

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[51] Int. Cl.

C09K 3/00 (2006.01)

C08F 6/00 (2006.01)

[21] 申请号 200680034721.8

[43] 公开日 2008 年 9 月 17 日

[11] 公开号 CN 101268164A

[22] 申请日 2006.8.16

[21] 申请号 200680034721.8

[30] 优先权

[32] 2005. 9. 20 [33] US [31] 11/231,176

[86] 国际申请 PCT/US2006/032072 2006.8.16

[87] 国际公布 WO2007/035218 英 2007.3.29

[85] 进入国家阶段日期 2008.3.20

[71] 申请人 贝克休斯公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 T·马修 K·D·费尔柴尔德

N·S·科马雷迪

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 杨立芳

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

将聚合物减阻剂造粒的非低温方法

[57] 摘要

一种生产颗粒状聚合物减阻剂的方法，包括在液体润湿剂的存在下将平均粒度大于约 100mm 的本体聚合物 DRA 造粒，以形成平均粒度为 1 ~ 100mm 的造粒的聚合物 DRA。然后可对造粒的聚合物 DRA 进行研磨，以形成平均粒度小于 1mm 的颗粒状聚合物 DRA。“湿法”造粒方法有利地能够采用一步造粒，因此简化了聚合物 DRA 的生产。液体润湿剂的实例包括二醇与水和/或醇的共混物。优选的生产装置包括用多头旋转爪进行造粒。

1. 一种生产造粒的聚合物减阻剂(DRA)的方法，包括：

在液体润湿剂的存在下将平均粒度大于100mm的本体聚合物DRA造粒，以形成平均粒度为1~100mm的造粒的聚合物DRA。

2. 根据权利要求1的方法，其中所述造粒的聚合物DRA的平均粒度为1~20mm。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中所述液体润湿剂选自至少一种二醇和至少一种其它液体的共混物，所述二醇选自己二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、所述二醇的甲基醚以及它们的混合物，所述其它液体选自水和醇，所述醇选自甲醇、乙醇、异丙醇、己醇以及它们的混合物。

4. 根据权利要求1的方法，其中所述造粒在非低温的条件下进行。

5. 根据权利要求1的方法，其中所述造粒的聚合物DRA随后被研磨以形成平均粒度小于1mm的颗粒状聚合物DRA。

6. 根据权利要求1的方法，其中用多头旋转爪进行所述造粒。

7. 根据权利要求1中的方法，其中研磨前仅进行一次造粒。

8. 一种减少烃物流中的阻力的方法，包括：

在烃物流中引入通过下述方法生产的聚合物减阻剂(DRA)，所述方法包括：

在液体润湿剂的存在下将平均粒度大于100mm的本体聚合物DRA造粒，以形成平均粒度为1~100mm的造粒的聚合物DRA。

9. 根据权利要求8的方法，其中用多头旋转爪进行所述造粒。

10. 根据权利要求8或9的方法，其中所述方法进一步包括研磨所述造粒的聚合物DRA以形成所述聚合物DRA。

## 将聚合物减阻剂造粒的非低温方法

本发明涉及生产细碎的颗粒状聚合物减阻剂的方法，更具体地涉及将聚合物减阻剂造粒来生产适于后续研磨的粉碎材料的方法。

使用聚( $\alpha$ -烯烃)或其共聚物减小烃流过导管的阻力和因此这种流体烃运输的能量需求是公知的。在过去这些减阻剂或 DRA 采用各种形式，包括磨碎的聚合物的浆料或分散液以在液体介质中形成自由流动并且可泵送的混合物。然而，简单地将聚( $\alpha$ -烯烃)(PAO)研磨所通常经历的问题是在经历一段时间之后颗粒将“冷流(cold flow)”或者粘结在一起，由此使得不可能将采取以下形式的 PAO 放置在待减小阻力的烃中：具有合适的表面积，即，粒度，其将溶解或另外以高效和有效方式与烃混合。另外，用于尺寸减小的研磨工艺或机械作业往往使聚合物降解，由此降低了聚合物的减阻效率。

