

# 精细化工<sup>®</sup>

## FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

### 知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

### 报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



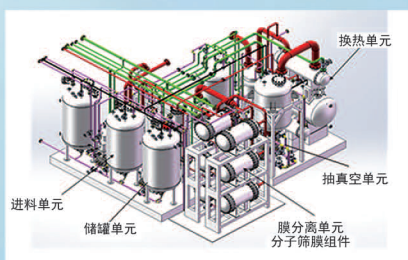
扫描二维码关注我们

## 《精细化工<sup>®</sup>》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜

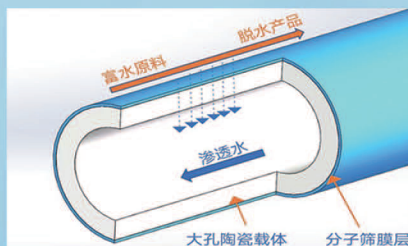


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：[www.hymater.com](http://www.hymater.com)

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

油田化学品与油品添加剂

## CO<sub>2</sub> 响应型 $\beta$ -环糊精材料用于稠油降黏

孙彩霞, 马浩, 于福策, 夏淑倩\*

(天津大学 化工学院, 天津 300350)

**摘要:** 制备了一种环境友好型马来酸酐改性  $\beta$ -环糊精 (MAH- $\beta$ -CD), 温和条件下将其与聚醚胺 (JD230) 通过静电作用合成了具有 CO<sub>2</sub> 响应性的表面活性剂 (MJD230)。MJD230 能与稠油形成稳定的水包油乳液, 进而有效降低溶液的表面张力。在 CO<sub>2</sub> 调控下, MJD230 可重复用于稠油的乳化降黏和破乳。利用 FTIR 对 MJD230 结构进行了表征。通过观察降黏率和乳液粒径优化 MJD230 的合成条件, 同时对降黏效果和乳液的稳定性进行了考察。将在反应温度为 60 °C, 反应时间为 60 min, MAH- $\beta$ -CD 与 JD230 物质的量比为 2 : 1 条件下制备的 MJD230 配成质量分数为 0.5% 的 MJD230 水溶液, 其与稠油按照体积比为 3 : 7 乳化后, 稠油降黏率可达 99.19%。反应体系 pH 和电导率的可逆变化证明了 MJD230 溶液对 CO<sub>2</sub> 的响应性, 这为表面活性剂驱油和 CO<sub>2</sub> 捕集相结合提高稠油采收率提供了可行的途径。

**关键词:** 静电作用; 表面张力; CO<sub>2</sub> 响应型表面活性剂; 稠油降黏; 破乳; 油田化学品

**中图分类号:** TQ630; TE39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 04-0895-07

## CO<sub>2</sub>-responsive beta-cyclodextrin materials for heavy oil viscosity reduction

SUN Caixia, MA Hao, YU Fuce, XIA Shuqian\*

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** CO<sub>2</sub>-responsive surfactant (MJD230) was synthesized from electrostatic interaction between environmental-friendly  $\beta$ -cyclodextrin modified by maleic anhydride (MAH- $\beta$ -CD) and polyether amine (JD230) under mild conditions. MJD230 could form a stable oil-in-water emulsion with oil, thereby effectively reducing the surface tension of the solution, and could be used repeatedly for emulsification and demulsification of heavy oil under the regulation of CO<sub>2</sub>. The structure of MJD230 was characterized by FTIR. The synthesis conditions of MJD230 were optimized *via* viscosity reduction rate and emulsion particle size, followed by assessment on its viscosity reduction performance and stability. When MJD230 was prepared under the conditions of reaction temperature 60 °C, reaction time 60 min,  $n(\text{MAH-}\beta\text{-CD}) : n(\text{JD230})=2 : 1$  and MJD230 aqueous solution with a mass fraction of 0.5% was emulsified with heavy oil in volume ratio of 3 : 7, the viscosity reduction rate of heavy oil could reach 99.19%. The reversible changes of pH and conductivity of the reaction system proved the response of MJD230 solution to CO<sub>2</sub>, indicating the feasibility of a new enhanced heavy oil recovery technology combining surfactant flooding and CO<sub>2</sub> capture.

**Key words:** electrostatic interaction; surface tension; CO<sub>2</sub>-responsive surfactants; viscosity reduction of heavy oil; demulsification; oil field chemicals

随着社会对化石燃料需求的增加和常规轻质油资源储量的迅速下降, 对储量丰富的稠油的开采利用迫在眉睫<sup>[1-2]</sup>。自 20 世纪 60 年代以来, 稠油采油技术逐渐发展成熟<sup>[3-4]</sup>。但由于其高黏度导致开采效

率低。大幅度降低稠油黏度, 提高其流动性是提高开采效率的关键。其中, 乳化降黏技术作为降黏率最高、成本最低的一种化学降黏技术在中国油田广泛应用。其原理是形成水包油 (O/W) 型乳液而降

收稿日期: 2023-06-07; 定用日期: 2023-07-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230458

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFA0702400)

作者简介: 孙彩霞 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 20212075621@tju.edu.cn。联系人: 夏淑倩 (1973—), 女, 教授, E-mail: shuqianxia@tju.edu.cn。



低稠油黏度, 降黏率可达到 90% 以上<sup>[5-8]</sup>。破乳过程是乳化降黏后续工艺中的必经过程, 但由于乳化剂对稠油的选择性高、乳化剂性质千差万别等, 导致找到高效适配的破乳剂十分困难, 其次破乳剂使稠油成分更加复杂, 分离提取困难, 浪费资源、污染环境。因此, 如果存在一种既绿色环保又稳定性可控的乳液体系则可解决此问题。

