

丙烯酸酯类降凝剂的 Monte Carlo 模拟计算 及分子结构设计

陈照军, 安高军, 张宏玉, 杨朝合, 山红红

(中国石油大学化学工程学院, 山东青岛 266580)

摘要:采用 Monte Carlo 方法模拟计算丙烯酸酯类聚合物降凝剂与原油蜡烃组分之间的相互作用力,在此基础上设计、优化降凝剂的分子结构。根据模拟计算结果,合成丙烯酸十八酯同极性单体马来酸酐和苯乙烯的共聚物降凝剂。结果表明,丙烯酸十八酯-马来酸酐-苯乙烯三元共聚物单体比例为 8 : 1 : 1 时,降凝剂对原油的感受性最佳。实验结果与模拟计算结果一致,验证了理论计算的可靠性。

关键词:原油蜡晶; 共聚物; 正十八烷烃; 丙烯酸酯; 降凝剂; Monte Carlo 模拟

中图分类号:TE 624.8

文献标志码:A

Monte Carlo simulation and molecular structure design of acrylic ester pour point depressant

CHEN Zhao-jun, AN Gao-jun, ZHANG Hong-yu, YANG Chao-he, SHAN Hong-hong

(College of Chemical Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The interaction between acrylic ester polymer pour point depressant and crude oil wax hydrocarbon component was studied by Monte Carlo simulation. The molecular structure of pour point depressant was also designed and optimized. According to the results of simulation, the copolymer pour point depressant was synthesized with octadecyl acrylate, polar monomer maleic anhydride and styrene. The results show that pour point depressant is most sensitive to crude oil when the optimal ratio of these three copolymer monomer is 8 : 1 : 1. The experimental results are consistent with simulation results, which confirms the reliability of this simulation method.

Key words: crude oil wax-crystal; copolymer; *n*-octadecane; acrylic ester; pour point depressant; Monte Carlo simulation

中国盛产高含蜡原油,石蜡基原油产量占原油总产量的 70% 以上。含蜡量高的原油在地层条件下,蜡溶在原油中,当原油由井底上升到井口的过程中,由于压力和温度降低,减少了原油对蜡的溶解度,蜡便从原油中析出。这类原油凝点高、低温流动性差、容易析蜡和结蜡,开采过程中,在常温甚至高于常温就会失去流动性,堵塞抽油杆、油井和管线、设备,给石油开采、输送及贮运等造成很大困难^[1]。采用降凝剂能较大程度地降低原油的凝点和改善低温流动性,可实现输油管线全年常温输送,具有巨大的经济价值^[2-4]。聚丙烯酸酯类降凝剂以其低成本、易制备、降凝效果显著等特点而成为国内外研究的

热点^[5-6]。丙烯酸高碳醇酯-马来酸酐-苯乙烯三元共聚物(MSA)作为原油降凝剂具有理想的降凝效果^[7-9]。原油组分相当复杂,石油蜡是 C₁₅ ~ C₇₀ 的直链烷烃,正构烷烃的组成和分布随着油品来源不同而差别较大,从而析蜡过程中析出的正构烷烃组分的组成分布也存在较大的差异^[10-11]。因此研究降凝剂与蜡晶之间的相互作用有重要意义。笔者提出运用 Monte Carlo 方法模拟计算丙烯酸十八酯(AA18)-马来酸酐(MA)-苯乙烯(ST)聚合物单元同十八烷之间的相互作用,利用二元混合物的化学结构来计算混合物的热力学性质,判断不同结构分子间的相容性及作用力,为开发对原油感受性和适用

收稿日期:2013-05-28

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)项目(2012CB215006)

作者简介:陈照军(1977-),男,博士研究生,主要从事柴油降凝剂及炼油工艺研究。E-mail:tingyvxuan@126.com。

性较高的降凝剂^[13]提供理论依据。

1 模拟计算

含蜡原油是一种复杂的烃类和非烃类混合体系,主要由蜡烃、芳香烃、胶质、沥青质和轻烃组分组成。按照石油化学观点^[14],原油中的蜡是指 $C_{15} \sim C_{70}$ 以上的直链烷烃类混合物,其中集中分布在 $C_{16} \sim C_{36}$,是蜡晶组成的重要部分。取正十八烷(C_{18})作为蜡晶的主要成分,采用 Monte Carlo 模拟计算方法,考察原油析蜡过程中不同结构的聚丙烯酸酯类聚合物降凝剂与蜡晶分子间的相互作用。

