文章编号:1000-4092(2019)04-662-05

CO_2响应性高分子乳化剂的制备与性能评价*

张 俊[1],潘丽燕[2]

(1. 长江大学工程技术学院,湖北 荆州 434020;2. 新疆油田公司工程技术研究院,新疆 克拉玛依 834000)

摘要:为了提高乳化剂的稳定性,同时解决原油破乳的难题,以CO_2响应性单体、亲水性聚醚结构,以及丙烯酰胺为骨架制备了一种高分子乳化剂,研究了该乳化剂的界面活性、乳化稳定性、对CO_2的响应性等。结果表明,在常温和聚合物单体丙烯酰胺(AM)、聚醚甲基丙烯酸酯(PAM)、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEA)摩尔比为87.0∶11.8∶1.2的条件下制得的CO_2响应性高分子乳化剂P-2的乳化性能最佳。600 mg/L P-2溶液与油相混合形成的O/W乳状液稳定性良好,具有较低的界面张力,乳状液粒径集中在700 nm左右。该乳化剂能对CO_2重复多次响应,乳状液通入CO_2后静置48 h的破乳率达87.3%。CO_2响应性高分子乳化剂P-2既具有良好的乳化稳定性和CO_2重复响应性能,又能实现快速高效破乳。图8表1参15

关键词:高分子乳化剂;CO_2响应性;稳定性;破乳

中图分类号:O648.2$^+$3:TQ317 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.04.018

在稠油开采中,热采方式占有很大的比重,同时也伴随着以乳化剂、油溶性降黏剂为代表的化学采油技术[1-3]。这些化学降黏技术与热采的复合使用可以提高热采的采油效率。热采技术也可以单独使用,其现场工艺简单,投资较小收益快。

原油的乳化对乳化剂具有一定的选择性。目前,常规小分子乳化剂多采用复配方式,易出现"色谱分离"的现象,而高分子乳化剂具有更好的界面活性,其单体结构的改变易于优化乳化剂的整体性能[4-6]。在实际开采和运输应用过程中,稳定的乳状液是极其有利的,但后续乳状液的处理却是个棘手的问题,因此出现一系列声波、加热、电等方法辅助破乳剂的破乳工艺[7-9]。近些年,条件响应性能简化工艺,节能环保,在各个领域展现出很大潜力,如pH、光、温度、CO_2等[10-12]。为了改善原油乳化及后续破乳的问题,同时考虑到工业废气CO_2的环保利用,通过聚合反应引入胺基类响应基团制得CO_2响应性高分子乳化剂,研究了该乳化剂的界面活性、乳化稳定性及对CO_2的响应性等,分析了乳化剂对CO_2的响应机理。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酸、聚乙二醇(平均分子量600)、无水乙醇、丙烯酰胺(AM)、对甲苯磺酸和甲基丙烯酸,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;甲基丙烯酸二乙氨基乙酯(DEA)、乙基二硫代碳酸酯(MSDS)、偶氮二异丁脒盐酸盐(V-50)和苯二酚,分析纯,安耐吉(上海)有限公司;甲苯,分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;新疆油田某区块原油;桶装煤油,武汉欣宇航化工有限责任公司。

DT-102A界面张力仪,北京科诺仪器公司;DDS-11A型电导率仪,上海司乐仪器试剂公司;JW-1197宽量程激光粒度仪,成都精新公司;Nano-Brook激光粒度仪,美国布鲁克海文公司;ZEISS Primo Star光学显微镜,德国卡尔·蔡司股份公司。

* **收稿日期**:2019-02-20;**修回日期**:2019-03-25。

作者简介:张俊(1987–),女,讲师,长江大学油气田开发工程硕士(2012),从事钻井与油田化学方面的教学与科研工作,通讯地址:434020 湖北省荆州市荆州区学苑路85号长江大学工程技术学院,电话:0716–8067536,E-mail:cjdxzhangjun@163.com。

1.2　实验方法

（1）聚醚甲基丙烯酸酯单体的制备。参考文献[13]，在带有分水器的三口烧瓶中按摩尔比1.15∶1加入丙烯酸、聚乙二醇及少量的阻聚剂苯二酚，以0.8%对甲苯磺酸为催化剂，在密闭体系中逐渐升温至120℃，直到得到理论计算的产水量。将反应产物依次用NaOH溶液、饱和NaCl溶液重复洗涤3次，得到聚醚甲基丙烯酸酯单体（PMA），低温保存待用。

