

提高聚丙烯酰胺相对分子质量实验条件研究

郭学信

(山东胜利职业学院 石油工程系, 山东 东营 257097)

摘要: 聚合物驱已成为老油田提高采收率的重要手段之一, 驱油用聚丙烯酰胺相对分子质量约为 $2\ 000 \times 10^4$, 就相同结构和组成的聚合物而言, 相对分子质量越大, 增粘性能越好, 驱油效率越高。利用精制丙烯酰胺单体、碳酸钠和水为主要原料, 采用水溶液均相聚合, 分析了起始反应温度、螯合剂 EDTA-2Na 的物质的量浓度、水解时间等对聚丙烯酰胺相对分子质量的影响, 确定了较高相对分子质量聚丙烯酰胺的合成条件。结果表明, 在起始反应温度为 $10\ ^\circ\text{C}$, 螯合剂 EDTA-2Na 的物质的量浓度为 $0.168\ \text{mmol/L}$, 水解时间为 $5\ \text{h}$ 时, 聚丙烯酰胺相对分子质量最大。

关键词: 聚丙烯酰胺 相对分子质量 螯合剂 水解时间 反应温度

中图分类号: TE357.431

文献标识码: A

文章编号: 1009-9603(2014)02-0035-03

聚丙烯酰胺是丙烯酰胺的聚合产物, 是一种线型水溶性高分子化合物^[1-2]。聚丙烯酰胺以其良好的增稠性、絮凝性、剪切性、降阻性和分散性, 被广泛应用于钻井、堵水调剖和三次采油等领域^[3-5]。聚合物可增加注入水的粘度, 降低油层的水相渗透率, 改善水油流度比, 提高驱油剂的波及体积和驱替效率, 进而提高原油采收率。中国大庆、胜利、河南等油区开展了大规模聚合物驱油技术的推广应用, 动用石油地质储量达 $10 \times 10^8\ \text{t}$ 以上, 年产油量达 $1\ 300 \times 10^4\ \text{t}$, 聚合物驱油技术已成为中国老油区大幅度提高采收率的主导技术之一^[6-8]。目前驱油用聚丙烯酰胺相对分子质量约为 $2\ 000 \times 10^4$, 就相同结构和组成的聚合物而言, 分子质量越大, 增粘性能越好, 驱油效率越高, 因此提高聚合物相对分子质量成为提高聚合物驱油性能的主要方法之一^[9-10]。然而, 对聚丙烯酰胺合成条件的研究主要集中在反应趋势的定性分析和引发体系的优选上, 对反应条件的量化分析较少^[11]。因此, 笔者采用水溶液均相聚合对聚丙烯酰胺的合成条件进行实验研究, 分析了起始反应温度、螯合剂 EDTA-2Na 的物质的量浓度以及水解时间对其相对分子质量的影响, 以确定合成较高相对分子质量聚丙烯酰胺的最佳条件。

1 实验方法

在丙烯酰胺单体水溶液中加入碳酸钠形成均

相合成溶液, 控制一定的反应条件, 使丙烯酰胺在引发体系中聚合生成聚丙烯酰胺。该工艺对反应温度和杂质成分影响较为敏感, 对引发体系的性能要求较高, 为得到较高相对分子质量的聚丙烯酰胺, 需要严格控制反应条件。

1.1 实验试剂

丙烯酰胺单体是丙烯腈在骨架铜催化水合作用下水解, 产物进行 2 次蒸馏去除易挥发杂质组分, 得到的粗丙烯酰胺单体。将粗丙烯酰胺单体经过活性炭脱色—阳离子交换树脂—阴离子交换树脂—混合柱等精制过程得到高纯度的丙烯酰胺单体。活性炭的吸附及过滤能力强, 可除去粗丙烯酰胺单体中的悬浮物和大颗粒杂质; 阳离子交换树脂能与单体溶液中带正电的离子或基团进行置换, 清除 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} ; 阴离子交换树脂可与单体溶液中带负电的离子或基团进行置换, 清除 Cl^- 和 HSiO_3^- ; 再经过混合柱处理, 即可得到高纯度的丙烯酰胺溶液。其他实验试剂包括: 高纯度的去离子水, 电导率不大于 $2\ \mu\text{S/cm}$; 纯度大于 99.99% 的氮气; 纯度大于 99% 的碳酸钠, 工业品; 纯度大于 99.5% 的过硫酸钾和纯度大于 99% 的硫酸铜, 均为分析纯。

