

# Effect of Polyether Demulsifiers for Emulsion SZ36-1 Crude Oil Using Bottle Testing Method

Peng Zhao<sup>1</sup>, Suge Zhang<sup>2\*</sup>, Jian Zou<sup>1</sup>, Yugui Han<sup>1</sup>, Liangbo Xie<sup>2</sup>, Yi Li<sup>2\*</sup>, Jingjing Han<sup>2</sup>

<sup>1</sup>China National Offshore Oil Corporation, Tianjin Branch, Tianjin

<sup>2</sup>School of Science, Tianjin University, Tianjin

Email: <sup>1</sup>liyit@tju.edu.cn

Received: Feb. 7<sup>th</sup>, 2018; accepted: Feb. 20<sup>th</sup>, 2018; published: Feb. 28<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

In order to solve the problem of demulsification in SZ36-1 oilfield, we started a series of demulsification tests with 15 different non-ionic demulsifiers including (nonylphenol) phenolic resin polyether, bisphenol (A) phenolic amine resin polyether, (phenol) phenolic amine resin polyether, propylene glycol polyether, octadecyl alcohol polyether and polyamine polyether. The experimental conditions were 70°C for demulsification temperature and 150 mg/L for demulsifier concentration by using the bottle testing method. Then the results showed that the dewatering rate of the simulated emulsion was affected not only by the ratios of PO/EO, but also by the type of initial agents.

## Keywords

Initial Agents, Dehydration Rate, PO/EO Block Ratios

# 瓶试法探究聚醚型破乳剂对SZ36-1原油乳状液脱水率的影响

赵 鹏<sup>1</sup>, 张素鸽<sup>2\*</sup>, 邹 剑<sup>1</sup>, 韩玉贵<sup>1</sup>, 谢良波<sup>2</sup>, 李 轶<sup>2\*</sup>, 韩晶晶<sup>2</sup>

<sup>1</sup>中海石油有限公司天津分公司, 天津

<sup>2</sup>天津大学理学院, 天津

Email: <sup>1</sup>liyit@tju.edu.cn

收稿日期: 2018年2月7日; 录用日期: 2018年2月20日; 发布日期: 2018年2月28日

\*通讯作者。

文章引用: 赵鹏, 张素鸽, 邹剑, 韩玉贵, 谢良波, 李轶, 韩晶晶. 瓶试法探究聚醚型破乳剂对SZ36-1原油乳状液脱水率的影响[J]. 物理化学进展, 2018, 7(1): 28-35. DOI: 10.12677/japc.2018.71004

## 摘要

针对绥中36-1油田破乳困难的问题,我们对6种类型、15种非离子型聚醚破乳剂,包括(壬基酚)酚醛树脂聚醚、双酚(A)酚醛胺树脂聚醚、(苯酚)酚醛胺树脂聚醚、丙二醇聚醚、十八醇聚醚和多胺聚醚进行筛选破乳试验。采用瓶试法,在破乳温度为70℃,破乳剂浓度为150 mg/L条件下,利用自制的原油模拟乳状液对缔合聚合物驱采出液的破乳效果与聚醚型破乳剂的结构关系进行了探索。实验结果表明,合成聚醚型破乳剂的起始剂类型、破乳剂中PO/EO的比值以及破乳剂的结构类型对模拟乳状液的脱水率均有影响。

## 关键词

起始剂,脱水率,PO/EO嵌段比

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着陆地油田的深入开发和利用,海上油田的未来发展也越来越发挥着举足轻重的影响。绥中36-1(SZ36-1)油田是渤海油田中的主力油田,也是迄今我国海上发现的第二大油田,因此其油田的高产、稳产具有非凡的意义[1]。基于SZ36-1油田油稠、注水水源和水质复杂、油井和卫星平台多[1]以及油田地层的较高渗透性、疏松砂岩等特点[2],油田现场开发由二次采油向三次采油转换来提高稠油油田采收率[3]。

聚合物驱已成为我国陆地油田最主要的提高采收率的技术手段,其原理是在注入水中添加少量聚合物,提高注入水粘度、扩大波及体积,达到提高采收率的目的[4]。由于海上油田与陆地油田存在以下几点差异性:1)海上油藏和完井方式特殊性;2)海上平台空间狭小;3)海上油田开发环保要求高且平台空间受限,因此要求聚合物驱油剂具有高增粘性能、抗剪切能力强、老化稳定性好、耐盐性好、快速溶解等特性[4]。通过近几年现场注聚试验的研究,发现一种水溶性高分子疏水缔合聚合物(AP-4)作为驱油剂,取得了明显的增油降水效果[5]。缺点是,其经过地层复杂作用后,原来的大分子链降解为小分子链,分子量明显降低。这些小分子链聚合物被吸附到油-水界面处,在改变界面性质的同时,增强了水珠的立体保护作用,促进了水珠在原油中的分散,从而提高了原油采出液的稳定性,增加了后续破乳难度[6],仅仅依靠物理方法难于实现快速的油水分离达到外输含水率要求。