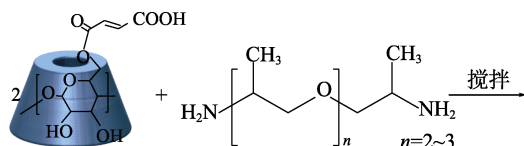
CO<sub>2</sub> 刺激响应型材料在石油开采领域具有独特优势, 其合成简单易行、无毒廉价, 在反复循环利用的同时又能保持物理化学性能不变<sup>[9-12]</sup>。环糊精是一种天然高分子材料, 因其具有独特的锥形支架、廉价、绿色等特性而备受关注。将其引入到刺激响应性聚合物中可提高聚合物链的刚性, 赋予其一定的耐盐性, 更适用于严苛的地层条件。例如: 马喜平等<sup>[13]</sup>以丙烯酰胺 (AM)、丙烯酸 (AA)、环糊精改性超支化功能单体 (MAH-β-CD-HPEA)、甜菜碱 (DEPS) 为原料合成了四元共聚物 PADAH, 其驱油时由于引入环糊精改性超支化单体显著增强了聚合物整体的增黏、抗温、抗盐和抗剪切性能。

受此启发, 本研究通过在温和条件下利用聚醚胺 (JD230) 与马来酸酐改性环糊精 (MAH-β-CD) 的静电作用制备了具有 CO<sub>2</sub> 响应性的表面活性剂。它对稠油乳化效果良好, 在 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 调控下可重复用于稠油的降黏和破乳, 在稠油工业应用中具有巨大潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

稠油 (CP) 采自胜利油田陈平井 (黏度



将 2.47 g (0.002 mol) MAH-β-CD、0.23 g (0.001 mol) JD230、20 mL 去离子水加入到 50 mL 圆底烧瓶中, 在 60 °C 下搅拌反应 60 min, 得到淡黄色溶液, 加丙酮沉淀, 过滤后于 60 °C 真空干燥 12 h, 得到淡黄色粉末, 即最终产物 MJD230, 产率为 87.4%。

### 1.3 结构表征与性能测试

#### 1.3.1 结构表征

用 FTIR 对 MAH-β-CD、MJD230 的结构进行表征, 波数范围 400~4000 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.3.2 表面张力和表观黏度测定

室温下, 以去离子水为溶剂配制不同质量分数 MJD230 水溶液, 通过白金牌法测定各溶液的表面

5596 mPa·s, 55 °C); β-环糊精水合物 (β-CD), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 马来酸酐 (MAH), 分析纯、聚醚胺 (化学式为 C<sub>3n+3</sub>H<sub>6n+10</sub>O<sub>n</sub>N<sub>2</sub> 平均相对分子质量为 230, JD230), 天津希恩思生化科技有限公司; N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 天津元利化学试剂有限公司; 氯仿、丙酮、无水乙醇, 均为市售 AR。

NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo 公司; BZY-201 自动表面张力仪, 上海方瑞仪器有限公司; NDJ-5S 旋转黏度计, 上海星量光学仪器有限公司; PHS-3C pH 计, 上海佑科仪器仪表有限公司; YKS-600 光学显微镜, 上海永科光学仪器有限公司; Nano ZS 纳米粒度及 Zeta 电位仪, 英国马尔文仪器有限公司。

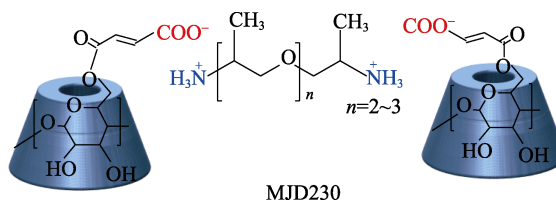
### 1.2 方法

MAH-β-CD 单体的合成路线如下所示:



在 N<sub>2</sub> 保护下, 将 5.68 g (0.005 mol) β-CD 完全溶解在 30 mL DMF 中, 然后缓慢加入 4.90 g (0.05 mol) MAH, 升温至 80 °C, 在 1200 r/min 下搅拌反应 10 h, 反应结束后, 将反应体系冷却到室温, 加入氯仿沉淀, 过滤, 沉淀物依次用丙酮和无水乙醇洗涤 3 次, 70 °C 下真空干燥 48 h, 得到黄色粉末, 即为 MAH-β-CD, 产率为 71%。

聚合物 MJD230 的合成路线如下所示:



张力, 通过旋转黏度计测定各溶液的表观黏度 (简称黏度)。

55 °C 下, 配制不同质量分数的 MJD230 水溶液和稠油以体积比 7 : 3 配成稠油乳液, 并按下式计算降黏率:

$$R / \% = \frac{(\mu_0 - \mu_1)}{\mu_0} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $R$ —降黏率, %;  $\mu_0$ —稠油的初始黏度, Pa·s;  $\mu_1$ —降黏稠油乳液黏度, mPa·s。