1.2 实验参数的测定

丙烯酰胺的质量浓度 在 $(25 \pm 0.2)\ ^\circ\text{C}$ 条件下, 丙烯酰胺水溶液的折射率与质量浓度^[12]的关系为

$$C = 631.7(n_D - 1.3325) \quad (1)$$

式中: C 为丙烯酰胺的质量浓度, g/L ; n_D 为折

收稿日期: 2013-12-18。

作者简介: 郭学信, 男, 副教授, 从事化学化工方面的科研和教学工作。联系电话: 13176618091, E-mail: slgx999@163.com。

基金项目: 国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”(2011ZX05022-001)。

射率, %。

聚丙烯酰胺固含量 参照聚丙烯酰胺固含量的测定方法^[13], 在称量瓶中加入0.6~0.8 g聚丙烯酰胺样品, 置于温度为(105±1) °C的恒温干燥箱中, 烘至恒重后冷却至室温, 测定干燥前后聚丙烯酰胺的质量变化。其固含量的计算式为

$$s = \frac{m}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: s 为聚丙烯酰胺的固含量, %; m 为聚丙烯酰胺干燥后的质量, g; m_0 为聚丙烯酰胺干燥前的质量, g。

聚丙烯酰胺相对分子质量 利用测定聚丙烯酰胺特性粘数的方法测定其相对分子质量^[14], 在(30±0.05) °C下, 用乌氏粘度计测定聚丙烯酰胺溶液的特性粘数。聚丙烯酰胺的相对分子质量为

$$M = 1.563 \times 10^5 \eta^{1.515} \quad (3)$$

式中: M 为聚丙烯酰胺的相对分子质量; η 为聚丙烯酰胺溶液的特性粘数。

1.3 实验步骤

实验步骤与工业生产流程一致, 包括: ①测定丙烯酰胺溶液的质量浓度, 加入一定量的去离子水, 搅拌均匀。②将反应母液转移至广口瓶, 加入一定量的碳酸钠溶液, 安装好反应装置。③将广口瓶置于冰水浴中, 降温至所需的起始反应温度, 恒温; 加入螯合剂EDTA-2Na; 向广口瓶中通入氮气30 min, 加入引发剂; 继续通入氮, 5 min后停止, 密封广口瓶, 静置保温。④当聚合反应达到最高温度后, 将广口瓶置于恒温水浴中水解。⑤将水解后的胶体卸出, 造粒, 放入恒温干燥箱中。⑥将经过烘干的样品进行粉碎等处理后, 得到白色聚合物样品。

2 实验条件分析

2.1 起始反应温度

随着温度升高, 聚合反应速率明显加快^[15], 但聚合物相对分子质量会降低。提高聚丙烯酰胺的相对分子质量, 须选择尽可能低的聚合起始反应温度。但是起始反应温度太低, 会使丙烯酰胺晶体析出, 影响聚合反应的转化率, 同时会使反应的诱导期增长, 有时甚至不能引发反应。由聚丙烯酰胺相对分子质量随起始反应温度的变化规律(图1)可知, 起始反应温度为8 °C时, 聚丙烯酰胺的相对分子质量为 $1\ 880.5 \times 10^4$; 而起始反应温度为10 °C时, 相对分子质量为 $2\ 109.9 \times 10^4$, 这是由于起始反应温度为8 °C时, 反应母液中有丙烯酰胺单体析出, 降低了

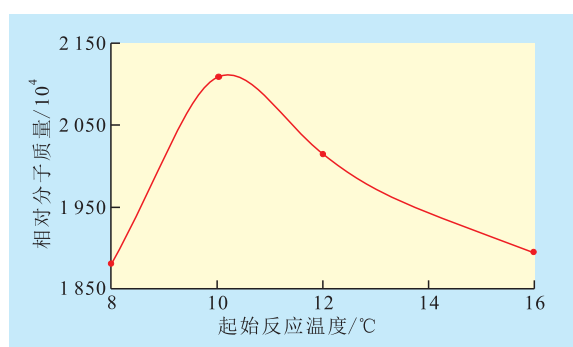


图1 聚丙烯酰胺相对分子质量随起始反应温度的变化

反应体系中单体的浓度, 导致相对分子质量降低。当起始反应温度为12 °C时, 相对分子质量降至 $2\ 015.8 \times 10^4$; 起始反应温度继续升高至16 °C时, 相对分子质量仅为 $1\ 895.3 \times 10^4$ 。因此, 起始反应温度为10 °C时, 可得到相对分子质量较高的聚丙烯酰胺。