据报道,目前国内针对聚驱原油破乳困难的问题,主要以高分子量的聚醚型破乳剂研究为主[7][8][9],其具有独特的破乳脱水性能[10][11][12]。其中线型聚醚破乳剂、多分支型聚醚破乳剂是两种主要的破乳剂结构,特别是对于SZ36-1油田开采具有增产保质的促进作用。

在此基础之上,本文成功模拟出具有一定稳定性的原油乳状液,并通过瓶试法,对一系列不同类型的聚醚型破乳剂进行筛选和评价,以得出聚醚型破乳剂结构对含聚原油乳状液的影响规律。

## 2. 实验部分

### 2.1. 原料与仪器

主要原料:外输脱水原油由中海油提供;(壬基酚)酚醛树脂聚醚:RQ-11, RQ-1951, RQ-31;(双酚

A) 酚醛胺树脂聚醚: SQA-21, SQA-31, SQA-371; (苯酚)酚醛胺树脂聚醚: BQA-21, BQA-31, BQA-381; 丙二醇聚醚: BC-20, BC-40; 十八醇聚醚: SP-169; 多胺聚醚: DA-21, DA-52, DA-31; 以上破乳剂均为实验室自制干剂, 有效含量  $\geq 97.5\%$ 。

主要仪器: HT-II 型自动混调器(无锡市石油仪器设备厂), EMS-20 恒温水浴磁力搅拌器(天津欧谱仪器仪表有限公司)。

## 2.2. 原油乳状液的配制[13] [14]

首先量取 400 mL 脱水原油和 200 mL 蒸馏水, 在 70°C 水浴下, 预热 30 min; 然后先将原油倒入混调器中搅拌, 并将水慢慢倒入搅拌的原油中, 随着加入的水量的增加, 乳状液的黏度也逐渐增大, 因此要不断加大搅拌力度, 直至乳状液的表面光滑发亮, 即可停止。

## 2.3. 瓶试法破乳试验

取上述自制的含水 33% 的原油乳状液 60 mL 于具塞试管中, 加入 0.9 mL 1% 破乳剂, 浓度为 150 ppm, 每种破乳剂每次两个相同瓶试; 手动摇晃 200 下, 在 65°C~67°C 下进行破乳, 平行三次实验, 分别记录 15 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 120 min 时的脱水情况。

