

三次采油用表面活性剂优选方法研究

刘其成

(东北石油大学, 大庆 163318; 中国石油辽河油田分公司 盘锦 124010)

摘要 针对三次采油用表面活性剂筛选方法复杂等问题,建立了表面活性剂降低油水界面张力模型。在原油组成的分析、表面活性剂性能评价的基础上,根据原油特征基团、烃类分子结构与表面活性剂结构间的内在关系,开展表面活性剂筛选方法研究。实验结果表明,原油与适用的表面活性剂之间存在一定构效关系,可根据不同油藏原油结构特征优选出适用的不同结构表面活性剂。

关键词 三次采油 表面活性剂 原油组成 构效关系 油水界面张力

中图分类号 TE357.46; 文献标志码 B

表面活性剂通常可以显著降低油水表面的张力,使油水形成稳定的乳状液,从而提高三次采油的效率^[1-3]。目前国内外三次采油用表面活性剂种类繁多,虽然部分产品可降低油水界面张力至超低,但存在普适性差,使得在筛选评价表面活性剂工作中,每种原油都需要筛选不同的表面活性剂,给评价工作带来很大的重复工作量^[1-3]。因此,如何有效地筛选研制适用于特定原油化学驱用表面活性剂,已经成为人们十分关心的问题。

1 降低油水界面张力的模型分析

研究发现,相同表面活性剂降低不同原油的界面张力能力差别很大,同种原油与不同表面活性剂间的界面张力差别也很大^[3]。因此,为了提高筛选表面活性剂的工作效率,通过对降低油水界面张力的可行性分析,提出了这样模型:首先,降低油水界面张力的关键因素是表面活性剂分子能稳定地停留在水的表面层,使水表面形成一层亲油性的疏水基团;其次,由于表面活性剂分子容易发生聚集乃

至形成胶束,使停留在水表面上的分子数下降,因此,提高表面活性剂分子停留在水表面上的能力也是至关重要的。为了形象地描述表面活性剂在水面上的存在情况,见图1。其中(a)表示亲水基的亲水性较小,且相互间排斥也较小的情况;(b)表示亲水基的亲水性较大,但相互间排斥较小的情况;(c)表示亲水基的亲水性较大,且相互间排斥较大的情况。

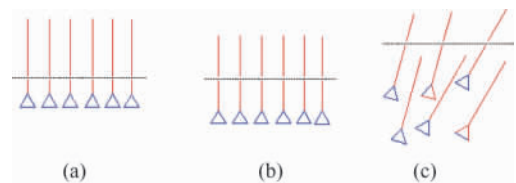


图1 表面活性剂在油水界面分散状态

表面活性剂分子结构是影响其存在于水表面稳定性的主要因素之一,对单亲水基单疏水基型表面活性剂,如图2(a)所示,若亲水基为相互间静电排斥较小的非离子型基团,稳定性较好;若亲水基为磺酸根阴离子,则静电排斥作用较大,稳定性较差;若亲水基为羧酸根阴离子,由于可以有效地与水分子形成氢键,静电排斥作用较小。对双亲水基单疏水基型表面活性剂,如图2(b)所示,若亲水基为相互间静电排斥较小的非离子型基团,稳定性将优于情况(a);对双亲水基双疏水基型表面活性剂,如图2(c)所示,由于亲水基间距离较大,相互间静

2010年12月23日收到

第一作者简介:刘其成(1965—),男,辽宁大连人,油气田开发高级工程师,研究方向:提高原油采收率技术。E-mail: liuqc67@sina.com。

电排斥较小,稳定性将会进一步提高。

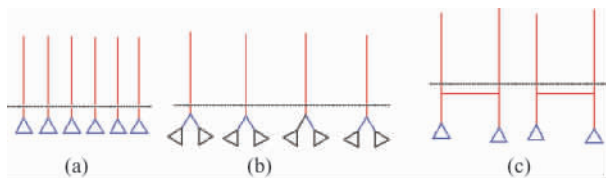


图2 不同类型表面活性剂在油水界面分散状态

原油组分结构对表面活性剂存在于水表面的稳定性影响也有一个重要因素。当油分子间相互作用力和油分子与疏水基团间的作用力相近时,有助于形成稳定的界面体系,如图3(a)所示;当油分子间的相互作用力比油分子与疏水基团间的作用力稍大时,界面体系稳定,如图3(b)所示;当油分子间的相互作用力明显比油分子与疏水基团间的作用力大时,存在于界面上的疏水基团可被油分子挤压到水溶液中,使界面张力升高,如图3(c)所示。

