

三次采油用重烷基苯磺酸盐表面活性剂的协同效应

郭东红* 张雅琴 崔晓东 辛浩川
(中国石油勘探开发研究院油田化学研究所 北京 100083)

关键词 三次采油, 重烷基苯磺酸盐, 表面活性剂, 协同效应

中图分类号: O621; O631; TQ423

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)01-0086-03

碱/表面活性剂/聚合物(ASP)三元复合驱油剂是近年来发展起来的三次采油新技术^[1], 它主要是利用化学剂之间的协同效应, 特别是利用了原油中的天然表面活性剂与加入的表面活性剂、聚合物间的协同效应, 可大幅度提高石油采收率。三元复合驱油过程中表面活性剂起着极为重要的作用, 它直接影响着驱油体系/原油的界面张力及驱油效率等。表面活性剂驱油体系与原油间能否形成超低界面张力($<10^{-2}$ mN/m 数量级)是评价复合驱油用表面活性剂的重要指标^[2]。单一的表面活性剂往往不能适应多变的油藏环境。表面活性剂通过复配可产生协同效应, 从而使表面活性剂适应性更强^[3~6]。研究表面活性剂之间的协同效应对于确定表面活性剂驱油体系的最佳配方具有重要意义。重烷基苯磺酸盐(HABS)是近年来国内正在开发的一种驱油表面活性剂^[7], 研究重烷基苯磺酸盐不同组分的协同效应具有重要意义。本文从重烷基苯磺酸盐的合成原料出发, 通过把原料重烷基苯切割成不同的馏分范围, 选择具有低、中、高平均分子量的 5 个馏分分别进行磺化、中和, 得到对应的 5 个重烷基苯磺酸盐样品。通过考察单一样品以及不同样品复配之后的界面张力性质, 研究了重烷基苯磺酸盐表面活性剂不同组分的界面张力协同效应。

仪器与试剂: 德国 FISCHER AUTODEST 860 实沸点切割蒸馏装置, 最大容量 3 kg; 美国 FINNIGANSSQ710 色谱-质谱联用仪; 美国 TEXAS-500 旋转滴界面张力仪。

抚顺洗化厂精制重烷基苯, 氯磺酸(分析纯, 北京顺义化工厂), NaOH(分析纯, 北京化工厂), 大庆四厂脱水脱气原油、矿化水(以下简称四厂油水)。

精制重烷基苯的实沸点蒸馏及部分馏分的色谱质谱分析: 将精制重烷基苯进行实沸点分馏。从 19 个不同温度范围的馏分中, 选出具有低、中、高平均分子量的 5 个馏分, 用色谱-质谱联用仪进行了结构组分分析及分子量测定, 得出原料中大部分为支链烷基苯, 分子量分别为: 285、315、329、356、390。

重烷基苯磺酸盐的合成: 称取约 31.5 g 的某一馏分重烷基苯于三口瓶中, 于 15 °C 滴加约 14.0 g 的氯磺酸(酸烃摩尔比 = 1.2 F. O), 剧烈搅拌, 反应温度不超过 25 °C。加完后在室温下继续搅拌反应 1.5 h, 再在 40 °C 水浴上反应 0.5 h。得到的重烷基苯磺酸用质量分数为 30% 的 NaOH 溶液中和, 至 pH 值为 7~8。分别得到 5 个馏程范围的棕红色重烷基苯磺酸盐粘稠液体样品: 1[#](387)、2[#](417)、3[#](431)、4[#](458)、5[#](492), 括号中数值表示各样品的平均分子量。

油-水界面张力的测试: 用美国 TEXAS-500 型旋转滴界面张力仪测定油-水界面张力随时间的变化。测量温度 45 °C。测量时利用大庆四厂矿化水配制成一定浓度的重烷基苯磺酸盐溶液, 每个样品的测量时间为 2 h, 以达到其平衡界面张力。

结果与讨论

5 个重烷基苯磺酸盐表面活性剂针对大庆四厂油-水溶液界面张力的测试结果如图 1 所示。从图中可以看出, 不同平均分子量的重烷基苯磺酸盐, 界面张力随 NaOH 质量分数的变化规律不同。其一是, 平均分子量最大的 4[#]、5[#]和平均分子量最小的 1[#]样品, 界面张力较高, 而平均分子量处于中间的 2[#]、

