: tangjianhua@scuedu.com。

在原油中具有良好分散性, 能够更大程度地改变原油凝点和黏度, 稳定性强, 因此, 研究开发稳定、高效的纳米复合降凝剂具有重要意义。

目前, 使用的商用降凝剂主要有聚乙烯-乙酸乙烯酯类、聚丙烯酸高碳醇酯类、聚不饱和羧酸高级酯类、聚氧乙烯醚类等^[4-6], 在用量为 0.15%~5% (以原油质量为基准) 时凝点降低范围为 5~20 °C。张绚等^[4]使用的聚氧乙烯醚类商用降凝剂使克拉玛依原油凝点降幅在 12~18 °C, 添加后仅 72 h 凝点回升 2 °C, 稳定性较差。随着纳米技术的发展, 一些研究者将纳米 SiO₂、氧化石墨烯 (GO) 和蒙脱土 (MMT) 等纳米材料引入聚合物基体中, 以此提升传统聚合物降凝剂的应用效果和稳定性^[7-11]。MMT 是一种常用于制备纳米复合降凝剂的天然纳米层状结构硅酸盐, 添加少量的 MMT 就能改善聚合物在原油中分散性差、稳定性差等缺陷^[12], 具有良好的经济效应与实用价值。为了使聚合物与 MMT 达到理想的复合状态, 通常使用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 对其进行有机改性处理, 增加对有机相的亲合性, 从而增大 MMT 与有机反应试剂的相容性^[13]。

本文针对克拉玛依原油降凝研究开发了一种纳米复合降凝剂, 利用溶液插层法在聚(丙烯酸十八酯-马来酸酐-苯乙烯)三元聚合物 (PSMS) 中加入改性蒙脱土 (OMMT), 利用 OMMT 增强 PSMS 降凝剂与原油的相容性, 制备了纳米复合降凝剂 PSMS/OMMT, 并将其应用于克拉玛依原油进行应用效果和抗老化性能评价。探究了原油预处理温度、OMMT 加入量、PSMS 和 PSMS/OMMT 在原油中不同使用量、老化时间等因素对原油降凝或降黏效果的影响, 最后通过偏光显微镜 (POM) 分析推测了降凝机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸十八酯 (SA)、马来酸酐 (MA)、苯乙烯 (St)、甲苯、偶氮二异丁腈 (AIBN)、CTAB、无水乙醇, AR, 成都市科隆化学品有限公司; PGN 型钠基蒙脱土 (MMT), 质量分数>98%, 美国 G105-Nanocor 公司。

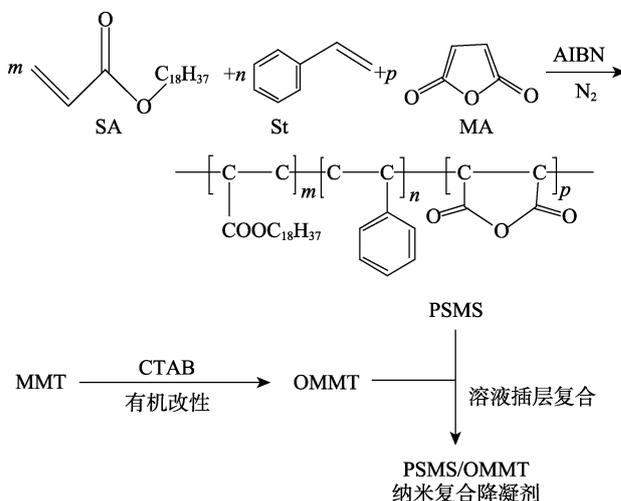
原油由新疆克拉玛依油田提供。其含有质量分数为 7.26% 的石蜡和 8.3% 的胶质沥青质; 凝点为 12 °C; 20 °C 时黏度为 82.8 Pa·s。

Nicolet IS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher 公司; JSM-7610F 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; D8 ADVANCE 型小角度 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司;

SYD-510G 型凝点测定仪, 北京恒奥德仪器有限公司; NDJ-5S 型黏度测定仪, 上海昌吉地质仪器有限公司; Lab.21 型偏光显微镜, 德国 Zeiss 公司。

1.2 PSMS/OMMT 纳米复合降凝剂的合成

纳米复合降凝剂的制备路线如下所示:



1.2.1 OMMT 的制备

将 MMT (3.00 g) 溶解在 70 °C 60 mL 去离子水中, 超声分散 2 h, 滴加 CTAB (1.90 g) 水溶液 20 mL, 6 h 后将粗产品抽滤分离, 去离子水洗涤至滤液在质量分数 1% AgNO₃ 溶液滴加后无淡黄色沉淀产生, 60 °C 真空干燥 24 h 得 4.33 g 灰色固体产物, 研磨得到改性蒙脱土 OMMT, 收率 88.4%。