## 2.4. 分离效果评价(脱水率的计算)

在相同的破乳温度和相同的破乳剂浓度条件下, 通过对一系列不同破乳试验的观察, 记录脱出水体积随时间的变化, 由式(1)计算乳状液分离效率(脱水率)。

$$\text{脱水率(Dehydration rate)} = \frac{V_1}{V_0 * \Psi} * 100\% \quad (1)$$

其中,  $V_1$ ——脱出水体积, mL;  $V_0$ ——乳状液总体积, mL;  $\Psi$ ——乳状液含水率。

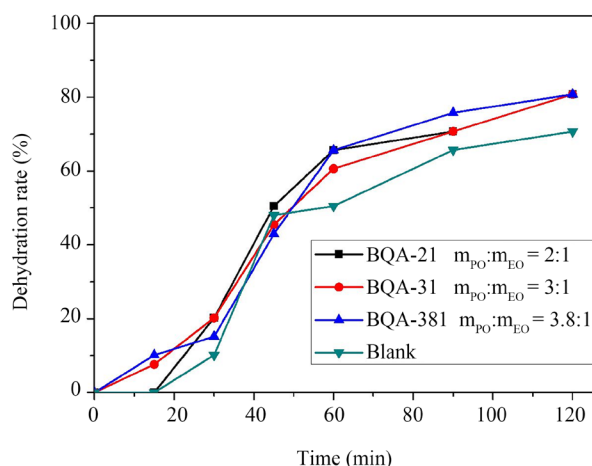
# 3. 结果与讨论

## 3.1. 苯酚醛胺聚醚破乳剂的破乳性能

苯酚醛胺聚醚 BQA-21, BQA-31, BQA-381 分别代表着  $m_{PO}:m_{EO} = 2:1, 3:1, 3.8:1$ 。如图 1 所示, 这三种破乳剂的破乳脱水效果均高于空白实验的出水率(不加破乳剂), 均在 30~50 min 中脱水速度最快。随着破乳剂中 PO/EO 的比值增加, 其脱水率也有明显的提高增加。在 90 min 时, BQA-381 的脱水率最高, 达到 76%, BQA-21 和 BQA-31 的脱水率次之, 接近 70%, 而对于空白实验来讲, 其脱水率在 120 min 后才为 70%。三者脱出水均为清水, 油水界面齐, 都表现出较好的清水功能。在此基础上, 破乳剂 BQA-381 也发挥出比其他两者较好的油溶性, 达到更好的脱水效果。

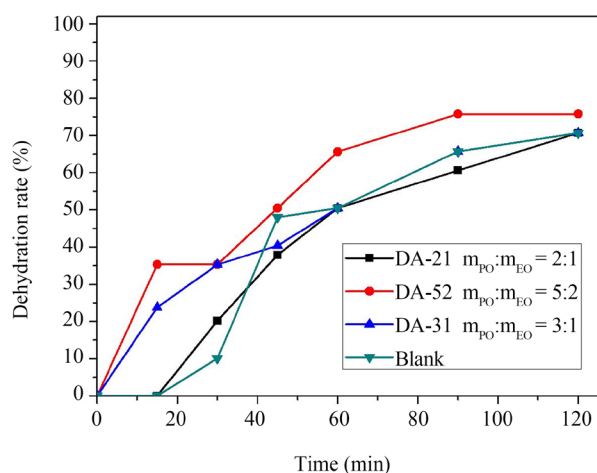
## 3.2. 多胺聚醚破乳剂的破乳性能

多胺聚醚中  $m_{PO}:m_{EO} = 2:1, 5:2, 3:1$  分别记为 DA-21, DA-52, DA-31。如图 2 所示, 在模拟乳状液中分别加入等浓度的 DA-21, DA-31 与不加的破乳剂的空白实验相比, 三者的脱水率相近, 在脱水实验进行 120 min 时, 脱水率为 70%。而通过与破乳剂 DA-52 的破乳性能相比, DA-52 表现出较优越的脱水能力, 在整个脱水实验中, 其脱水率总是高于 DA-21, DA-31, 并且在 120 min 时的脱水率为 75%。当 PO/EO 的比值从 2:1 增加到 5:2 时, 其破乳剂的脱水效果也有所提升; 当比值增大到 3:1 时, 脱水率反而降低了。这一现象说明对于起始剂相同的多胺聚醚类破乳剂其 PO/EO 的比值会影响脱水率, 当比值合适时就会产生较高的出水率[15]。在 120 min 时, DA-21 破乳剂脱出水水清, 而 DA-31 和 DA-52 脱出水浑浊, 且有乳化层。



**Figure 1.** The dehydration rate of (phenol) phenolic amine resin polyethers with different PO/EO block ratios

**图 1.** 不同 PO/EO 嵌段比苯酚胺聚醚类破乳剂对含聚乳状液脱水率的影响



**Figure 2.** The dehydration rate of polyamine polyethers with different PO/EO block ratios

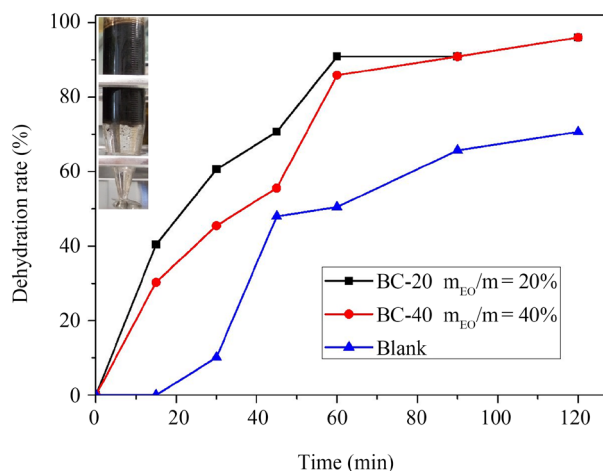
**图 2.** 不同 PO/EO 嵌段比多胺聚醚类破乳剂对含聚乳状液脱水率的影响