3[#]样品界面张力较低,个别情况下甚至可以达到超低。其二是,当平均分子量变化时,界面张力随NaOH质量分数的变化而改变。平均分子量减小(如1[#]样品),则界面张力随碱浓度增大而下降;平均分子量增大(如2[#]、3[#]样品),界面张力随碱浓度增大而升高。实践证明,对于大庆四厂原油,合适的表面活性剂的平均分子量应在410~440范围内。对于低分子量的重烷基苯磺酸盐亲水性较强,需要更高的碱浓度或离子强度下才能使之更易于在油-水界面吸附,从而降低油-水界面张力;而对于较高分子量的重烷基苯磺酸盐其亲油性较强,需要在较低的碱浓度或离子强度下才能使之更易于在油-水界面吸附^[8]。总之,使用单一的重烷基苯磺酸盐表面活性剂时,无论其平均分子量高低,其界面活性均较差,较难达到超低界面张力($<10^{-2}$ mN/m)。

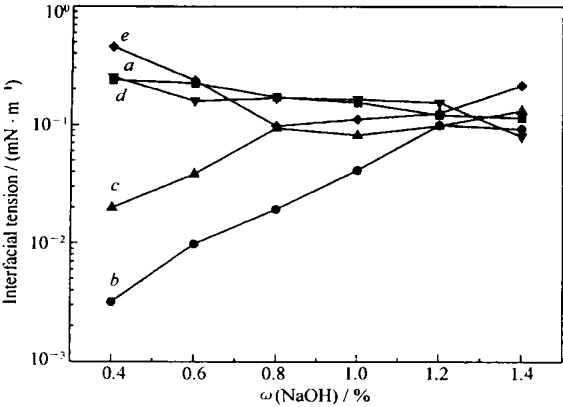


图1 单一平均分子量的重烷基苯磺酸盐对四厂油水界面张力的影响

Fig. 1 Relation of heavy alkylbenzene sulfonate(HABS) of different molecular weight with the interfacial tension of Sichang oil-water
 $\omega(\text{HABS})=0.2\%$

a. 1[#](387); b. 2[#](417); c. 3[#](431); d. 4[#](458); e. 5[#](492)
(values in brackets are the av. mol. wt. of HABS)

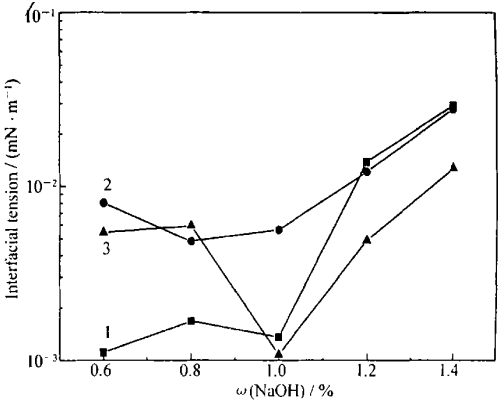


图2 重烷基苯磺酸盐混合物对四厂油水界面张力的影响

Fig. 2 Relation of the mixed heavy alkylbenzene sulfonates with the interfacial tension of Sichang oil-water
 $\omega(\text{HABS})=0.2\%$;

1. YH1(1[#]2[#]3[#]=1ff); 2. YH2(1[#]3[#]5[#]=1ff);
3. YH3(2[#]3[#]4[#]=1ff)

将平均分子量不同的的重烷基苯磺酸盐按照一定的摩尔比进行复配,得到3个复配型重烷基苯磺酸盐样品(分别为YH1、YH2和YH3,它们的平均分子量分别为411.6、436.6和435.2),对大庆四厂油-水的界面张力测试结果如图2所示。从图中可以看出,不同分子量的重烷基苯磺酸盐复配后可以得到具有良好界面活性的复配型产品。复配后的样品与单一平均分子量的重烷基苯磺酸盐相比可以在较大的碱浓度范围内获得超低界面张力。这是因为界面张力的大小主要取决于表面活性剂在油-水界面处吸附的分子数和吸附强度。界面吸附的表面活性剂分子数越多,吸附强度越高,界面张力就越低^[9]。不同碳链长度的表面活性剂在油-水界面的吸附方式有所不同,长链的重烷基苯磺酸盐油溶性较强,憎水性的碳链深入到油相中,分子倾向于分布在油相中。短链的烷基苯磺酸盐水溶性较强,其碳链深入到油相中较浅,分子倾向于分布在水中。当二者同时存在时,短链的烷基苯磺酸盐可以填补长链分子间的空隙,发挥长短链分子之间的协同作用,形成更加紧密的排列,这样既增大了界面膜的强度,又增加界面处表面活性剂的浓度,即增强了降低界面张力的能力。同时可以看出,即使表面活性剂的平均分子量接近(如YH2和YH3),但其中的相对平均分子量分布不同,则最终的界面张力变化情况也不相同。这是由于原油是由不同碳数的烃构成的混合物,改变表面活性剂的相对平均分子量分布也将改变表面活性剂在油水相中的分配及相互作用,从而影响界面张力的变化。总之,当把具有低、中、高平均分子量的不同组分复配时,可以明显提高表面活性剂体系的界面活性,对大庆四厂油-水可在碱的质量分数为0.6%~1.2%范围内获得超低界面张力,即不同组分之间存在明显的界面张力协同效应。这一结果能够满足大庆油田对表面活性剂体系界面张力的要求。

