

精细化工[®]

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

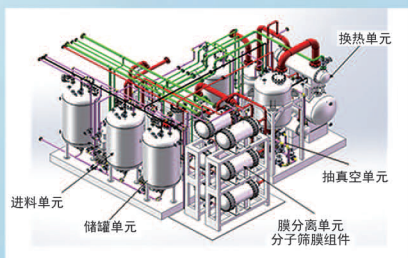
《精细化工[®]》编辑部

地址：大连市高新区黄浦路201号 电话：0411-84699773/84685669 E-mail: jxhgjb@126.com



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

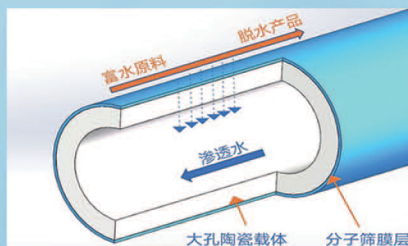


国家自然科学基金二等奖 成果转化

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

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

稠油油溶性降黏剂的作用机理及其应用进展

袁静珂¹, 何 柏^{1*}, 韩慧敏¹, 孟科全²,
邹国君³, 伍 波⁴, 刘洪涛⁴

(1. 重庆科技大学 化学化工学院, 重庆 401331; 2. 中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司, 天津 300452; 3. 中国石油化工股份有限公司西北油田分公司采油二厂, 新疆 轮台 841604; 4. 四川中泽油田技术服务有限责任公司, 四川 成都 610000)

摘要: 稠油各类开采技术中, 物理降黏具有工艺简单、适应性好等优点, 但存在生产成本低、稀油资源短缺等不足; 化学降黏具有见效快、能耗低等优点, 却存在处理工艺复杂等短板。油溶性降黏剂技术结合了物理降黏与化学降黏的优点, 具有添加量少、效果好、成本低及后处理简单等诸多优势。该文介绍了稠油高黏度的原因; 分析了油溶性降黏剂的降黏机理; 总结了各类油溶性降黏剂的合成工艺; 分析了不同类型降黏剂的优点与不足。相较于二元和三元油溶性降黏剂, 四元油溶性降黏剂的多种极性基团能够更好地与稠油中的大分子相互作用并破坏胶质、沥青质的层状结构, 进而大幅度降低稠油黏度; 降黏剂的复合及复配使用可增强降黏效果。对油溶性降黏剂的发展趋势进行了展望, 认为还需从分子层面进一步对降黏机理开展深入研究、从绿色环保的角度优化降黏剂合成工艺, 以上问题的解决将有助于高效油溶性降黏剂分子的设计、制备与广泛应用。

关键词: 稠油; 油溶性降黏剂; 合成; 作用机理

中图分类号: TE345 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 03-0520-14

Research progress on mechanism and application of oil-soluble viscosity reducer

YUAN Jingke¹, HE Bai^{1*}, HAN Huimin¹, MENG Kequan²,
ZOU Guojun³, WU Bo⁴, LIU Hongtao⁴

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China; 2. CNOOC Ener Tech-Drilling & Production Co., Tianjin 300452, China; 3. Oil Production Plant 2, Northwest Branch Company, SINOPEC, Luntai 841604, Xinjiang, China; 4. Sichuan Zhongze Oilfield Technology Service Co., Ltd., Chengdu 610000, Sichuan, China)

Abstract: Among various heavy oil recovery technologies, physical viscosity reduction has the advantages of simple process and good adaptability, as well as the disadvantages of high production cost and shortage of thin crude oil resources, while chemical viscosity reduction has the advantages of fast effect and low energy consumption, but the disadvantages of complex treatment process. Oil-soluble viscosity reducer technology combines the advantages of both physical and chemical viscosity reduction methods, and has attracted key attention of experts in the industry in recent years due to its many advantages such as less addition, good effect, low cost and simple post-treatment. Herein, the reasons for the high viscosity of heavy crude oil was introduced, followed by analysis on the viscosity reduction mechanism of oil-soluble viscosity reducer. The synthesis process of various oil-soluble viscosity reducers was further summarized, with the advantages and disadvantages of different types of viscosity reducer reviewed. Compared with binary and ternary oil-soluble viscosity reducers, the various polar groups of quaternary oil-soluble viscosity reducer could act better with the macromolecules in heavy crude oil and destroy the layered

收稿日期: 2023-03-29; 定用日期: 2023-07-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230245

基金项目: 重庆市研究生科研创新项目 (CYS22728); 重庆市自然科学基金项目 (CSTB2022BSXM-JSX0021)

作者简介: 袁静珂 (1995—), 女, 硕士生, E-mail: 2404624568@qq.com。联系人: 何 柏 (1980—), 男, 硕士生导师, E-mail: hbai2004@126.com。

structure of resin and asphaltene, leading to significant reduction of heavy oil viscosity. Meanwhile, the combination use of viscosity reducers could enhance the viscosity reduction effect. Finally, the development trend of oil-soluble viscosity reducer was prospected. It was believed that further in-depth study on the viscosity reduction mechanism at the molecular level and optimization on the synthesis process of viscosity reducer from the perspective of green environmental protection were necessary. The solution of the above problems would contribute to the design, preparation and wide application of high-efficiency oil-soluble viscosity reducer molecules.

Key words: heavy oil; oil-soluble viscosity reducers; synthesis; mechanism of action

经过上百年大规模开采后, 全球常规稀油存储量和可采量都逐渐减少, 而稠油资源分布广泛且采出量越来越高^[1-2], 因此, 许多国家都加大了稠油的勘探和开采力度^[3]。由于稠油中含有较多的胶质、沥青质等重组分, 故而黏度较高, 极大地制约了稠油的采输与利用。此外, 稠油在较低温度时黏度高、密度大、流动性差, 严重时甚至会堵塞井筒和运输管道, 增加稠油的采输难度及经济成本^[4]。

稠油降黏方法很多, 通常分为物理降黏和化学降黏。物理降黏主要包括蒸汽驱与掺稀降黏, 前者

耗能高、经济损失大; 后者由于相似相溶及稀释作用而降低了稠油中胶质、沥青质含量, 达到了降黏目的, 但成本较高且受限于稀油资源短缺, 因此, 物理降黏法缺点较多^[5-7]。化学降黏中的水热裂解、注空气氧化等技术由于成本高且工艺复杂而未大规模应用^[8-9]; 乳化降黏剂和油溶性降黏剂工艺简单、降黏效果良好, 并且都被工业应用于稠油降黏开采与集输^[10-14]。对以上降黏剂应用的优缺点、成本及使用工况等进行对比, 结果见表 1。

表 1 油溶性降黏剂与乳化降黏剂的应用情况对比
Table 1 Comparison of application of oil-soluble and emulsified viscosity reducers

降黏剂类型	优点	缺点	成本	使用工况	参考文献
乳化降黏剂	效果好、工艺简单且应用成熟广泛	合成条件要求高, 选择性较强, 多用于管道输送且后期破乳脱水难度较大; 乳液液不稳定, 耐温耐盐性仍需提高	合成成本低, 但后处理时增加了工艺成本	在石油工业应用广泛; 在 30~70 °C 下, 加量范围在 400~50000 mg/L, 最高降黏率可超过 99%	[15-17]
油溶性降黏剂	添加量少、可直接添加、降黏效果好、能耗低, 操作工艺简单且不需破乳脱水, 还能与其他降黏技术复合使用	开发难度大且降黏机理仍不够明确; 选择性较强, 现场应用条件相对苛刻	成本相对较低	主要用于稠油输送, 大多是实验室研究及现场实验, 工业应用相对较少; 在 50 °C 下, 加量范围在 200~50000 mg/L, 降黏率最高可达 90% 以上	[18-20]

由表 1 可知, 乳化降黏剂在石油工业中的应用成熟广泛, 降黏效果显著且在稠油降黏领域中占有重要地位, 但存在着后处理破乳脱水困难、乳液稳定性差等缺点; 油溶性降黏剂克服了乳化降黏的繁琐后处理工序, 并且具有加量少、可直接添加、降黏效果好等优点, 可实现稠油的高效采输。因此, 油溶性降黏剂成为稠油降黏方法中最具竞争力的技术之一, 将拥有更为广阔的发展前景。

王宁等^[21]对油溶性降黏剂的基本现状、分子结构及 3 种关键基团对降黏效果的调控进行了综述, 但对稠油致黏因素以及降黏剂的作用机理未作全面的总结。因此, 本文将详细分析稠油致黏原因, 系统梳理油溶性降黏剂的降黏机理, 综述各类降黏剂的合成与应用, 最后对油溶性降黏剂发展的重点方向进行展望, 以期业内专家对高效油溶性降黏剂的设计与开发提供理论依据和技术支持。

1 稠油高黏度的原因

稠油也称为“重油”, 主要由饱和烃、芳香烃、胶质以及沥青质构成。其中, 胶质、沥青质是导致稠油黏度高、密度大、流动性差的主要组分, 其化学结构模型如图 1 所示^[22]。由图 1 可知, 胶质、沥青质的结构非常复杂, 它们具有芳香环、烷基侧链和环烷烃体系, 还包含 O、N、S 等杂原子及 Ni 等过渡金属^[22-24]。稠油致黏原因主要有以下几点:

(1) 氢键作用。稠油中的杂原子形成氨基、羧基、酯基、羟基等极性基团, 并与沥青质中的多环芳烃相互作用形成氢键, 增强了分子间的内聚力, 聚集堆积成不同大小的沥青质胶束分子。沥青质分子重叠在胶质分子表面上, 并通过氢键作用相互连接, 形成胶质颗粒的覆盖层, 进而与分子量较高的胶束共同作用而导致稠油黏度增加^[25]; 氢键作用模