#### 1.3.3 乳液降黏效果及 CO<sub>2</sub> 高效破乳性能的测定

55 °C 下, 配制质量分数为 0.5% 的 MJD230 水



溶液和稠油以体积比 7 : 3 配成稠油乳液 (下同), 并按式 (1) 计算降黏率评价降黏效果。采用光学显微镜拍摄破乳后乳液的照片并记录脱水体积。

### 1.3.4 CO<sub>2</sub> 响应性行为

采用动态光散射法 (DLS) 和 pH 计对 MJD230 水溶液的电导率和 pH 进行测试, 以评价 MJD230 的 CO<sub>2</sub> 响应行为。室温下, 以 200 mL/min 的速率鼓泡 CO<sub>2</sub> 气体, 先向 MJD230 水溶液中鼓泡 CO<sub>2</sub> 3 min, 记录溶液电导率 ( $\kappa$ ) 和 pH 的变化, 再在 60 °C 加热条件下向溶液中鼓泡 N<sub>2</sub> 3 min, 记录溶液的电导率 ( $\kappa$ ) 和 pH, 整个过程循环 5 次, 取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

图 1 比较了  $\beta$ -CD、MAH- $\beta$ -CD、JD230、MJD230 的 FTIR 谱图。MAH- $\beta$ -CD 在 3390 cm<sup>-1</sup> 处出现了一OH 的伸缩振动吸收峰, 2918 cm<sup>-1</sup> 处出现了一CH<sub>2</sub> 的反对称伸缩振动吸收峰, 这些  $\beta$ -CD 特征峰的出现表明 MAH- $\beta$ -CD 结构中存在  $\beta$ -CD 部分。1157 和 1025 cm<sup>-1</sup> 处为酯基的伸缩振动吸收峰, 945 cm<sup>-1</sup> 处归属于乙烯基中的 C—H 键的弯曲振动吸收峰; 同时, MAH- $\beta$ -CD 谱图中在 1725 和 1654 cm<sup>-1</sup> 处出现两处新峰, 分别对应不饱和酯中羰基的伸缩振动和不饱和酯中 C=C 键的伸缩振动, 由此可证明 MAH- $\beta$ -CD 成功合成。

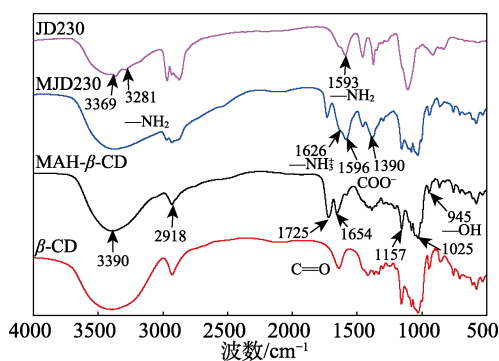


图 1  $\beta$ -CD、MAH- $\beta$ -CD、MJD230 和 JD230 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of  $\beta$ -CD, MAH- $\beta$ -CD, MJD230 and JD230

在 MJD230 谱图中, 1725 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰消失, 而在 1596 和 1390 cm<sup>-1</sup> 处出现了 C=O 键的吸收峰, 表明 MAH- $\beta$ -CD 在经 JD230 完全中和后形成了羧酸盐, 即 MAH- $\beta$ -CD 表面游离的一COOH 已完全转变为一COO<sup>-</sup>。另一方面, 在 JD230 谱图中, 3369 和 3281 cm<sup>-1</sup> 处分别为—NH<sub>2</sub> 的不对称和对称拉伸振动峰, 1593 cm<sup>-1</sup> 处为—NH<sub>2</sub> 的弯曲振动吸收峰。然而

在 MJD230 谱图中, JD230 的高波数拉伸振动峰消失, 且—NH<sub>2</sub> 的弯曲振动峰由 1593 cm<sup>-1</sup> 蓝移到 1626 cm<sup>-1</sup>, 这些变化表明, JD230 中的一NH<sub>2</sub> 接收了一COOH 的 H<sup>+</sup> 后质子化为一NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 形式。上述结果表明, MAH- $\beta$ -CD 和 JD230 通过羧基和氨基的静电作用形成了 MJD230。

### 2.2 MJD230 合成条件的优化

#### 2.2.1 反应温度的影响

按 1.2 节条件, 仅改变反应温度合成 MJD230, 考察反应温度对 MJD230 产率和降黏率 (质量分数 0.5% MJD230 水溶液) 的影响, 结果见图 2。如图 2 所示, 随着反应温度的升高, MJD230 的产率逐渐增加, 当反应温度为 60 °C 时产率达到最高, 为 87.4%。但反应温度升到 70 °C 时降黏率虽然可达 99.14%, 但产率降至 69.0%。故最佳反应温度为 60 °C, 所制备 MJD230 的降黏率为 99.07%。

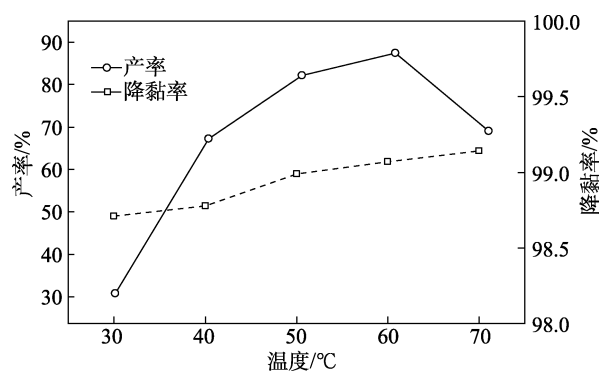


图 2 反应温度对 MJD230 产率和降黏率的影响  
Fig. 2 Effect of reaction temperature on yield and viscosity reduction rate of MJD230

#### 2.2.2 反应时间的影响

按 1.2 节条件, 仅改变反应时间合成 MJD230, 考察反应时间对 MJD230 产率和降黏率 (质量分数 0.5% MJD230 水溶液) 的影响, 结果见图 3。

