

# 新型聚醚型破乳剂的合成及其在稠油脱水中的应用研究

高继红

克拉玛依新科澳石油天然气技术股份有限公司 新疆 克拉玛依 834000

**摘要:** 本文以环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)和起始剂(如壬基酚、脂肪醇等)为基础原料,通过调控聚合工艺参数,成功合成了系列具有不同EO/PO嵌段比例及分子量的聚醚型非离子表面活性剂,并进一步引入马来酸酐进行酯化改性,制备出兼具亲水性和界面活性的新型聚醚型破乳剂(xka-MA系列)。采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱( $^1\text{H}$ NMR)及凝胶渗透色谱(GPC)对产物结构进行了表征。通过瓶试法、界面张力测定、Zeta电位分析及显微观察等手段系统评价了其在模拟稠油乳状液中的破乳性能。结果表明,当EO/PO摩尔比为3:7、分子量约为2500g/mol、马来酸酐接枝率为8%时,所制备的xka-2破乳剂表现出最优的脱水效果,在60℃下投加量为100mg/L时,4小时内脱水率可达92.5%,显著优于市售常规破乳剂(脱水率78.3%)。机理研究表明,该破乳剂通过降低油水界面张力、中和界面膜电荷及“桥联-絮凝”协同作用,有效破坏了稠油乳状液的稳定性。

**关键词:** 聚醚型破乳剂;稠油;脱水;环氧乙烷/环氧丙烷共聚;马来酸酐改性

## 引言

随着常规原油资源日益枯竭,稠油作为重要的非常规油气资源,在全球能源战略中地位凸显。我国辽河、胜利、新疆等油田稠油储量丰富,但其高黏度及富含胶质、沥青质等组分,易在开采过程中与水形成稳定的油包水(W/O)型乳状液,严重阻碍水滴聚并,导致脱水困难,增加输送成本,并威胁下游炼化设备安全。化学破乳法是工业主流脱水技术,其中破乳剂性能至关重要。聚醚型非离子表面活性剂因结构可调、稳定性好而被广泛应用,但传统产品在应对高乳化稠油时常存在脱水慢、水质差等问题<sup>[1]</sup>。为此,本文以壬基酚为起始剂,通过调控环氧乙烷(EO)与环氧丙烷(PO)比例合成基础聚醚,并创新性引入马来酸酐进行酯化改性。研究将系统考察其合成、结构及破乳性能,深入揭示作用机理,为稠油高效脱水提供新型破乳剂解决方案。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

#### 1.1.1 试剂

壬基酚(工业级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)(聚合级,纯度 $\geq 99.9\%$ ,山东海科化工集团);马来酸酐(MA)(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);对甲苯磺酸(PTSA,催化剂,分析纯);甲苯(溶剂,分析纯);模拟稠油(由减压渣油、石蜡、胶质、沥青质按一定比例复配而成,50℃黏度为5000mPa·s);模拟地层水(矿化度为10000mg/L,主要离子组成为 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )。

#### 1.1.2 仪器

高压聚合反应釜(500mL,威海鑫泰化工机械有限公司);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,NicolettiS50,ThermoFisherScientific);核磁共振波谱仪( $^1\text{H}$ NMR,AVANCEIIIHD400MHz,Bruker);凝胶渗透色谱仪(GPC,Waters1515/2414,WatersCorporation);全自动界面张力仪(TX-500C,美国科诺工业有限公司);Zeta电位分析仪(ZetasizerNanoZS,Malvernkaanalytical);光学显微镜(BX53,Olympus);恒温水浴振荡器。

## 1.2 新型聚醚型破乳剂的合成

### 1.2.1 基础聚醚的合成

在装有搅拌器、氮气导入管、温度计和压力表的高压聚合釜中,加入计量的壬基酚(起始剂)和少量KOH(催化剂,占起始剂质量的0.5%)。用高纯氮气置换釜内空气三次,升温至110℃,抽真空至-0.095MPa,以除去水分。然后缓慢通入计量的环氧丙烷(PO),控制反应温度在110 $\pm$ 5℃,压力维持在0.2-0.3MPa。待PO反应完全(压力不再下降)后,再通入计量的环氧乙烷(EO),同样条件下完成聚合。反应结束后,降温至60℃,用磷酸中和至pH=6-7,过滤除去盐分,得到无色至淡黄色黏稠液体,即为基础聚醚(记为xka-(E/P)-Mn,其中E/P代表EO/PO摩尔比,Mn代表数均分子量)。

### 1.2.2 马来酸酐改性聚醚的合成

在装有回流冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中,加入计量的基础聚醚和甲苯(作为带水剂),加热至60℃使其溶解。然后分批加入马来酸酐(MA)和催化量的对甲苯磺酸(PTSA,占总物料质量的1%)。升温

至110℃，反应4小时。反应过程中生成的水与甲苯共蒸馏出<sup>[2]</sup>。反应结束后，冷却至室温，用饱和碳酸氢钠溶液洗涤至中性，再用去离子水洗至无残留碱，最后减压蒸馏除去溶剂甲苯，得到棕黄色黏稠液体，即为最终产物——马来酸酐改性聚醚型破乳剂（记为xka-MA-x，x代表MA的接枝率，通过酸值滴定法计算）。