型如图 2 所示^[26]。

(2) 配位作用。稠油中的 Ni、Fe、V、Mn 等过渡金属具有空轨道，能与具有孤对电子的非金属元素形成稳定的配位化合物^[27-28]。

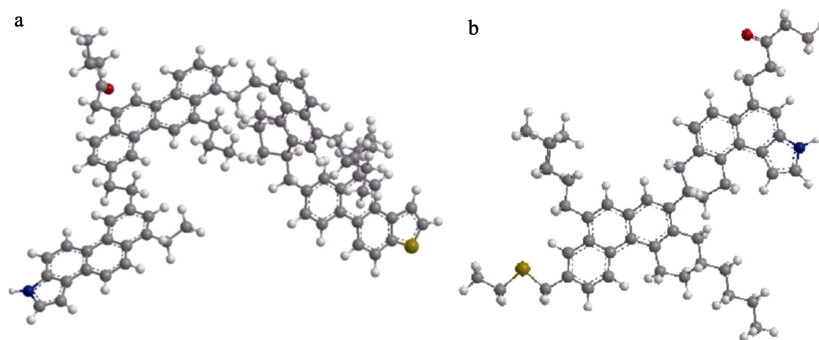
(3) 酸碱作用。胶质、沥青质中含有的—NH₂、—COOH 等官能团，能与—OH、—C=O 进行酸碱缔合作用形成氢键，并且键能越大越稳定，不易被破坏。此外，稠油中的芳香片层相互作用并聚集堆积，从而使稠油的平均相对分子质量增大，其黏度随之增高^[29]。

(4) 共轭作用。稠油中的胶质、沥青质存在较多的芳香环，且数目愈多则共轭体系愈强，所形成的分子结构也更稳定。沥青质通过 π - π 键自缔合形成凝胶胶束，胶质和沥青质之间也会通过 π - π 键和氢键连接；胶质与沥青质间的相互作用可以超过沥

青质间的作用，它们自发聚集并有序堆积，形成三维凝胶网络结构而使得稠油黏度升高^[30-31]。

(5) 石蜡沉积。有学者认为^[32-33]，石蜡沉积对稠油黏度存在一定的影响，这是因为石蜡晶体（简称蜡晶）之间的间隙小、密度高，蜡晶沉积形成复杂、相互作用的三维结构能够捆绑轻组分，最终导致稠油黏度增大。

由此可知，稠油分子间的氢键、配位、酸碱、共轭以及石蜡沉积等作用，不仅增强了分子间的内聚力，还协同导致胶质、沥青质、石蜡以及轻组分连接在一起，形成大分子聚集体，最终使稠油黏度增加。致黏因素的分析可为稠油降黏机理的探讨提供思路，也可为高效降黏剂的设计指明方向。全面剖析了稠油高黏度的原因后，再对油溶性降黏剂的作用机理进行详细探讨。



其中，白色为 H，灰色为 C，红色为 O，蓝色为 N，黄色为 S

图 1 沥青质(a)和胶质(b)的分子结构模型^[22]

Fig. 1 Molecular structure models of asphaltene (a) and resin (b)^[22]

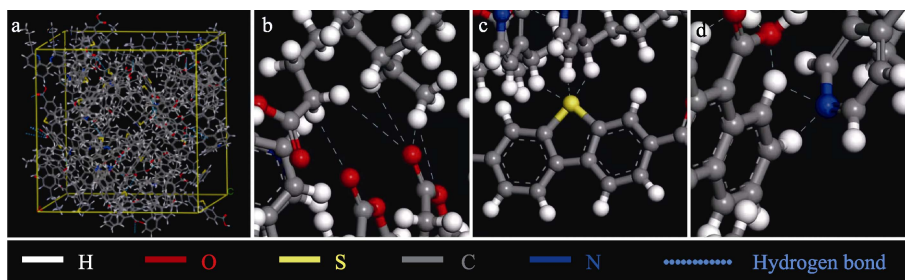


图 2 沥青质分子中的氢键作用模型(a)与沥青质分子中局部氢键模型：O···H (b)，S···H (c)，N···H (d)^[26]

Fig. 2 Hydrogen bond model in asphaltene molecules (a) and local hydrogen bond models in asphaltene molecules: O···H (b), S···H (c), N···H (d)^[26]

2 油溶性降黏剂的作用机理

油溶性降黏剂与稠油之间主要存在氢键作用、 π - π 堆积、溶剂化层以及共晶作用，它们共同削弱了稠油大分子间的内聚力，从而实现了降低稠油黏度的目的。以下对油溶性降黏剂的几种主要作用机理进行详细总结与探讨。

2.1 氢键作用

油溶性降黏剂与稠油中的杂原子形成了强氢键

作用，削弱了胶质、沥青质之间的氢键作用力，并阻碍大分子聚集，达到降低稠油黏度的目的。有学者对氢键在稠油降黏过程中发挥的作用进行了理论与实验分析，如王大喜等^[34]通过量子化学密度泛函（DFT）理论研究，认为降黏剂与沥青质形成强分子间氢键，破坏了稠油中胶质、沥青质分子间的氢键，使层状结构散乱并阻止了晶体结构的有序生长。

全红平等^[35]研究表明，降黏剂分子中的极性基团与胶质、沥青质形成氢键，并且其长链烷基能吸

附胶质、沥青质, 因此, 可有效地阻碍大分子聚集体的有序堆积, 进而降低稠油的黏度。该课题组还发现^[36], 降黏剂分散至沥青质聚集体并渗透到规则的沥青质结构中, 导致沥青质结构松散、无序程度显著提高; XRD 结果表明, 降黏剂与稠油作用所形成的氢键强度越大, 稠油分子的破碎程度也更大。

ZHANG 等^[37]利用分子动力学模拟超声波与油溶性降黏剂对稠油降黏效果的影响, 发现无超声作用时, 降黏剂分子渗入胶质、沥青质片层分子之间, 并通过强电负性与稠油大分子结合形成新的氢键, 防止胶质、沥青质与其他大分子聚集, 稠油组分因此均匀分散而使其黏度降低。研究表明, 超声波可将稠油中的大分子破碎成小分子, 它们之间会形成新的氢键且数量增加; 新生小分子能与降黏剂分子形成大量氢键, 还能与被降黏剂破坏聚集的大分子

基团作用形成氢键, 使氢键数目进一步增多。因此, 在超声波与降黏剂的联合作用下, 稠油体系中的氢键数量越高、氢键占有率越大, 则氢键寿命越长, 稠油黏度降低的效果也越显著。

YEN^[38]探究了稠油胶体分散体系, 提出了反映沥青质胶束结构的 YEN 模型, 认为沥青质是分散相, 胶质是溶剂, 饱和烃和芳烃是分散介质。于是, 基于 YEN 稠油胶体模型, TANG 等^[30]提出了稠油三维凝胶网络结构模型, 并对稠油降黏机理进行了研究, 结果见图 3。由图 3 可知, 胶质和沥青质分子通过 $\pi-\pi$ 键以及氢键连接形成三维凝胶网络, 而降黏过程可破坏稠油体系的 $\pi-\pi$ 键和氢键, 使稠油致密聚集结构解体并转变为具有强流动性的溶胶结构。研究还发现, 稠油的凝胶-溶胶结构转变过程是可逆的。

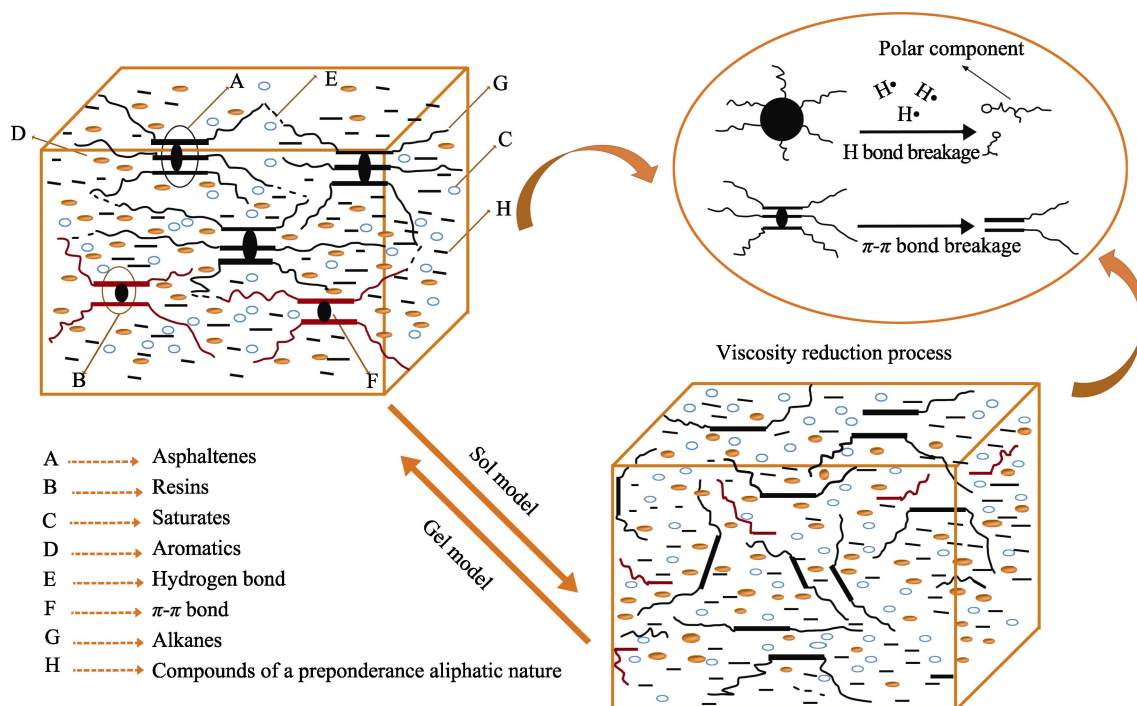


图3 稠油降黏机理示意图^[30]

Fig. 3 Mechanism diagram of heavy crude oil viscosity reduction^[30]

稠油与油溶性降黏剂之间的氢键作用越强, 破坏稠油中大分子结构的能力也越强。因此, 油溶性降黏剂分子中引入强负电性的极性基团并调控其数量, 可以使降黏剂与胶质、沥青质间形成更多更强的氢键; 超声法也可促进降黏剂与胶质、沥青质相互作用而形成大量的氢键, 以上方法均能增加稠油的流动性。但如何提高降黏剂与稠油之间氢键作用力的稳定性及寿命, 尚需深入展开相关研究。