### 3.3. 丙二醇聚醚破乳剂的破乳性能

根据含有不同质量分数的 EO，我们得到两种不同嵌段比的线型丙二醇聚醚破乳剂 BC-20 和 BC-40。从图 3 中可以看出，相比不加破乳剂的情况，两种破乳剂的脱水率均有很大的提高，在破乳 120 min 时达到 96.0%。当 EO 的质量分数为 20% 时，其脱水率在 60 min 为 91.0%，比 BC-40 的出水率高出 5.0%。这一结果表明，对于丙二醇聚醚而言，当分子量增大到一定值后，继续增大其分子量反而降低了其脱水效率。在 120 min 时，BC-20 脱出水色清，油水界面齐；而 BC-40 在破乳过程中出现乳化层，脱出水浑浊含有油珠。

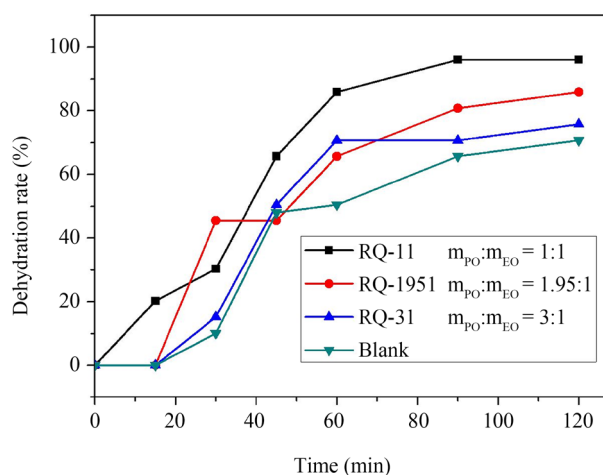
### 3.4. (壬基酚)酚醛树脂聚醚破乳剂的破乳性能

如图 4，三种壬基酚酚醛树脂聚醚破乳剂分别为 RQ-11，RQ-1951，RQ-31。PO/EO 的比值依次增加，



**Figure 3.** The dehydration rate of propylene glycol polyethers with different PO/EO block ratios and the pictorial diagram exhibited dehydration effect, at 120 min

**图 3.** 不同 PO/EO 嵌段比丙二醇聚醚类破乳剂对含聚乳状液脱水率的影响以及在脱水 120 min 时, BC-20 的脱水效果直观图



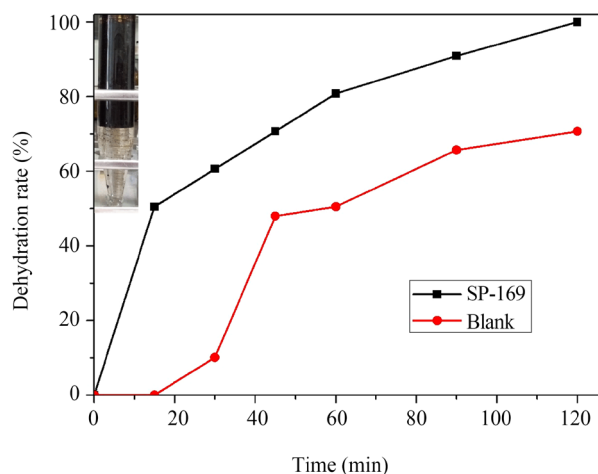
**Figure 4.** The dehydration rate of (nonylphenol) phenolic resin polyethers with different PO/EO block ratios

**图 4.** 不同 PO/EO 嵌段比(壬基酚)酚醛树脂聚醚类破乳剂对含聚乳状液脱水率的影响

为 1:1, 1.95:1, 3:1。在 50 min 以内, RQ-11 脱水率最高, 为 75.0%; 50 min 之后为 96.0%。随着 PO 含量的增加, 其脱水率逐渐降低, RQ-31 脱水率最低, 在 120 min 时为 76.0%。这一现象充分说明了 PO 和 EO 共同影响着破乳剂的脱水效果, 当 PO 的含量过高时反而会抑制破乳剂的出水率。只有当保持在合适的嵌段比, 破乳效果才能充分体现。从脱出水情况来讲, RQ-11 破乳剂的脱出水水色清且油水界面齐, 其他三种破乳剂均是出现浑浊且含有较多油珠。

### 3.5. 十八醇聚醚聚醚破乳剂的破乳性能

SP-169 是以饱和的烷基醇十八醇为起始剂合成的具有与一定 PO/EO 嵌段比的线型聚醚破乳剂。从图 5 中可以看出, 其脱水率远远高于不加破乳剂的空白试验。并且在破乳 60 min 时, SP-169 的脱水率为 81%。