防止或减少冷流的一种常用的解决方法是用抗附聚剂或分离剂涂布研磨的聚合物颗粒。在用抗附聚剂涂布之前或同时，还采用聚合物的低温研磨以制得颗粒。然而，一些粉末状或颗粒状 DRA 浆料需要特殊设备用于制备、稳定的储存以及注入导管中以确保 DRA 完全和有效地溶于烃物流中。

在过去还尝试了凝胶或溶液 DRA(那些聚合物基本上处于含有烃溶剂的粘性溶液中)。然而，这些减阻凝胶也需要专门的注射设备以及加压的输送系统。凝胶或溶液 DRA 是相对稳定的，并且具有有限定的必须由机械设备加以满足以泵送它们的一组条件，包括但不一定限于它们的粘度、蒸汽压、剪切性能等。由于它们典型的高溶液粘度，凝胶或溶液 DRA 还限于约 10wt % 聚合物作为载体流体中的最大浓度。因此，这些 DRA 的运输成本经常是显著和意欲阻止的，因为被运输和处理的体积的多至约 90% 是惰性材料。

美国专利 No. 2, 879, 173 描述了一种生产自由流动的聚氯丁二烯颗粒的方法，包括将聚氯丁二烯的含水分散液的液滴悬浮在一种与水不混溶而且聚合物在低于-20℃时不溶解于其中的挥发性有机液体中。一旦液滴完全冻结而且聚氯丁二烯凝结，就把冻结的颗粒从该悬浮用液体中分离出来，在它们仍处于冻结的状态下，涂布上占其干重的 5% 到 20% 的在常压条件下不与聚氯丁二烯反应的粉末。最后加热颗粒进行蒸发，除去水和任何粘附的有机液体。

美国专利 No. 3, 351, 601 描述了一种涂布通常粘性的热塑性粘合剂材料的颗粒的方法，通过使用少量的氯乙烯/醋酸乙烯酯共聚物与大量的氯化石蜡以及粉末状石灰石或滑石粉的混合物。

美国专利 No. 3, 528, 841 描述了用超细聚烯烃的粉末作为隔离剂来减少聚合物颗粒，特别是醋酸乙烯酯聚合物和醋酸乙烯酯共聚物颗粒的粘性的用途。

加拿大专利 675, 522 公开了一种将弹性体材料粉碎以制备小颗粒的方法。其包括：将大块弹性体材料送入粉碎设备中、将粉末状树脂质聚烯烃进料到该设备中、在粉末状聚烯烃的存在下将弹性体材料粉碎并且回收粉碎的弹性体材料。

美国专利 No. 3, 884, 252 公开了一种通过将聚合物碎屑浸入非溶剂例如水中和/或将粉末例如碳酸钙和 2, 6-二叔丁基对甲酚、4, 4'-亚甲基-双(2, 6-二叔丁基苯酚)或者其它抗氧化剂撒在所述碎屑上而减少聚合物碎屑的氧化降解和冷流的方法。该专利还提及了通过提供连续的溶解聚合物源而减小在烃流体的管道运输中的流体流动摩擦损耗的方法。

美国专利 No. 4, 016, 894 公开了通过细碎的吸湿性减阻粉末例如聚(环氧乙烷)和胶体尺寸的憎水性粉末例如有机硅改性的胶态硅石以及惰性填料例如硫酸钠的粉末组合物减小湍流的含水物流中的阻力。通过以下方法将粉末组合物注入湍流物流中：首先将粉末和水混合形成浆料，随后立即经由喷射器将浆料抽取到位于用于湍流物流的泵的下游和上游端之间的循环流中。

美国专利 No. 4, 177, 177 公开了一种聚合物乳化方法，包括将液化的水不溶性聚合物相均匀分散到含有至少一种非离子型、阴离子型或阳离子型水包油型功能乳化剂的含水液体介质相中。该过程在选自烃、烃基醇、醚、醇酯、胺、卤化物、羧酸酯以及它们的混合物的化合物的存在下进行，该化合物是具有惰性、非挥发性、水不溶性的液体，并含有至少约 8 个碳原子的脂族烃端基。对得到的粗乳液施加足够的粉碎力，以产生含有平均粒度小于约 0.5 微米的聚合物颗粒的含水乳液。