丙烯酰胺聚合反应是放热过程, 当聚合体系的散热速率大于反应的产热速率时, 体系的温度降低, 当反应体系温度升至最高点时反应终止。由不同起始温度下聚合反应温度变化(图2)可知, 随着起始反应温度的升高, 起始反应速率增大, 聚合反应时间缩短, 聚合体系最终温度升高。起始反应温度为10 °C时, 聚合反应时间为120 min, 聚合体系最终温度为56.5 °C, 反应时间和最终温度都较为适中, 有利于反应条件的控制和相对分子质量的提高。

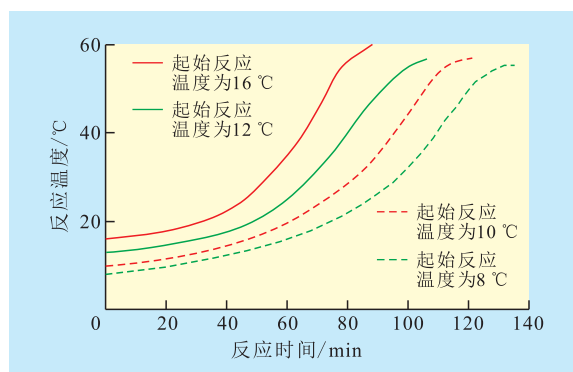


图2 不同起始反应温度下聚合反应温度变化

2.2 螯合剂EDTA-2Na的物质的量浓度

实验采用的丙烯酰胺虽然经过精制, 但仍含有0.1~8 mg/kg的铜。铜离子可与自由基结合, 具有阻聚作用。在聚合过程中加入一定量的螯合剂可消除或减轻铜离子的阻聚作用。由螯合剂EDTA-2Na物质的量浓度对聚丙烯酰胺相对分子质量的影响(图3)可知, 未添加螯合剂EDTA-2Na时, 聚丙烯酰胺的相对分子质量仅为 $1\ 908.6 \times 10^4$, 随着螯合剂EDTA-2Na的物质的量浓度的增加, 相对分子质量先增大后减小。当物质的量浓度为0.16~0.18

mmol/L时,聚丙烯酰胺相对分子质量最大,接近 $2\ 100\times 10^4$ 。继续增加螯合剂EDTA-2Na的浓度,聚丙烯酰胺的相对分子质量迅速下降,这是因为过量的螯合剂EDTA-2Na充当了链转移剂^[16],发生了链转移反应,导致聚丙烯酰胺的相对分子质量下降。结合工业配方,确定螯合剂EDTA-2Na的最佳物质的量浓度为0.168 mmol/L。

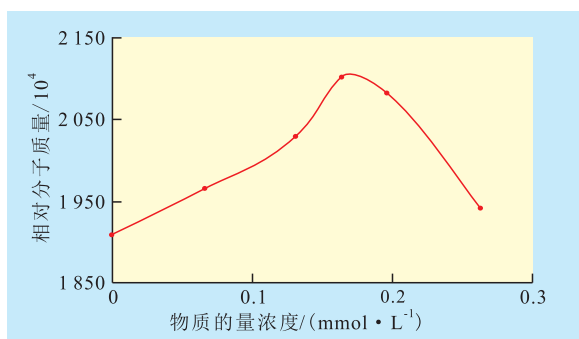


图3 螯合剂EDTA-2Na的物质的量浓度对聚丙烯酰胺相对分子质量的影响

2.3 水解时间

聚丙烯酰胺在碱性条件下水解时,部分酰胺基转化成羧基,得到阴离子型聚丙烯酰胺。水解时间不仅影响聚丙烯酰胺的水解度,也会影响聚丙烯酰胺的相对分子质量。将水解度为25%作为目标水解度^[16],起始反应温度为10℃,水解温度恒为80℃,考察水解时间为3~6h时,对聚丙烯酰胺相对分子质量的影响。实验结果(图4)表明,随着水解时间的延长,聚丙烯酰胺的水解度逐渐增大,水解时间为4~5h时,聚丙烯酰胺的水解度约为25%;当水解时间为6h时,聚丙烯酰胺的水解度为25.7%,已水解过度。当聚丙烯酰胺的水解时间为3~6h时,聚丙烯酰胺的相对分子质量先增加后减小,水解时间为5h时,聚丙烯酰胺的相对分子质量最高。这是因为水解时间过短,水解不够充分;水解时间过长,聚合物热降解严重,影响聚丙烯酰胺的相对分子质量。