（2）CO_2响应性高分子乳化剂的制备。将适量PMA、AM、DEA和去离子水加入三口烧瓶，持续通入CO_2 30 min，使反应物DEA在水溶液中充分质子化，总的单体质量分数控制在约25%，常温保持密闭体系。采用可逆加成-断裂链转移聚合（RAFT）方式可以控制相对均匀的分子量与分散度。将质量分数为0.2%的引发剂V-50和少量的链转移剂MS-DS溶液注入烧瓶，20℃下磁力搅拌5 h，得到无色凝胶。采用切碎工艺将聚合产物制成小块状，反复用无水乙醇洗涤多次，低温烘干粉碎后待用。

（3）乳化性能的测定。参考工业和信息化部行业标准HG/T 3508—2010《乳化剂S-80》的步骤，用体积比为3∶1的煤油和甲苯组成配比油作为油相，按油水体积比1∶1将混合液加入具塞量筒，混合震荡5 min判断能否得到乳化液，乳化油的体积为100%表示乳化效果最优。

（4）乳化剂的乳化稳定性。配制200～800 mg/L的高分子乳化剂水溶液，用体积比为3∶1的煤油和甲苯组成配比油作为油相，按照1∶1的油水体积比加入具塞试管中混合震荡得到乳化液，静置观察记录油水两相体积变化，O/W乳状液析出水的体积占水相体积的比值即为析水率。

（5）电导率的测定。用去离子水配制600 mg/L的p-2乳化剂水溶液，通入CO_2/N_2，用电导率仪测定溶液的电导率，通气速率为0.2 L/min。

（6）CO_2对破乳效率的影响。按油水体积比1∶1将600 mg/L P-2乳化剂溶液和原油混合形成乳状液，向乳状液中通入CO_2，通气速率为0.2 L/min，通气时间为0.5 h，静置48 h后观察破乳情况，测定破乳率。

2　结果与讨论

2.1　乳化剂单体摩尔比对乳化性能的影响

高分子乳化剂含疏水和亲水基团，这两者的比例直接影响亲水亲油平衡值（HLB）。当聚合物中亲水基团的作用大于疏水作用时，乳化剂易形成O/W乳状液。按照不同的单体摩尔比例合成一系列高分子乳化剂P-1～P-6，在加量为200 mg/L的条件下高分子乳化剂的乳化性能见表1。乳化剂P-2与P-4的乳化性能较好，其中P-2的乳化性能最佳，此时单体AM∶PMA∶DEA的摩尔比为87.0∶11.8∶1.2。

表1　高分子乳化剂的摩尔配比对乳化性能的影响*

乳化剂编号	摩尔百分比/%			乳化油体积/%
	AM	PMA	DEA	
P-1	87.0	12.2	0.8	85
P-2	87.0	11.8	1.2	98
P-3	87.0	11.5	1.5	76
P-4	92.0	7.2	0.8	95
P-5	92.0	6.8	1.2	73
P-6	92.0	6.5	1.5	62

* V50加量0.2%。

2.2　高分子乳化剂的界面活性

界面张力只能作为乳化剂乳化效果评判的参考，并不代表界面张力越低，该乳化剂乳化效果越好。不同加量高分子乳化剂P-2与P-4形成的乳化液与模拟油之间的界面张力见图1。相同浓度下乳化剂P-2形成的油水界面张力高于乳化剂P-4。在加量超过400 mg/L后，P-2与P-4溶液可达到最低的界面张力，分别为17.37×10^{-3} mN/m和13.85×10^{-3} mN/m。相比常规分子表面活性剂，在低浓度下，高分子

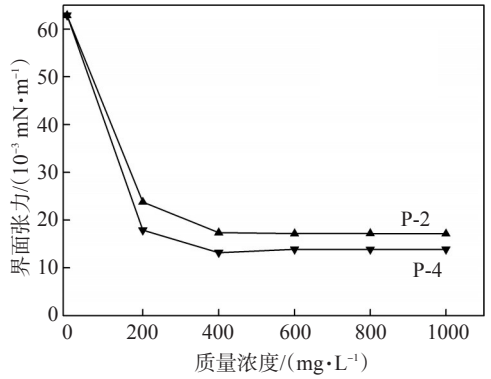

图1　不同浓度下两种乳化剂的油水界面张力

表面活性剂降低界面张力能力更强[12]。

2.3 乳化剂的乳化稳定性

200～800 mg/L的高分子乳化剂P-2水溶液与油相混合后形成的乳状液析水率随静置时间的变化见图2。相同时间下，随着乳化剂浓度的增加，乳状液析水率降低，乳化稳定性明显增强。当乳化剂质量浓度达到600 mg/L时，乳状液在静置24 h的条件下基本没有自由水析出。乳化剂浓度越高，形成的乳状液稳定性越好。

