

组合化学法建立小型破乳剂聚醚库的研究

徐家业* 张群正 王晓玲

(西安石油学院石油化工系 西安 710065)

摘 要 采用混合裂分法建立了一个包含 45 种结构的小型嵌段聚醚库, 用迭代法筛选, 找到了若干种性能优良的破乳剂, 初步显现了组合化学法在破乳剂研究中的快速与高效性。

关键词 组合化学法 破乳剂 聚醚库 混合裂分法

Construction of A Novel Small Library of Demulsifier Polyether by Combinatorial Chemical Method

Xu Jiaye, Zhang Qunzheng, Wang Xiaoling

(Department of Petrochemical Engineering, Xi'an Petroleum Institute, Xi'an 710065)

Abstract A novel small library of block polyether containing 45 structures was constructed through split-pool-synthesis method by using five kinds of starting agents. The candidate demulsifier was screened through deconvolution method. It was shown that the new method for demulsifier investigation was more efficient than the conventional methods.

Key words Combinatorial chemical method, Demulsifier, Polyether library, Split-pool-synthesis method

原油破乳剂是油田与炼油厂使用的一类大宗化学添加剂, 主要成分为环氧丙烷和环氧乙烷的嵌段共聚物, 主要用于原油乳状液脱水和炼厂原油脱盐, 也用于原油增产及三次采油。由于原油组分十分复杂, 且随油田、油区甚至单个油井不同而异, 也与开采过程中的作业情况及使用的其它化学剂有关。这就造成了破乳剂对不同原油的针对性和结构的多样性。破乳剂的结构与起始剂种类、嵌段类型及分子量等有关, 可变因素比较多, 近年来兴起的交联、扩链和接枝等新技术更增加了破乳剂的多样性。采用传统的方法进行研究已经远远不适应破乳剂技术发展的需要。因此寻找一种高效、快速的研究筛选法显得十分迫切。

组合化学源于多肽的固相合成, 1984 年由 Geyson 等首次报道^[1]。传统方法把大量的人力和物力放在研究很小的化学多样性空间中的分子结构细节上, 而组合化学方法如药物设计则强调快速搜索尽可能大的化学多样性空间, 因而使研究开发能力成百上千倍地增长, 组合化学在药物研究与筛选中已得到广泛的应用^[2]。

目前, 组合化学已开始向其它如新材料、催化剂、超导及抗磁材料等领域扩展。例如美国加州的科学家将组合化学用于发光无机材料的设计中, 取得了成功, 并由此建立了组合材料高

徐家业 男, 56 岁, 教授, 目前主要从事油田化学剂的研究。 E-mail: jyxu@xian.cngb.com

石油天然气集团公司资助项目(990809-05)

2001-05-25 收稿, 2001-11-07 修回

科技企业^[3~5]。

我国化学家除了将组合化学用于药物研究与筛选外, 在其它领域如农药的研究方面也作了有益的尝试^[6]。

组合化学用于破乳剂及其类似物的研究国内外迄今尚未见报道。

1 实验

1.1 材料与仪器

环氧乙烷 (EO)、环氧丙烷 (PO) 为工业品, 其余为分析纯或化学纯试剂。酚醛树脂 (R) 采用传统方法自制。原油为有关油田未加破乳剂处理过的原油。压力反应釜 (400mL), 环氧乙烷、环氧丙烷计量罐, 超级恒温水浴等。

1.2 原油水分测定

采用 GB8929-88 规定的方法测定。

1.3 原油破乳试验

采用石油天然气行业标准 SY-5281-91 方法 (瓶试法) 测定。

1.4 聚醚的合成

在反应釜中加入一定量的起始剂和氢氧化钾催化剂, 在 120~140℃ 温度下, 依次加入计量的环氧丙烷与环氧乙烷, 吸收至负压, 真空脱除低沸物即得聚醚。

1.5 聚醚库的设计

用混合裂分法建立第一级聚醚库的路线如图 1 所示。图中, P 代表丙二醇, D 代表二乙烯三胺, T 代表三乙醇胺, B 为双酚 A。上述四种化合物和酚醛树脂作为起始剂, 与一定量的 PO 进行聚合得到具有亲油性的所谓“油头” RP、PP、DP、TP 和 BP。将五种油头以等物质的量混合得 MIX (I), 分别与不同物质的量的 PO 作用得三种聚醚 11、12 和 13。然后进行第二次混合得 MIX (II), 将其与不同摩尔量的 EO 作用得三种嵌段聚醚 D-01、D-02 和 D-03。对这三种嵌段聚醚进行破乳试验以确定较优的 EO 比例, 然后分别用聚醚 11、12 和 13 与该比例的 EO 聚合得第二级聚醚 D-21、D-22 和 D-23, 经破乳筛选得较优的 PO 比例, 最后用五种油头 (RP 等) 与上述比例 PO 和 EO 依次聚合得五种破乳剂 (RP-01, PP-01, DP-01, TP-01 和 BP-01)。