1.2.2 PSMS 的合成

在 250 mL 四口瓶中依次加入 SA (6.49 g, 20 mmol)、MA (1.92 g, 20 mmol)、St (2.09 g, 20 mmol)、溶剂甲苯 (30 mL), 滴加 10 mL 甲苯溶解的 AIBN (0.11 g), N₂ 保护下 72 °C 聚合 6 h 后减压蒸馏, 粗产物用过量的热无水乙醇洗涤除去 AIBN 与未反应单体, 45 °C 真空干燥 24 h 得 8.60 g 白色粉末状聚合物, 收率 82.0%。

1.2.3 PSMS/OMMT 的制备

在 250 mL 反应瓶中加入 PSMS 降凝剂 (3.00 g)、OMMT (0.30 g)、溶剂甲苯 (30 mL), 72 °C 恒温反应 8 h, 减压蒸馏后将产物用热无水乙醇洗涤过滤, 45 °C 真空干燥 24 h 得 3.06 g 白色粉末状产物, 收率 92.7%。

1.3 表征与性能评价方法

通过 SEM 观察改性前后 MMT 表面形态, 工作电压 5.0 kV; 材料的红外谱图采用傅里叶变换红外光谱仪 ATR 附件测试, 波数范围 4000~400 cm⁻¹; 通过 POM 观察低温下未加降凝剂和加入降凝剂后原油的蜡晶形态, 测试温度为 -10 °C。

小角度 XRD 测试 MMT 和 OMMT 层间距大小,

使用 Cu 靶, 扫描角度范围 $2\theta=2^\circ\sim 10^\circ$, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, MMT 和 OMMT 的层间距采用布拉格方程计算, 具体公式如式 (1) 所示:

$$d=n\lambda/(2\sin\theta) \quad (1)$$

式中: n 为衍射级数, $n=1$; λ 为衍射波长, 取值 0.155 nm ; θ 为入射线、反射线与反射晶面夹角, $^\circ$; d 为层间距, nm 。

凝点按 SY/T 0541—2009 标准测定, 凝点降幅计算方法如式 (2) 所示:

$$\Delta\text{PP} = T_1 - T_0 \quad (2)$$

式中: ΔPP 为凝点降幅, $^\circ\text{C}$; T_1 为加降凝剂前凝点, $^\circ\text{C}$; T_0 为加降凝剂后凝点, $^\circ\text{C}$ 。

黏度按 SY/T 0520—2008 标准, 在 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 、温度梯度为 5°C 下进行黏度测定, 降黏率计算方法如式 (3) 所示:

$$\mu/\% = \frac{\eta_0 - \eta_1}{\eta_0} \times 100 \quad (3)$$

式中: μ 为降黏率, $\%$; η_0 为原油加降凝剂前的黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; η_1 为原油加降凝剂后的黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

降凝剂的抗老化性能评价方法为: 按行业标准 SY/T 0541—2009 和 SY/T 0520—2008 对加入降凝剂的原油进行凝点和黏度测试, 每隔 5 或 15 d 测定一次, 每次测试前需对加入降凝剂后的原油重复 4 次加热 (60°C) 再冷却至室温的预处理过程。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 FTIR 分析

对 OMMT、PSMS 和 PSMS/OMMT 行了 FTIR 测试, 结果如图 1 所示。在图 1 a 中, 1016 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的特征伸缩振动峰; 514 cm^{-1} 处为 Si—O 键的伸缩振动峰; 3636 cm^{-1} 处为 —OH 的伸缩振动峰, 这些都是 MMT 的特征吸收峰。值得注意的是, 在 OMMT 谱图中新出现了插层剂 CTAB 的特征吸收峰 [C—N 吸收峰 (1470 cm^{-1})、长链烷基上饱和 C—H 的伸缩振动峰 ($3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$)], 表明由于离子交换作用, CTAB 成功插层或吸附在 MMT 上。

在图 1b、c 中, SA 的长烷基链甲基 C—H 的伸缩振动峰在 2916 cm^{-1} 处, 亚甲基 $-(\text{CH}_2)_{17}-$ 的特征峰在 1452 、 2845 cm^{-1} 处, 酯基的 —C=O 伸缩振动峰在 1772 cm^{-1} 处。MA 中 C—O—C 的伸缩振动峰出现在 1182 cm^{-1} 处。St 中苯环的 C—H 伸缩振动峰和面外振动峰分别位于 3034 和 701 cm^{-1} 处。值得注意的是, 在图 1b 中, $1695\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 处无烯烃 C=C 双键的伸缩振动峰, 上述结果表明成功制备了 PSMS 降凝剂。对比图 1b、c 可知, c 曲线中出现了 OMMT 中