用 Dreiding 力场优化丙烯酸酯类降凝剂分子与正十八烷组分构成的分子模型体系的能量,采用密度泛函(DFT)理论对选择的丙烯酸酯类降凝剂分子与十八烷组分进行结构优化,其中结构单元采用头尾原子不相互碰撞模式。优化方法采用 GGA-PBE 泛函和 DNP 基组,对原子核的处理采用全电子方法,采用 DIIS 和 smearing 方法加速自洽场的收敛。模拟中采用三维立方格子上的无规自避行走(SAW)链,模型由丙烯酸酯类共聚物降凝剂分子和正十八烷组成。当两组分间相距为一个格点时,认为它们形成一对紧邻接触,记一对相互作用能。模拟采集 100 万个分子相互作用构象,计算每一对构象的相互作用能 E_{ij} ,返回其中 100 个能量最低构象进行分析。两组分间的混合能 E_{mix} 为

$$E_{\text{mix}} = \frac{1}{2} \{ Z_{ij} \langle E_{ij}(T) \rangle + Z_{ji} \langle E_{ji}(T) \rangle - Z_{ii} \langle E_{ii}(T) \rangle - Z_{jj} \langle E_{jj}(T) \rangle \}. \quad (1)$$

式中, Z_{ij} 为 j 分子在 i 分子周围的构象数; E_{ij} 为组分 i 和 j 之间的相互作用能。

Monte Carlo 模拟计算 MSA 共聚物降凝剂与正十八烷之间相互作用的能量最低态如图 1 所示。

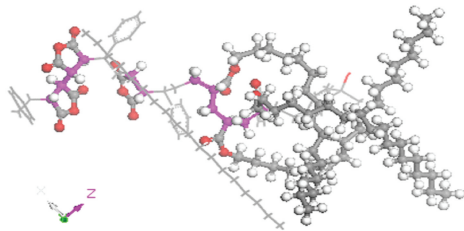


图 1 MSA 共聚物降凝剂与正十八烷间相互作用的能量最低态图

Fig. 1 Diagram of the lowest energy state of the interaction between MSA polymer pour point depressant and *n*-octadecane

2 聚合物的合成

2.1 试剂与仪器

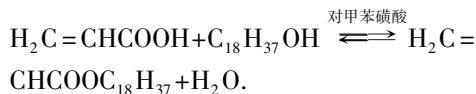
丙烯酸十八酯(实验室自制)、马来酸酐(天津市化学试剂二厂)、苯乙烯(国药集团化学试剂有限公司)、过氧化苯甲酰(BPO,中国亨达精细化学品有限公司,上海)、甲苯(国药集团化学试剂有限公司)、甲醇(国药集团化学试剂有限公司)。

凝点测试仪;傅里叶变换红外光谱仪(尼高力 FI-IR 200,美国 Thermo 公司);强力恒速搅拌机(常州新析仪器有限公司)。

2.2 合成实验

2.2.1 丙烯酸十八酯的合成

在装有温度计、搅拌器、回流冷凝器的三口瓶中,加入一定量的十八醇和阻聚剂,加热至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 使其全部溶解,然后依次加入丙烯酸(酸与十八醇摩尔比为 $1.2:1$)和 1% 对甲苯磺酸,加热至 $112 \sim 115\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应回流 2 h;再继续升温至 $142 \sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$,继续反应,并进行脱水处理,待脱水量与理论值相当时,停止反应。依次采用 6% 碳酸钠溶液和蒸馏水洗涤处理反应液,至水层为中性。最后,对收集的酯层产品进行 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥处理,得到淡黄色膏状固体,即为丙烯酸十八酯产品,以 AA18 表示。反应方程式如下:



2.2.2 丙烯酸十八酯-马来酸酐-苯乙烯三元共聚物 MSA 的合成

在装有冷凝器、温度计及搅拌器的四口烧瓶中,通入氮气 15 min,置换反应器中的空气。加入计量的丙烯酸十八酯、马来酸酐、苯乙烯,加热反应物至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,使之熔化,并不断搅拌。完全溶解后将引发剂 BPO 加入反应器中。加热反应物至 $(84 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,保温反应 3 h。反应结束后,进行减压蒸馏出大部分甲苯溶剂,用甲醇沉淀出共聚物,然后置于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥箱中干燥,即得蜡状 MSA 聚合物降凝剂。反应过程如图 2 所示。

3 结果分析

3.1 模拟结果

采用 Monte Carlo 法分别对不同单体比例的丙烯酸十八酯-马来酸酐-苯乙烯(MSA)聚合物降凝剂与十八烷间的相互作用进行模拟计算,计算二者的混合能,研究考察不同单体合成配比对降凝剂结构与十八烷相互作用的影响,结果如图 3 所示。

(A514 表示 MSA 中丙烯酸十八酯、马来酸酐、苯乙烯三种单体的含量比例为 5 : 1 : 4)。

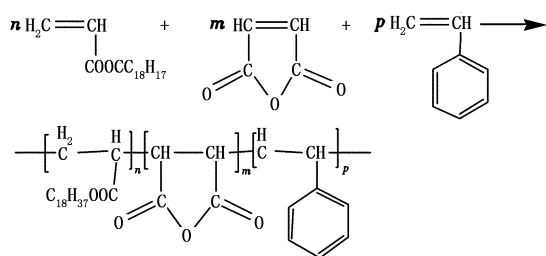


图 2 丙烯酸十八酯、马来酸酐和苯乙烯之间的聚合反应

Fig.2 Polymerization of octadecyl acrylate, maleic anhydride and styrene

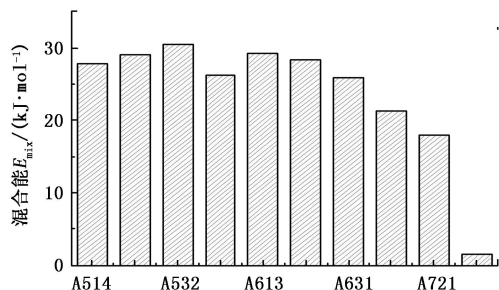


图 3 不同共聚物与正十八烷间的混合能

Fig.3 Mixed energy between different copolymer and *n*-octadecane

由图 3 可以看出,随着 MSA 聚合物中丙烯酸十八酯单体含量的增加,聚合物片段同十八烷之间的相互作用总体呈现下降的趋势,当丙烯酸十八酯(亲油片段)所占比例超过 60% 时下降趋势较明显,且在聚合单体配比为 8 : 1 : 1 时出现最低值。模拟计算结果表明,聚合物单体配比为 8 : 1 : 1 时的降凝效果应该最好。

3.2 聚合物的降凝效果

3.2.1 合成产物的红外表征

利用热熔法将产物在溴化钾片上刮一层很薄的膜,采用傅里叶变换红外光谱仪对合成产物进行表征。MSA(以 A811 为例)的红外光谱如图 4 所示。

从图 4 可以看出,在波数为 2919.60 和 2850.72 cm^{-1} 处出现了较强的特征吸收峰,分别是 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动;在 1735.70 cm^{-1} 处出现了强的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动特征吸收峰;1627.25, 1560.90 和 1434.59 cm^{-1} 处出现了苯环骨架伸缩振动吸收峰;1336.74 cm^{-1} 为酸酐中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰;1160.08 cm^{-1} 为丙烯酸十八酯中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰;723.39 cm^{-1} 处出现了一 $(\text{CH}_2)_n$ -链节($n \geq 4$)的特征吸收峰;此外,1680 ~ 1610 cm^{-1} 无 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰,由此可以说明丙烯酸十八酯、马来酸酐和苯乙烯三种单体

发生了充分的聚合。

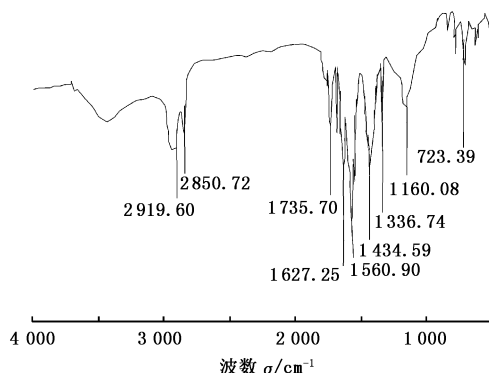


图 4 三元共聚物降凝剂 MSA 的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectrum of terpolymer pour point depressant MSA

