

烷基苯磺酸盐在油水中的分配

翁蕊 王红庄

中国石油勘探开发研究院

国家重点基础研究专项资助项目 G19990225

前言

目前,表面活性剂复配体系由于其协同效应,可以更大幅度地降低油水之间的界面张力,更有效地提高原油采收率,因此,矿场使用的表面活性剂多为复配体系。但是,当复配体系流经多孔介质时,由于活性剂本身结构和性质的差异、地层流体(油、水)性质及岩石表面性质等因素的影响,导致表面活性剂复配体系发生程度不同的色谱分离,其结果改变了原有体系的最佳比例,使其协同效应降低或消失,最终使驱油效率下降。因此,表面活性剂复配体系的色谱分离问题成为一项重要的研究课题。

除吸附之外,表面活性剂复配体系在油水中分配的差异是造成其色谱分离的另一个重要因素。研究不同表面活性剂在油水中的分配规律对于认识复配体系色谱分离的影响因素,进而提出确保复配驱油体系在地下运移过程中长期有效的方法具有实际意义。本文重点研究了烷基苯磺酸盐在油水中的分配规律。

实验方法、结果与讨论

1 研究方法、实验材料及程序

烷基苯磺酸盐是典型的两亲性表面活性剂,其水溶液与油接触后,活性剂会在油水相中重新分配和在界面上吸附,从而导致水相中活性剂的损失。活性剂在油水相间的分配比与其分配损失为正相关关系。活性剂与油接触后,在油相中分配的越多,则分配比越大,原体系中活性剂的损失——分配损失也越大。

表面活性剂:十二烷基苯磺酸钠为分析纯,分子量为348.5;工业烷基苯切割馏分的磺化样品A、B、C分子量分别为329.4、392.9、451.9;工业直链烷基苯磺酸钠ISY分子量为403.0;工业支链烷基苯磺酸钠PAB分子量为418.1。盐水:4000mg/L NaCl;4000mg/L NaCl+100mg/L CaCl₂。油相:十六烷;正己烷;环己

烷;苯;大庆原油;大港羊三木200~350℃馏分油。

根据有效物含量,用4000mg/L NaCl配制表面活性剂溶液;按一定油水比,混合油相和表面活性剂溶液;45℃下平衡至油水界面稳定;分离油水相;用液相色谱法或两相滴定法分析水相和油相中的表面活性剂浓度;计算分配损失和分配比。

2 不同结构烷基苯磺酸钠的油水分配规律

(1) 分子量的影响

将工业烷基苯磺酸钠A、B、C按油水比1:1的比例与十六烷混合,表面活性剂的浓度为0.3%。平衡后分配比和分配损失见图1。由图可见,随分子量增大,烷基苯磺酸钠在油水中的分配比增大,分配损失也增大。

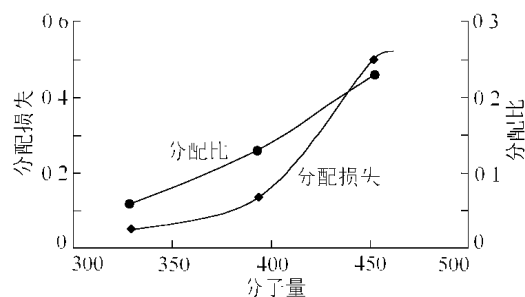


图1 不同分子量的烷基苯磺酸盐与十六烷接触后的分配损失和分配比曲线

烷基苯磺酸钠的分子量增大实际是其亲油基即烷基链增加所致。烷基链增加的结果使亲油性增加,因此使得它在油相中的分配增大。

(2) 烷基链结构的影响

分子量相近的直链烷基苯磺酸钠ISY和支链烷基苯磺酸钠PAB按油水比1:1的比例与大庆原油混合,平衡后的分配损失见图2。可见,直链烷基苯磺酸钠与大庆原油接触后的分配损失较支链烷基苯磺酸钠大。