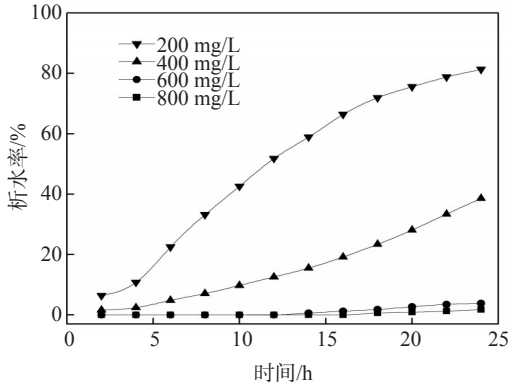

图2 含不同浓度乳化剂P-2的乳状液析水率随静置时间的变化

2.4 乳状液液滴尺寸与微观分布

乳化剂P-2的加量为600 mg/L时，形成的乳状液几乎不脱水。在室温25℃下，通过激光粒度仪测得P-2加量为600 mg/L和800 mg/L乳状液的粒径分布（图3）。两种乳状液液滴粒径都相对集中在500～700 nm范围内，其中600 mg/L乳状液的粒径集中在700 nm左右，800 mg/L乳状液的粒径集中在510 nm左右。由两种浓度乳状液的光学显微照片（图4）可见，乳状液分布紧密，两种浓度乳化剂形成的乳状液粒径相差不大，液滴直径主要集中在1 μm以内。

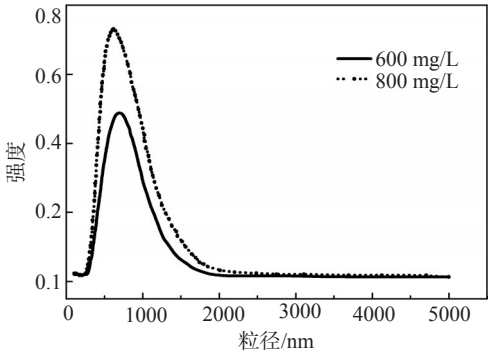

图3 含不同浓度乳化剂P-2的乳状液粒径分布曲线

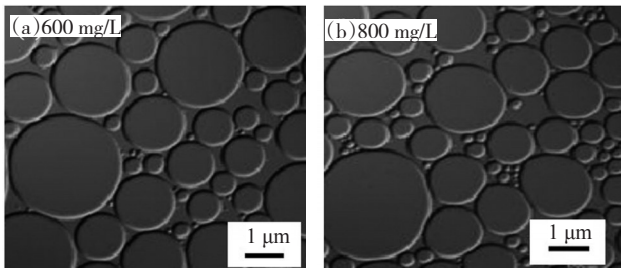

图4 含不同浓度乳化剂P-2的乳状液光学显微镜照片

2.5 乳化剂对CO_2/pH值的响应性原理分析

当通入CO_2或者在酸性条件下，聚合物中的单体甲基丙烯酸二乙氨基乙酯（DEA）会发生如图5的构型转变，且反应均为可逆反应。由于不同pH值或者通入CO_2前后体系内分子质子化和去质子化结构的转换使聚合物的性能改变，其质子化结构与非质子化结构具有不同的表界面活性[14-15]。

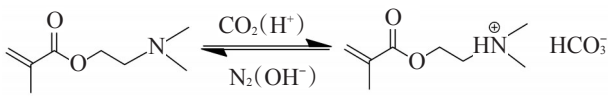

图5 DEA在pH值和CO_2响应下的构型转换

在本体系中聚合物乳化剂溶液属于非离子型，当注入CO_2或聚合物溶液pH为酸性条件时，DEA开始质子化，聚合物溶液出现更多的离子，最后达到电离平衡。电导率是表征电解质体系所含离子数目的重要参数，溶解电解离子程度越高，则电导率越大。由图6可见，去离子水（空白对照，不通入CO_2/N_2）的电导率恒定为0.02 μs/cm，聚合物溶液通入CO_2气体前的电导率较低（约43 μs/cm），通入CO_2后电导率迅速上升，8 min就达到93 μs/cm，继续通入CO_2电导率不再增加；20 min后通入N_2，溶液电导