2 结果与讨论

用合成的一级嵌段聚醚对大庆油田及炼油厂的原油进行了破乳试验, 结果见表 1。

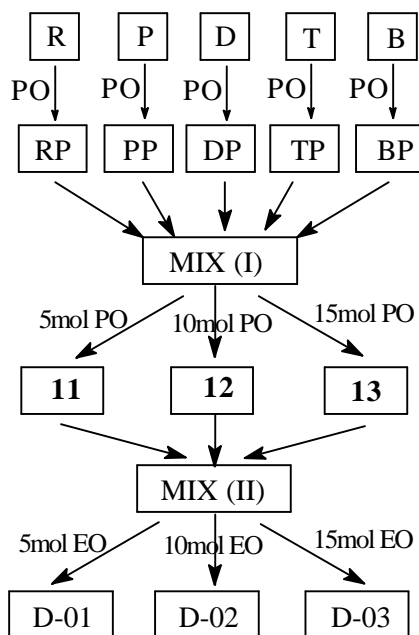


图 1 混合裂分法建立聚醚库示意图

Fig.1 The route of construction of block polyether through split-pool method

表 1 三种嵌段聚醚 D-01, D-02 和 D-03 破乳试验结果

Tab.1 Results of demulsifying test to D-01, D-02 and D-03

破乳剂	1h 脱水率/%	
	大庆油田原油 ^a	炼厂原油 ^b
D-01	75.32 ^c	93.55 ^d
D-02	78.00	96.17
D-03	79.46	97.25

注: ^a 油样取自大庆采油二厂 1-6p-37 井, 含有 220mg/L 的聚丙烯酰胺; ^b 油样来自广州石化总厂, 为伊朗轻油和马来西亚杜里 1:1 混合油; ^c 大庆原油所测数据为同样条件下两次试验平均值, 条件为: 破乳剂浓度 50mg/L, 温度 45℃; ^d 炼厂原油所测数据为同样条件下三次试验平均值, 条件为: 破乳剂浓度 20 mg/L, 温度 70℃。

由表 1 数据可见, 合成聚醚中 EO 比例高者脱水效果较好。用此比例 EO 分别与聚醚 11、12 和 13 合成得到的嵌段聚醚 D-21, D-22 和 D-23 的破乳结果见表 2。

表 2 嵌段聚醚 D-21, D-22 和 D-23 的破乳结果

Tab.2 Results of demulsifying test to the blockpolymers of D-21, D-22 and D-23

破乳剂	1h 脱水率/%	
	大庆油田原油 ^a	炼厂原油 ^b
D-21	71.90 ^c	94.95 ^d
D-22	74.16	94.82
D-23	81.30	96.05

(a~d)同表 1

上述数据表明, 在嵌段聚醚中, PO 比例大者, 破乳效果较好。最后以上述比例制得的五种破乳剂的试验结果见表 3。

表 3 筛选出的五种破乳剂的试验结果

Tab.3 Results of demulsifying test to the five candidate demulsifiers

破乳剂	1h 脱水率/%	
	大庆油田原油 ^a	炼厂原油 ^b
RP-01	86.14 ^c	90.71 ^d
PP-01	85.33	94.78
DP-01	75.65	90.29
TP-01	76.02	93.40
BP-01	84.83	95.69
SP-169 ^e	80.97	
ZS-9301B ^f		91.90

(a~d)同表 1; (e)为大庆油田用破乳剂; (f)为广州石化总厂现用破乳剂

结果表明, RP-01 和 PP-01 对大庆原油破乳效果较好, 而 PP-01 和 BP-01 则较适用于后一种原油。

破乳剂研究中, 合成与破乳试验都要耗费大量的时间与精力, 本文仅进行了 11 次合成实验便完成了五个系列, 共 45 种结构的破乳剂筛选, 效率提高了四倍多, 如果进一步扩大库的容量, 效率还会大大提高。笔者推测, 组合化学法也同样适用于破乳剂的多种改性技术, 一个庞大的破乳剂库的构建计划已在酝酿之中。

参考文献

- [1] Geyson H M, Meloen R H, Barteling S J. Acad. Sci., 1984,81:3998~4002.
- [2] Terrett N K 著. 许家喜, 麻远 译. 组合化学. 北京:北京大学出版社, 1999.
- [3] Menger F M, Eliseev A V, Migulin V A. J. Org. Chem., 1995,60:6666~6667.
- [4] Danielson E, Devenney M, Giaquinta D M et al. Science, 1998,279:837~839.
- [5] Danielson E, Golden J H, McFarland E W et al. Science, 1997,389:934~948.
- [6] 李 斌, 满 瀛, 张宗俭. 农药, 1999,(5):16~18.