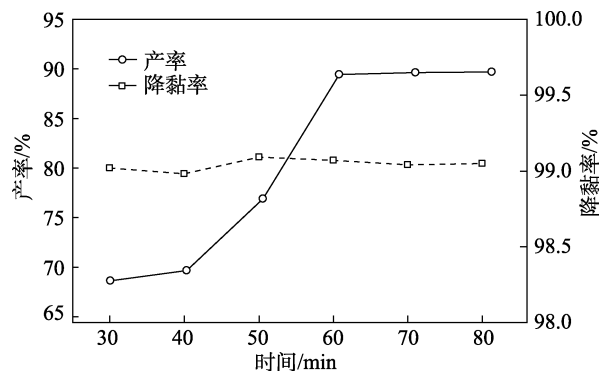


图 3 反应时间对 MJD230 产率和降黏率的影响  
Fig. 3 Effect of time on yield and viscosity reduction rate of MJD230

如图 3 所示,反应初期产率迅速增加,但 60 min 后不再变化。为节约能源,反应过程最佳时间为 60 min,此时降黏率为 99.07%。

### 2.2.3 MJD230 质量分数的影响

按 1.2 节制备 MJD230(下同),图 4 为 MJD230 水溶液的质量分数对降黏率和表面张力的影响。如图 4 所示,当 MJD230 质量分数较小时,降黏率随其质量分数的增加而增加,当其质量分数为 0.3%~0.4%时对油的吸附达到饱和,降黏率保持在 99%左右,之后进一步增加 MJD230 质量分数,降黏率几乎不再变化。因此,MJD230 水溶液降黏的理论最佳质量分数为 0.4%。

不同质量分数 MJD230 水溶液与稠油形成的乳液的微观图像和粒径分布如图 5 所示。可以看出,MJD230 质量分数不仅对降黏率有影响,而且对油滴的粒径和分散性也有影响。当 MJD230 质量分数为 0.01%时,液滴粒径分布范围较宽,主要集中在 20~40  $\mu\text{m}$ ;当 MJD230 质量分数达到 0.5%后,粒径分布范围变窄,主要集中在 10~20  $\mu\text{m}$ 。这是因为加入 MJD230 后溶液的表面张力迅速降低,分子在

油/水表面的吸附量增大,促使更多的稠油形成更小、更细的油滴<sup>[14-15]</sup>;当吸附达到饱和后,表面张力值维持不变。如图 4 所示,当 MJD230 质量分数为 0.5%时表面张力基本维持不变。尽管 MJD230 在质量分数为 0.4%时降黏率可达最佳,但考虑实际需要,后续选择 MJD230 水溶液最佳质量分数为 0.5%。

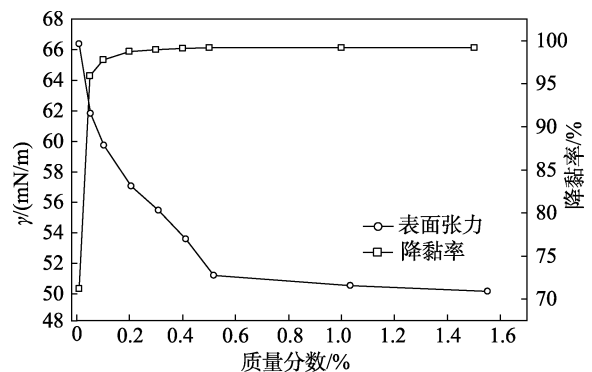
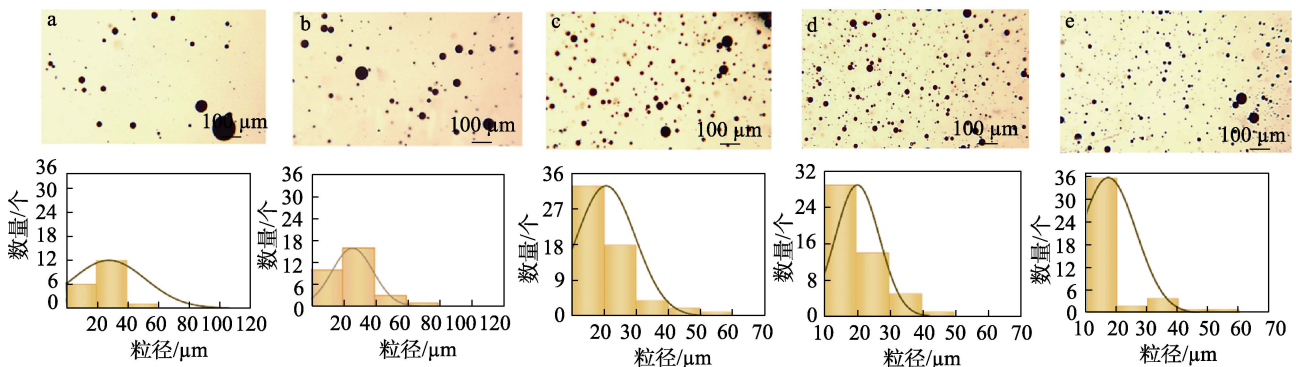


图 4 MJD230 质量分数对降黏率和表面张力的影响  
Fig. 4 Effect of MJD230 mass fraction on viscosity reduction rate and surface tension



MJD230 质量分数分别为 0.01% (a)、0.05% (b)、0.1% (c)、0.5% (d)、1.0% (e)