美国专利 No. 4, 263, 926 提供了一种方法和设备，用来以容易回收而且离散的形式保存聚合物颗粒，并通过把颗粒聚合物置于一个底部是锥形且底部向上伸出一个螺旋钻的储料斗内，从而将颗粒注入到管道的烃中。螺旋钻旋转，使得聚合物颗粒在料斗中旋转，按与螺旋钻旋转相反的方向使聚合物颗粒向下送入料斗下方的混合室中。颗粒通过混合室上端的旋转计量阀，或是由料仓松动器、中间存储和旋转计量阀组合起来的设备，同时在混合室内切向地喷洒液体例如油或水。混合室可以任选地搅动，从中排出颗粒聚合物和液体的浆料，并注入到管道的烃中。

一种将某些聚合物材料非常快速地基本上以分子水平溶解或分散在相容液体介质中的技术描述在美国专利 No. 4340076 中。低温下将聚合物材料粉碎，随后将其引入液体介质中，同时优选仍然在低温或者接近低温下引入。在低浓度下，得到的共混物或体系表现出流动摩擦的降低，但是高浓度可以用于使液体介质固定，和/或减少液体介质的蒸汽压。

通过回顾许多以前的专利，可以了解到：为了能够容易而且有效地将减阻剂输送到将使其摩擦降低的流体中，已经在化学和物理技术上花费了相当大的资源。但是之前的这些方法没有一个完全令人满意。所以希望能找到一种能够用较少的步骤，和/或简化的设备，以及在非低温条件下实施的尺寸减小方法，该方法得到的颗粒状 DRA 适合在相对较高的聚合物浓度水平下引入到浆料或分散液中。

本发明的一个目的是提供一种生产具有合适的小粒度和适宜的表面积，容易溶解和分散在流动烃物流中的颗粒状聚合物减阻剂的方法。

本发明的另一个目的是提供一种容易制造且不需低温制造的颗粒状聚合物 DRA。

实现本发明的这些目的以及其它目的时，一方面，提供了一种生产颗粒状聚合物减阻剂的方法，包括在液体润湿剂的存在下将聚合物 DRA 造粒以形成造粒的聚合物 DRA，和研磨该造粒的聚合物 DRA 以形成颗粒状聚合物 DRA。在本发明的一个非限制性的实施方案中，该方法不采用低温，而且仅采用一个造粒步骤。在另一个非限制性的实施方案中，用多头旋转爪 (multiple rotary jaw) 进行造粒。

在另一个实施方案中，本发明涉及一种颗粒状聚合物 DRA，其由包括将本体聚合物 DRA 造粒以形成平均粒度为约 1~100mm 的造粒的聚合物 DRA，和研磨该造粒的聚合物 DRA 以形成平均粒度小于约 1mm 的颗粒状聚合物 DRA 的方法制得。在另一个实施方案中，本发明是一种减少烃物流中的阻力的方法，包括将由本发明的方法所生产的聚合物 DRA 结合到烃物流中。

本发明的方法中，用润湿剂进行一次或多次湿法造粒。这里的术语“润湿剂”指如下所述的材料：当与待粉碎的聚合物 DRA 结合时，起到减少聚合物 DRA 与用于粉碎的切割设备的接触部件之间的附着的作用，从而促进粉碎过程，在更短的时间内进行更有效的粉碎。当粉碎更加有效时，将聚合物 DRA 粉碎至适于后续研磨的平均粒度所需的造粒时间将更短，和/或造粒步骤将更少。特别有利的是这样一个事实，即可以在非低温的条件下方便地进行这一过程。