2.2 溶剂化层作用

该作用是指降黏剂分子结构中的长链基团将稠油中的大分子包裹在内而形成溶剂化层, 可阻止其

分散后再次聚集堆积, 从而提高了胶质、沥青质的分散效果。如常运兴等^[39]研究显示, 当降黏剂的极性基团与稠油作用时, 长链烷基在沥青质聚集体周围充分伸展而形成具有屏蔽作用的溶剂化层, 并且在大分子周围形成了非极性环境, 从而避免了芳香片层之间的重新聚集堆积, 大分子的尺寸相对变小。此外, 他们还基于相似相溶原理提出了溶解剥离作用, 认为该作用可让稠油中大分子聚集体的数目减少、体积缩小、胶体特性减弱, 进而使体系黏度呈现降低趋势。

周淑飞等^[40]认为, 降黏剂分子结构中的强极性

基团能与沥青质中的 N、S 原子形成较强的氢键；其烷基长链在它周围形成非极性溶剂化层，抑制聚集体的聚集长大。此外，降黏剂中较多的长烷基支链可以增加其油溶性，与稠油的相互作用也随之增强，提高了对胶质、沥青质胶体结构的分散性。

LI 等^[41]合成了具有极性基团和长烷基侧链的油溶性降黏剂。其中，极性基团与稠油形成氢键作用，长烷基侧链拉伸形成可溶解层，避免了胶质、沥青质的再聚集。降黏剂还可使胶质、沥青质聚集体结构由原来的平面堆积状态变为结构松散、空间延伸度和有序度降低的状态，稠油黏度降低。

晏陶燕等^[42]制备了分别含有苯基和酰胺基团的 MAS 系列共聚物，添加量均为 400 mg/L（以超稠油体积计，下同）时 MAS4〔高碳丙烯酸酯（C18）为主链〕和 MAS5（乙酸乙酯为主链）对稠油的降黏效果较好，其降黏率分别为 38.3% 和 37.7%。研究表明，苯环不仅增加了降黏剂与稠油的互溶性，影响了胶质、沥青质中芳香环之间的 π - π 作用力，还减小了沥青质分子的颗粒尺寸；酰胺基团增加了降黏剂分子的极性，提高了与重组分的相互作用，减弱了沥青质的缔合作用；高碳丙烯酸酯和乙酸乙酯主链在胶质、沥青质周围形成溶剂化层，减少了它们进一步聚集堆积，实现了降低稠油黏度的目的。

降黏剂分子中的长链烷基是发挥溶剂化层作用的关键，它不仅提供非极性环境，还可将稠油中的大分子隔开而阻挡其形成聚集体，从而导致稠油分子结构零散、尺寸减小、无序程度显著提高，最终使稠油黏度明显下降。

2.3 π - π 堆积效应

不少学者认为， π - π 堆积对稠油降黏存在一定的影响，相关研究也表明，稠油与降黏剂分子中的芳香环相互作用形成 π - π 堆积，减弱了胶质、沥青质之间的作用力。如 MAO 等^[43]测试了不同含量的苯乙烯、烷基链和醋酸乙烯酯合成的聚合物对稠油降黏效果的影响。结果显示，聚合物中的长链烷基能改善稠油的流动性；醋酸乙烯酯小分子渗透到稠油中并将胶质、沥青质的化学结构撑开而创造出新空间；具有刚性的苯乙烯与胶质、沥青质聚集体相互作用形成 π - π 堆积和氢键，而且芳香化合物的片状结构还具有分散和溶解作用。该团队还发现^[44]，聚合物延伸和多支链连接的长链烷烃、 π - π 小分子堆积和极性官能团，使重组分的密度从 1.06 g/cm³ 下降到 1.01 g/cm³。

XU 等^[45]采用分子动力学和量子力学模拟结合的方法，揭示了胶质、沥青质堆积形式转变的机制。在降黏过程中，沥青质间的面对面 π - π 堆积形式转变为沥青质、胶质之间的堆积，重组分间的相互作用变弱而导致黏度降低。沥青质间与胶质、沥青质

的面对面堆积形态如图 4 所示。由图 4 可知，胶质中的 S 原子与沥青质中的 N 原子之间的距离为 0.409 nm，超过了氢键的长度而难以形成氢键。由于稠油多芳烃结构中的杂原子较少，空间位阻效应较大，分子间氢键也较少，因此，稠油体系中范德华效应占主导地位，破坏沥青质之间的 π - π 堆积，有利于降低稠油黏度。

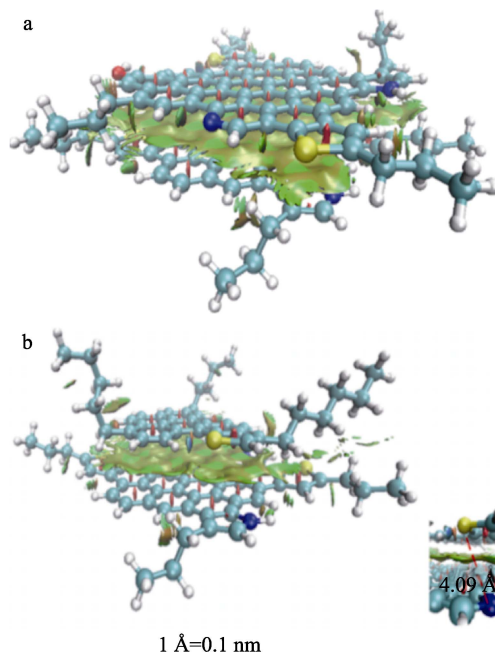


图 4 沥青质间(a)和胶质、沥青质间(b)的面对面堆积^[45]
Fig. 4 Face-to-face stacking of asphaltene-asphaltene (a) and asphaltene-resin (b)^[45]

2.4 共晶作用

国内外均有研究报道稠油与降黏剂的共晶作用，学者认为，相应的理论可概括为结晶中心理论、吸附理论和共晶理论。降黏剂中的苯环为石蜡提供大量的晶核，可生成较多蜡晶且不易继续长大；极性基团会改变蜡晶表面的极性，减弱蜡晶对轻质油的吸附；长链烷基能与稠油中的石蜡共晶形成大的蜡晶聚集体，而降黏剂高分子与石蜡形成大的聚集体之间存在电排斥力，阻碍蜡晶絮凝并使其均匀分散到稠油中^[46]。

YU 等^[47]发现，含有苯环的相对分子质量小的降黏剂对稠油也具有降黏作用，这是因为降黏剂分子渗透到胶质、沥青质芳香片层中形成氢键，减少并分散了沥青质聚集体，从而阻止其形成超分子结构。降黏剂分子中的苯环结构可吸附蜡晶，并改变蜡晶取向和生长方向；长链烷基及极性基团会阻碍蜡晶生长，从而抑制了蜡晶在相同方向的生长能力。降黏剂还可降低石蜡沉淀点温度，抑制石蜡有序结晶。

REN 等^[48]认为，降黏剂 POAN 的烷基侧链为游离石蜡分子提供了新的结晶位点，还可与石蜡分子

可改变蜡晶网状结构并破坏其生长聚集过程,对稠油具有降凝降黏作用,但降黏效果不理想,因此,有学者通过接枝改性 EVA 以达到降低稠油黏度的目的。

丁兴者等^[54]配制了 EVA 溶液并改变溶剂、温度及浓度等参数,测试了 EVA 对大庆油田的降黏效果,结果表明,在稠油中加入质量浓度为 200 mg/L 二氯乙烯配制的 EVA 降黏剂,表观降黏率为 46.5%,其降黏效果优于氯仿、环己烷、二甲苯配制的 EVA 降黏剂。

为进一步提高 EVA 型降黏剂的降黏效果,可以通过增加降黏剂分子结构中极性基团的数量等方式对它进行接枝改性。刘德新等^[55]在 EVA 上接枝顺丁烯二酸酐,再分别与十八醇、*N*-(2-羟乙基)乙二胺、十二胺反应,生成 3 种接枝改性物并将其用于稠油降黏实验。结果表明,加量大于 300 或 400 mg/L 时,3 种接枝改性的 EVA 降黏率相较于未接枝改性的 EVA 提高了 30% 左右。接枝改性后的 EVA 具有较多的强极性基团,它不仅与胶质、沥青质形成较强的氢键,还渗透、分散在层状的芳香片层之间,破坏堆积的聚集体并释放出轻组分,形成散乱而无规则的碎片,进而达到了降黏的目的。

EVA 型降黏剂对石蜡含量较高的稠油降黏效果好,反之则不佳。接枝改性的 EVA 降黏效果较为明显,尤其是采用具有烷基侧链的芳香环、极性基团对 EVA 降黏剂进行接枝改性,可进一步提高稠油的降黏效果。

3.1.3 其他

除以上的 MAA、EVA 油溶性降黏剂外,还有学者对其他二元降黏剂的设计与合成展开了研究,如开发了芳香族单体聚合物。ZHU 等^[56]制备出了 2 种新单体丙烯酸苯乙醇酯和丙烯酸苄酯,分别与苯乙烯、丙烯酸十八酯和 *N*-甲氧基苯基马来酰亚胺进行共聚,得到了 6 种二元降黏剂,结果表明,丙烯酸苯乙醇酯-丙烯酸十八酯的降黏性能最好,其降黏率可达 61.74%。这是因为单体中的苯基和酯基对沥青质具有溶解作用;苯环不仅对沥青质胶束结构具有分解作用,还对沥青质的黏度具有显著的降低作用。

CHAVEZ-MIYAUCHI 等^[57]构建了沥青质的理论模型,选择能够与沥青质聚集体通过 π - π 堆积作用、氢键作用和酸碱相互作用的化合物,合成了 4 种芳香族聚异丁烯二酸酐,用于重质和超重质稠油降黏,并研究了沥青质与降黏剂的相互作用。结果表明,含有羟基的聚合物形成的氢键作用较强,因此,对应的 2 种聚合物比不含羟基的聚合物降黏效果更佳。降黏剂分子中的芳香环与胶质、沥青质发生 π - π 堆积,聚异丁烯尾部结构高度分支有助于打散聚集体产生无序结构,从而改善了稠油的流动性。该课题组通过 DFT 理论计算,也证实了沥青质的分散-聚集抑制作用和解聚作用能够促进稠油降