Si—O—Si 骨架 (518 、 1025 cm^{-1}) 和 —OH (3631 cm^{-1}) 的伸缩振动峰, 说明利用溶液插层法成功引入 OMMT 制备了 PSMS/OMMT。

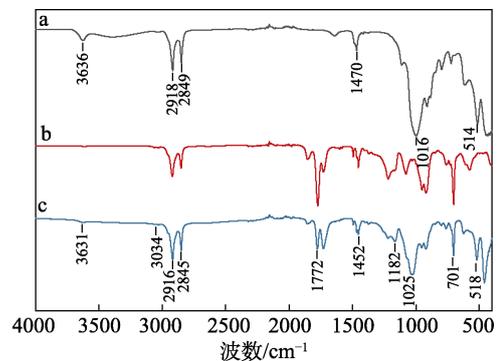


图 1 OMMT (a)、PSMS (b)、PSMS/OMMT (c) 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of OMMT (a), PSMS (b) and PSMS/OMMT (c)

2.1.2 SEM 分析

纳米材料层间距大小影响复合效果, 故对改性前后 MMT 进行了 SEM 测试, 以判断其改性效果, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, MMT 为高度有序排列的层状硅酸盐。经过有机改性后, 插层剂 CTAB 拉伸了层状结构, 相比之下, OMMT 的分层结构在视觉上比 MMT 更清晰, 层状结构更加松散, 表明 CTAB 分子链已经成功插入 MMT 层间或吸附在外表面。

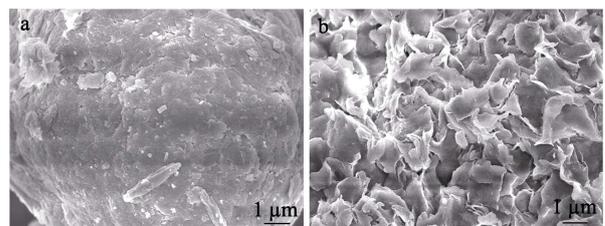


图 2 MMT (a) 和 OMMT (b) 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of MMT (a) and OMMT (b)

2.1.3 小角度 XRD 分析

MMT 的层间距可用小角度 XRD 测试结果结合布拉格方程进行分析。为验证 CTAB 对 MMT 的改性效果, 对改性前后的 MMT 进行小角度 XRD 表征, 结果如图 3 所示。

如图 3 所示, MMT 在 $2\theta=6.57^\circ$ 处存在单峰, 根据公式 (1) 计算可得此时层间距 $d=1.33\text{ nm}$ 。经 CTAB 改性后, OMMT 在 $2\theta=4.45^\circ$ 处出现明显的单峰, 计算可得改性后层间距 $d=2.01\text{ nm}$, 经过有机改性后层间距增大了 0.68 nm , 这与 SEM 分析结果相互印证, 说明 CTAB 已经成功插层进入 MMT 层间, 增大了片层间距, 有利于高分子聚合物进入 MMT

层间, 达到更加良好的复合效果。

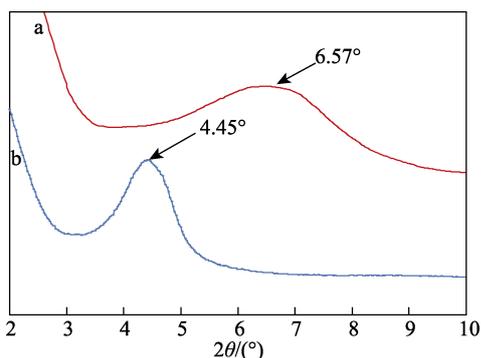


图 3 MMT (a) 和 OMMT (b) 的小角度 XRD 谱图
Fig. 3 Small angle XRD patterns of MMT (a) and OMMT (b)

2.2 性能评价

2.2.1 原油最佳预处理温度的选择

适宜的原油温度对降凝剂降凝效果影响很大。温度太低时, 石蜡、胶质和沥青质等组分不能在原油中充分溶解, 降凝剂分子无法有效与其发生相互作用; 温度太高时, 可能破坏降凝剂的分子结构, 削弱降凝效果^[14]。为了客观准确地评价降凝剂的真实效果, 需要对原油合适的预处理温度进行探究。

对添加 0.1% (以原油质量为基准, 下同) PSMS 的原油 2 h 预处理后进行凝点测定, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, 预处理温度越高, 原油凝点降幅越大, 在预处理温度为 60 °C 时凝点降幅达最大值, 继续升高预处理温度凝点降幅不再提升或减小, 故克拉玛依原油的最佳预处理温度为 60 °C。