**Figure 5.** The dehydration rate of octadecyl alcohol polyethers with different PO/EO block ratios and the pictorial diagram exhibited dehydration effect, at 120 min

**图 5.** 十八醇聚醚破乳剂对含聚乳状液脱水率的影响以及在脱水 120 min 时, 脱水效果直观图

在 120 min 时基本破乳完成, 且油水界面齐, 水色清。说明 SP-169 破乳剂不仅水溶性好还展现出良好的油溶性。

### 3.6. 双酚 A 醛胺聚醚破乳剂的破乳性能

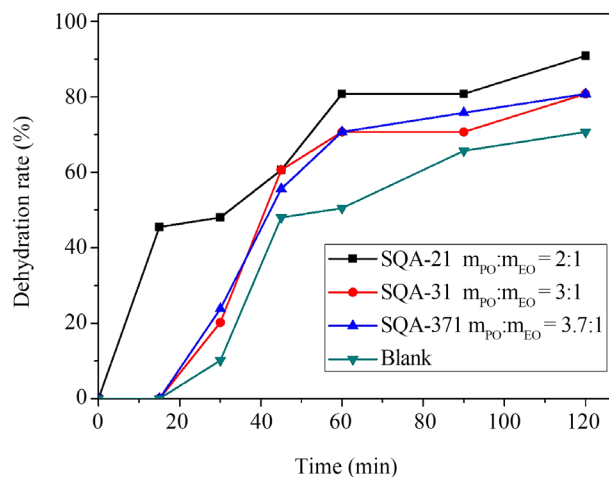
双酚 A 醛胺聚醚是一类支化型的破乳剂。在此, 我们利用 SQA-21, SQA-31, SQA-371 为破乳剂分别对模拟乳状液进行破乳试验。如图 6 所示, PO/EO 为 3:1, 3.7:1 的破乳剂 SQA-31, SQA-371 具有相近的脱水率, 均为 81.0%。而 PO/EO 为 2:1 的破乳剂 SQA-21 比 SQA-31, SQA-371 的脱水率都高, 在 120 min 时为 91.0%。因此, 对于双酚 A 醛胺聚醚类破乳剂来说, 当 PO/EO 的嵌段比保持在 2:1 时能表现出较好的脱水效果, 这是因为较小的 PO/EO 值的双酚 A 醛胺聚醚破乳剂拥有更好的油溶性, 在油相分布均匀, 因此脱水率高。三者脱出水均是黑色浑浊, 油水界面较齐。

### 3.7. 固定 PO/EO 的嵌段比, 不同起始剂合成的破乳剂的破乳性能

当保持 PO/EO 的嵌段比为 3:1 时, 分别以壬基酚醛树脂、双酚 A 醛胺树脂、苯酚醛胺树脂以及多胺为起始剂合成的聚醚型破乳剂为 RQ-31, SQA-31, BQA-31 和 DA-31。固定 PO/EO 嵌段比为 3:1, 将不同起始剂合成的聚醚型破乳剂对模拟乳状液的脱水情况进行比较。从图 7 中可以看出, 在前 60 min 的破乳试验中, 我们可以得出 SQA-31 和 BQA-31 的脱水效果明显高于其他两种, 其脱水率为 71.0%。这一现象说明支链化的酚胺树脂聚醚具有更好的润湿性能和渗透效能。