黏,其中沥青质解聚作用占主导地位。

纳米材料分子由于尺寸较小而容易渗入稠油中,能够较大程度分散胶质、沥青质。杨敏等^[58]将粒径 165 nm 左右的二乙烯苯-甲基丙烯酸十八酯聚合物纳米球按照 1000 mg/L 的加量加入到大庆稠油中,净降黏率达到 49.91%;加量为 500 mg/L 时,胜利稠油净降黏率为 48.54%。该降黏剂具有纳米级粒径、合适的分子链长度及侧链数目等特点,因此,可以阻碍蜡质、胶质和沥青质形成大分子聚集体,有效地降低了稠油黏度。

二元降黏剂的研究偏少,种类也不太多,虽然目前文献报道表明,该类降黏剂对稠油具有一定的降黏作用,但效果普遍不佳。因此,需要进一步丰富反应单体数量,以增加降黏剂分子结构中的功能基团种类,从而实现稠油降黏率的提高。

3.2 三元油溶性降黏剂

3.2.1 MAS 型

MAS (或 ASM) 型降黏剂是由 MAA 类型与苯乙烯聚合反应得到。苯乙烯能与胶质、沥青质形成 π - π 共轭作用,破坏稠油中的大分子结构,能够较大幅度降低稠油的黏度。在 MAS 型降黏剂分子中引入表面活性剂可以增强降黏剂与稠油的相互作用,从而提高破坏胶质、沥青质结构的能力,使大分子聚集体减少,实现稠油黏度的进一步降低。

吴国云等^[59]制备出丙烯酸十八酯、顺丁烯二酸酐与苯乙烯物质的量之比为 6:2:1 的 MAS 型降黏剂,加量为 600 mg/L 时降黏率为 84.5%;将 MAS 型降黏剂与十六烷基三甲基溴化铵复配,降黏效果比使用单一的 MAS 型降黏剂降黏效果好,降黏率高达 94.9%。

秦冰等^[60]开发出含有极性基团的油溶性降黏剂为主剂、表面活性剂为助剂的复合降黏剂,发现适宜的极性基团能提高沥青质的分散能力与抗沉积能力,还表现出较好的降黏性能。该课题组将烷基磺链长度为 25、芳香环数为 2 的烷基芳基磺酸形成的油溶性复合降黏剂用于塔河稠油降黏,加剂量为稠油质量的 0.5% 时,降黏率 >30%,节约稀油率 >35%。

崔敏等^[61]发现,表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、十二烷基硫酸钠 (SDS) 和烷基酚聚氧乙烯醚 (OP-10) 均提升了顺丁烯二酸酐-苯乙烯-丙烯酸十八酯共聚物的降黏效果,其降黏效果从大到小顺序为 CTAB > SDS > OP-10。3 种表面活性剂都能促进降黏剂提高稠油胶束体系的稳定性,其作用能力与提高降黏效果的顺序一致,因此,稠油混合体系的胶体稳定性强弱是提高稠油降黏效果的主要因素。

综上所述, MAS 型降黏剂对稠油的降黏率比 MAA、EVA 型普遍更高,可以有效地减少稠油开采中的轻质油用量。油溶性降黏剂中加入表面活性剂

组成的复合降黏剂能扩大适用范围并且效果明显, 这是因为表面活性剂增强了油溶性降黏剂分子对稠油的稳定性, 进一步提高了稠油的降黏率。但是, 表面活性剂对稠油后处理的影响也需要考虑。

3.2.2 其他

除苯乙烯、顺丁烯二酸酐和丙烯酸十八酯等单体外, 还有其他部分单体也有助于稠油降黏, 其合成条件以及降黏性能见表 2。

表 2 部分三元降黏剂合成条件及降黏效果

Table 2 Synthesis conditions and viscosity reduction effect of some ternary viscosity reducers

主要单体	物质的量之比	反应温度/°C	反应时间/h	添加量/(mg/L)	降黏率/%	参考文献
丙烯酸十八酯/顺丁烯二酸酐/醋酸乙烯酯	4 : 1 : 1	100	6	1000	44.20	[22]
混合酯/4-乙基吡啶/苯乙烯	—	75	18	463	79.00	[26]
甲基丙烯酸十八酯/丙烯酰胺衍生物/苯乙烯	9 : 3 : 2	70	5	1500	64.38	[62]
2-丙烯酸二十二烷基酯/苯乙烯/顺丁烯二酸酐	3 : 2 : 2	80	9	w(降黏剂)=2%	95.46	[63]
丙烯酸十二酯/苯乙烯/顺丁烯二酸酐	5 : 1 : 4	80	6	500	69.20	[64]
甲基丙烯酸高碳醇酯/苯乙烯/顺丁烯二酸酐	—	80	5	500~800	>85.00	[65]
甲基丙烯酸十八酯/苯乙烯/乙二醇二甲基丙烯酸酯	—	70	6	800	>60.00	[66]
丙烯酸十八酯/甲基丙烯酸甲酯/乙氧基三乙氧基硅烷	1 : 0.5 : 0.8	80	5	500	90.00	[67]
酯化改性聚醚/乙二醇二丁醚/芳烃	4 : 15 : 81	—	—	w(降黏剂)=5%	91.30	[68]
丙烯酸十二酯/ α -甲基苯乙烯/2-丙烯酰胺基十六基磺酸	6 : 3 : 1	70	5	4000	56.94	[69]

注: “—”为文献中未提到该合成条件; w(降黏剂)为添加降黏剂质量占稀油和稠油总质量的百分比。

由表 2 可知, 以上文献报道的降黏率都超过 44%且最高可达 95.46%, 聚合物分子结构都具有酯、芳香环、酰胺等极性基团以及长的烷基侧链等, 因此, 聚合物能较好地与稠油作用, 进而降低稠油黏度以及屈服值, 可有效地改善稠油的流动性。如李成龙等^[62]将甲基丙烯酸十八酯-丙烯酰胺衍生物-苯乙烯降黏剂用于稠油油田现场实验, 发现有效生产时间和日产油量相比于单纯蒸汽吞吐和水溶性降黏措施均有提升, 取得了良好的生产效果。

SUN 等^[22]先将丙烯酸十八酯、顺丁烯二酸酐与醋酸乙烯酯共聚, 再将其与十八烷基酰胺进行氨解反应, 得到 1 种降黏剂, 探究了温度、剪切速率与稠油黏度的关系, 构建了稠油与降黏剂分子作用的结构模型, 结果表明, 在 15 °C 下, 降黏剂添加量 1000 mg/L 时对应的稠油黏度降低了 44.20%。这是因为降黏剂导致稠油的剪切应力降低, 改善了低温下稠油的流动性, 从而达到了降低稠油黏度的目的。

GUO 等^[63]以 2-丙烯酸二十二烷基酯、顺丁烯二酸酐和苯乙烯为原料, 甲苯为溶剂, 在单体与溶剂的质量比 1 : 2 的反应条件下制备出油溶性降黏剂。结果表明, 测试温度 50 °C 时, 塔河稠油的黏度从 12881 mPa·s 降至 585 mPa·s, 降黏率高达 95.46%。这是因为降黏剂与稠油发生相互作用, 改变了稠油原有的分子间结构, 削弱了稠油与羟基或羧基形成氢键的能力, 从而降低了原油的黏度。研究还表明,

该降黏剂在 TH12510 井现场实验过程中可节省轻质油达 44.50%。

油溶性降黏剂大多为甲基丙烯酸酯线型聚合物, 而 ZHENG 等^[66]以甲基丙烯酸十八酯和苯乙烯为聚合单体, 乙二醇二甲基丙烯酸酯为支化单体, 合成了 1 种超支化聚合物降黏剂, 当添加量为 800 mg/L 时, 降黏率达到 60% 以上。加入降黏剂后沥青质中的晶体结构被破坏, 芳香片层间距增大、沥青质被分散; 降黏剂通过与沥青质形成新的氢键或嵌入沥青质片层而分散了原来较大的固体颗粒和片状结构, 使沥青质沉淀颗粒变小, 并吸附在沥青质沉淀颗粒表面, 使其不能重新团聚, 从而降低稠油的黏度。因此, 超支化油溶性降黏剂方法的提出为高效油溶性降黏剂聚合物的开发提供了一种新思路。

肖酒等^[68]针对加拿大 M 油田的特性, 采用质量分数为 4% 酯化改性聚醚、15% 乙二醇二丁醚和 81% 芳烃, 合成出 PH-OV 降黏剂, 加入质量分数 5% 降黏剂 PH-OV 前后稠油的形貌如图 6a、b 所示。由图 6a、b 可知, 稠油从聚集状态变为分散状态, 聚集程度显著下降。这是因为在氢键作用和分子间作用力下, 稠油自身的聚集结构被破坏, 且形成大分子聚集体的难度增大, 稠油黏度降低。该团队还探究了降黏剂对稠油屈服值的影响, 结果表明, 增大降黏剂的用量, 则屈服值明显减小, 并且降黏剂具有较好的稳定性, 其降黏性能可维持 168 h 以上。