图 5 不同质量分数 MJD230 与稠油形成的乳液的光学图像和粒径分布

Fig. 5 Microscopic images and particle size dispersion of emulsions with different mass fraction MJD230 formed with heavy oil

### 2.2.4 油水体积比的影响

图 6 为不同油水体积比对稠油乳液降黏的影响。

如图 6 所示,随着油水体积比(简称油水比,下同)降低,稠油乳液降黏率逐渐升高,直至 3:7 时,降黏率达到 99.19%后几乎不再改变。

乳液在不同油水比下的光学图像和粒径分布如图 7 所示。从液滴的分散状态看出,油水比为 3:7 时乳液粒径分布范围更窄,粒径大小更加均一,主要集中在 10~20  $\mu\text{m}$ 。当 MJD230 用量相对充足时,乳化的油滴越多、粒径越小,乳液越稳定<sup>[16]</sup>。但进一步增加油水比,乳化剂分子不足以稳定新生成的油滴,导致乳液的稳定性降低。

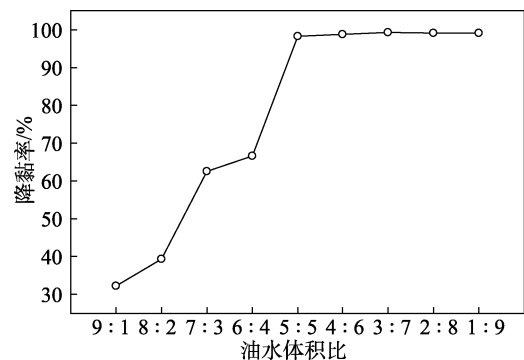
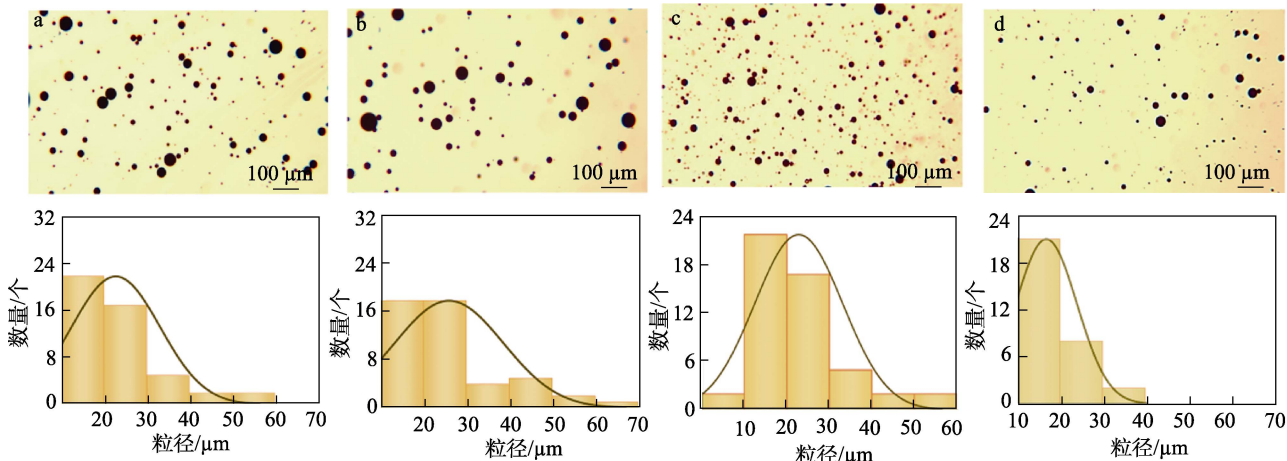


图 6 油水比对稠油乳液降黏率的影响

Fig. 6 Effect of oil/water ratio on viscosity reduction rate of heavy oil

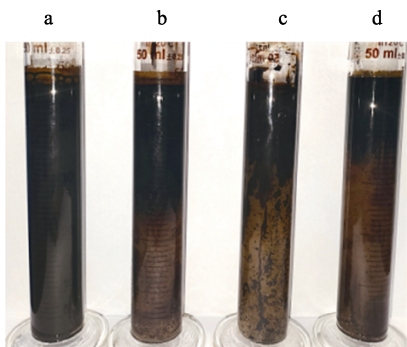


油水比为 5 : 5 (a)、4 : 6 (b)、3 : 7 (c)、2 : 8 (d)

图 7 不同油水比乳液的光学图像和粒径分布

Fig. 7 Microscopic images and particle size dispersion of emulsions with different oil/water ratios

