

原油降粘剂组分的红外光谱及核磁共振氢谱的分析研究

朱红¹, 关润伶¹, 申靓梅²

1. 北京交通大学理学院化学所, 北京 100044

2. 北京理工大学理学院, 北京 100081

摘要 为了明确原油降粘剂的主要组分, 采取蒸馏、溶解—沉淀法及柱色谱法对原油降粘剂进行分离与纯化, 用红外光谱法对其主要组分官能团的结构进行了鉴定, 推断其主要组分是丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸三元共聚物, 用核磁共振氢谱及质谱进行了结构确认及定量分析, 共聚物中3种单体: 丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸的摩尔数比为 37.1 : 25.8 : 37.1; 重量百分比为 41.1 : 28.8 : 29.8。用红外光谱对甲醇溶液部分进行了结构分析, 结果表明, 非离子表面活性剂为聚氧乙烯醚, 分子量范围是 800 ~ 1 600, 阴离子表面活性剂为烷基苯磺酸钠, 其余为助剂和水。

关键词 原油降粘剂; 傅里叶变换红外光谱; 核磁共振氢谱; 质谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)01-0074-04

引言

为了使高粘原油易于开采, 在开采过程中通常要加入降粘剂。在目前使用的降粘剂中, 有油溶性的高分子降粘剂, 也有水溶性的乳化降粘剂, 根据实际需要进行选用。目前研制和使用的降粘剂基本上只对研究对象起作用, 选择性和专一性很强。所以, 在现场开采过程中, 常根据需要研制有针对性的降粘剂。为了缩短研制周期, 有必要对目前使用效果较好、针对性强的降粘剂产品进行综合分析, 以满足生产的需要。红外光谱、核磁共振波谱等分析手段常用于综合分析未知样品^[1,2], 本文用红外光谱、核磁共振波谱等分析手段对一种新型高效乳化降粘剂进行了综合分析。

目前所使用的降粘剂基本上为两类, 一类是以高分子二元或三元共聚物为主剂的油溶性降粘剂, 如丙烯酸/马来酸酐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酸/马来酸酐、马来酸酐/醋酸乙酯/丙烯酸酯、苯乙烯/甲基丙烯酸酯/丙烯酰胺、马来酸酐/苯乙烯/丙烯酸酯共聚物^[3]; 一类是用多种表面活性剂经复配而成的乳化降粘剂。所用的表面活性剂主要有如下几种, 烷基酚聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚硫酸钠盐、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪醇硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠盐、烷基苯磺酸盐和两段或三段环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物等^[4]。在实际应用中, 往往是将几种作用不同的组分进行复配, 其中的协同效应可起到大幅度降低黏度的作

用。

在实际应用中, 乳化降粘剂由于使用方便、成本低、效果好, 因而应用较为广泛。本文针对一种在某油田使用效果较好的进口乳化降粘剂进行了综合分析, 该乳化降粘剂的含水量很高, 所以, 在分析过程中, 先对样品进行烘干除水, 再通过溶解—沉淀、柱层析法^[5,6]对所得组分进行了分离。通过红外光谱法对各组分的官能团结构进行了鉴定, 通过核磁共振氢谱和质谱对主要组分进行了结构确定^[7]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker EQUINOX55 傅里叶红外光谱仪, 分辨率为 2 cm^{-1} , 检测器是 DTGS, 试样用溴化钾压片; DMX300 核磁共振波谱仪, 磁场强度为 300 MHz, 以四甲基硅烷内标, 试样用三氟乙酸溶解。扫描 80 次; MALDI-TOF 质谱分析仪。FLASH EA1112 元素分析仪; 甲醇、甲苯均为分析纯。

1.2 样品的制备

称取 2.00 g 样品于 150 mL 烧杯中, 油浴加热, 除去大部分水后, 再用真空烘箱除去样品中剩余水分, 固态物质作元素分析。另取 2.00 g 样品置于 150 mL 烧杯中, 加入甲苯, 搅拌溶解充分后, 边搅拌边加入 50 mL 甲醇, 抽滤, 滤出物用甲醇洗涤数次, 于红外灯下烘干至恒重, 对其作红外光谱、核磁共振氢谱的分析。对溶液部分进行减压蒸馏以除去

收稿日期: 2005-12-08, 修订日期: 2006-03-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(50174054)资助