所以在实际生产过程中,为了充分发挥表面活性剂之间的协同效应,获得重烷基苯磺酸盐表面活性

剂的最大效率,应当把原料重烷基苯切割成不同馏分,然后分别进行磺化得到不同平均分子量的重烷基苯磺酸盐产品,最后再根据油田的实际使用情况把不同平均分子量的组分进行复配。这样的生产操作方式同时也可以避免由于重烷基苯原料中各部分分子量的差异较大而引起的磺化不均匀以及局部过磺化的现象发生,从而保证重烷基苯磺酸盐表面活性剂产品的质量^[9]。

参 考 文 献

- 1 YANG Cheng-Zhi(杨承志). Improved Oil Recovery by Chemical Flooding(化学驱提高石油采收率)[M]. Beijing(北京): Petroleum Industry Press(石油工业出版社), 1999: 87
- 2 ZHU Huai-Jiang(朱怀江), YANG Pu-Hua(杨普华). *Pet Expl Dev*(石油勘探与开发)[J], 1994, 2: 74
- 3 LIU Ding-Zeng(刘丁曾), WANG Qi-Min(王启民), LI Bo-Hu(李伯虎). Multilayer Sandstone Oilfield Development in Daqing(大庆多层砂岩油田开发)[M]. Beijing(北京): Petroleum Industry Press(石油工业出版社), 1996: 274
- 4 SUN Huai-Jing(孙怀静), LI Qing-Ying(李庆莹). *Oilfield Chem*(油田化学)[J], 1989, 4: 322
- 5 Arf T G, LaBelle G, Klaus E E, *et al.* Enhanced Oil Recovery Using Penn State Surfactants. SPE12308, 1983
- 6 CHEN Yong-Mei(陈咏梅), JIAO Li-Mei(焦丽梅), LI Zhi-Ping(李之平). *Acta Pet Sin*(石油学报)[J], 1999, 2: 73
- 7 HAN Dong(韩冬), SHEN Ping-Ping(沈平平). Theory and Application of Surfactant Flooding(表面活性剂驱油原理及应用)[M]. Beijing(北京): Petroleum Industry Press(石油工业出版社), 2001: 26
- 8 LIAO Guang-Zhi(廖广志), YANG Zhen-Yu(杨振宇), LIU Yi(刘奕). *Pet Geology Oilfield Dev Daqing*(大庆石油地质开发)[J], 2001, 1: 40
- 9 TANG Shao-Shan(唐绍山). Master Dissertation([硕士学位论文]). Beijing(北京): Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina(中国石油勘探开发研究院), 1999

Synergism of Alkylbenzene Sulfonates in Enhanced Oil Recovery

GUO Dong-Hong*, ZHANG Ya-Qin, CUI Xiao-Dong, XIN Hao-Chuan
(*Oilfield Chemistry Department, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083*)

Abstract The raw heavy alkylbenzenes were fractionately separated into different fractions, from which five fractions with low, middle and high average molecular weight were collected and sulfonated by ClSO_3H into corresponding heavy alkylbenzene sulfonates (HABS). Their synergetic effects on the interfacial tensions of Sichang (Daqing Oilfield) oil-water have been investigated. The interfacial activity of the mixed HABS of different molecular weight has been remarkably improved in comparison with that of single HABS.

Keywords enhanced oil recovery, heavy alkylbenzene sulfonate, surfactant, synergism