表面活性剂疏水基碳链长度相同,但化学结构不同时,其临界胶束浓度也不同。一般疏水基具有支链结构的其临界胶束浓度较直链结构的高。因此,支链结构的烷基苯磺酸钠表现出相对较好的水溶性。相反,直链结构的烷基苯磺酸钠则表现出相对更好的油

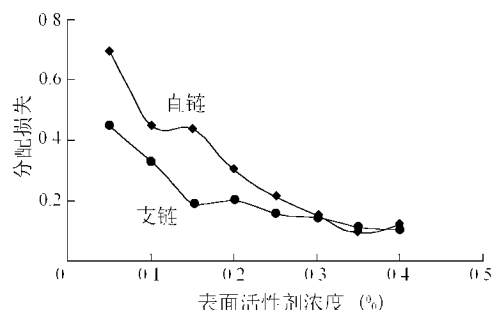


图2 直链、支链烷基苯磺酸盐与油接触后的分配损失曲线

溶性,因而,在油相中的分配相对要大。

3 不同油相中烷基苯磺酸钠的分配规律

十二烷基苯磺酸钠按油水比 1:1 的比例分别与正己烷、环己烷和苯接触,平衡后的分配损失见图 3。可见,十二烷基苯磺酸钠在不同烃类中的分配损失明显不同,分配损失的顺序为:芳烃>环烷烃>正构烷烃。产生这一结果的原因是芳烃和环烷烃对活性剂的亲油性有更高的溶解能力。该结果表明,烷基苯磺酸钠在不同类型原油中的分配会有所不同,在环烷基原油中的分配比例可能会大于在石蜡基原油中的分配比例。

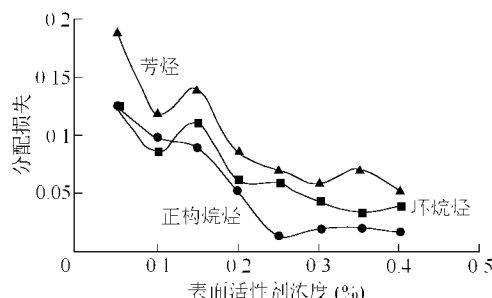
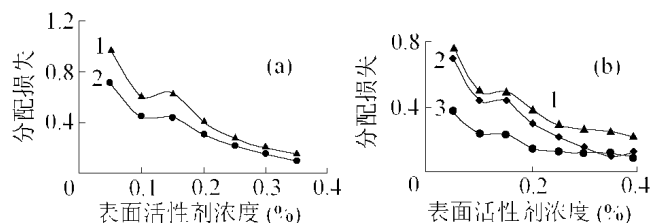


图3 烷基苯磺酸盐在不同烃类中的分配损失曲线

4 不同盐度下烷基苯磺酸钠的油水分配规律

用不同组成的盐水分别配制直链烷基苯磺酸钠 ISY 系列溶液,按 1:1 的油水比与大庆原油混合,平衡后的分配损失见图 4a。由图可见:随盐水矿化度增大,烷基苯磺酸钠的分配损失增大;盐水 2 的矿化度仅增加了 2.5%,但其分配损失已明显高于盐水 1,可见 2 价离子影响之大。



(a)图中: 1—1000mg/L NaCl; 2—4000mg/L NaCl+100mg/L CaCl₂。

(b)图中油/水为: 1—7/3; 2—5/5; 3—3/7

图4 不同盐度(a)、油水比(b)下烷基苯磺酸盐与油接触后的分配损失曲线

烷基苯磺酸钠是离子型的表面活性剂,在水中电离后,活性剂极性头基之间存在静电斥力。电解质反离子的加入,压缩了双电层,使极性头基之间的静电斥力减少,内聚能增大,使得亲油性增大,因此分配损失增大。2 价离子压缩双电层的效率较 1 价离子高,因此对分配损失的影响也较 1 价离子大。