乳液在不同油水比下的破乳状态如图 8 所示。



a—5 : 5; b—4 : 6; c—3 : 7; d—2 : 8

图 8 乳液在不同油水体积比下的破乳状态

Fig. 8 Emulsion breaking state under different oil/water volume ratios

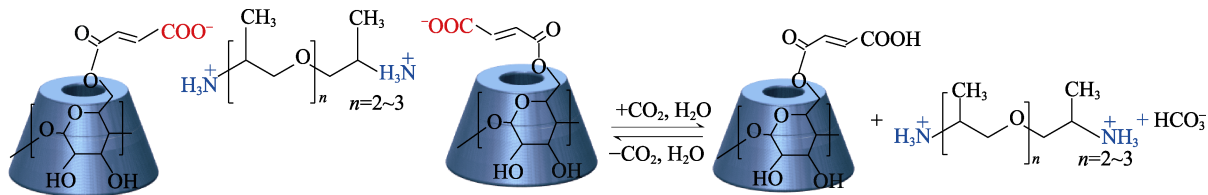


图 9 为反应体系的电导率和 pH 随 CO<sub>2</sub> 的循环变化。可以看出, 反应体系在最开始通入 CO<sub>2</sub> 前 pH 为 9.28, 电导率为 271 μS/cm, 此时 MJD230 在溶液中主要以电离形式存在 [ JD230 氨基部分被质子化形成单价阳离子—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, MAH-β-CD 羧基部分转化为电离形式 (—COO<sup>-</sup>) ]; 当向溶液中鼓泡 CO<sub>2</sub> 后, CO<sub>2</sub> 在水中溶解生成碳酸氢盐 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 H<sup>+</sup>, 随着 H<sup>+</sup> 浓度的增加 pH 降到 5.80, 同时溶液中离子强度迅速增大, 电导率也随着 CO<sub>2</sub> 的通入增大到 648 μS/cm, 处于电离状态的 JD230 的两个伯胺基团—NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 结合去质子化, 形成水溶性多胺碳酸氢盐扩散到水相中; 而 MAH-β-CD 的电离羧基部分 (—COO<sup>-</sup>) 与 H<sup>+</sup> 结合形成非离子形式的一COOH<sup>[17]</sup>。

由图 8 可以看出, 当油水体积比为 3 : 7 时, 乳液的降黏效果和稳定性达到最理想状态。静置后破乳现象也证明了上述猜测, 当油水体积比为 5 : 5 时, 乳液静置 48 h 后仍无破乳迹象; 当油水体积比分别为 4 : 6 和 3 : 7 时乳液静置 12 h 后逐渐出现分层现象, 分别析出 30 和 32 mL 水; 而当油水体积比为 2 : 8 时, 乳液仅在 30 min 内完全破乳。

### 2.3 CO<sub>2</sub> 响应行为分析

由于 MJD230 在 CO<sub>2</sub> 调控过程中发生质子化与去质子化, 通过溶液电导率和 pH 的变化能反映出 MJD230 对 CO<sub>2</sub> 的刺激响应性。MJD230 在 CO<sub>2</sub> 调控过程中的质子化和脱质子化反应如下所示:

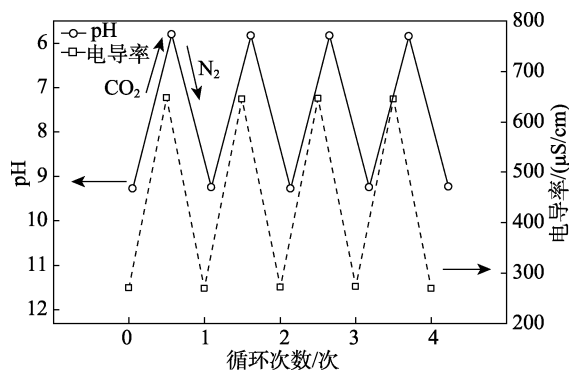


图 9 反应体系的电导率和 pH 随 CO<sub>2</sub> 循环的变化  
Fig. 9 Change of conductivity of reaction system and pH with CO<sub>2</sub> cycle

在 60 °C 下通入 N<sub>2</sub> 除去 CO<sub>2</sub> 后, MJD230 通过



静电作用在油水界面重构, 反应体系的电导率和 pH 又恢复到原始值。CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> (60 °C) 的周期性通入与排出, 导致反应体系的电导率和 pH 表现出周期性变化, 说明 MJD230 聚合物能够在 CO<sub>2</sub> 调控下发生可逆的质子化与去质子化反应, 具有 CO<sub>2</sub> 可逆响应性。

#### 2.4 降黏和 CO<sub>2</sub> 破乳机理分析

在最佳降黏条件(油水体积比为 3 : 7, MJD230 水溶液质量分数 0.5%, 下同)下制备稠油乳液进行后续破乳效果对比。室温下, 向稳定的 O/W 乳液中以 200 mL/min 速率鼓泡 CO<sub>2</sub>, 40 min 后完全破乳; 再在 60 °C 加热下向溶液中通入 N<sub>2</sub> 排出 CO<sub>2</sub> 后重新恢复为稳定的 O/W 乳液, 这样便实现乳化-破乳的切换过程, 视为 1 个循环。

室温下, 将上述制备的稠油乳液分为平行两组, 分别进行静置处理和 CO<sub>2</sub> 鼓泡处理来评价两者的破乳效果, 结果见图 10。可以看出, 相同的稠油乳液在静置 24 h 后才可完全破乳, 而采用 CO<sub>2</sub> 鼓泡处理的乳液仅在 3 min 后便完全破乳, 虽然两者完全破乳后均脱水 33~34 mL, 但静置破乳后的稠油乳液挂壁明显, 分离出的水相浑浊。显微镜观察下层溶液,

其中仍存在一部分油滴, 油水分离不完全。而用 CO<sub>2</sub> 处理的乳液破乳效果更理想, 分离出的水相澄清透明, 显微镜并未观察到有明显的油滴存在。将 N<sub>2</sub> 鼓泡到 CO<sub>2</sub> 破乳后的体系 40 min 后, 重新生成均匀稳定的 O/W 乳液, 说明 MJD230 稳定的 O/W 乳液具有良好的 CO<sub>2</sub> 刺激响应性。

