

均匀设计在减阻剂合成研究中的应用

尹国栋* 关中原 刘兵 李春漫 李国平

(中国石油管道公司管道科技研究中心)

赵安赤

(清华大学)

尹国栋 关中原等:均匀设计在减阻剂合成研究中的应用,油气储运,2001,20(6) 36~37。

摘 要 在采用 α -烯烃配位阴离子聚合方法合成减阻剂过程中,影响聚合物减阻效果的因素很多,规律性不强,一般的实验设计所需的工作量很大。用均匀设计安排实验,结合数据回归处理方法,可以大大减少实验次数,提高实验效率。根据预试验结果,确定可能影响减阻剂性能的因素和相应水平,并选择合适的均匀设计表进行试验。利用 SPSS 软件对试验结果进行多元回归分析,根据所得回归方程,选择试验条件进行聚合。试验结果很好地符合了回归方程,表明均匀设计在多因素多水平实验中具有优越性。

主题词 均匀设计 回归分析 减阻剂 合成 应用研究

一、前 言

作为油相减阻剂的高聚物主要有聚异丁烯、氢化聚异戊二烯、乙烯-丙烯嵌段共聚物、聚 α -烯烃等¹。减阻效果比较好的主要是 α -烯烃均聚物及其共聚物。在采用 α -烯烃配位阴离子聚合方法合成减阻剂过程中,影响聚合物减阻效果的因素很多,例如, α -烯烃单体的碳数、反应温度、催化剂浓度、助催化剂浓度等。要考察其中的规律性,如果采用一般的实验设计,实验量会很大,用均匀设计安排实验,并结合数据回归处理方法,就可以大大减少实验次数。

均匀设计法是我国数学家方开泰和王元研究的实验设计法,已在很多领域里得到应用。它是借助均

匀设计表并使用表安排实验,使实验点在考察范围内均匀分布,然后利用回归分析法得到实验的规律性²。

二、均匀设计和实验

正确选择试验所考察的因素和水平是一个试验成功的关键,需要根据预试验的结果,确定出可能影响减阻剂性能的因素和相应的水平,选择适当的均匀设计表安排试验。

1、 实验设计

考察因素和范围见表 1。

根据表 1 中的实验因素和水平数,选择混合水平的均匀设计 $U_6(6^3 \times 3)$ 来安排实验³,见表 2。

参 考 文 献

- | | |
|--|---|
| <p>1. Dean Hale: Slick Way to Increase Capacity, Pipe Line & Gas Journal, 1984, 6.</p> <p>2. Burger, E. D. etc; Flow Increase in Trans-Alaska Pipeline through Use of a Polymeric Drag-Reducing Additive, Journal of Petroleum Technology, 1982, 2.</p> <p>3. 胡通年: 减阻剂在我国输油管道上的应用试验, 油气储运, 1997,</p> | <p>16(6).</p> <p>4. 邵锡昌(编译): 输油减阻剂的化学合成, 国外油气储运, 1989, 7(4).</p> <p>5. U. S. Patent 5376697.</p> <p>6. 税碧垣等: 减阻剂的模拟环境评价, 油气储运, 2001, 20(3).</p> |
|--|---|

(收稿日期: 2000-12-11)

编辑: 孟凡强

* 065000, 河北省廊坊市金光道 51 号; 电话: (0316) 2075758.

表1 水平因素表

水平	因 素			
	CN	C ₁	AT	T
1	8	0.02	5.0	20
2	10	0.04	7.5	15
3	12	0.06	10.0	10
4		0.08	12.5	5
5		0.10	15.0	0
6		0.12	17.5	-5

注: CN 烯烃碳数; C₁ 主催化剂浓度, mol%;
AT 主助催化剂浓度, mol%; T 反应温度, (°C)

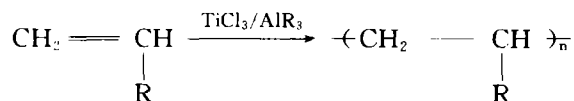
表2 实验方案及聚合产品减阻率均匀设计表

实验号	因 素				DR (%)
	CN	C ₁	AT	T	
1	2(10)	1(0.02)	2(7.5)	3(10)	32.8
2	1(8)	2(0.04)	4(12.5)	6(-5)	37.3
3	3(12)	3(0.06)	6(17.5)	2(15)	19.4
4	1(8)	4(0.08)	1(5.0)	5(0)	31.2
5	3(12)	5(0.10)	3(10.0)	1(20)	15.2
6	2(10)	6(0.12)	5(15.0)	4(5)	23.5

2、 减阻剂合成与减阻率测量

根据表2列举的各个实验条件进行减阻剂合成,并将合成产物的减阻率作为实验结果记录在表2中。

(1) 减阻剂的合成 聚合过程必须在严格除水、除氧的条件下进行,所用玻璃仪器均需在100°C下干燥12h以上,以保证聚合体系无水无氧,聚合单体(1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯)反应前需要做蒸馏处理。直接使用主催化剂(络合Ⅱ型TiCl₃)和助催化剂(烷基铝AlR₃),按比例向聚合瓶中依次加入单体、助催化剂、主催化剂,放入低温水浴(julabo VC型)中,在反应温度下聚合7天。聚合反应式如下。



(2) 减阻率的测量 将聚合产物溶解在二甲苯中,用乙醇沉淀。沉淀物在真空烘箱中烘至恒重,然后溶解在50L的0号柴油中,配成浓度为5mg/L的溶液,用氮气做动力源,测量其减阻率(DR)。实验压力为0.098MPa,对应雷诺数为15000~16000。文献[4]给出了环道装置及具体测量步骤。

三、多元回归分析

利用SPSS(Statistical Package for Social Sciences)软件的多元回归程序,用表2所列数据对减阻率进行多元回归分析,得出如下回归方程式。

$$DR=42.26-103.21 C_T-0.30 AT-0.67 T$$

相关系数: $R^2=0.977$

回归方程 F 值: $F=28.26$

查 F 分布表,当显著水平 $\alpha=0.05$ 时, $F_{(3,2)}=19.16$,有95%的把握证明回归方程是显著的。

从式(1)可以看出,在考察范围内,烯烃碳数 CN 对聚合产物的减阻率没有影响。主催化剂 TiCl₃ 的浓度 C_T、主助催化剂的摩尔比 AT、反应温度 T 越低,聚合产物的减阻率就越高。根据所得回归方程,结合实验的可操作性,选择实验条件进行聚合,结果见表3。

表3 用回归方程所选实验条件及减阻率

编号	CN	C _T (mol%)	AT (mol%)	T (°C)	DR %	
					计算值	测量值
1	8	0.05	7	-1	35.8	38.8
2	8	0.05	7	-5	38.3	39.4
3	12	0.05	7	0	35.0	33.5

从表3可以看出,实验结果与回归方程结果吻合很好。

值得特别提出的是,在考察范围内,如果用正交设计安排同因素水平实验,至少要做36次实验,工作量很大,而采用均匀设计只需要做6次,可以看出均匀设计和多元回归分析在安排多因素多水平实验时具有优越性。

参 考 文 献

1. 曾汉民:高新技术材料要览,科学技术出版社(北京),1994。
2. 方开泰 全辉 陈庆云:实用回归分析,科学出版社(北京),1988。
3. 方开泰:均匀设计与均匀设计表,科学出版社(北京),1994。
4. 祝碧垣等:减阻剂室内环道评价与影响因素研究,油气储运,2001,20(3)。
5. 汪仁官 陈荣昭(译):实验设计与分析,中国统计出版社(北京),1998。

(收稿日期:2001-01-07)

编辑:孟凡强