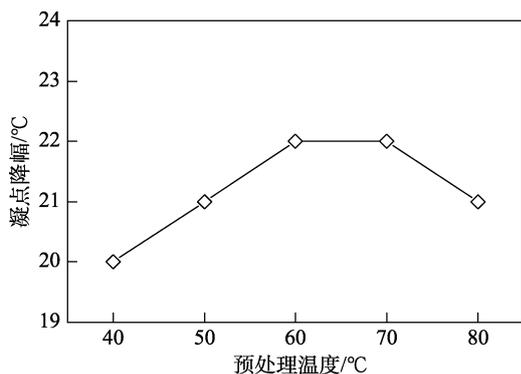


图 4 原油预处理温度对原油凝点的影响
Fig. 4 Effect of pretreatment temperature on pour point of crude oil

2.2.2 OMMT 加入量对 PSMS/OMMT 降凝效果的影响

OMMT 的加入量对制备的纳米复合降凝剂降凝效果有较大影响。控制原油预处理温度为 60 °C, 在原油中添加 0.1% PSMS/OMMT (以原油质量为基准, 下同), 探究了不同 OMMT 加入量制备的 PSMS/OMMT 对降凝效果的影响, 结果如图 5 所示。随着

OMMT 添加量的增加, 凝点降幅先增大后减小, 在 OMMT 添加量为 PSMS 质量的 10% 时效果达到最佳, 原油凝点降幅达 25 °C, 可使原油凝点降低至 -13 °C; 继续增加 OMMT 添加量至 20% 时, 降凝效果逐渐降低。原因是过多的 OMMT 无法在聚合物基体中得到良好分散, 导致其在原油中以聚集体的形式存在, 与石蜡、胶质、沥青质相互作用减弱, 降凝效果下降。所以, 选择适宜的 OMMT 加入量为 10% (以 PSMS 质量为基准, 下同)。后文实验 OMMT 均按此用量添加。

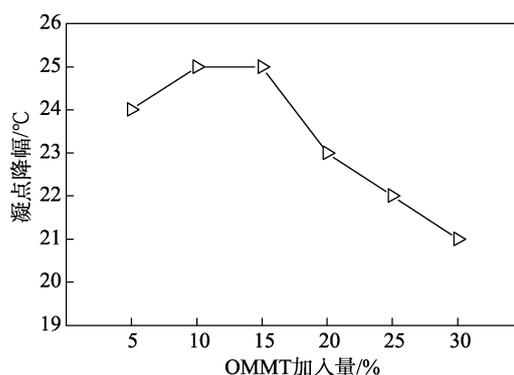


图 5 OMMT 加入量对 PSMS/OMMT 降凝效果影响
Fig. 5 Effect of OMMT addition on pour point reduction effect of PSMS/OMMT

2.2.3 降凝剂添加量对 PSMS/OMMT 降凝效果的影响

降凝剂在原油中的添加量对降凝效果有较大影响。一般情况下, 当添加量较小时, 降凝剂完全溶解, 在原油体系中分散分布、大分子链舒展; 当添加量过大时, 降凝剂分子本身的黏性会使其分散性变差, 过多的降凝剂分子在原油体系中缠绕, 增加黏滞阻力, 反而使原油凝点升高, 黏度增大^[15-16]。故降凝剂的添加量存在最适值。控制原油预处理温度为 60 °C, 探究了降凝剂用量在 0.025%~0.2% 范围内对原油降凝效果的影响, 结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 添加两种降凝剂的原油的凝点降幅均随降凝剂添加量的增加先增大再降低, 最后趋于平稳。在 PSMS 添加量为 0.15% 时效果最佳, 使原油凝点降低 24 °C; 在 PSMS/OMMT 添加量为 0.1% 时效果最佳, 使原油凝点降低 25 °C。对比可知, PSMS/OMMT 的最优添加量较 PSMS 减少 1/3。在添加量均为 0.1% 时, PSMS/OMMT 降凝幅度较 PSMS 提升 3 °C, 这说明聚合物经过溶液插层进入 OMMT 内外表面, 卷曲缠绕的大分子链在 OMMT 层间舒张分散, 使 PSMS/OMMT 比 PSMS 更易在原油中溶解和分散, 所以添加更少量的 PSMS/OMMT 表现出更优异的降凝效果。

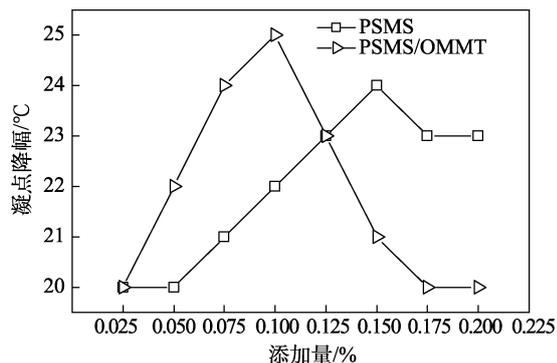


图 6 降凝剂添加量对降凝效果的影响

Fig. 6 Effect of pour point depressant addition on pour point depressant effect

2.2.4 降凝剂对原油黏度及降黏率的影响

在原油预处理温度为 60 °C、PSMS 与 PSMS/OMMT 用量均为 0.1% 的条件下，探究了不同温度下原油黏度及降黏率变化情况，结果如表 1 和图 7 所示。