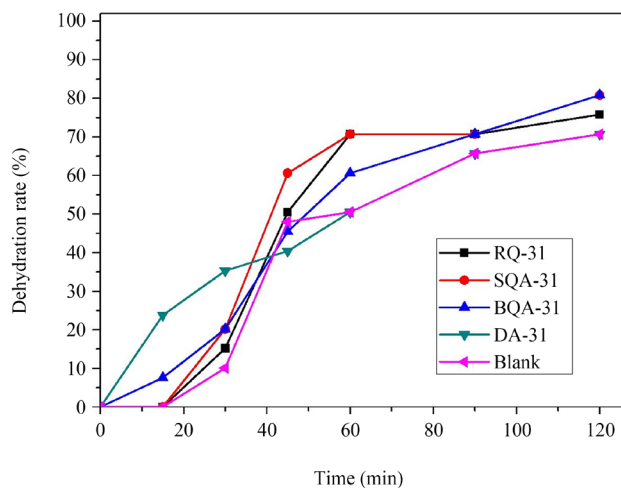
## 4. 结语与展望

通过瓶试法, 我们分别对起始剂不同, 而 PO/EO 嵌段比相同的四种破乳剂 RQ-31, SQA-31, BQA-31 和 DA-31 进行评选与分析, 得出酚胺树脂聚醚(SQA-31, BQA-31)基于其支化性表现出更优越的渗透扩散能力。对于起始剂相同而 PO/EO 值不同的苯酚醛胺聚醚、多胺聚醚、丙二醇/十八醇聚醚、壬基酚醛聚醚、双酚 A 醛胺聚醚五类非离子型聚醚破乳剂进行破乳试验, 发现 BQA-381, DA-52, BC-20, SP-169, RQ-11, SQA-21 具有更高效的出水能力, 其中 SP-169 和 BC-20 还拥有良好的清水功能, 脱出水水色清且油水界面齐。我们将脱水率高与脱出水色清的破乳剂进行筛选, 并为之后聚醚复配实验打下基础。



**Figure 6.** The dehydration rate of bisphenol (A) phenolic amine resin polyethers with different PO/EO block ratios

**图 6.** 不同 PO/EO 嵌段比双酚 A 胺聚醚类破乳剂对含聚乳状液脱水率的影响



**Figure 7.** The dehydration rate of different polyethers with the 3:1 block ratios of PO/EO

**图 7.** PO/EO 嵌段比为 3:1 时不同起始剂聚醚类破乳剂对含聚乳状液脱水率的影响

## 基金项目

国家科技重大专项子课题(No. 2016ZX05058-003-004)。

## 参考文献 (References)

- [1] 李支文, 关德, 魏光华, 刘奎, 王庆华. 渤海绥中 36-1 稠油油田破乳剂研制与应用变迁[J]. 油田化学, 2001, 18(3): 238-240.
- [2] 檀国荣, 王金本. 注聚驱原油破乳剂 TKQ-2 的研制[J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(1): 56-58.
- [3] 王传飞. 海上油田化学驱提高采收率油藏潜力评价研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国石油大学, 2010.
- [4] 张凤久, 姜伟, 孙福街, 周守为. 海上稠油聚合物驱关键技术研究与矿场试验[J]. 中国工程科学, 2011, 13(5): 28-33.

- [5] 韩明, 向问陶, 张健, 陈洪, 叶仲斌, 郭拥军. 疏水缔合聚合物在盐水中的溶解性研究[J]. 中国海上油气, 2006, 18(1): 28-30.
- [6] 李仲伟. 聚合物驱原油破乳剂的研究及应用[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2017.
- [7] 张谋真, 王潇, 郭立民, 刘启瑞, 樊苏哲, 曹铮, 卫鹏斌. BNT 系列原油破乳剂的研究[J]. 化学工程师, 2009(12): 41-43.
- [8] Wang, J., Hu, F.L., Li, C.Q., Li, J. and Yang, Y. (2010) Synthesis of Dendritic Polyether Surfactants for Demulsification. *Separation and Purification Technology*, **73**, 349-354. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.021>
- [9] 迟瑞娟. 改性聚酰胺-胺的合成及破乳性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [10] 蔡奇峰, 周继柱, 付增华, 冷传志, 时武龙, 王国瑞. 聚醚型原油破乳剂结构与破乳性能关系的研究[J]. 应用化工, 2013, 42(1): 68-71.
- [11] 杜玉海, 康仕芳. 优秀原油破乳剂所具备的性能初探[J]. 高分子通报, 2006(11): 92-95.
- [12] Sun, T.L., Zhang, L., Wang, Y.Y., Zhao, S., Peng, B., Li, M.Y. and Yu, J.Y. (2002) Influence of Demulsifiers of Different Structures on Interfacial Dilational Properties of an Oil-Water Interface Containing Surface-Active Fractions from Crude Oil. *Journal of Colloid and Interface Science*, **255**, 241-247. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8661>
- [13] 黄丽立, 卓猛, 金珊, 于廷云. 辽河稠油模拟乳状液的制备[J]. 石油化工高等学校学报, 2011, 24(4): 41-43.
- [14] 安云朋, 敬加强, 刘雪健, 王雷振, 田震. 稠油 O/W 型乳状液的低温稳定性[J]. 油田化学, 2014, 31(2): 256-260.
- [15] 胡徐彦, 田宇, 周国华, 谢进宜, 魏强. 不同结构聚醚破乳剂对涠洲 11-4 油田模拟产出液的破乳作用[J]. 油田化学, 2017, 34(1): 175-178.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [japc@hanspub.org](mailto:japc@hanspub.org)