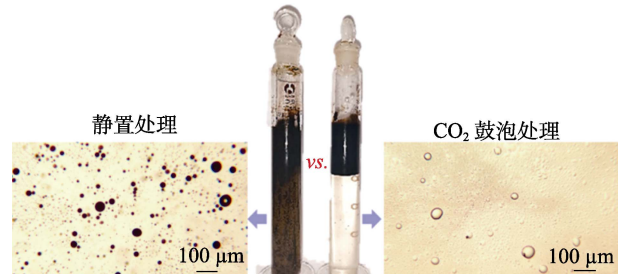


图 10 未经任何处理的稠油乳液静置 24 h 破乳(左)或 CO<sub>2</sub> 鼓泡处理 3 min(右)的照片

Fig. 10 Photos after demulsification of heavy oil emulsion without any treatment followed by 24 h (left) on standing or treated with CO<sub>2</sub> bubbling for 3 min (right)

图 11 揭示了 MJD230 降黏和 CO<sub>2</sub> 诱导破乳的机理。

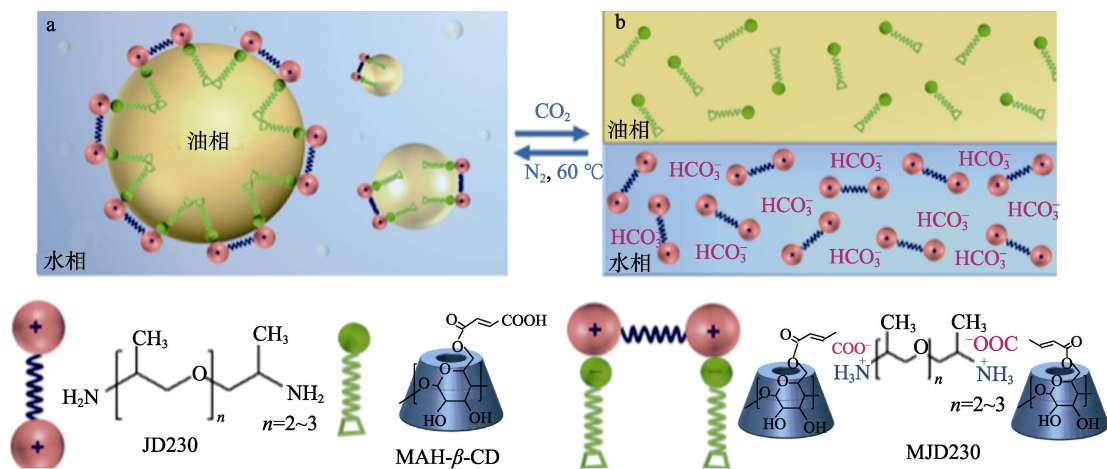


图 11 MJD230 降黏和 CO<sub>2</sub> 破乳机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of mechanism of viscosity reduction of MJD230 and CO<sub>2</sub> demulsification

在静电作用的驱动下, 亲水性 JD230 与疏水性 MAH-β-CD 组装成了一种“伪双子”表面活性剂。MJD230 的两亲性使其在渗入稠油内部时能稳定吸附在油-水界面处并降低界面张力, 大油滴被分散成小油滴, MJD230 结构中亲水性 JD230 的氨基基团进入水相, MAH-β-CD 的疏水烷基则深深嵌入油滴中。通过在油-水界面处聚集或在油滴表面形成网络结构稳定地吸附在油滴表面, 使 MJD230 能够紧密吸附在油滴表面, 形成稳定的 O/W 乳液, 大大降低了稠油的黏度。当 CO<sub>2</sub> 通入乳液后, 溶解并生成了 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 H<sup>+</sup>, MAH-β-CD 的电离形式—COO<sup>-</sup> 被 H<sup>+</sup>

质子化为低活性的中性形式—COOH, “伪双子”表面活性剂结构消失。此时, MAH-β-CD 失去表面活性, 不溶于水, 从油水界面脱离, 乳液破乳, 也有少量残留在油相中。而 JD230 中质子化的氨基部分和少量 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 保留在水相中, 离子强度增加, 油滴之间的静电双层斥力显著降低, 乳液变得不稳定而破乳。

#### 2.5 稠油和 MJD230 的回收再利用

实验发现, CO<sub>2</sub> 破乳后可分离出 33~34 mL 溶液。由破乳机理和反应式可知, 分离出的溶液中含有一定的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和质子化氨基, 故再次向水溶液

中添加少量 MAH- $\beta$ -CD 后仍可与新稠油再次形成稳定的乳液。为证明此结论的可行性, 将破乳后分离出的下层液体添加少量 MAH- $\beta$ -CD 后进行乳化-CO<sub>2</sub> 破乳测试, 并对分离出的溶液提纯计算回收率(皆以第 1 次溶液中加入 MAH- $\beta$ -CD 的总质量为基准), 发现整个过程循环至第 4 次, MJD230 的稠油乳液降黏率仍可达 99.19%, MJD230 回收率可达 91.53%, 说明重复利用具有较高的可行性和经济性。

表 1 MJD230 的回收率随 CO<sub>2</sub> 的循环变化  
Table 1 Recovery rate change of MJD230 with CO<sub>2</sub> cycle

循环次数/次	回收率/%
1	97.93
2	95.69
3	93.97
4	91.53

## 2.6 NaCl 质量浓度对降黏率的影响

地层中的各种矿化离子一定程度上会影响稠油的乳化效果。由于 Na<sup>+</sup> 是地层中含量最多的离子, 故以无机盐 NaCl 作为研究对象分析其对油水乳状液稳定性的内在影响机理, 为降黏剂的应用提供一定的理论指导。