该实验结果表明,盐水的组成和矿化度对烷基苯磺酸钠在油水中的分配有极大影响。

5 油水比对烷基苯磺酸钠分配规律的影响

直链烷基苯磺酸钠 ISY 按油水比分别为 3:7、5:5 和 7:3 的比例与大庆原油混合,平衡后的分配损失见图 4b。由图 4b 可见,随油水比增大,烷基苯磺酸钠的分配损失增大。这一结果表明,不同油饱和度下,烷基苯磺酸盐在油水中的分配不同。油饱和度愈高,烷基苯磺酸盐在油中的分配愈多。

结 论

1, 烷基苯磺酸盐与油接触后在油水中的分配比及其分配损失与其本身的结构有关。分子量增大,烷基苯磺酸盐在油水相间的分配比增大,分配损失也增大。同样分子量的烷基苯磺酸钠,其直链结构的分配损失大于支链结构的分配损失。

2, 烷基苯磺酸盐与油接触后的分配损失与油相性质有关。烷基苯磺酸盐与不同烃类接触后的分配损失不同,烷基苯磺酸盐与正构烷烃、环烷烃、芳烃接触后,其分配损失的顺序为:芳烃>环烷烃>正构烷烃。

3, 烷基苯磺酸盐与油接触后的分配损失与水相性质有关。水相的含盐度增大,烷基苯磺酸盐的分配损失随之增大。

4, 油水比是影响烷基苯磺酸盐在油水中分配的一项重要因素。油水比增大,烷基苯磺酸盐的分配损失随之增大。

参 考 文 献

- 1 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1991.
- 2 王云峰. 表面活性剂及其在油气田中的应用. 北京: 石油工业出版社, 1995.
- 3 崔正刚. 表面活性剂应用丛书——微乳化技术及应用. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.

第一作者简介 翁蕊,女,43岁,高级工程师,大学本科学历,现从事三次采油研究工作。地址:北京市910信箱,采收率研究所,邮政编码100083。

收稿日期 2001-03-08

(编辑、绘图 郭海莉)

注聚合物前,全部注入并实施整体深度调剖,平均调堵半径大于30m,有效地遏止了大孔道窜流,使后续聚合物溶液能较均匀地进入油藏剖面,确保了聚驱效果。目前已注入聚合物段塞0.39 PV,累计增油 9.39×10^4 t,阶段提高采收率6.5%,达到了矿场试验预测的开发指标,开发效果得到明显改善。图2表3参3(谢峰摘)

主题词 非均质 高 孔隙喉道 油气藏 聚丙烯酰胺
剖面调整 下二门油田

TE357.431 20010427
污水配制聚合物交联体系在江苏油田的应用[刊]/朱平//石油勘探与开发.-2001,28(4).-89~92

通过室内实验和油田先导性试验研究了污水配制聚合物交联体系的应用可行性。室内实验证明助凝剂可在较宽的pH范围内促进污水配制HPAM-酚醛交联体系的交联反应。凡是可与聚合物交联体系组分或凝胶发生作用的污水特殊组分在达到一定浓度后,均可造成交联体系的凝胶强度降低或导致不成胶。凝胶强度随pH、矿化度和聚合物水解度的增加而降低,聚合物的分子量和浓度的影响则反之。可使成胶时间变长的因素均会导致凝胶强度变弱。在真12区块使用污水配制聚合物交联体系进行调驱处理的先导性试验获得了成功。真49井的注入压力从11.5MPa升至15.5MPa,吸水剖面获得了明显调整。在弱凝胶处理后的约6个月中总增油量达到了1300t,获得了较好的经济效益。图5参8(朱平摘)