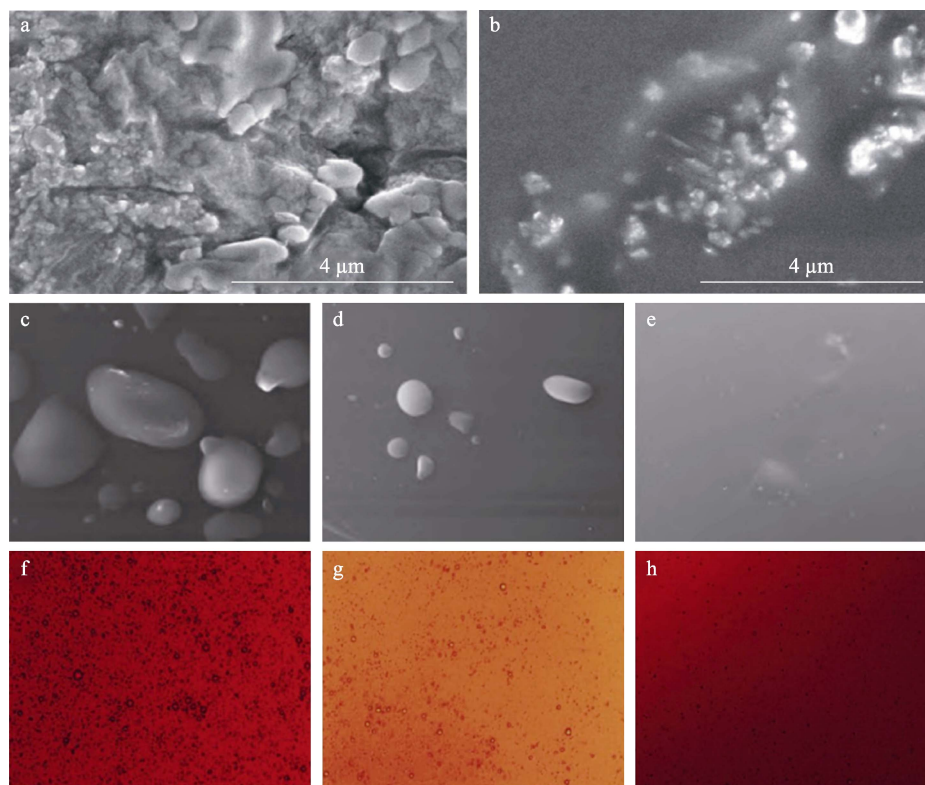


图 6 降黏剂加入前(a)后(b)稠油的 SEM 图^[68]; 降黏剂加入前稠油的 SEM 图(c), 分别添加含有苯乙烯降黏剂(d)和茴香烯降黏剂(e)稠油的 SEM 图^[12]; 降黏剂加入前(f)、溶剂加入后(g)和降黏剂加入后(h)稠油的光学显微镜 (XSP) 结果^[75]

Fig. 6 SEM images of heavy oil before (a) and after (b) addition of viscosity reducer^[68]; SEM images of heavy oil before addition of viscosity reducer (c), heavy oil containing styrene viscosity reducer (d) and anethole viscosity reducer (e)^[12]; XSP results of heavy oil before addition of viscosity reducer (f), after addition of solvent (g) and after addition of viscosity reducer (h)^[75]

WU 等^[70]通过自由基共聚反应制备了顺丁烯二酸酐-乙酸乙烯酯-长直链烷基丙烯酸酯 ($C_{10}\sim C_{22}$) 共聚物降黏剂, 采用凝胶色谱法测定降黏剂的分子量发现, 当降黏剂的分子量与胶体相当时, 能促进与胶体的互溶性, 进而降低稠油的黏度。

基于纳米 SiO_2 分子结构具有半径较小, 易于与胶质、沥青质作用的特点, 袁美和等^[71]采用丙烯酸十八酯 (SA)、4-乙烯基吡啶 (VP)、丙烯酰胺 (AM) 为单体, 与改性纳米 SiO_2 接枝共聚, 制备出一种油溶性纳米 SiO_2 复合降黏剂, 将其用于陈平油井稠油降黏, 结果表明, 在最佳用量 700 mg/L 时, 对应的表观降黏率和净黏率分别为 69.10% 和 34.00%, 降黏性能优于市售的纳米 SiO_2 及 EVA 降黏剂, 降黏机制如图 7 所示。由图 7 可知, 聚合物长链增加了分子的溶剂化作用, 并嵌入片状的胶质、沥青质分子之间; SA、VP 增强了纳米 SiO_2 的溶解性和渗透性; 降黏剂分子中的 N 原子与稠油中的极性基团形成了更强的氢键, 插入到胶质、沥青质的缔合结构中而破坏了它们的堆积结构, 促进了大分子的分散。改性后的纳米 SiO_2 光滑表面结构不仅降低了分子间的摩擦力, 增强了胶体的分散性, 还对稠

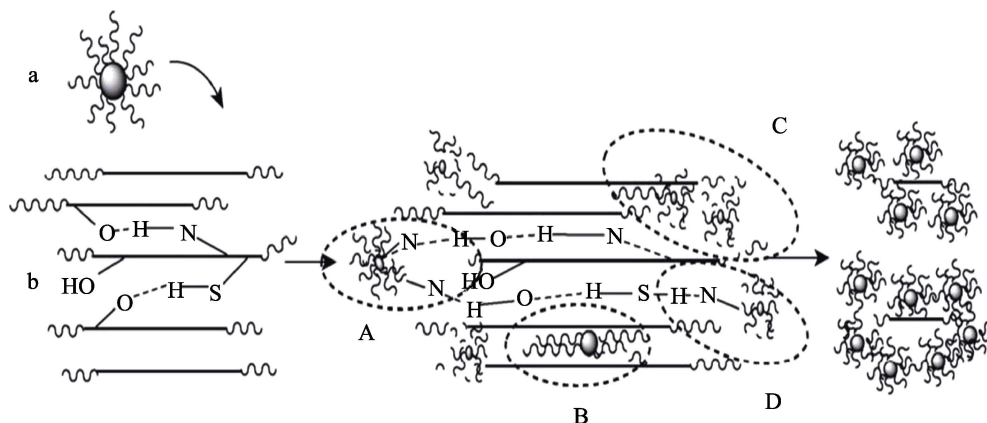
油中的缔合结构具有解聚作用。

综上所述, 三元油溶性降黏剂的效果一般优于二元降黏剂, 其降黏率最高可达 95%。这是因为三元降黏剂分子中有效基团的种类比二元多, 与胶质、沥青质的作用也较强。在油溶性降黏剂中加入适宜的表面活性剂进行复配, 还可增强降黏效果且适用范围变大。大部分三元油溶性降黏剂的降黏性能仍然偏低, 其工业应用也较少, 因此, 该类降黏剂的研究与应用还需深入开展。

3.3 四元油溶性降黏剂

3.3.1 MASM 型

由于丙烯酰胺 (AM) 及其衍生物能加强降黏剂对稠油的分散能力, 人们在 MAS 型降黏剂的合成中加入 AM 或其衍生物而得到了四元油溶性降黏剂 MASM。该类降黏剂的极性基团可破坏胶质、沥青质层状结构, 降低大分子聚集体的稳定性。如张凤英^[52]合成了 MAA、MAS、MASM 3 种类型油溶性降黏剂, 结果表明, 甲基丙烯酸十八酯、顺丁烯二酸酐、苯乙烯、丙烯酰胺 4 种单体物质的量之比为 10 : 2 : 3 : 1 时, 聚合得到的 MASM 型降黏剂效果最佳, 运用到新疆塔河稠油中, 降黏率可达 90.5%。



a—纳米 SiO₂ 复合降黏剂；b—蜡胶质、沥青质片状堆积层；A、D—降黏剂与胶质沥青质形成氢键作用；B—改性后的 SiO₂ 微纳米结构表面的滑移现象；C—降黏剂通过空间伸展和屏蔽效应进入胶质、沥青质分子间

图7 纳米 SiO₂ 复合降黏剂降黏机理^[71]

Fig. 7 Viscosity reduction mechanism of nano-SiO₂ composite viscosity reducer^[71]

杨思妍等^[72]以甲苯为溶剂, 引发剂偶氮二异丁腈用量为单体质量的 10%, 73 °C 反应 6 h, 合成了物质的量之比为 10 : 2 : 3 : 1 的甲基丙烯酸十八酯-顺丁烯二酸酐-苯乙烯-丙烯酰胺降黏剂。以煤油为携带剂, 油剂质量比为 15 : 85, 降黏剂加量为 4% 时, 对稠油的降黏率约 90%。

宋林花等^[73]根据胜利孤东稠油的特性研制出一种丙烯酸十八酯-苯乙烯-顺丁烯二酸酐-丙烯酰胺降黏剂, 添加量为 500 mg/L 时降黏率为 75.80%。将该降黏剂分别与阴离子型十二烷基硫酸钠 (SDS)、非离子型壬基酚聚氧乙烯醚 (NP-7) 和阳离子型十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 表面活性剂复配, 结果发现, 引入质量分数 0.7% SDS 降黏剂的降黏效果更好, 降黏率达到 85.2%。这是因为 SDS 中的硫酸酯基团与沥青质中杂原子基团的酸碱作用较强, 分散沥青质的能力增强, 胶质、沥青质分子间的内聚力减小, 进而实现了稠油黏度的降低。

陈宁宁等^[13]将制备出的 MAS 型和 MASM 型降黏剂进行效果对比, 结果表明, MASM 型优于 MAS 型的降黏效果。降黏剂加入量为稠油质量的 10%、50 °C 条件下的降黏率可达 87.6%, 这是因为降黏剂中引入的酰胺基团不仅增加了降黏剂分子的极性, 而且与胶质、沥青质形成氢键而阻止重组分聚集堆积, 破坏了稠油分子的空间结构, 并导致黏度降低。此外, 该降黏剂在常温条件下储存时, 降黏效果变化小且稳定性良好。

全红平等^[74]采用 2,2,3,3-四氟丙基甲基丙烯酸酯 (TM) 代替丙烯酰胺, 与苯乙烯、顺丁烯二酸酐、甲基丙烯酸十八酯聚合, 得到了 1 种四元降黏剂并将其用于稠油降黏。研究表明, 该降黏剂与稠油中的胶质、沥青质发生作用而破坏其大分子结构, 使得沥青质表面光滑且平整; 降黏剂中的长链基团在沥青质外层形成非极性界面, 阻止沥青质的大量聚

集而达到了降黏的目的。将该降黏剂用于新疆、胜利、辽河 3 种不同稠油中, 降黏率分别为 65.34%、49.56%、55.14%, 因此, 该降黏剂有一定的普适性。