表 1 不同温度未加降凝剂或加降凝剂原油黏度

Table 1 Viscosity of crude oil without or with pour point depressant at different temperatures

温度/°C	黏度/(Pa·s)		
	空白原油	PSMS+原油	PSMS/OMMT+原油
20	82.8	36.80	28.40
25	48.2	24.50	20.01
30	27.6	14.90	13.36
35	17.3	10.17	8.79
40	11.4	7.25	6.53
45	7.27	4.97	4.20
50	4.94	3.69	3.03
55	3.13	2.32	1.80
60	2.01	1.68	1.23

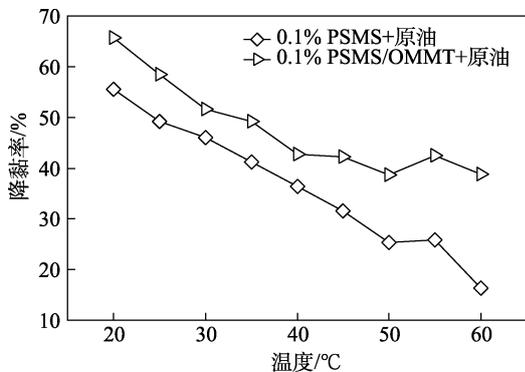


图 7 温度对加降凝剂原油降黏率的影响

Fig. 7 Effect of temperature on viscosity reduction rate of crude oil after adding pour point depressant

由表 1 和图 7 可知，温度升高，原油黏度和降黏率均降低。这是由于随温度升高，原油中石蜡逐

渐熔化，胶质与沥青质之间紧密排列的聚集体结构被破坏，故黏度逐渐降低^[17]，此时原油黏度受热效应的影响大于降凝剂对原油降黏的影响^[14,18]，故降黏率也随之降低。

如图 7 所示，加入 OMMT 后，在 20 °C 时 PSMS/OMMT 降黏率达 65.7%，较 PSMS 提升约 10%，且 PSMS/OMMT 表现出对温度的不敏感性，在温度升高至 60 °C 后，仍保有 38.8% 的降黏率，而 PSMS 降黏率降低至 16.4%，这说明加入适量的 OMMT 能够改善聚合物 PSMS 的作用效果，提升 PSMS 高温性能，有利于加入降凝剂后的原油在实际运输中保持良好的稳定性。

2.2.5 POM 分析

POM 是最常用的观察蜡晶形貌的方法，将空白原油和加入降凝剂后的原油在低温下冷冻后涂于载玻片上，利用光学显微镜对原油加降凝剂前后蜡晶形貌进行分析以探究降凝剂的作用机理，结果如图 8 所示。如图 8a 所示，空白原油在低温下析出的蜡晶体数量多、大小不均、形态杂乱无章，而这些分布密集的蜡晶体比表面积大，体系界面能较高，处于热力学不稳定状态^[8]，导致它们容易发生聚集形成三维网状结构，阻碍原油流动。

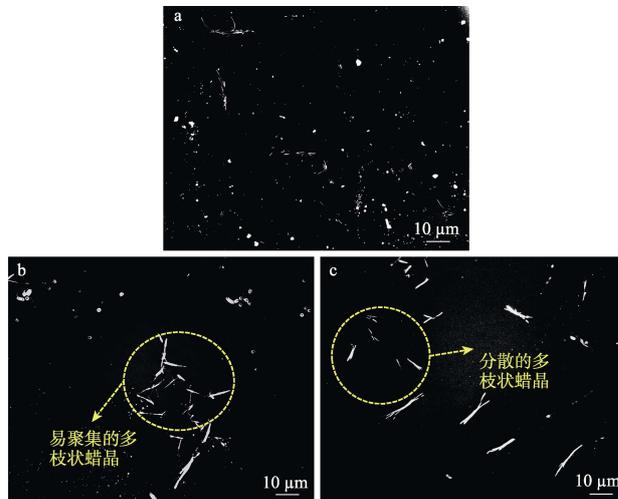


图 8 空白原油 (a) 和加降凝剂 PSMS (b)、PSMS/OMMT (c) 后原油的 POM 照片

Fig. 8 POM images of blank crude oil (a) and crude oil with pour point depressant PSMS (b) or PSMS/OMMT (c)