3.2.2 降凝剂的感受性评价

选取沈北原油(凝点 40 $^{\circ}\text{C}$)为研究对象,将原油于 65 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理,分别加入 5.0×10^{-4} 不同单体比例合成的 MSA,按照 GB/T 510 原油凝点测定方法进行降凝效果评价,结果表明,当 AA18 : MA : ST 分别为 5 : 1 : 4, 5 : 2 : 3, 5 : 3 : 2, 5 : 4 : 1, 6 : 1 : 3, 6 : 2 : 2, 6 : 3 : 1, 7 : 1 : 2, 7 : 2 : 1, 8 : 1 : 1 时,原油的凝点分别为 39、40、40、38、38、37、37、36、36、35 $^{\circ}\text{C}$ 。可以看出,该系列聚合物降凝剂随着丙烯酸十八酯含量的增加,原油的凝点降低幅度逐渐增加,在丙烯酸十八酯-马来酸酐-苯乙烯聚合物单体配比为 8 : 1 : 1 时出现最佳的感受性,凝点降幅可以达到 5 $^{\circ}\text{C}$ 。这一结果说明降凝剂中的长链烷基与极性基团的含量要有一最佳比例,才能获得较好的降凝效果。这是因为蜡晶的重要组成部分为长链的正构烷烃,为了保证较好的相容性,降凝剂应具有有一定长度的烷烃碳链特征(非极性亲油基团),同时还需要适量的极性基团来改变蜡晶的空间生长状态,二者的良好匹配才能达到较好的降凝效果。降凝剂的降凝作用除与其分子结构密切相关外,还与原油中蜡的碳数分布的匹配程度有关,降凝剂的结构与油中蜡结构分布的匹配作用越强,降凝效果越好^[8]。

根据共晶理论^[15]可知,不加降凝剂时原油中蜡晶呈二维生长, X 、 Y 轴方向上的生长速率过快,蜡晶长成菱形片状,长大至约 200 μm 时,联结成三维网状结构,破坏了油品的流动性。加入降凝剂后,降凝剂分子在油品的浊点温度下析出,由于降凝剂分子的长链烷基基团与蜡分子中的长碳链有足够的相似性而进入蜡晶的晶格中,取代晶格中的蜡分子(正构烷烃分子)发生共晶。但是由于降凝剂分子中的极性基团部分与蜡晶分子不同,阻碍了蜡晶在 X 、 Y

轴方向上的生长,相对加快了蜡晶在 Z 轴方向上的生长速度。随着降凝剂质量浓度的增加,蜡晶逐渐向着分枝多的树枝状结晶方向发展。当进一步增加质量浓度时,在促进向 Z 轴方向生长的同时,抑制了向 X 、 Y 轴方向的生长,晶型由不规则的块状向四棱锥、四棱柱形转变。蜡的这种结晶形态,使其比表面积相对减小,表面能下降而难于聚集形成三维网状结构,使蜡不能很快形成大的片状结构,从而降低原油的凝点,改善柴油的低温流动性能。

根据吸附-共晶机制^[16]可知,在空白柴油的浊点温度开始析蜡时,降凝剂中的长链烷烃基团与蜡发生良好的相互作用而吸附在蜡晶的表面,并且使其非极性部分进入蜡晶晶核而与之共晶;其伸在面外的极性基团则对烷烃分子的沉积起到排斥作用,使烷烃分子不能任意沉积,也阻止了不同蜡晶晶粒之间的相互粘结,提高晶粒的完整性和分散度,使蜡不能很快形成大的片状结构,从而改善柴油的低温流动性能。

从降凝作用机制的共晶理论和吸附-共晶理论均可看出,要达到较好的降凝效果,降凝剂中的长链烷基与极性基团的含量必须要有一最佳比例。笔者研究的降凝剂在丙烯酸十八酯、马来酸酐、苯乙烯单体配比为8:1:1时出现最佳的感受性,且实验验证结果与模拟计算结果一致,说明本文通过 Monte Carlo 模拟计算的方法来设计、优化降凝剂分子结构是可行的。