由此可知, MASM 型降黏剂相较于 MAA、MAS 型降黏剂含有更多的功能基团, 提高了与稠油中胶质、沥青质之间的相互作用, 形成了大量的较强氢键而破坏了沥青质大分子结构, 从而提高了降黏效果。

3.3.2 MASP 型

参考各学者对降黏剂的简略命名方式, 本文将 MAS 型降黏剂与 *N*-乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 或 4-乙烯基吡啶 (VP) 反应得到的四元油溶性降黏剂定义为 MASP 型降黏剂。由于所引入的单体具有明显的芳香性和极性, 将该降黏剂加入稠油中能有效破坏胶质、沥青质的结构, 促进了稠油中大分子的溶解和分散。以下对该类降黏剂的相关研究与应用进行归纳。

为了减少合成过程对环境的污染并降低所用试剂的毒性, 全红平等^[12]将从植物中提取的茴香烯代替毒性较高的苯乙烯来合成降黏剂, 当甲基丙烯酸十八酯、*N*-乙烯基吡咯烷酮、顺丁烯二酸酐、茴香烯物质的量之比为 6 : 2 : 3 : 3 时, 所得的四元聚合物降黏效果最好, 加量为 500 mg/L 时对应的降黏率达 66%。该团队还分别探究了含苯乙烯与含茴香烯的降黏剂对沥青质的影响, 通过 SEM 观察其形貌, 结果如图 6c~e 所示。从图 6c~e 可以看出, 采用苯乙烯为单体的降黏剂可使沥青质表面吸附的颗粒数目及尺寸均减小, 而采用茴香烯为单体的降黏剂不仅可使沥青质表面吸附的颗粒数目显著减少、表面更加光滑, 还打散了稠油中重组分的堆积结构, 因此, 由茴香烯合成的降黏剂具有更好的分散作用。这是因为与苯乙烯相比, 茴香烯结构中的醚键能增加苯环上的电子云密度, 从而形成新的 π - π 键并提高了分子的芳香性。

李熠宇等^[75]对稠油模型进行分子动力学模拟发

现, 含有芳香性极性基团以及低极性长碳链基团的降黏剂适用于低沥青质的稠油且能显著降低其黏度。该团队以顺丁烯二酸酐、甲基丙烯酸十八酯、*N*-乙基吡咯烷酮及苯乙烯为单体聚合得到的降黏剂, 在 50 °C、降黏剂加量为稠油质量的 0.3% 时对稠油的降黏率可达 63.30%。加入降黏剂前后以及加入溶剂后的稠油 XSP 结果见图 6f~h, 结果表明, 加入降黏剂后, 稠油中的沥青质均匀分布、溶解度变大, 稠油中较大的聚集体消失, 从而达到了改善稠油流动性的目的。此外, 该油溶性降黏剂还具备较强的热稳定性, 加热 348 °C 以上才开始大量分解, 能较好地分散沥青质。

王秋霞等^[76]采用 4-乙基吡啶、苯乙烯、顺丁烯二酸酐和丙烯酸十八酯为原料, 物质的量比为 0.25 : 0.3 : 0.1 : 1, 75 °C 下反应 6 h, 得到 1 种降黏剂。由于 4-乙基吡啶单体具有芳香性, 因此, 该降黏剂能破坏胶质、沥青质之间的氢键和 π - π 键, 而且 N 原子所提供的孤对电子与稠油中具有空轨道的金属离子作用而发生络合反应, 削弱了稠油中有机物与金属离子之间的络合能力, 稠油黏度也因此降低。当降黏剂添加量为稠油质量的 0.1%、测试温度 50 °C 时, 稠油的降黏率为 82.90%。

芳香结构的引入增加了 MASP 型降黏剂分子的极性以及芳香性, 有助于降黏剂与稠油形成新的 π - π 键和氢键, 它们可增强降黏剂与稠油间的相互作用, 从而提高稠油的流动性。但是, 该类型降黏剂对稠油的降黏效果有待进一步提高。目前, 降黏剂单体通常都具有一定的毒性, 因此, 还需探索更多绿色无毒的功能单体, 以合成高效环保的油溶性降黏剂。

3.3.3 SASN 型

为便于叙述, 本文将甲基丙烯酸十八酯 (SMA)、丙烯酸 (AC)、苯乙烯 (ST) 和一种离子单体 (N) 合成所得的离子型油溶性降黏剂定义为 SASN 型。该类型降黏对高黏高含水量的稠油降黏效果较好,

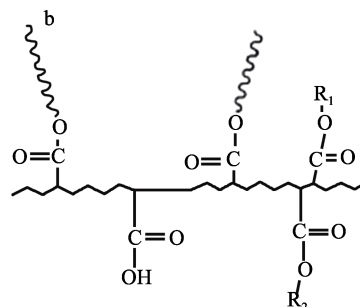
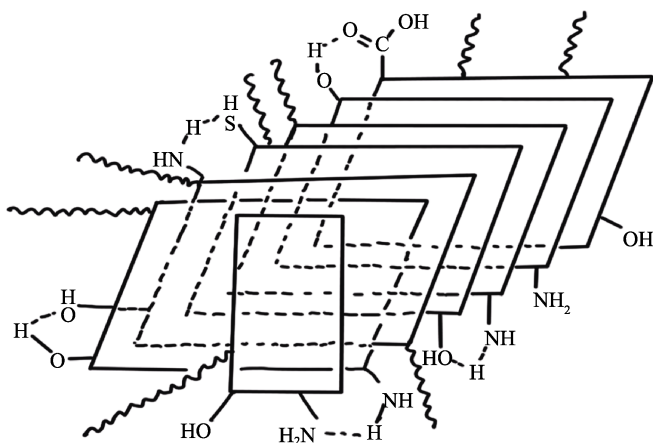
因为离子基团可增强电荷之间的静电力, 降黏剂与稠油之间排斥力随之增加, 从而使胶质、沥青质的分散效果得到强化。但是, 在合成该类降黏剂时需要引入适量的离子单体, 过多则会减弱降黏剂的油溶性。以下对该类型降黏剂的主要文献总结如下:

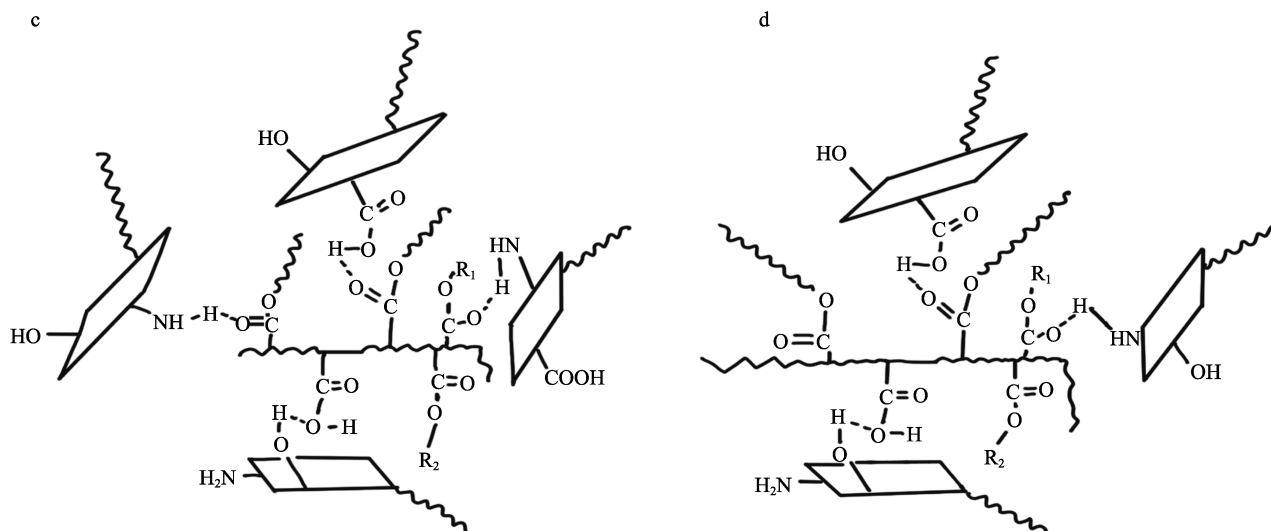
全红平等^[77]以甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸、苯乙烯和长链阳离子单体 CM-1 为单体, 物质的量比为 15 : 4 : 5 : 1, 70 °C 反应 7 h 得到四元聚合物降黏剂, 并测试了该降黏剂对稠油降黏效果。研究结果表明, 在 50 °C 条件下添加量 800 mg/L 时, 该降黏剂对高黏和高含水率稠油的降黏效果最好, 降黏率达到了 55.40%。此外, 该团队^[78]还合成了含甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵阳离子的降黏剂, 其降黏效果比未加入离子单体的三元降黏剂更好, 降黏剂与胶质、沥青质的作用如图 8 所示。由图 8 可知, 降黏剂分子与胶质、沥青质相互作用, 打开了胶质、沥青质间的氢键、降低了其内聚力, 使其结构松散并释放出了轻组分, 进而降低了稠油黏度。

为探究不同离子对稠油的降黏效果, 陈陆建等^[79]探究了 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸阴离子降黏剂与稠油之间的相互作用。研究发现, 降黏剂与稠油发生氢键作用而削弱了稠油中胶质、沥青质分子间的氢键作用与缔合作用; 离子基团将稠油包裹在内, 胶质、沥青质大分子被隔开形成小分子, 进而阻止了大分子聚集。当降黏剂添加量为 950 mg/L 时, 1[#]、2[#]、3[#]稠油的降黏率分别为 59.29%、45.52%、55.33%。由此可知, 该降黏剂对不同稠油的降黏效果相差不多, 因而具有一定的普适性。