如图 8b、c 所示，加入降凝剂后原油蜡晶与空白原油相比数量减少，形态由大量杂乱无章的小块状变为多枝状结构。这可能是原油加入降凝剂后发生共晶-吸附作用，降凝剂分子的非极性部分与原油中石蜡发生共结晶，极性部分则吸附在已形成的蜡晶体的部分表面，未被吸附覆盖的部分则生长出新的蜡晶体^[19]，最终形成多分支状蜡晶体。它们由许

多晶体中心生长的单晶组成^[7], 性质稳定, 体积更大的蜡晶降低了固-液界面面积, 削弱了蜡晶之间的相互作用, 同时也减少了限制在蜡晶表面的液体油量, 故很难形成三维网状结构, 使原油在低温下能够保持良好的流动性。

PSMS 与 PSMS/OMMT 对比可知, 加入 PSMS 的原油蜡晶形态分布不均匀, 仍存在许多聚集态的蜡晶体。这是由于聚合物易缠绕聚集, 在原油中溶解性差; 而加入 OMMT 后的纳米复合降凝剂使原油

蜡晶分布均匀、分散良好。这是由于 OMMT 端部表面含有大量—OH, —OH 中的氢可以与聚合物中带少量电荷的酯基产生氢键, 聚合物通过氢键吸附在 OMMT 上, 而 OMMT 内外表面的氮阳离子使 CTAB 在库仑力作用下被拉伸, 导致相邻的阳离子基团间产生库仑力^[9], 此时 OMMT 片层间距增大, 聚合物链也随之被拉伸, 缠绕的聚合物链舒张分散, 降凝剂分子在原油中溶解性和分散性均得到提升, CTAB 与 OMMT 间相互作用示意图如图 9 所示。

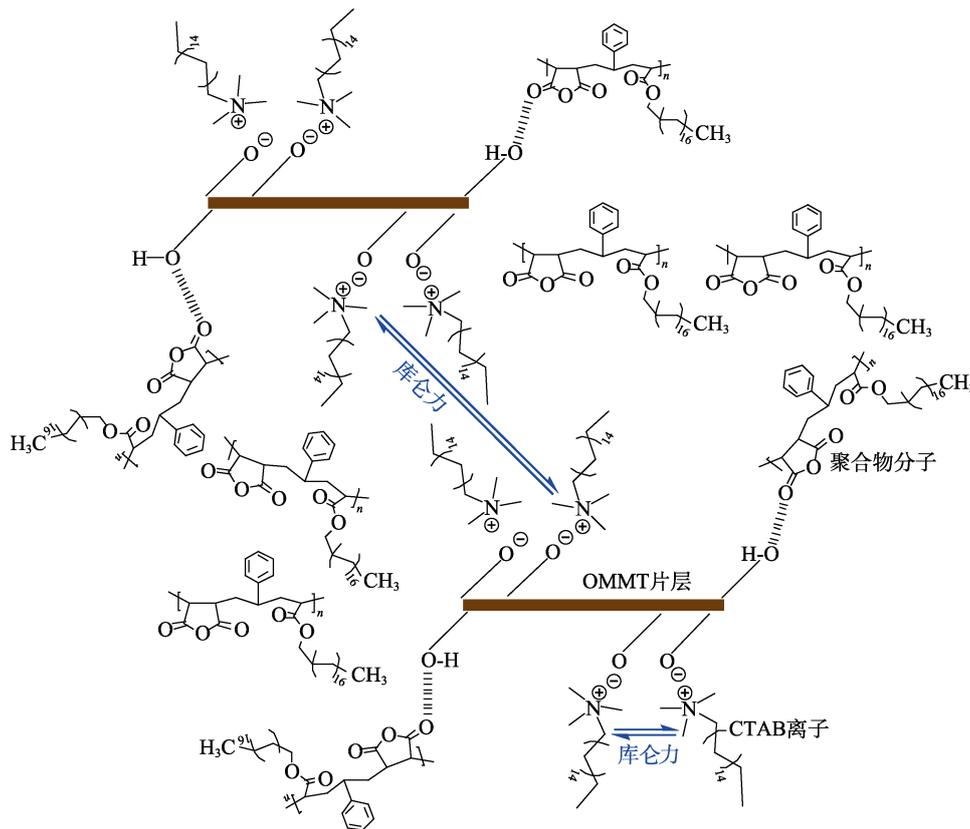


图 9 OMMT、CTAB 和 PSMS 相互作用示意图

Fig. 9 Schematic diagram of interaction between OMMT, CTAB and PSMS

2.2.6 老化实验

降凝剂性能和效果随时间的延长会发生显著变化。聚合物老化后不仅影响使用寿命, 还可能要多次添加降凝剂, 增加生产成本。为探究制备的降凝剂老化性能, 模拟了在现实原油运输中重复加热冷却对降凝剂降黏效果的影响, 结果见表 2。