作者简介: 朱红, 女, 1957年生, 北京交通大学理学院化学所教授

e-mail: zhuho128@263.net

甲苯和甲醇, 油浴蒸干, 用甲醇溶解, 用柱层析法进行分离, 分离方案如图 1 所示, 然后对分离出的各组分进行红外光谱分析。

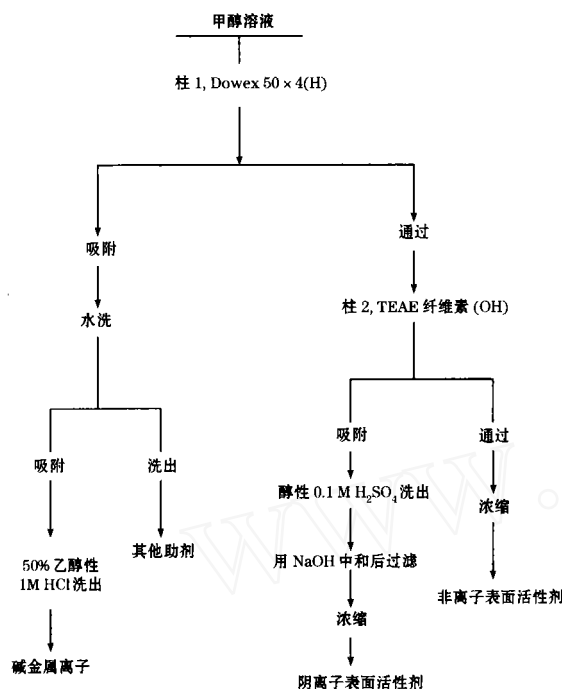


Fig 1 Analysis of sample in methanol

1.3 样品结构分析

1.3.1 元素分析

用元素分析仪测定样品中 C, H 和 N 的含量。

1.3.2 结构分析

样品均匀涂于溴化钾压片上, 测得红外谱图, 再将其于红外灯下烤数分钟后, 测红外光谱图, 波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 核磁共振氢谱用三氟乙酸在 DMX300 核磁共振波谱仪得到, 质谱图在 MALDF70F 质谱分析仪上得到。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

对除水后烘干的样品称量, 占总样品含量的 30.7%, 然后对其进行了元素分析, 结果如表 1。

Table 1 Elemental analysis of the sample with water removed

元素名称	C	O	H	N	S
含量/ %	54.17	31.13	7.64	<0.30	0.47

从元素分析结果看, 样品主要由 C, H 和 O 三种元素组成, 这是主剂所含的元素, 少量元素氮和硫可能是助剂所含的元素。

2.2 结构解析

2.2.1 对甲醇析出物的解析

对甲醇析出物进行了红外光谱与核磁共振氢谱实验, 得到的红外图谱如图 2。从图中看出, $2983, 2929 \text{ cm}^{-1}$ 峰

是 $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$ 的伸缩振动, $17341, 1450, 1385 \text{ cm}^{-1}$ 峰是饱和羧酸的特征峰, $1178, 1258 \text{ cm}^{-1}$ 峰是 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的特征峰, 其核磁共振谱图见图 3, 图谱解析如表 2。参照丙烯酸及其酯的标准红外光谱图, 综合分析后得出, 样品的主剂为丙烯酸乙酯/ 甲基丙烯酸甲酯/ 丙烯酸三元共聚物。可能的结构为见 Scheme 1。

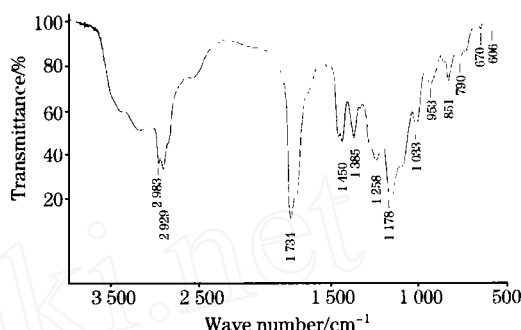


Fig. 2 IR spectral analysis of sample deposited from methanol

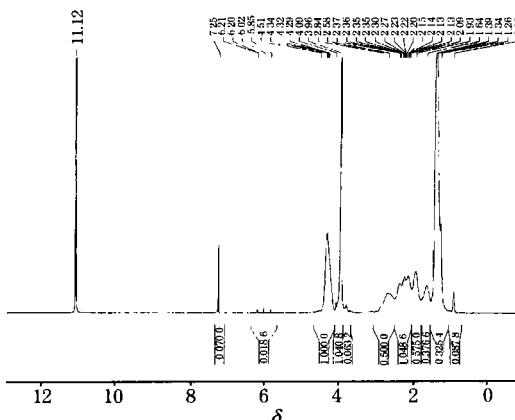
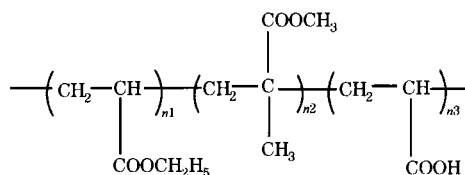


Fig. 3 ^1H NMR analysis sample deposited from methanol



Scheme 1 The structure of sample

从 ^1H NMR 分析结果计算出 n_1, n_2, n_3 为 4 3 4。丙烯酸乙酯: 甲基丙烯酸甲酯: 丙烯酸的摩尔数比为: 37.1 25.8 37.1; 重量百分比为 41.1 28.8 29.8。