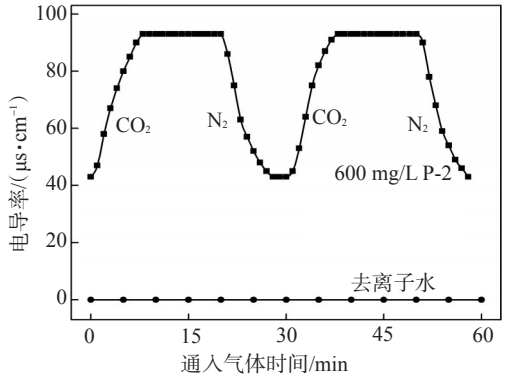

图6 纯水与P-2乳化剂水溶液在通CO_2/N_2后的电导率变化曲线

率迅速下降并逐渐稳定。重复以上步骤得到相似的变化，表明该聚合物溶液具有可逆CO_2响应性能。

2.6　乳化剂对CO_2响应性破乳效率

在乳化过程中O/W乳状液具有较高的稳定性是有利的，在后续油田处理过程中能快速高效破乳也是极其重要的。由图7可见，乳状液在通入CO_2后立即出现破乳现象，破乳率迅速上升，静置6 h后的破乳率即接近80%，静置48 h后的破乳率可达87.3%。相同时间下，没有通入CO_2的乳状液依旧保持稳定。通入CO_2后，乳化剂疏水基团被破坏，导致乳化剂失去乳化性能。参考石油化工集团企业标准Q/SH 0236—2008《原油破乳剂技术要求》，该CO_2响应破乳方式具有较高的破乳效率。

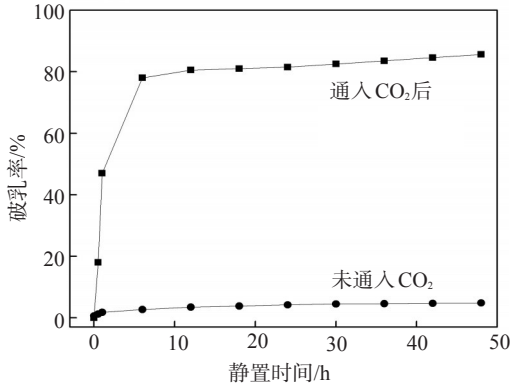

图7　乳状液通入气体后随静置时间的析水变化曲线

3　结论

采用RAFT可控聚合方式，在常温和聚合物单体丙烯酰胺（AM）、聚醚甲基丙烯酸酯单体（PAM）、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯（DEA）最佳摩尔比为87.0∶11.8∶1.2的条件下，制得CO_2响应性高分子乳化剂P-2。600 mg/L P-2溶液与油相混合形成的O/W乳状液稳定性良好，且具有较低的界面张力。乳状液液滴粒径分布相对集中在500～700 nm范围。该乳化剂具有CO_2重复响应的特点，乳状液通入CO_2后静置48 h的破乳率达87.3%。

参考文献：

[1] 毛金成，李勇明，赵金洲. 超稠油化学降黏剂研究与进展[J]. 应用化工，2016，45(7)：1367–1371.

[2] 赵娟，张健，杨光，等. 两亲聚合物稠油活化剂的降黏效果及驱油性能研究[J]. 油田化学，2016，33(4)：715–719.

[3] 姜伟. 丙烯酸改性聚醚破乳剂的制备与破乳性能评价[J]. 油田化学，2017，34(1)：171–174.

[4] KHANSARI Z，GATES I D，MAHINPEY N. Low-temperature oxidation of heavy oil：kinetic study and product sequence estimation [J]. Fuel，2014，115：534–538.

[5] SHIGEMOTO N，AL-MAAMARI R S，FIBRIL B Y，et al. Effect of water content and surfactant type on viscosity and stability of emulsified heavy Mukhaizna crude oil [J]. Energy Fuels，2007，21(2)：1014–1018.

[6] 尚丹森，侯吉瑞. ASP三元复合体系在非超低界面张力下的乳化性能及其对提高采收率的影响[J]. 油田化学，2018，35(2)：321–328.

[7] 张景源，康勇. 直流电场中O/W型油水乳液分离效果的研究[J]. 现代化工，2018，38(11)：153–159.

[8] 陈家庆，黄松涛，王姬革，等. 高频/高压脉冲交流电场破乳技术及其原油电脱盐应用研究[J]. 石油炼制与化工，2017，48(8)：15–22.

[9] 龚海峰，戴飞，余保，等. 高压脉冲电场-旋流离心场联合破乳脱水装置与试验[J]. 现代化工，2018，38(4)：178–182.