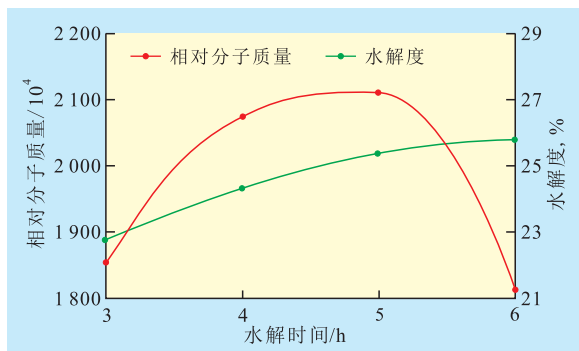


图4 聚丙烯酰胺相对分子质量和水解度与水解时间的关系

3 结论

聚丙烯酰胺的相对分子质量随起始反应温度的增加先增加后减小,当起始反应温度为10℃时,相对分子质量相对较高。螯合剂EDTA-2Na可消除或减轻金属离子杂质的阻聚作用,有利于提高聚丙烯酰胺的相对分子质量,同时螯合剂EDTA-2Na也是一种链转移剂,浓度过高会发生链转移反应,使聚丙烯酰胺的相对分子质量降低,其最佳物质的量浓度为0.168 mmol/L。聚丙烯酰胺的相对分子质量随水解时间先增加后降低,水解时间过短,水解不够充分;水解时间过长,聚合物热降解严重;水解时间为5h时,聚丙烯酰胺的相对分子质量最大。

参考文献:

- [1] 方道斌,郭瑞威,哈润华.丙烯酸酰胺聚合物[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 钱伯章.聚丙烯酰胺的生产技术与市场分析[J].化学工业,2010,28(2):15-19.
- [3] 林春阳,薛新生,朱玥珺,等.油藏流动条件下聚合物溶液老化规律及应用[J].油气地质与采收率,2013,20(1):77-80.
- [4] 徐辉,孙秀芝,韩玉贵,等.超高分子聚合物性能评价及微观结构研究[J].石油钻探技术,2013,41(3):114-118.
- [5] 刘玉章.EOR聚合物驱提高采收率技术[M].北京:石油工业出版社,2006.
- [6] 宋新旺,李哲.缔合聚合物在多孔介质中的渗流运移特征[J].油气地质与采收率,2012,19(4):50-52.
- [7] 陈才,卢祥国,杨玉梅.复配聚合物驱油效果及影响因素研究[J].特种油气藏,2011,18(5):105-107,141.
- [8] 张建华.聚合物凝胶体系在孔隙介质中交联及运移封堵性能研究[J].油气地质与采收率,2012,19(2):54-56,63.
- [9] 曹瑞波,韩培慧,高淑玲.不同驱油剂应用于聚合物驱油后油层的适应性分析[J].特种油气藏,2012,19(4):100-103,156.
- [10] 白凤坤,刘文业.胜坨油田聚合物驱转后续水驱油藏管理对策[J].油气地质与采收率,2011,18(4):65-67.
- [11] 吕松涛.胜利油田微生物法丙烯酸酰胺及聚丙烯酰胺生产工艺设计[J].石油规划设计,2003,14(3):17-20.
- [12] 张志伟,尹卫峰,温廷敦,等.溶液浓度与其折射率关系的理论和实验研究[J].中北大学学报,2009,30(3):281-285.
- [13] 黑龙江大学.GB/T 12005.2—1989聚丙烯酰胺固含量测定方法[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [14] 国家技术监督局.GB/T 12005.1—1989聚丙烯酰胺特性粘数测定方法[S].北京:中国标准出版社,1989.
- [15] 张洁,申明成,程丽敏,等.合成高分子聚丙烯酰胺参数的确定[J].河南化工,2002,3(1):18-19.
- [16] 吴艳波,刘广舜,张宝军.超高分子量聚丙烯酰胺的合成[J].大连交通大学学报,2007,28(4):89-92.