2.2.2 对甲醇溶液的组分进行结构解析

用图 1 的分析方案对甲醇溶液进行分离后, 对分离出的各个组分进行红外光谱分析, 非离子表面活性剂的红外光谱如图 4, 波数为 3414 cm^{-1} 的峰是 $-\text{OH}$ 的强吸收峰, $2958, 2919 \text{ cm}^{-1}$ 峰是 $-\text{CH}_3-$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的强吸收峰, 1110 cm^{-1} 峰是醚键 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的强吸收峰, 723 cm^{-1} 峰则是碳链 $(-\text{CH}_2)_n$ 的吸收峰。非离子表面活性剂的质谱图如图 5, 从图中得知, 非离子表面活性剂的链节单元的分子量 44, 即

是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 单元的原子量之和, 所以非离子表面活性剂的主要组分是聚氧乙烯醚即: $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$, 分子量范围在 800 ~ 1 600 内。

Table 2 ^1H NMR analysis results of the sample deposited in methanol

化学位移/ δ	特征官能
0.91	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$
1.39	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$
2.15	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$
3.96	CH_3-O
4.32	$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$

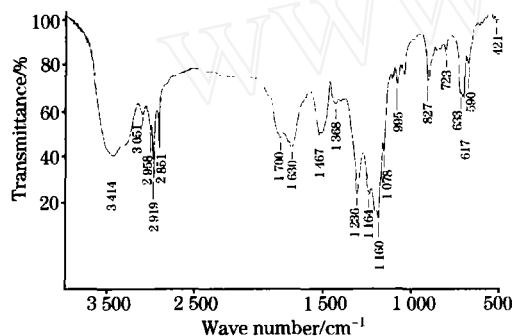
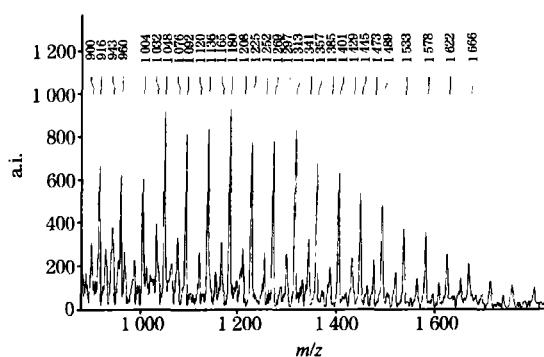


Fig. 4 IR of nonionic surfactant

阴离子表面活性剂的红外光谱如图 6, 2 983, 2 929 cm^{-1} 是 CH_3- 和 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰, 1 734 cm^{-1} 是 $-\text{C}=\text{O}$ 的强吸收峰, 1 466 cm^{-1} 是苯环的特征峰, 1 380 cm^{-1} 是末端甲基 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰, 1 178 cm^{-1} 是磺酸基 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的强吸收峰。在实际应用中为降低成本, 乳化降粘剂的组分中常使用石油磺酸盐作为阴离子表面活性剂, 与非



参 考 文 献

- [1] HE Wen-xuan(何文绚), Robert Shanks. Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1553.
- [2] WANG Xiao-yan, HE Qing, PAN Ming-chu, et al(王小燕, 何清, 潘明初, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 607.
- [3] ZHOU Feng-shan, WU Jin-guang(周凤山, 吴瑾光). Oil Field Chemistry(油田化学), 2001, 18(3): 268.
- [4] FENG Tao, WU Di, LIN Sen, et al(冯涛, 吴迪, 林森, 等). Oil Gasfield Surface Engineering(油气地面工程), 1999, 18(3): 5.
- [5] ZHU Shan-nong(朱善农). Analysis by Synthesis of Polymer Material(高分子材料的剖析). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1998. 14.
- [6] Kroschwitz J I. Polymers: Polymer Characterization and Analysis. New York: Wiley Interscience, 1990. 293.
- [7] NING Yong-cheng(宁永成). Structural Identification of Organic Compound and Organic Spectroscopy(有机化合物结构鉴定与有机波谱学). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2001. 84, 266.

Analysis and Identification of Emulsifying Viscosity Reducer by FTIR and ^1H NMR

ZHU Hong¹, GUAN Run-ling¹, SHEN Jing-mei²

1. Institute of Chemistry, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

2. School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract Separation and purification of viscosity reducer for crude oil were performed with distillation and dissolution-precipitation. The functional group of its main component was identified by FTIR. It was deduced that the main component of the crude oil viscosity reducer is the tricopolymer of poly ethyl acrylate/ methyl methacrylate/ acrylic acid. The structure of the component was also ascertained and quantitatively analysed with ^1H NMR and MS. The mol ratio of the three monomers is 37.1 25.8 37.1, and the mass ratio is 41.1 28.8 29.8. The structure of the part soluble in methanol was identified by FTIR. The result showed that the nonionic surfactant is poly ethylene oxide with the molecular mass range of 800-1 600, and the anionic surfactant is alkylbenzene sulfonate. The residue is accessory ingredient and water.

Keywords Viscosity reducer for crude oil; FTIR; ^1H NMR; MS

(Received Dec. 8, 2005; accepted Mar. 28, 2006)