4 结 论

(1) Monte Carlo 模拟计算可为降凝剂分子结构的设计提供可靠的理论依据。

(2) 随着 MSA 聚合物中丙烯酸十八酯亲油片段含量的增加,其与十八烷之间的混合能总体呈现下降趋势,当单体比例为8:1:1时混合能出现最低值。

(3) 不同单体比例 MSA 的降凝评价结果表明,当单体配比为8:1:1时所合成的聚合物降凝效果最佳。实验结果与模拟计算结果一致,验证了理论计算的可靠性。

参考文献:

- [1] 王春. 清防蜡剂的研制[J]. 精细化工, 1997, 14: 29-30.
WANG Chun. The development of clear paraffin inhibitor [J]. Fine Chemical Engineering, 1997, 14: 29-30.
- [2] 王敏, 赵静. 原油降凝剂及其在我国原油中的应用[J]. 现代化工, 2001, 21: 58-61.
WANG Min, ZHAO Jing. Pour point depressants for

crude oil and its applications in China [J]. Modern Chemical Engineering, 2001, 21: 58-61.

- [3] HERBERT W, SIGMAR-PETER von H, MICHAEL F, et al. New copolymers, mixtures thereof with poly (methyl) acrylate esters and the use thereof for improving the cold fluidity of crude oils; US, 5349019 [P]. 1994-09-20.
- [4] 康万利, 马一致. 原油降凝剂研究进展[J]. 油气储运, 2005, 24(4): 3-9.
KANG Wan-li, MA Yi-mei. The advance research on pour point depressants for crude oil [J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2005, 24(4): 3-9.
- [5] 张红, 沈本贤, 庞春天. 一种含氮聚合物原油降凝剂的合成及应用[J]. 华东理工大学学报, 2007, 33(1): 10-13.
ZHANG Hong, SHEN Ben-xian, PANG Chun-tian. Synthesis and application of a new style crude oil pour point depressant [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2007, 33(1): 10-13.
- [6] 胡忠前, 马喜平, 李永强. 原油降凝降粘剂的合成与性能评价[J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(1): 37-41.
HU Zhong-qian, MA Xi-ping, LI Yong-qiang. Synthesis and performance evaluation of pour point depressants for crude oil [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2007, 36(1): 37-41.
- [7] 王东, 赵晓非, 马春曦, 等. 高蜡原油复配降凝剂的研究[J]. 精细石油化工进展, 2007, 8(12): 31-34.
WANG Dong, ZHAO Xiao-fei, MA Chun-xi, et al. Study on compound pour point depressant for waxy crude oil [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2007, 8(12): 31-34.
- [8] 张红, 沈本贤. 蜡晶形态结构对原油降凝的影响[J]. 石油学报: 石油加工, 2006, 22: 74-79.
ZHANG Hong, SHEN Ben-xian. Effect of wax crystal morphology on the pour point decline of crude oil [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2006, 22: 74-79.
- [9] BORTHAKUR A, LASKAR N C, MAZUMDAR R K, et al. Synthesis and evaluation of alkylfumarate-vinyl acetate copolymers in combination with alkylacrylates as flow improvers for Borholla crude oil [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1995, 62: 75-78.
- [10] 张春兰, 李谦定, 张喜文. MMVA 柴油低温流动性改进剂的合成及性能评价[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2007, 22: 100-103.
ZHANG Chun-lan, LI Qian-ding, ZHANG Xi-wen. Synthesis and performance evaluation of a diesel low-temperature liquidity modifier MMVA [J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2007,