主题词 凝胶 聚合物 交联反应 调剖堵水 流变性

TE357.432 20010428
烷基苯磺酸盐在油水中的分配[刊]/翁蕊,王红庄//石油勘探与开发.-2001,28(4).-93~94

为了发挥活性剂间的协同效应,矿场使用的表面活性剂多为复配体系。然而复配体系流经多孔介质时所产生的色谱分离会使其协同效应降低或消失。除表面活性剂在固体表面上的吸附之外,表面活性剂复配体系在油水中分配的差异是造成其色谱分离的一个重要因素。对不同结构的烷基苯磺酸盐在油水中的分配规律的研究表明,烷基苯磺酸盐与油接触后在油水中的分配比和分配损失与其结构有关:分子量增大,烷基苯磺酸盐在油水相间的分配比增大,分配损失也增大;同样分子量的烷基苯磺酸钠,其直链结构的分配损失大于支链结构的分配损失。另外分配损失还与油相性质和水相性质有关。油水比也是影响烷基苯磺酸盐在油水中分配的一项重要因素,油水比增大,烷基苯磺酸盐的分配损失随之增大。图4参3(翁蕊摘)

主题词 烷基苯磺酸盐 分配

·经济评价·

TE92 20010429

我国中西部天然气工业发展经济模式分析[刊]/穆献中//石油勘探与开发.-2001,28(4).-95~96

天然气工业的经济发展模式一般都是“上下游”一体化。我国中西部六大油气田具有巨大的天然气生产能力,实现天然气工业一体化经济发展有坚实可靠的资源保证;东南沿海、珠江三角洲以及京津冀地区是我国天然气消费的大市场,生产和消费市场之间的价格差比较适宜。实施“西气东输”、“陕气进京”等输气工程项目,是把天然气生产企业与消费市场联系起来的关键。中西部天然气生产区远离东部消费市场,目前应实行从天然气资源的勘探、开发到运输再到最终用户的“前向一体化”经济模式。参3(王孝陵摘)

主题词 天然气工业 发展战略 经营 经济模式

TE357.41 20010430
注蒸汽开发经济极限油汽比及经济可采储量的计算方法及应用[刊]/石启新,方开璞//石油勘探与开发.-2001,28(4).-97~98

在一定的技术经济条件下,稠油注蒸汽开发油田的吨油产品的税后产值和吨油成本相平衡时的油汽比,为该条件下经济极限油汽比。它主要与油价和直接操作成本有关。在商品率、吨油税金、增值税率一定的条件下,影响经济极限油汽比计算结果的4项主要技术、经济参数有:蒸汽耗油率、蒸汽利用率、吨油操作成本、吨油售价。经济可采储量是评价和宏观决策中不可缺少的一项重要指标,主要与经济极限油汽比和产油量变化规律有关。表1参1(郭海莉摘)

主题词 稠油 热采 经济因素 采油成本 经济 汽油比 可采储量

·石油史研究·

TE111.3 20010431
柴达木盆地勘探地层学研究的启示[刊]/杨革联,孙镇城...//石油勘探与开发.-2001,28(4).-99~102

地层学是地质学的一门重要的基础学科。柴达木盆地40多年油气勘探实践表明,地层分析对于油气勘探开发的理论与实践都至关重要,地层学研究是一项贯穿于油气勘探与开发全过程的重要的基础工作。在柴达木盆地以往的勘探开发实践中,钻井设计的地层分层与完井数据常常有很大出入,这既是由于地下地质的复杂性以及当时的认识水平所限,也由于地层分析的重要性尚未得到足够的重视。若加强钻前地层研究,巨大误差是可以减少的。分析乌参1井、茫南1井和红中9井等典型实例,总结地层学研究的教训,认为:在地层研究中要有对整个盆地的全局观念,掌握全盆地的资料;要重视古生物资料在地层分析中的重要作用;综合对比是提高地层研究精度的重要保证。图3表2参9(杨革联摘)

