

乳化降粘剂的红外光谱和核磁共振谱的分析研究

关润伶, 朱红*

北京交通大学理学院化学所, 北京 100044

摘要 采取一系列分离方法对一种高效乳化降粘剂进行分离与纯化。用红外光谱对各组分的官能团结构进行了鉴定, 用核磁共振氢谱及电喷雾离子质谱对相应组分进行了分析。推断其组分有表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚和 N-月桂酰肌氨酸钠, 在降粘剂固体含量部分中分别占 26.6% 和 19.3%。高分子组分为聚丙烯酸丁酯, 含量为 9.0%。通过气相色谱-质谱分析技术对小分子助剂进行了分析, 有 2-乙基己醇, 十二醇, 十四醇。通过定性定量分析, 该样品有高达 27.2% 的氢氧化钠及少量的氯化钠, 其余为水。

主题词 乳化降粘剂; 傅里叶变换红外光谱; 核磁共振氢谱; 电喷雾离子质谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)08-1428-04

引言

稠油开采是根据地层情况和稠油的性质来拟定开采方法的, 稠油井普遍采用注蒸汽进行蒸汽吞吐、掺稀油降粘开采及用化学降粘剂来提高稠油井原油产量, 前两种开采方法中, 一种是投资大, 而另一种则受稀油来源的限制。因此, 用化学降粘剂开采是解决开采难题行之有效的手段之一^[1]。目前研制和使用的降粘剂大多是针对具体的某一驱块的, 不具有普遍性, 而生产上急需解决稠油开采难的问题, 因而加速研制效果好成本低的降粘剂以满足生产的需要。乳化降粘剂主要是由几种表面活性剂及一些助剂复配而成, 降粘效果的好坏是由表面活性剂的种类及配比决定的。因此有必要建立一种综合分析降粘剂产品的方法, 以满足实际生产的需要。红外光谱、核磁共振波谱等现代仪器分析手段常用于综合分析未知样品^[2, 3], 本文用红外光谱、核磁共振波谱等方法对一种新型高效乳化降粘剂进行了综合分析。该产品是白色水包油的乳状液, 有效组分含量为 18.7%, pH 为 10.0, 密度 $1.07 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

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, 以四甲基硅烷作内标,

试样用重水(D_2O)溶解, 扫描 80 次; ESCALab220I-XL 型电子能谱仪; APEXII 型 FT-ICR 质谱仪, 离子源为 ESI; FLASH EA1112 元素分析仪。甲醇, 乙醚, 均为分析纯。

1.2 样品的分离与纯化^[4, 5]

称取试样 3.00 g, 用旋转蒸发仪除去水分, 固体部分烘干后用甲醇溶解, 分为溶解部分和不溶部分。溶解部分加水, 溶于水的部分除水后得到组分(1), 不溶于水的为组分(2); 甲醇不溶解部分加入乙醚, 溶解部分除去乙醚后得到组分(3), 不溶乙醚部分用水洗, 烘干后再用水泡, 干燥后得到组分(4)。称取试样 2.00 g, 除水后灼烧, 残渣部分为组分(5)。

1.3 对各组分的综合分析实验

1.3.1 元素分析

用 FLASH EA1112 元素分析仪对所得各组分测定元素碳、氮、氢; 用 ESCALab220I-XL 型电子能谱仪测定样品烘干后所得总固体部分所含的元素。

1.3.2 结构分析

用 Bruker EQUINOX55 傅里叶红外光谱仪对得到的固体组分进行了分析, 采用溴化钾压片, 波数范围为 $500 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$, 用 DMX300 核磁共振波谱仪和 APEX II 型 FT-ICR 质谱仪确定主要组分的结构。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

电子能谱仪测定除水后固体部分的元素含量, 结果见

收稿日期: 2005-10-30, 修订日期: 2006-02-12

基金项目: 国家自然科学基金(50174054)资助项目

作者简介: 关润伶, 女, 1966 年生, 北京交通大学理学院化学所在读博士研究生 * 通讯联系人

表 1。

Table 1 Elemental analysis of the solid with the water removed

	Na	O	N	C	Cl	Si
摩尔百分含量/%	6.12	31.01	1.37	59.69	0.26	1.54
重量百分含量/%	9.88	34.82	1.35	50.27	0.65	3.02