- 22:100-103.
- [11] 于海莲, 齐邦峰, 王璐璐. 醇解型柴油降凝剂的合成及其应用[J]. 石油学报:石油加工, 2006,22:91-96.
YU Hai-lian, QI Bang-feng, WANG Lu-lu. Synthesis of alcoholysis depressant and its application for diesel fuel [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2006,22:91-96.
- [12] 朱俊杰, 王志遵, 李常青. 改性聚丙烯酸高级酯的合成及降凝效果的考察[J]. 燃料化学学报, 2002,30:328-331.
ZHU Jun-jie, WANG Zhi-zun, LI Chang-qing. Synthesis and evaluation of mpae as pour point depressant for diesels[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002,30:328-331.
- [13] 王艺峰, 陈正国, 程时远. 聚苯乙烯与溶剂体系相容性的计算机模拟[J]. 胶体与聚合物, 2000,18:24-29.
WANG Yi-feng, CHEN Zheng-guo, CHENG Shi-yuan. Computer simulation of miscibility of polystyrene and solvents system[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2000,18:24-29.
- [14] 权忠舆. 原油改性处理的管道输送工艺[J]. 油气储运, 1996,15:1-6.
QUAN Zhong-yu. On modified crude oil pipeline transportation process[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 1996,15:1-6.
- [15] 李克华. 降凝剂及其降凝机理[J]. 石油与天然化工, 1993,22(1):44-49.
LI Ke-hua. Pour-point depressant and its depression mechanism[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 1993,22(1):44-49.
- [16] 杨智勇, 王一平, 周丹, 等. EVA型柴油低温流动性能改进剂的研制. 化学工业与工程, 2004,21(5):347-350.
YANG Zhi-yong, WANG Yi-ping, ZHOU Dan, et al. Development of EVA low temperature flow improver for diesel fuel [J]. Chemical Industry and Engineering, 2004,21(5):347-350.

(编辑 刘为清)

(上接第139页)

- [5] 于航, 李术元, 靳广州, 等. 桦甸页岩油柴油馏分加氢精制生产清洁燃料油的研究[J]. 燃料化学学报, 2010,38(3):297-301.
YU Hang, LI Shu-yuan, JIN Guang-zhou, et al. Hydrotreating of the diesel distillate from Huadian shale oil for production of clean fuel [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010,38(3):297-301.
- [6] SUGIMOTO Y, NARANGEREL J. Deep hydrotreatment of middle distillates obtained by pyrolysis of oil shale and oil sands bitumen [J]. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2010,53(2):101-104.
- [7] LUIK H, LINDARU E, VINK N, et al. Upgrading of estonian shale oil distillation fractions(1): hydrogenation of the 'diesel fraction' [J]. Oil Shale, 1999,16(2):141-148.
- [8] LUIK H, VINK N, LINDARU E, et al. Upgrading of estonian shale oil distillation fractions(5): hydrogenation of heavy mazute [J]. Oil Shale, 2000,17(1):25-30.
- [9] WILLIAMS P T, CHISHTI H M. Reaction of nitrogen and sulphur compounds during catalytic hydrotreatment of shale oil [J]. Fuel, 2001,80(7):957-963.
- [10] LANDAU M V, HERSKOWITZ M, GIVONI D, et al. Medium severity hydrotreating and hydrocracking of Israeli shale oil(II): testing of novel catalyst systems in a trickle bed reactor [J]. Fuel, 1998,77(1/2):3-13.
- [11] LANDAU M V, HERSKOWITZ M, GIVONI D, et al. Medium severity hydrotreating and hydrocracking of Israeli shale oil(III): hydrocracking of hydrotreated shale oil and its atmospheric residue for full conversion to motor fuels [J]. Fuel, 1998,77(14):1589-1597.
- [12] TONG Jian-hui, LIU Jian-guo, HAN Xiang-xin, et al. Characterization of nitrogen-containing species in Huadian shale oil by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Fuel, 2013,104:365-371.
- [13] LANDAU M V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils [J]. Catalysis Today, 1997,36:393-429.
- [14] 姚春雷, 全辉, 张忠清. 中、低温煤焦油加氢生产清洁燃料油技术[J]. 化工进展, 2013,32(3):501-507.
YAO Chun-lei, QUAN Hui, ZHANG Zhong-qing. Hydrogenation of medium and low temperature coal tars for production of clean fuel oil [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013,32(3):501-507.
- [15] 方向晨. 国内外渣油加氢处理技术发展现状及分析[J]. 化工进展, 2011,30(1):95-104.
FANG Xiang-chen. Development of residuum hydroprocessing technologies [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011,30(1):95-104.
- [16] TIWARI R, RANA B S, KUMAR R, et al. Hydrotreating and hydrocracking catalysts for processing of waste soya-oil and refinery-oil mixtures [J]. Catalysis Communications, 2011,12:559-562.

(编辑 刘为清)