### 1.3 结构表征

采用FT-IR对产物进行官能团分析；采用<sup>1</sup>HNMR测定EO/PO嵌段比例及MA的接枝情况；采用GPC测定产物的数均分子量（M<sub>n</sub>）和分子量分布（Đ = M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）。

### 1.4 破乳性能评价

#### 1.4.1 模拟乳状液的制备

将模拟稠油预热至60℃，与等体积的模拟地层水混合，置于高速均质机中，在8000rpm下乳化5分钟，制得含水率为50%的W/O型模拟稠油乳状液。静置老化24小时后用于实验。

#### 1.4.2 瓶试法

取100mL老化后的模拟乳状液于具塞量筒中，置于60℃恒温水浴中。加入不同种类和浓度的破乳剂溶液（用甲醇稀释），剧烈振荡1分钟使其分散均匀。静置观察，记录不同时间点（0.5h,1h,1.5h,2h）的脱出水量，计算脱水率。

$$\text{脱水率}(\%) = (\text{脱出水体积}/\text{初始水体积}) \times 100\%$$

#### 1.4.3 界面张力测定

采用悬滴法，在60℃下测定不同破乳剂在模拟稠油/模拟地层水体系中的动态界面张力。

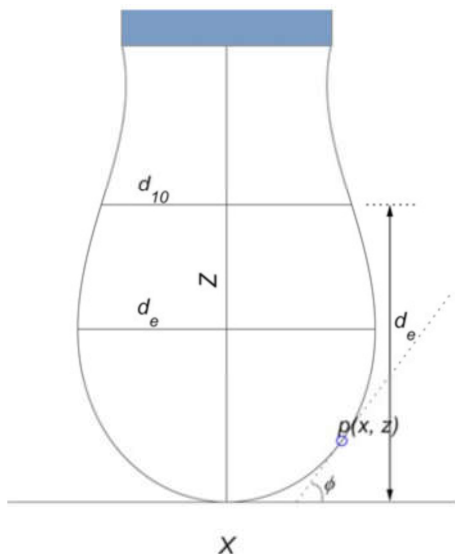


图1：悬滴法示意图

#### 1.4.4 Zeta电位分析

将少量破乳剂加入到稀释的油包水乳状液中，用Zeta

电位分析仪测定水滴表面电位的变化。

### 1.4.5 显微观察

取少量破乳过程中的乳状液样品，置于载玻片上，在光学显微镜下观察水滴的形貌、尺寸及聚并行为。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物结构表征

#### 2.1.1 FT-IR分析

基础聚醚xka-(3/7)-2500的红外谱图在1100cm<sup>-1</sup>附近出现强而宽的吸收峰，归属为C-O-C的伸缩振动，证实了聚醚链的成功引入。在3450cm<sup>-1</sup>处的宽峰为端羟基O-H的伸缩振动。改性产物xka-2的谱图中，除了上述特征峰外，在1780cm<sup>-1</sup>和1710cm<sup>-1</sup>处出现了两个新的强吸收峰，分别对应于马来酸酐五元环中C=O的不对称和对称伸缩振动，同时在1590cm<sup>-1</sup>处出现了C=C的伸缩振动峰，这明确证明了马来酸酐已成功接枝到聚醚骨架上。

#### 2.1.2 HNMR分析

在δ = 3.3-3.8ppm区域的多重峰归属于EO单元的-CH<sub>2</sub>-质子，δ = 1.0-1.2ppm的三重峰归属于PO单元的-CH<sub>3</sub>质子，通过积分面积比可精确计算出EO/PO的实际摩尔比，与理论投料比基本吻合。对于xka-2，在δ = 6.2-6.4ppm处出现了归属于马来酸酐中烯烃质子（-CH=CH-）的特征峰，进一步确证了接枝反应的发生。

#### 2.1.3 GPC分析

所有产物的分子量分布指数（Đ）均小于1.2，表明聚合反应具有较好的可控性，得到了窄分布的嵌段共聚物。基础聚醚的M<sub>n</sub>与理论设计值（2500g/mol）相符，改性后产物的M<sub>n</sub>略有增加，符合预期。

### 2.2 破乳性能评价

#### 2.2.1 EO/PO比例的影响

固定分子量（~2500g/mol）和MA接枝率（8%），考察了不同EO/PO摩尔比（1:9,2:8,3:7,4:6,5:5）对破乳性能的影响。结果如图1所示（此处省略图表，以文字描述）。随着EO含量的增加，破乳剂的亲水性增强。当EO/PO = 1:9时，破乳剂过于亲油，难以有效进入界面；当EO/PO = 5:5时，又过于亲水，易溶于水相而无法在油水界面富集。EO/PO = 3:7时取得了最佳平衡，4小时脱水率最高，达到92.5%。这表明对于本体系稠油，HLB值在8-10左右的破乳剂最为有效。