此处用到的术语“造粒”指如下所述的粉碎：粉碎产生的平均粒度大于或等于约 1mm，但小于本体聚合物例如在聚合过程中形成的板状聚合物的粒度。在一个非限制性的实施方案中，造粒的聚合物的平均粒度小于约 100mm，但是大于约 1mm。在另一个非限制性的实施方案中，平均粒度小于约 50mm，而在另一个可选的实施方案中，平均粒度小于约 20mm。这一湿法造粒可在一个造粒步骤或一系列造粒步骤中实

施。相反地，“研磨”指如下所述的粉碎：粉碎产生的平均粒度小于约1mm，在某些非限制性的实施方案中，磨碎的聚合物DRA的平均粒度小于或等于约600微米。在其它非限制性的实施方案中，磨碎的聚合物DRA的平均粒度小于或等于约300微米。所以“研磨”可以指始自造粒的聚合物和产生最终的颗粒状聚合物减阻剂的任何碾磨、粉碎、磨损或者其它尺寸减小。应当注意的是，作为这里使用的术语，“造粒”和“研磨”是和所使用的设备无关的。所以，这里定义的造粒可以在由某些人在技术上称为研磨设备的设备中完成，这里定义的研磨可以在由某些人在技术上称为造粒设备的设备中完成。

通常，本发明方法所加工的聚合物可以是任何通常的或者众所周知的聚合物减阻剂(DRA)，包括但不限于，聚 $\alpha$ -烯烃、聚氯丁二烯、醋酸乙烯酯聚合物或者共聚物、聚亚烷基氧化物、以及它们的混合物等。在某些实施方案中，希望聚合物DRA具有足以使其作为通常适合于粉碎过程(即，被机械力剪切形成更小颗粒的过程)的纯固体存在的结构(即，分子量)。在某些实施方案中，可以使用具有比聚 $\alpha$ -烯烃相对更硬的固体性质的DRA(即，具有相对更高的玻璃化转变温度)。此外，还可以使用具有相对更软性质的DRA(即，具有更低的玻璃化转变温度，例如更具橡胶状的聚合物)，但是预期采用本发明的方法将它们粉碎将相对更困难。通常来说，以溶解于溶液的形式存在的聚合物DRA(即，凝胶聚合物)是不适合进行本发明的粉碎的。

本发明中使用了润湿剂。理想的是这类润湿剂至少在造粒使用的时间区间内和温度下，对聚合物而言是相对极性的和惰性的。此外，理想的是润湿剂能够为造粒的聚合物赋予一定程度的润滑性，这趋向于减少聚合物静态地或以其它方式粘附到造粒设备和/或容器上的任何趋势。在某些非限制性的实施方案中，润湿剂可以选自至少一种二醇与水和/或醇的共混物。二醇可以包括但不限于，乙二醇，丙二醇，二甘醇，二丙二醇，所述二醇的甲基醚，以及它们的混合物等。合适的醇可以包括但不限于选自甲醇、乙醇、异丙醇(异丙基醇，IPA)、己醇等以及它们的混合物的醇。

聚合物减阻剂的湿法造粒中，理想的是用能够使本体或接近本体形式的聚合物 DRA，例如测量的尺寸为非常大的等级(如英尺、英寸或厘米)的板状聚合物，承受切割/剪切力而形成平均粒度小于起始尺寸但大于约 1mm 的造粒的聚合物 DRA 的装置作为造粒设备。虽然现有技术的方法中通常采用旋转刀片，该刀片对着静止刀片以相对狭窄的间隙施加剪切力，但本发明的某些实施方案中却用具有多头旋转切割爪的装置来取代旋转刀片。这样的装置显著优于现有技术的旋转刀片设计，因为多头爪成倍增加了切割刃口与聚合物 DRA 的接触，从而加快了粉碎过程，而且不存在狭窄间隙还减少了聚合物 DRA 粘附到切割刃口和/或设备其它部件上的趋势。合适的具有多头旋转爪的湿法造粒设备的实例包括 Franklin Miller 制造的 TASKMASTER<sup>TM</sup>，和 Moyno 制造的 ANNIHILATOR<sup>TM</sup>。