如表 2 所示, 加入降凝剂后的原油在 10 d 内降黏率无明显变化, 均表现出良好的短期稳定性。在老化 15~25 d 后, 添加 PSMS 的原油凝点开始回升, 而 PSMS/OMMT 直到老化 30 d 后凝点才发生变化。老化 25~60 d 时, 加入 PSMS 的原油凝点与黏度发生较大变化, 而加入 PSMS/OMMT 的原油凝点与黏度变化趋于稳定, 表现出更优异的长期稳定性。

表 2 老化时间对降凝剂降凝/降黏效果影响

Table 2 Effect of aging time on pour point depressant/viscosity reduction effect of pour point depressants

时间 /d	PSMS+原油			PSMS/OMMT+原油		
	凝点 /°C	黏度 /(Pa·s)	降黏率/%	凝点 /°C	黏度 /(Pa·s)	降黏率/%
0	-12	33.9	59.1	-13	28.4	65.7
5	-12	34.8	58.0	-13	31.3	62.2
10	-12	37.1	55.2	-13	35.6	57.0
15	-12	42.3	48.9	-13	37.2	55.0
20	-12	44.7	46.0	-13	37.9	54.2
25	-11	43.9	43.9	-13	40.8	50.1
30	-10	46.4	43.9	-12	41.2	50.2
45	-9	51.2	38.1	-11	43.3	47.7
60	-8	57.9	30.1	-11	42.4	48.8

上述结果表明, OMMT 的加入能够提升聚合物的抗老化性, 这种稳定性的提高归因于具有片层结构的 OMMT 能够分散在 PSMS 基体中, 聚合物分子链在片层附近受到 OMMT 的吸附作用, 运动受到牵制, 大分子受热裂解时产生的小分子气体扩散与逸出也受到了限制, 在一定程度上起到了保护聚合物大分子链的作用^[9], 故聚合物热分解温度提高, 从而总体上表现出优越的长期稳定性, 为开发更加经济、有效且稳定的纳米复合降凝剂提供了参考价值。

2.3 降凝效果对比

将本研究所合成的 PSMS/OMMT 与文献报道中所应用的三元聚合物聚(丙烯酸十八酯-马来酸酐-苯乙烯)降凝剂效果进行对比, 结果如表 3 所示。从表 3 看出, PSMS/OMMT 用于克拉玛依原油降凝时用量少, 降凝效果好。

表 3 降凝效果对比

Table 3 Condensation reduction effect comparison

原油	添加量/%	$\Delta PP/^\circ C$
江汉原油 ^[20]	300 mg/L	15
150#基础油 ^[21]	0.4	16
辽河稠油 ^[22]	0.8	7
大庆原油 ^[23]	0.5	14
兰州石化柴油 ^[24]	0.1	10
克拉玛依原油(本研究制备)	0.1	25

3 结论

本文在合成的降凝剂 PSMS 中加入有机改性后的纳米材料 OMMT, 制备纳米复合降凝剂 PSMS/OMMT 作为一种克拉玛依原油降凝剂。

(1) 降凝研究表明, 在原油中添加 0.1% (OMMT 加入量为 10%) PSMS/OMMT 时, 凝点降幅 25 $^\circ C$, 降黏率为 65.7%, 高于常用商业降凝剂降凝效果。

(2) 加入 OMMT 能够提高聚合物的降凝效果, PSMS/OMMT 与 PSMS 降凝剂相比, 使用量减少 1/3、降凝效果提升 3 $^\circ C$ 、降黏率提升约 10%; 抗老化性能也得到大幅提高。

(3) 聚合物 PSMS 分子改变了蜡晶形貌, 减小了固-液界面面积, 削弱了蜡晶间的相互作用, 使蜡晶更加分散, 既进一步降低了原油凝点, 又减少了降凝剂使用量, 提高了原油在低温下的流动性。

参考文献:

[1] DU T (杜涛), WANG S J (汪树军), LIU H Y (刘红研), *et al.* A review of research methods for the action between pour point depressant and wax crystal[J]. Chemical World (化学世界), 2010, 4(2): 118-121.

[2] SIVAKUMAR P, SIRCAR A, DEKA B, *et al.* Flow improvers for assured flow of crude oil in midstream pipeline—A review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 164: 24-30.

[3] ZHU H R, LI C X, YANG F, *et al.* Effect of thermal treatment temperature on the flowability and wax deposition characteristics of changqing waxy crude oil[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(10): 10605-10615.