按照 1.3.2 节方法, 向质量分数为 0.5% 的 MJD230 水溶液中加入不同质量 NaCl, 考察 NaCl 质量浓度对油水乳液稳定性的影响, 结果见图 12。

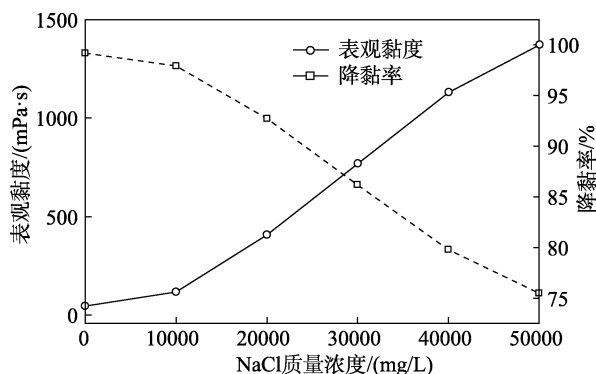


图 12 NaCl 质量浓度对降黏率和表观黏度的影响  
Fig. 12 Effect of NaCl mass concentration on viscosity reduction rate and apparent viscosity

由图 12 可以看出, 溶液中无 NaCl 时, 降黏率可达 99.21%。但溶液中 NaCl 质量浓度增到 40000 mg/L 时, 降黏率降到 79.81%。刚性  $\beta$ -CD 具有很大的空间位阻并通过分子间作用力能在油水界面处形成稳定的界面膜保护结构, 一定程度上提高了聚合物链的刚性以及乳液的稳定性, 此时相界面膜紧密, 液滴聚并困难, 导致高分子双电层难以被压缩<sup>[18]</sup>; 少量 Na<sup>+</sup> 聚集在 -COO<sup>-</sup> 周围时可以减弱油水界面上 -COO<sup>-</sup> 负电荷间的静电排斥力, 促使相邻分子排列更加紧密。但当无机盐浓度过高时, 无机盐“反离子”

对油滴表面电荷有中和作用, 使油滴间的静电排斥力减弱, 相邻分子排列松散; 另一方面, Na<sup>+</sup> 的静电屏蔽作用占主导, 减少了阴离子之间的静电排斥, 导致聚合物主链发生卷曲, 影响了乳液的降黏效果。

## 3 结论

利用 MAH- $\beta$ -CD 和聚醚胺 JD230 简单的静电作用制得了一种 CO<sub>2</sub> 响应型稠油降黏剂 MJD230。质量分数为 0.5% 的降黏剂水溶液与稠油按照油水体积比为 3 : 7 乳化后, 稠油乳液降黏率可达 99.19%。稳定的稠油乳液仅在通入 CO<sub>2</sub> 3 min 后便完全破乳。通过电导率、pH 和表面张力的测定, 研究了乳液与 CO<sub>2</sub> 的可切换性及乳化破乳机理。结果表明, MJD230 的可逆质子化/脱质子化是 CO<sub>2</sub> 循环响应行为的关键, 有助于降低稠油的黏度以及降黏剂的回收。4 次乳化-破乳循环后, 分离出的降黏剂降黏率仍可达 99.19%, 回收率可达 91.53%, 具有较高的经济性, 对稠油开采具有实际意义。

本研究合成的 MJD230 虽然在 Na<sup>+</sup> 质量浓度为 40000 mg/L 时仍表现出良好的降黏性能, 但在实际应用时还需要考虑矿化度和其他金属离子的影响, 以及温度控制、地层压力、表面活性剂基团类型等的作用。基于此, 未来会对以上各因素进一步考察。希望该研究能为 CO<sub>2</sub> 资源利用和稠油降黏提供一种潜在的解决方案。

## 参考文献:

- [1] HUANG S J, CAO M, CHENG L S. Experimental study on aquathermolysis of different viscosity heavy oil with superheated steam[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(4): 4850-4858.
- [2] GUO K, LI H L, YU Z X. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review[J]. Fuel, 2016, 185: 886-902.
- [3] WANG X Z (王学忠). Technical advances in heavy oil recovery[J]. Contemporary Petroleum and Petrochemical (当代石油石化), 2010, 18(1): 26-29, 50.
- [4] WANG N (王宁), CHEN X Y (陈翔宇), XIA S Q (夏淑倩). Research progress of oil-soluble polymers for heavy oil viscosity reduction[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(5): 882-888.
- [5] YUAN M H (袁美和), MA H (马浩), KE H (柯辉), et al. Synthesis and performance evaluation of nano-silica composite viscosity reducer[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(6): 1250-1256.
- [6] ZHAO W X (赵文学), HAN K J (韩克江), ZENG H (曾鹤), et al. Mechanism and research progress of heavy oil viscosity reduction methods[J]. Modern Chemical Industry (当代化工), 2015, 44(6): 1365-1367.
- [7] TIAN C (田聪), WANG F M (文富民), WANG R Q (王睿麒), et al. Indoor evaluation of high temperature stability of heavy oil emulsified viscosity reducer[J]. Petrochemical Application (石油化工应用), 2019, 38(9): 14-20, 26.
- [8] BAO Y F (鲍彦峰). Performance evaluation of new temperature and salt resistant emulsified viscosity reducer for heavy oil[J]. Chemical Engineer (化学工程师), 2020, 34(11): 49-51, 71.
- [9] FU S, REMPSON C M, PUCHE V, et al. Construction of disulfide containing redox-responsive polymeric nanomedicine[J]. Methods, 2022, 199: 67-79.