所述湿法造粒之后，或者需要的话，两次或更多次的湿法造粒之后，本发明的聚合物 DRA 已经可以准备研磨了。如上文所述，造粒完成后的颗粒平均粒度在某些理想的非限制性实施方案中是小于约 20mm，但大于或等于约 1mm，这个粒度范围内的颗粒总体上相对适合于随后的研磨过程，以进一步将粒度减少至以下程度：使得颗粒状聚合物 DRA 能借助于与合适的分散剂的结合而有效地分散，形成浆料或分散液，然后将浆料或分散液引入到需要减阻的烃物流中。

对于已经用本发明的方法造粒的聚合物，研磨可以结合使用任何现有技术已知的磨碎机粉碎技术以及一种或多种研磨助剂来进行，以提供平均粒度小于约 1mm，更理想地小于或等于约 600 微米的最终磨碎的颗粒状聚合物。虽然本发明的多个非限制性实施方案中采用的是研磨机，特别是磨碎机(例如 Pallmann 磨碎机)，Munson 离心冲击磨，Palmer 机械回收磨(mechanical reclamation mill)，管道混合器，胶体磨(如 Greerco 生产的此类设备)以及它们的组合等等，但是在本发明的方法中也可以可选择地采用其它类型的研磨设备。

本发明的一个非限制性实施方案中，造粒和研磨都在非低温的温度下进行。根据本发明的目的，低温定义为使其尺寸减小的或被研磨

的特定聚合物的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )，或低于这个温度。应当理解的是， $T_g$  将随被研磨的特定聚合物而变化。典型地，在一个非限制性的实施方案中， $T_g$  的范围为约 -10°C 到约 -100°C (约 14°F 到约 -148°F)。在本发明的另一个非限定性实施方案中，造粒和/或研磨在环境温度下进行。根据本发明的目的，环境温度条件定义为约 20-25°C (约 68-77°F)。在本发明的另一个非限制性的实施方案中，环境温度定义为没有任何加入的冷却时进行研磨的温度。因为研磨过程中产生热量，所以在某些上下文中“环境温度”表示高于约 20-25°C (约 68-77°F) 的温度。此外，在本发明的另一个非限制性的实施方案中，生产颗粒状聚合物减阻剂的造粒和/或研磨在冷却温度下进行，所述冷却温度低于环境温度，但高于被造粒或研磨的特定聚合物的所述低温。优选的冷却温度可以是约 -7 到约 2°C (约 20-约 35°F)。

在某些实施方案中，可以在研磨造粒的聚合物 DRA 之前对其涂布抗附聚剂。抗附聚剂包括但不限于滑石、氧化铝、亚乙基双硬脂酰胺及其类似物和混合物。

本领域的技术人员可以理解的是，在不背离如所附权利要求书所限定的本发明精神和范围的情况下，本发明还有很多变化形式。例如，聚合物、润湿剂的精确性质和比例以及造粒设备都可以与这里使用的不同。加料速率和设备、研磨装置和方法也可以在发明的范围内变化。

下面结合具体实施例来进一步描述本发明，该实施例仅用于说明本发明，对发明无任何限制。

### 实施例 1

将下述混合物按己醇、亚乙基双硬脂酰胺和二丙二醇甲基醚成 3:0.1:1 的比例在搅拌罐中制备润湿剂。然后用低剪切泵把混合物以约 10 ~ 约 120 磅/小时的速率泵送到具有两个旋转爪的湿法造粒器中。转子按不同速度旋转以有效切割。同时用低位传送带 (low profile conveyor) 把 2 英尺 × 4 英尺的聚烯烃 DRA 板以 110 ~ 1440 磅/小时的速率进料到造粒器中，其中该板在 40 ~ 80 °F 的平均温度下被造粒。造粒过程中用热交换器帮助保护聚合物 DRA 不发生热降解。最后，将造粒的聚

---

合物，以及己醇、亚乙基双硬脂酰胺和二丙二醇甲基醚的混合物泵送到储存罐中，从那里可以将其输送到后续研磨步骤。