四元油溶性降黏剂中 MASM 型降黏效果普遍较好, 降黏率最高能超过 90%, 但普适性仍然欠佳; MASP 型和 MASN 型降黏剂对稠油的降黏率稍低, 部分降黏剂具有一定的普适性。综上可知, 四元 MASM 降黏剂与其他降黏剂复配使用, 可进一步提高其降黏效果而具有较好的发展前景。

a





a—胶质、沥青质芳香片聚集结构；b—阳离子型降黏剂分子结构；c、d—降黏剂分子与胶质、沥青质作用；R₁、R₂代表不同碳数的长链烷基

图8 胶质、沥青质与SASN型降黏剂分子的相互作用^[78]

Fig. 8 Interaction between colloidal resin-asphaltenes and SASN viscosity reducer molecules^[78]

4 结束语与展望

油溶性降黏剂技术具有能耗低、后处理简单且与稠油互溶性较好等系列优点, 还可减少稀油的用量、改善稠油的流动性、提高稠油的产量, 并增加油田经济效益, 因此, 在稠油开发与集输中显示出举足轻重的作用。通过对稠油致黏机理、降黏原理以及油溶性降黏剂的合成与应用进展的分析, 得到以下结论:

(1) 氢键作用、配位作用、酸碱作用、共轭作用以及石蜡沉积使稠油分子间的相互作用较强, 形成的无规则大分子聚集体不易分散, 因此, 导致稠油黏度较高。

(2) 稠油与降黏剂通过氢键作用、 π - π 堆积、溶剂化层以及共晶的协同效应, 可使胶质、沥青质分散、减小分子尺寸并阻止大分子进一步聚集堆积, 从而达到降低稠油黏度的目的。

(3) 目前, 二元降黏剂中的极性基团以及功能基团种类少, 降黏效果不佳; 三元及四元油溶性降黏剂的合成及应用较为广泛, 其降黏率均可高达90%以上。四元降黏剂的效果大多高于三元降黏剂, 但也存在四元不如三元的情况, 因此, 并非引入较多聚合单体的油溶性降黏剂一定能获得更高的降黏率, 而是需要结合降黏剂机理, 并根据稠油重组分特性与含量, 选择具有苯环、烷基侧链和丰富极性官能团的化合物作为单体, 并确定适宜的聚合物相对分子质量。

(4) 与表面活性剂复配以及借助其他降黏技术的优点所形成的复合降黏剂, 通常可以提高10%左

右的降黏率。因此, 复配及复合降黏剂具有较好的发展优势, 可对该方向进一步展开深入研究。

油溶性降黏剂仍普遍存在合成条件不环保、普适性能差以及工业应用较少等问题, 因此, 绿色高效油溶性降黏开发的机遇与挑战并存。作者认为, 油溶性降黏剂的研究重点应着眼于以下4个方面:

(1) 通过分子模拟、理论计算和仪器分析等手段, 在分子水平上对降黏机理进行深入研究, 进一步阐明稠油重组分与降黏剂分子之间的相互作用机制。

(2) 可以利用分子动力学模拟进行筛选或开发具有多功能基团的单体化合物, 以实现高效油溶性降黏剂分子的设计与合成。

(3) 设计更加环保的降黏剂合成工艺路线, 选择绿色溶剂, 以减少对环境污染。

(4) 开发集合多种优点的复合降黏剂或接枝改性的降黏剂均有利于降低稠油黏度; 油溶性降黏剂还可与乳化降黏、纳米颗粒降黏、超声波降黏等其他技术相结合, 以实现降黏剂适用范围的扩大并降低经济成本。

参考文献:

- [1] WANG Z Q, FAN Z F, ZHANG X Y, *et al.* Status, trends and enlightenment of global oil and gas development in 2021[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2022, 49(5): 1210-1228.
- [2] TONG X G, ZHANG G Y, WANG Z M, *et al.* Distribution and potential of global oil and gas resources[J]. *Petroleum Exploration and Development Online*, 2018, 45(4): 779-789.
- [3] DOU L R, WEN Z X, WANG J J, *et al.* Analysis of the world oil and gas exploration situation in 2021[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2022, 49(5): 1195-1209.
- [4] MAO J C, KANG Z, YANG X J, *et al.* Synthesis and performance evaluation of a nanocomposite pour-point depressant and viscosity reducer for high-pour-point heavy oil[J]. *Energy & Fuels*, 2020,

- 34(7): 7965-7973.
- [5] JING J Q, YIN R, ZHU G J, *et al.* Viscosity and contact angle prediction of low water-containing heavy crude oil diluted with light oil[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 176: 1121-1134.
- [6] WANG Y Z, LIU H Q, PANG Z X, *et al.* Visualization study on plugging characteristics of temperature-resistant gel during steam flooding[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(9): 6968-6976.
- [7] ZHAO Y. Laboratory experiment and field application of high pressure and high quality steam flooding[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 189: 107016.
- [8] ALEXIS T, GUILLERMO F, MIKHAIL A V, *et al.* Definition of reaction pathways for catalytic aquathermolysis of Liaohe heavy crude oil[J]. *Fuel*, 2023, 333(1): 126345.
- [9] XI C F, WANG B J, ZHAO F, *et al.* Oxidization characteristics and thermal miscible flooding of high pressure air injection in light oil reservoirs[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2022, 49(4): 874-885.
- [10] JIANG G Q, TANG D Z, HU Q H. Effect of a type of spontaneous emulsification and viscosity reduction agent on the properties of heavy oil[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2018, 36(11): 781-786.
- [11] YU Q (于群), GUO L L (郭兰磊), ZHOU H (周贺), *et al.* Interfacial properties of betaine solutions and their application in viscosity reduction for heavy oils[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* (石油学报:石油加工), 2020, 36(3): 519-524.
- [12] QUAN H P (全红平), ZHAO Z L (赵泽龙), FENG X G (冯小刚), *et al.* Synthesis and evaluation of SMA/NVP/MA/TA, an oil-soluble viscosity-reducing agent for heavy oil[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2022, 42(2): 332-337.
- [13] CHEN N N (陈宁宁), SONG L X (宋立新), ZHENG Y Z (郑云重), *et al.* Synthetic and properties research of a novel viscosity reducer of oil-soluble polymers[J]. *Chemical Reagents (化学试剂)*, 2017, 39(2): 134-136, 140.
- [14] LASHARI N, GANAT T. Emerging applications of nanomaterials in chemical enhanced oil recovery: Progress and perspective[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(8): 1995-2009.
- [15] HEN X Y, WANG N, XIA S Q. Research progress and development trend of heavy oil emulsifying viscosity reducer: A review[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2021, 39(15/16): 550-563.
- [16] WANG Y P (王艳萍), SUN F Y (孙凤跃), LIANG X Y (梁心怡), *et al.* Structure design and structure-function relationship of emulsified viscosity reducers with temperature resistance and salt tolerance[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(4): 826-833.
- [17] WANG D D, LAI N J. Development and application of polymetric surfactant emulsification and viscosity reduction system[J]. *Petroleum*, 2019, 5(4): 402-406.
- [18] CHEN Q F (陈秋芬), WANG D X (王大喜), LIU R B (刘然冰). Advances in oil-soluble viscosity-reducers for viscous oil[J]. *Oil Drilling & Production Technology (石油钻采工艺)*, 2004, 2: 45-49, 83-84.
- [19] SUN M M (孙萌萌), WU X P (吴信朋), JIANG Y S (姜玉珊), *et al.* Synthesis and analysis of viscosity reduction mechanism of an oil-soluble anticostic agent[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2022, 53(12): 53-58.
- [20] DU A Q (杜安琪), MAO J C (毛金成), WANG D L (王鼎立), *et al.* Research progress in chemical viscosity reduction technologies used for medium and deep heavy oil[J]. *Natural Gas Industry (天然气工业)*, 2022, 42(2): 110-122.
- [21] WANG N (王宁), CHEN X Y (陈翔宇), XIA S Q (夏淑倩). Research progress of oil-soluble polymers in viscosity reduction of heavy oil[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 882-888.
- [22] SUN H, LEI X X, SHEN B X, *et al.* Rheological properties and viscosity reduction of South China Sea crude oil[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(4): 1198-1207.
- [23] CASTRO L V, VAZQUEZ F. Fractionation and characterization of Mexican crude oils[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(3): 1603-1609.
- [24] OVALLES C, ROGEL E, MOIR M, *et al.* Characterization of heavy crude oils, their fractions, and hydrovisbroken products by the asphaltene solubility fraction method[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(1): 549-556.
- [25] LI T, XU J, ZOU R, *et al.* Resin from Liaohe heavy oil: Molecular structure, aggregation behavior, and effect on oil viscosity[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(1): 306-313.
- [26] LYU X B, FAN W Y, WANG Q T, *et al.* Synthesis, characterization, and mechanism of copolymer viscosity reducer for heavy oil[J]. *Energy Fuels*, 2019, 33(5): 4053-4061.
- [27] GAI P Y (盖平原). The relationship between the viscosity and fraction characteristics of the heavy oil of Shengli oil field[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2011, 28(1): 54-57, 27.
- [28] LI M R (李美蓉), HAO Q Y (郝清艳), QI L Y (齐霖艳), *et al.* Relationship between viscosity reducing effect of OP-10 and heavy oil composition[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* (石油学报:石油加工), 2014, 30(4): 730-735.
- [29] GRAY M R, TTYKWINSI R R, STRYKER J M, *et al.* Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7): 3125-3134.
- [30] TANG X L, DUAN W M, XU K, *et al.* Three-dimensional network gel structure and viscosity reduction mechanism of heavy oil[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 653: 130060.
- [31] XING Y (邢钰), WU Y H (吴艳华), GUO J X (郭继香), *et al.* Microscopic properties of viscous key components in heavy crude oils[J]. *Science Technology and Engineering (科学技术与工程)*, 2020, 20(5): 1833-1838.
- [32] MAJHI A, SHARMA Y K, KUKRETI V S, *et al.* Wax content of crude oil: A function of kinematic viscosity and pour point[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2015, 33(4): 381-387.
- [33] SUBRAMANIE P A, PADHI A, RIDZUAN R, *et al.* Experimental study on the effect of wax inhibitor and nanoparticles on rheology of Malaysian crude oil[J]. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 2020, 32(8): 479-483.
- [34] WANG D X (王大喜), GUO L (郭磊), WANG L (王亮), *et al.* Theoretical and experimental research on the action mechanism for lowering viscosity and pour point by oil-soluble viscosity reducer[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2010, 27(3): 314-319.
- [35] QUAN H P (全红平), MING X S (明显森), HUANG Z Y (黄志宇), *et al.* Synthesis and mechanism of dendritic oil-soluble visbreaking agent[J]. *Xinjiang Petroleum Geology (新疆石油地质)*, 2013, 34(1): 77-78.
- [36] QUAN H P, XING L M. The effect of hydrogen bonds between flow improves with asphaltene for heavy crude oil[J]. *Fuel*, 2019, 237: 276-282.
- [37] ZHANG S Q, LI Q, XIE Q T, *et al.* Mechanism analysis of heavy oil viscosity reduction by ultrasound and viscosity reducers based on molecular dynamics simulation[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(41): 36137-36149.
- [38] YEN T F. The colloidal aspect of a macrostructure of petroleum asphalt[J]. *Petroleum Science and Technology*, 1992, 10(4/5/6): 723-733.
- [39] CHANG Y X (常运兴), ZHANG X J (张新军). Viscosity reduction mechanism of oil-soluble viscosity reducer for heavy oil[J]. *Oil Gasfield Surface Engineering (油气田地面工程)*, 2006, 25(4): 8-9.
- [40] ZHOU S F (周淑飞), WANG H G (王洪国), LIAO K J (廖克俭). Preparation of broad-spectrum oil-soluble viscosity reducer with branches[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2016, 47(11): 82-87.
- [41] LI R, WANG C C, WANG P Z, *et al.* Preparation of a novel flow improver and its viscosity-reducing effect on bitumen[J]. *Fuel*, 2016, 181: 935-941.
- [42] YAN T Y (晏陶燕), YANG J Y (杨敬一), XU X R (徐心茹). Synthesis and evaluation of polyester oil-soluble viscosity reducer for heavy oil[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2017, 36(6): 2282-2288.
- [43] MAO J C, LIU J W, WANG H B, *et al.* Novel terpolymers as viscosity reducing agent for Tahe super heavy oil[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(31): 19257-19261.