#### 2.2.2 分子量的影响

固定EO/PO = 3:7和MA接枝率（8%），合成了M<sub>n</sub>分别为1500,2000,2500,3000,3500g/mol的系列破乳剂。结果表明，分子量过低（< 2000）时，分子链较短，桥联能力弱；分子量过高（> 3000）时，分子在油相中的扩

散速率变慢,且可能因空间位阻效应而降低界面吸附效率。 $Mn = 2500g/mol$ 时综合性能最优。

### 2.2.3 马来酸酐接枝率的影响

固定 $EO/PO = 3:7$ 和 $Mn = 2500g/mol$ ,考察了不同MA接枝率(0%,4%,8%,12%,16%)的影响。未改性的基础聚醚(接枝率0%)脱水率为85.2%。随着接枝率的增加,

脱水率先升高后降低。接枝率为8%时,脱水率达到峰值92.5%。过高的接枝率( $> 12%$ )可能导致分子刚性增加,柔性下降,不利于在界面铺展。

### 2.2.4 与市售破乳剂的对比

选取两种广泛应用于稠油脱水的市售破乳剂A(酚醛树脂聚氧乙烯聚氧丙烯醚)和B(多胺聚醚)作为对照。

## 采油一厂红浅混合油样

原油含水34.8%

取样时间:2025.8.21

破乳剂型号	脱水温度 ℃	加药浓度 mg/L	脱水量, ml				120min 脱水率%
			30min	60min	90min	120min	
市售A	60	100	5.6	15.6	20.7	27.5	79
<b>Xka-2</b>			<b>18.4</b>	<b>22.5</b>	<b>29</b>	<b>32.2</b>	<b>92.5</b>
市售B			4.1	12.5	19.4	28.3	81
Xka-1			11.8	19.2	24.3	29.8	85.6
Xka-3			15.8	21.5	26.5	31.5	90.5
空白			0	0	0	0	0

可见在相同条件下(60℃,100mg/L),xka-2的2小时脱水率为92.5%,而A和B分别为79%和81%。此外,xka-2脱出的水质更为清澈,含油量更低,显示出其优越的综合性能。

### 2.3 破乳机理探讨

为了深入理解xka-2的高效破乳机理,我们从以下几个方面进行了探究:

界面张力测定结果显示,xka-2能将模拟稠油/水体系的界面张力从初始的18.5mN/m显著降低至5.2mN/m。低界面张力意味着水滴聚并所需的能量壁垒大大降低,从而促进了水滴的合并。

Zeta电位分析表明,原始乳状液中水滴表面带有较强的负电荷(Zeta电位为-35.2mV),这是由沥青质等阴离子表面活性剂吸附所致。加入xka-2后,水滴的Zeta电位绝对值显著减小(降至-12.8mV)。这归因于xka-2分子中的羧基(-COOH)在油水界面解离出 $H^+$ ,中和了水滴表面的部分负电荷,削弱了水滴间的静电排斥力,有利于絮凝。

光学显微镜观察清晰地展示了破乳过程。加入xka-2后,原本均匀分散的小水滴(直径1-5 $\mu m$ )迅速发生絮凝,形成松散的絮团;随后,絮团内部的水滴通过聚并作用,逐渐融合成更大的水滴(直径 $> 50\mu m$ ),并最终因重力作用而快速沉降。xka-2的长聚醚链可以同时吸附在多个水滴表面,起到“桥联”作用,而其改性后的极性头基则能有效锚定在油水界面上,这种“桥联-絮凝-聚

并”的协同机制是其实现高效破乳的核心。

综上所述,xka-2的高效破乳性能是多种机理共同作用的结果:其适宜的HLB值保证了其在油水界面的有效吸附和铺展;马来酸酐的引入不仅降低了界面张力,还通过电荷中和作用削弱了界面膜的稳定性;其线性嵌段结构则赋予了其强大的“桥联-絮凝”能力。

## 3 结语

本研究成功合成了一系列以壬基酚为起始剂、经马来酸酐改性的新型聚醚型破乳剂(xka系列),并通过FT-IR、 $^1H$ NMR和GPC等手段证实了其结构的可控性与目标产物的成功制备。系统评价表明,破乳性能高度依赖于分子结构,其中EO/PO摩尔比为3:7、数均分子量约2500g/mol、马来酸酐接枝率为8%的xka-2表现出最优脱水效果:在60℃、投加量100mg/L条件下,2小时脱水率达92.5%,显著优于市售常规产品。机理分析揭示,其高效破乳源于多重机制协同作用——通过降低油水界面张力、中和水滴表面负电荷以削弱界面膜稳定性,并凭借分子链结构实现“桥联-絮凝-聚并”过程。

### 参考文献

- [1]田宇轩.聚醚酯型破乳剂设计、胶质界面氢键调控及致密油乳状液破乳机理研究[D].东北石油大学,2024,(22):50-52.
- [2]吴伟龙,许海涛,慎娜娜.聚醚类破乳剂的结构变化对原油脱水的影响[J].化工管理,2017,(23):46-48.