用元素分析仪分别对组分(1)和(2)测定了氮、碳、氢元素的含量,结果见表 2。

Table 2 Elemental analysis of the components (1) and (2)

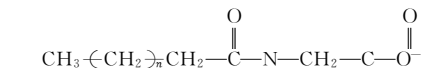
	N	C	H
(1)/%	0.94	36.94	5.89
(2)/%	4.09	53.76	8.86

2.2 结构分析^[6]

对组分(1)和(3)用红外光谱、核磁共振氢谱及电喷雾离

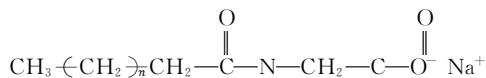
子质谱做了结构分析,组分(1)的红外光谱、核磁共振氢谱如表 3。

通过对组分(1)的 IR 和 NMR 分析,以及 MS 得到的结构碎片,对照 Sadtler Research Lab(Bio-RadLab)的标准组分,可推测出组分(1)的结构见 Scheme 1。



Schemem 1 The structure of component (1)

经元素分析及⁺H NMR, $n=9$ 。这是一种性能优良的新型阴离子表面活性剂: N-月桂酰肌氨酸钠,见下结构式



组分(1)的质谱峰为 $m/z=270$,这是分子离子峰,其分子量为 270。通过定量分析其含量为 19.3%。组分(3)的红外光谱、核磁共振谱氢如表 4。

Table 3 FTIR and ⁺H NMR of sample(1)

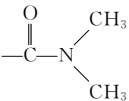

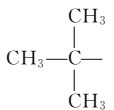

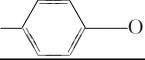
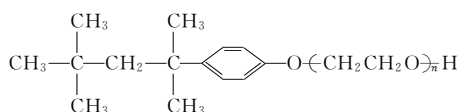
特征波谱/cm ⁻¹	特征官能团	化学位移 δ	特征官能团
2 922, 2 848	$-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CH}_3$	3.841	2H, $-\overset{ }{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CO}$
1 633		2.973	3H, N-CH ₃
1 609	$-\text{COO}^-$	2.331	2H, $-\text{CH}_2-\text{CO}$
1 466	N-CH ₂ -	1.500	2H, $-\text{CH}_2-\overset{ }{\text{C}}-\text{CO}$
722	$-(\text{CH}_2)_n$	1.203	16H, $-(\text{CH}_2)_n$
		0.808	3H, CH ₃ -C

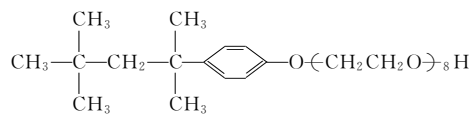
Table 4 FTIR and ⁺H NMR of sample (3)

特征波谱/cm ⁻¹	特征官能团	化学位移 δ	特征官能团
1 458, 1 511, 1 580, 1 610		0.820	3H, $-\text{CH}_3$
3 398	$-\text{OH}$,	1.196	2H, $-(\text{CH}_2)_n$
1 351(双峰)		4.648, 3.840, 4.103	2H, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$
1 110, 951, 832	$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-$	6.803, 7.146	2H, 
1 250			

通过对组分(3)IR 和⁺H NMR 分析,以及 MS 得到的结构碎片,对照 Sadtler Research Lab(Bio-RadLab)的标准谱图,可推测出组分(3)的结构为:



经元素分析及¹H NMR 计算, $n=8$, 此时组分(3)的结构见 Scheme 2,



Scheme 2 Structure of component (3) ($n=8$)