[10] LIANG C，HARJANI J R，ROBERT T，et al. Use of CO_2-triggered switchable surfactants for the stabilization of oil-in-water emulsions [J]. Energy Fuels，2012，26(1)：488–494.

[11] 王九霞，冯玉军，JESSOP P G. CO_2开关型溶剂、溶质及乳化剂[J]. 化学进展，2010，10(11)：2099–2105.

[12] 冯岸超，闰强，袁金颖. CO_2刺激响应聚合物[J]. 化学进展，2012，24(10)：1996–2003.

[13] 刘佳伟. 聚合物稠油降黏剂的制备与性能评价[D]. 成都：西南石油大学，2018：76–78.

[14] HAN D，BOISSIERE O，KUMAR S，et al. Two-way CO_2 switchable triblock copolymer hydrogels [J]. Macromolecules，2012，45(18)：7440–7445.

[15] SMITH G L，MCCORMICK C L. Rheological and photophysical studies of pH-pesponsive terpolymers containing hydrophobic twin-tailed acrylamide monomers [J]. Macromolecules，2001，34(16)：5579–5586.

Preparation and Performance Evaluation of CO_2 Responsive Polymer Emulsifier

ZHANG Jun[1]，PAN Liyan[2]

(*1. College of Engineering Technology，Yangtze University，Jingzhou，Hubei 434020，P R of China；2. Research Institute of Engineering Technology，Xinjiang Oilfield Company，Karamay，Xinjiang 834000，P R of China*)

Abstract: In order to improve the stability of oil-in-water emulsifier for crude oil and solve the problem of demulsification，a kind of polymer emulsifier was synthesized using CO_2 responsive monomer，hydrophilic polyether structure and acrylamide（AM）as

skeleton. The interfacial activity, emulsification stability and the response to CO_2 of the emulsifier were studied. The results showed that polymer emulsifier P-2 had the best emulsification performance, which was synthesized under the condition of room temperature and 87.0∶11.8∶1.2 molar ratio of acrylamide (AM), polyether methacrylate (PAM) and 2-(diethylamino) ethyl methacrylate (DEA). The O/W emulsion formed by the mixture of 600 mg/L P-2 solution and oil phase had good stability and low interfacial tension. The particle size of the emulsion concentrated at about 700 nm. The emulsifier could respond to CO_2 repeatedly, and the demulsification rate of emulsion after injecting CO_2 and leaving 48 hrs was up to 87.3%. The CO_2 responsive polymer emulsifier P-2 not only had good emulsification stability and CO_2 repetitive response performance, but also could achieve rapid and efficient demulsification.

Keywords: *polymer emulsifier*; *CO_2 responsiveness*; *stability*; *demulsification*

(上接第639页。continued from p.639)

[14] 沈燕来, 关德, 刘德华. 渤海绥中36-1油田注水井堵塞原因分析及解堵增注试验[J]. 油气采收率技术, 1999(4): 57–61.

[15] SHIAO S Y, CHHABRA V, PATIST A, et al. Chain length compatibility effects in mixed surfactant systems for technological applications[J]. Adv Colloid Interf Sci, 1998, 74(1–3): 1–29.

Development and Performance Evaluation of an Emulsion Type Oilfield Plugging and Washing Agent

ZHANG Liping[1], ZOU Jian[1], ZHANG Lu[1], FU Yangyang[1], GAO Shang[1], LIU Changlong[1], YANG Hongbin[2]

(*1. Tianjin Branch Company, CNOOC (China) Co. Ltd., Tianjin 300459, P R of China; 2. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China*)

Abstract: In order to solve the problem of plugging in Bohai oilfield, through measuring interfacial tension, washing oil efficiency and wettability reversal properties, the surfactant with better performance was selected, the extractant with good performance was optimized by measuring the oil washing efficiency of extractant. The emulsion type oil wash agent was prepared by combining surfactant and extractant, and the compatibility, stability and wash oil Efficiency was measured and oil washing mechanism were analyzed. The results showed that the single surfactant with the best oil washing efficiency for oil sands was OP-10, being of 29.4%. The better extractants were petroleum ether and xylene, and the oil washing efficiency of the two extractants to the oil sands reached up to 80%. After combining surfactants and extractant, the oil washing efficiency could be significantly increased to 95%. The developed emulsion detergent, composed of 2% xylene, 8% petroleum ether and 2%OP-10, had good compatibility, stability, possessing good application prospects.

Keywords: *Bohai oilfield*; *blockage*; *oil washing agent*; *surfactant*; *extractant*