- [44] MAO J C, LIU J W, PENG Y K, *et al.* Quadripolymers as viscosity reducers for heavy oil[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(1): 119-124.
- [45] XU J P, WANG N, XUE S, *et al.* Insights into the mechanism during viscosity reduction process of heavy oil through molecule simulation [J]. *Fuel*, 2022, 310: 122270.
- [46] LI J B (李建波), YANG H Y (杨海燕), ZHONG X F (钟小芳). Synthesis and evaluation of oil-soluble viscosity reducer SWLY-1[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2012, 41(3): 445-447, 452.
- [47] YU J, QUAN H P, HUANG Z Y. Synthesis of a heavy-oil viscosity reducer containing a benzene ring and its viscosity reduction mechanism[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(1): 1-7.
- [48] REN Y Q, XIA S Q. Synthesis and mechanism analysis of a new oil soluble viscosity reducer for flow improvement of Chenping heavy oil[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 45(5): 58-67.
- [49] ZHOU L B (周林碧), QIN B (秦冰), LI W (李伟), *et al.* Development and application of heavy oil viscosity reduction technology at home and abroad[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2020, 37(3): 557-563.
- [50] XU J L (徐家丽), QIN B (秦冰), ZHAO L (赵琳), *et al.* Advances of oil-soluble viscosity reducer and its functioning mechanism for viscous crude oils[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2021, 50(6): 1627-1631, 1641.
- [51] LIU T C (刘同春). Synthesis of AA-MA copolymers and their anticoagulation effect on waxed crude oil[J]. *Fine Petrochemical Industry (精细石油化工)*, 1990, 5: 15-17.
- [52] ZHANG F Y (张凤英). Development and evaluation of oil-soluble heavy oil viscosity reducer[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2007.
- [53] ZHU L J, JING X H, WANG S L, *et al.* Screening and evaluation of types and ratio of monomers of oil soluble viscosity reducing agent for Shengli super heavy oil[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2015, 33(4): 452-459.
- [54] DING X Z (丁兴者), QI G R (戚国荣), QIAN J W (钱锦文), *et al.* Effect of solution properties of the EVA flow improver on the viscosity reduction of Daqing crude oil[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (石油学报:石油加工)*, 1999(6): 52-56.
- [55] LIU D X (刘德新), ZHAO X T (赵修太), QIU G M (邱广敏), *et al.* 3 Modified grafted ethylene/vinylacetate copolymers as viscosity reducer for heavy crude oil[J]. *Oilfield Chemistry(油田化学)*, 2007, 3: 266-268, 276.
- [56] ZHU L J, WANG Y J, WANG S L, *et al.* High viscosity-reducing performance oil-soluble viscosity reduction agents containing acrylic acid ester as monomer for heavy oil with high asphaltene content[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 163: 37-44.
- [57] CHAVEZ-MIYAUCHI T E, ZAMUDIO-RIVERA L S, BARA-LOPZ V B. Aromatic polyisobutylene succinimides as viscosity reducers with asphaltene dispersion capability for heavy and extra-heavy crude oils[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(4): 1994-2001.
- [58] YANG M (杨敏), WANG J (汪健), ZHANG H M (张宏民), *et al.* Synthesis and viscosity reducing properties of poly(divinyl benzene-methyl octadecyl acrylate) nanoviscosity reducer[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (石油学报:石油加工)*, 2013, 29(5): 881-884.
- [59] WU G Y (吴国云), PU L (浦琳), ZENG S P (曾顺鹏), *et al.* Synthesis and performance evaluation of thick oil-adhesive lowering SMA[J]. *Journal of Oil and Gas Technology (石油天然气学报)*, 2008, 2: 343-345.
- [60] QIN B (秦冰), LUO Y T (罗咏涛), LI B G (李本高), *et al.* The relation between structure and performance of oil-soluble viscosity reducer of heavy oil[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工)*, 2012, 41(5): 499-503, 540.
- [61] CUI M (崔敏), LI C (李传), WEN P (文萍), *et al.* Influence and mechanism of surfactants on viscosity reduction effect of oil-soluble viscosity depressant[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science) (中国石油大学学报:自然科学版)*, 2013, 37(3): 161-166.
- [62] LI C L (李成龙), ZHOU S L (周尚龙), RONG J J (荣家浚), *et al.* Research and application of new oil soluble viscosity reducer for heavy oil reservoir[J]. *Drilling & Production Technology (钻采工艺)*, 2021, 44(1): 102-105.
- [63] GUO J, WANG H, CHEN C, *et al.* Synthesis and evaluation of an oil-soluble viscosity reducer for heavy oil[J]. *Petroleum Science*, 2010, 7(4): 536-540.
- [64] PU M Y (蒲梦雅), YE Z B (叶仲斌), CHEN H (陈洪), *et al.* Synthesis and evaluation of branched oil-soluble viscosity reducer for the viscous crude oil[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2012, 41(3): 469-472.
- [65] SHU F C (舒福昌), SHI M Y (史茂勇), XIANG X J (向兴金). Study on polymer viscosity reducers of viscous crude oil[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2007, 6: 575-577.
- [66] ZHENG C C, FU H R, WANG Y L, *et al.* Preparation and mechanism of hyperbranched heavy oil viscosity reducer[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 196: 107941.
- [67] CHEN X K (陈小凯). Preparation and laboratory evaluation of copolymer of oil-soluble viscosity reducer SA/MMA/VTEO[J]. *Chemical Engineer (化学工程师)*, 2016, 30(7): 37-40, 24.
- [68] XIAO S (肖洒), SUN Y B (孙玉豹), WANG S H (王少华), *et al.* Preparation and performance evaluation of oil soluble viscosity reducer for heavy oil fields in Canada[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业)*, 2021, 51(9): 832-838.
- [69] LI Y (李洋), YANG H (杨欢), LIU L (刘磊), *et al.* Synthesis and evaluation of a new viscosity reducer for heavy oil[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry (合成化学)*, 2020, 28(7): 649-654.
- [70] WU B, GAO J. A viscosity reduction study on Chinese extra heavy oil by the addition of synthesized novel oil-soluble viscosity-reducing agents[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2010, 28(18): 1919-1935.
- [71] 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.
- [72] YANG S Y (杨思妍), CHEN F (陈馥), ZHOU H (周慧), *et al.* Study on synthesis of oil-base tetramer MASM viscosity reducer for the viscous crude oil[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2011, 40(2): 299-302.
- [73] SONG L H (宋林花), NI B (倪斌), WU X P (吴信朋). Synthesis of tetramer MSZ and application in viscosity reduction for heavy crude oil with surfactant[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2015, 46(6): 79-83.
- [74] QUAN H P (全红平), CHANG S H (常世豪), SONG Y Z (宋颖智), *et al.* Synthesis and performance evaluation of a novel oil-soluble viscosity reducer for heavy oil[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2021, 41(11): 179-183.
- [75] LI Y Y (李熠宇), WU Q (吴琼), XU P (徐鹏), *et al.* Preparation and performance optimization of a new viscosity-reducing agent for crude oil based on molecular simulation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(12): 5234-5242.
- [76] WANG Q X (王秋霞), WANG H Y (王弘宇), ZHANG H (张华), *et al.* Synthesis and performance evaluation of oil-soluble heavy oil viscosity reducer containing pyridine group[J]. *Science & Technology in Chemical Industry (化工科技)*, 2020, 28(4): 47-52.
- [77] QUAN H P (全红平), WANG B (王斌), QIN S S (秦珊珊), *et al.* Development of an oil-soluble cationic viscosity reducer for heavy oil[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2015, 35(4): 82-85.
- [78] WANG B (王斌). Development of cationic oil-soluble viscosity reducer for heavy oil[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2015.
- [79] CHEN L J (陈陆建), YANG Z Z (杨兆中). Synthesis and evaluation of an oil-soluble anionic viscosity reducer for heavy oil[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2016, 45(2): 312-315, 323.