主题词 柴达木盆地 勘探史 地层学 钻井设计 地层划分

of Xiaermen oil field. XIE Feng, et al. (Henan Petroleum Exploration Bureau, Henan 473132, P. R. China). *Shiyou Kantan Yu Kaifa* 2001, 28(4), 86-88, 98. The H₂ II zone in Xiaermen oil field is characterized by severe heterogeneity, large porous channels and high mobility ratio of water over oil. During waterflooding, water easily makes a breakthrough to oil wells, then the water cut increased swiftly, causing low sweep efficiency of waterflooding and waterflooding's recovery only 24% of OOIP. For this reason, a stronger agent of profile modification was developed to block thief zones in whole reservoir. Meanwhile, an ultra-high molecular weight polymer (polyacrylamide molecular weight: $20 \times 10^6 - 28 \times 10^6$) was selected, which suits for being dissolved in produced water, to increase water viscosity, to correct the high permeability variation and adverse mobility ratio. Perfectly combining the technology of high strength profile modification with polymer flooding, the pilot test performance has been carried out in 7 injection wells and 18 production wells. Before injecting polymer, the profile modification for all injection wells has been accomplished to block the large porous channels efficiently. Before polymer injection, depth profile modification was carried out in all injectors, the average radius of the profile improvement is more than 30m, cross flow of big pore throat was effectively held back, resulting in the follow-up polymer liquid evenly entering into reservoir layers, which shows this is an effective method. At present, the injected polymer slug is 0.39PV, the total increase of oil production is 9.39×10^4 t, the current recovery increase is 6.5% OOIP. The polymer flooding test has met expected development goal. The economic benefit of the development has been improved obviously. **Subject heading:** Heterogeneity, High, Pore throat, Oil and gas reservoir, polyacrylamide, Profile control, Xiaermen oil field

The application of a thin polyacrylamide gel formed with produced water in Jiangsu oil field. ZHU Ping (Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, P. R. China). *Shiyou Kantan Yu Kaifa* 2001, 28(4), 89-92. This paper discusses the application of a thin polyacrylamide (HPAM) gel formed with produced water in Zhen12 Unit, Jiangsu oil field. The result of experiments indicates that some coagulant aids could help the gelation of the phenol-formaldehyde/polymer in produced water. Whatever in produced water could react with the components in a polymer crosslinking system would result in the gel

intensity weak or no gelation happened at a certain concentration. The study of the gel property shows that the gel intensity decreases with the increase of pH, salinity and the hydrolysis degree of the HPAM. On the contrary, it increases with the rise of the molecule weight of HPAM and the polymer concentration. Whatever makes the gelation time long would result in the gel intensity weak. The pilot test to apply a thin polyacrylamide gel formed with produced water in Unit Zhen12, Jiangsu oil field, is successful. First, the injection pressure increased from 11.5 MPa to about 15.5 MPa after the test. Then the water injection profile was improved greatly in the well. Finally, the oil increment in six months reached about 1,300t after the weak gel treatment. **Subject heading:** Gel, Polymer, Crosslinking reaction, Profile control and water shutoff, Rheology

Allocation of alkylbenzene sulfonate in oil or water phase. WENG Rui, et al. (Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, P. R. China). *Shiyou Kantan Yu Kaifa* 2001, 28(4), 93-94. The mixed surfactants are usually used to obtain "synergism" in chemical flooding, but the synergism can be collapsed because of the chromatographic movement of different surfactants through porous media. Expect the absorption of surfactants, an important factor affecting chromatographic movement is the allocation of mixed surfactants in the various phases present in the reservoir. Variation of allocation for alkylbenzene sulfonate with different structure in oil or water phase is studied in this paper. The results indicate that the allocation of alkylbenzene sulfonate in oil or water phase is related to its structure. With molecular weight increase, the allocation loss of alkylbenzene sulfonate increases. For alkylbenzene sulfonate with same molecular weight, allocation loss of linear alkylbenzene sulfonate is larger than branched alkylbenzene sulfonate. The allocation for alkylbenzene sulfonate in oil or water phase is related to properties of oil and water phases. Oil-water ratio is an important factor influencing the allocation of alkylbenzene sulfonate in oil or water phase. With oil-water ratio increase, the allocation loss of alkylbenzene sulfonate increases. **Subject heading:** Alkylbenzene sulfonate, Allocation

An analysis of economic development model on natural gas industry in central and western China. MU Xian-zhong (China