[4] ZHANG X (张绚), XIAO G (肖刚), QI W Y (齐文远), *et al.* The application of pour point depressant in karamay-dushanzi crude oil pipeline[J]. Oil & Gas Storage and Transportation (油气储运), 2011, 30(1): 49-52, 56.

[5] ZHANG A S (张安石). Development situation of crude oil PPD[C]// Advances in Rheology-The 14th National Rheology Academic Conference (流变学进展-第十四届全国流变学学术会议), 2018: 324-328.

[6] WANG J (王晶). The development and application fields of crude oil pour point today[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2016: 45(8): 1558-1562.

[7] YAO B, LI C X, YANG F, *et al.* Organically modified nano-clay facilitates pour point depressing activity of polyoctadecylacrylate[J]. Fuel, 2016, 166: 96-105.

[8] ZHEN Z W, JING G L, SUN Z N, *et al.* The development and evaluation of novel nano-pour point depressant[J]. Petroleum Science and Technology, 2017, 36(3): 208-214.

[9] AL-SABAGH A M, BETIHA M A, OSMAN D I, *et al.* Synthesis and characterization of nanohybrid of poly(octadecylacrylates derivatives)/montmorillonite as pour point depressants and flow improver for waxy crude oil[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(17): 47333.

[10] HE C Z, DING Y F, CHEN J, *et al.* Influence of the nano-hybrid pour point depressant on flow properties of waxy crude oil[J]. Fuel, 2016, 167: 40-48.

[11] YAO B, LI C X, YANG F, *et al.* Structural properties of gelled changqing waxy crude oil benefitted with nanocomposite pour point depressant[J]. Fuel, 2016, 184: 544-554.

[12] PENG Z H (彭泽恒), YU W J (喻伟婕), LI Q P (李清平), *et al.* Research progress of nanocomposite pour point depressants for waxy oil[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2022, 51(1): 164-169.

[13] ZHANG D Q (张大全), ZHU R J (朱瑞佳), GAO L X (高立新), *et al.* Preparation of organic montmorillonite and its modification for volatile corrosion inhibitor[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2007, 24(10): 1037-1040.

[14] YANG F (杨飞), ZHANG X P (张晓平), LI C X (李传宪), *et al.* Synergistic improvement of rheological properties of synthetic wax oil by comb-like polymer pour point depressant containing aromatic groups and asphaltenes[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2019, 40(12): 2606-2614.

[15] LI C X (李传宪), ZHANG C G (张春光), SUN D J (孙德军), *et al.* Physicochemical research on effect of pour point depressant on wax precipitation and dissolution of waxy oil[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2003, 24(8): 1451-1455.

[16] YUAN M H (袁美和), MA H (马浩), KE H (柯辉), *et al.* Synthesis and performance evaluation of nano-silica composite viscosity reducer[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(6): 1250-1256.

[17] SOLIMAN E A, ELKATORY M R, HASHEM A I, *et al.* Synthesis and performance of maleic anhydride copolymers with alkyl linoleate or tetra-esters as pour point depressants for waxy crude oil[J]. Fuel, 2018, 211: 535-547.

[18] ZENG D Q (曾德群), YANG X (杨旭), YAN X (闫秀), *et al.* Synthesis and evaluation of an oil-soluble terpolymer viscosity reducer[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2014, 31(7): 903-906.

[19] XU J, XING S L, QIAN H Q, *et al.* Effect of polar/nonpolar groups in comb-type copolymers on cold flowability and paraffin crystallization of waxy oils[J]. Fuel, 2013, 103: 600-605.

[20] LI K H (李克华), WU J Z (伍家忠), ZHENG Y C (郑延成), *et al.* Synthesis of styrene-maleic anhydride-octadecyl acrylate terpolymer and its pour point depressing performance[J]. Advances in Fine Petrochemicals(精细石油化工进展), 2001, 2(4): 16-18.

[21] YIN S M (殷树梅), SHI X Y (史新妍), CHEN W X (陈为新), *et al.* Study on synthesis and properties of novel pour point depressant for oil[J]. Advances in Fine Petrochemicals (精细石油化工进展), 2006, 7(7): 14-16.

[22] LI R Q (李荣强), ZHANG J L (张军丽), CHEN C X (陈春想), *et al.* Study on pour point depressant for Liaohu crude oil[J]. Speciality Petrochemicals (精细石油化工), 2017, 34(2): 13-16.

[23] WANG J C (王景昌), ZHAO J T (赵建涛), DU Z H (杜中华), *et al.* Synthesis and modification of high efficiency pour point depressant[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2012, 41(2): 181-184.

[24] TANG X H (唐小华), YAN S Q (严世强), WANG S X (王绍霞), *et al.* Preparation of acrylate-styrene-maleic anhydride terpolymer as pour point depressant[J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences) (兰州大学学报: 自然科学版), 2009, 45(1): 69-72.