这是一种广泛用于乳化降粘剂的非离子表面活性剂: 烷基酚聚氧乙烯醚, 从其质谱图可看出其分子量范围为 400~900。定量分析其含量为 26.6%。对组分(4), (5)做了 IR 分析, 见表 5。将其特征官能团与标准谱图对照, (4)的 IR 谱图与丙烯酸丁酯的标准谱图相比, 除了在 990 与 910 cm^{-1} (双键的特征吸收峰)没有吸收外, 其他的特征吸收峰基本一致。组分(4)也难以找到合适的溶剂, 故无法用¹H NMR 做进一步的结构分析, 可能已交联为高分子聚合物, 是聚丙烯酸丁酯。从红外光谱可判断, 组分(5)为碳酸钠, 但在研制乳化降粘剂过程中常常加入氢氧化钠, 做为乳化过程的重要组分。谱图中出现的 CO_3^{2-} 强峰, 是因为在空气中, 氢氧化钠吸收 CO_2 , 转变成 Na_2CO_3 , 所以在 IR 图中出现了 CO_3^{2-} 的特征吸收峰。

对组分(2)做了色谱-质谱(GC-MS)分析, 得到了九种组分, 其中六种是组分(1)和(3)的结构片断, 这是分离过程未除尽的两种表面活性剂在色谱-质谱分析中分离出的组分片断, 其他三种组分为小分子助剂: 2-乙基己醇, 十二醇, 和

十四醇。这些长链醇在乳化降粘剂中起助表面活性剂的作用。

Table 5 FTIR of components (4) and (5)

	特征波谱/ cm^{-1}	特征官能团
组分(4)	2 976, 2 875	$-CH_3$, weak
	1 730	$-COOH$, weak
	1 161	$C-O-C$, weak
	1 452	$-CH_2$, weak
组分(5)	1 438, 880	$-CO_3^{2-}$, strong
	3 432	$-OH$
	2 858	$-CH_2$

3 结 论

高效乳化降粘剂由以下组分复配而成, 主剂为两种表面活性剂, 即新型阴离子表面活性剂: N-月桂酰肌氨酸钠和非离子表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚, 高分子组分有聚丙烯酸丁酯, 还复配有无机碱氢氧化钠, 以及少量助剂 2-乙基己醇, 十二醇, 和十四醇。其余量为水。定量结果为, 固体含量 18.7%, 水 81.3%。18.7%的固体组分中, 两种表面活性剂 N-月桂酰肌氨酸钠和烷基酚聚氧乙烯醚各占 19.3% 和 26.6%。碳酸钠约 36.0%, 换算成氢氧化钠为 27.2%, 聚丙烯酸丁酯占 9.0%, 小分子助剂约占 9.0%。

参 考 文 献

- [1] WANG Fu-cai, HE Tao, CAO Guo-ming, et al(王付才, 何 涛, 曹国民, 等). Petroleum Refined and Chemical Engineering(石油炼制与化工), 2002, 33(9): 40.
- [2] HE Wen-xuan, Robert Shanks(何文绚, Robert Shanks). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1553.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Kroschwitz J I. Polymers: Polymer Characterization and Analysis. New York: Wiley Interscience, 1990. 293.
- [6] 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.

Study on Highly Effective Emulsified Viscosity Reducer FTIR and ^1H NMR

GUAN Run-ling, ZHU Hong*

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

Abstract Separation and purification of a highly effective emulsified viscosity reducer were performed. The functional group of the components of the sample was characterized by FTIR. The corresponding components were identified with ^1H NMR and ESI-MS. It was deduced that the surfactants in the sample are 26.6% alkylphenol polyoxyethylene and 19.3% sodium lauroyl sarcosine. The macromolecule component in the sample is polybutylacrylate accounting for 9.0%. There is 27.2% NaOH in the sample and a little NaCl by qualitative and quantitative analysis, and the residual is water.

Keywords Emulsified viscosity reducer; Fourier transform infrared spectrum(FTIR); Nuclear magnetic resonance(^1H NMR); Electro spray ionization mass spectrometry(ESI-MS)

(Received Oct. 30, 2005; accepted Feb. 12, 2006)

* Corresponding author