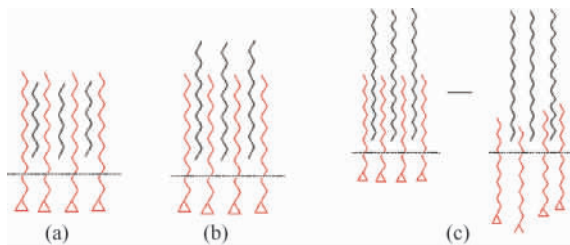


图3 原油分子与表面活性剂分子相互作用模型

根据上述模型分析得出降低油水界面张力两个条件:一是表面活性剂疏水基结构应与原油分子碳链结构相似,二是表面活性剂分子能稳定存在水表面。

2 原油成分的分析

2.1 特征基团的确定

应用红外光谱和紫外光谱确定原油中特征基团,红外光谱图见图4,在 2924 cm^{-1} 、 2857 cm^{-1} 为碳氢伸缩振动。 1458 cm^{-1} 为亚甲基弯曲振动吸收峰, 1376 cm^{-1} 为甲基的弯曲振动, $(3430-3447)\text{ cm}^{-1}$ 为羟基伸缩振动,表明原油主要成分以饱和烃为主。

紫外光谱图见图5,原油在柱层析前后在 224 nm 和 260 nm 左右有两个很强的吸收谱带,为苯环的特征吸收,表明原油中含有一定量的连接有强助色基的

苯或稠环芳烃。

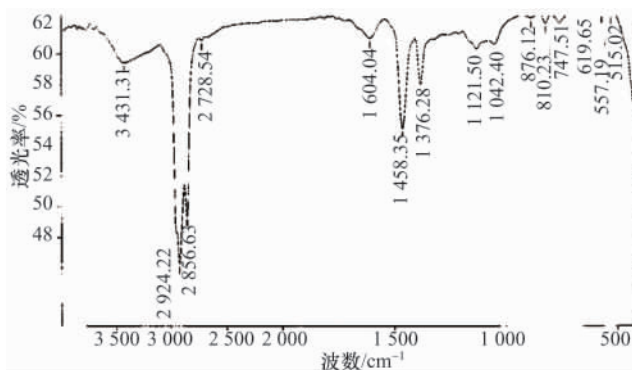


图4 原油红外光谱图

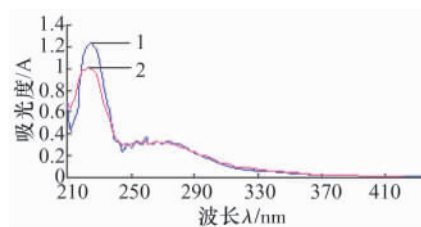


图5 原油柱层析前后紫外吸收光谱图

2.2 原油烃分子链的分布测定

使用仪器: Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪。利用气相色谱-质谱可准确分析原油中碳链分布,谱图见图6。结果表明,原油中主要成分为饱和链状碳氢化合物,碳原子数在 $12-30$ 之间,其中 $C_{19}-C_{20}$ 的烃含量最高,碳原子数超过 30 以上的化合物含量较低。由于同系物之间还有一些色谱峰,说明存在较多的支链结构。

2.3 原油结构分析

原油的碳链结构可以通过核磁共振仪进行分析,利用氢谱和碳 13 谱可有效研究原油结构。由图7氢谱可看出,原油的主要质子峰出现在化学位移 $0.7-1.9$ 范围内,其中 $0.7-1.0$ 区域主要为甲基峰, $1.0-1.9$ 区域主要为亚甲基和次甲基峰,两区域峰面积比例为 $1:1.78$ 。由图8原油碳 13 谱可看出,原油在 $120-130$ 区域内有强度吸收,其它吸收峰基本在 $14-42$ 区域内。结果表明,原油以饱和碳氢结构为主,同时含有一定数量的芳香化合物,芳环中含有羟基等基团。

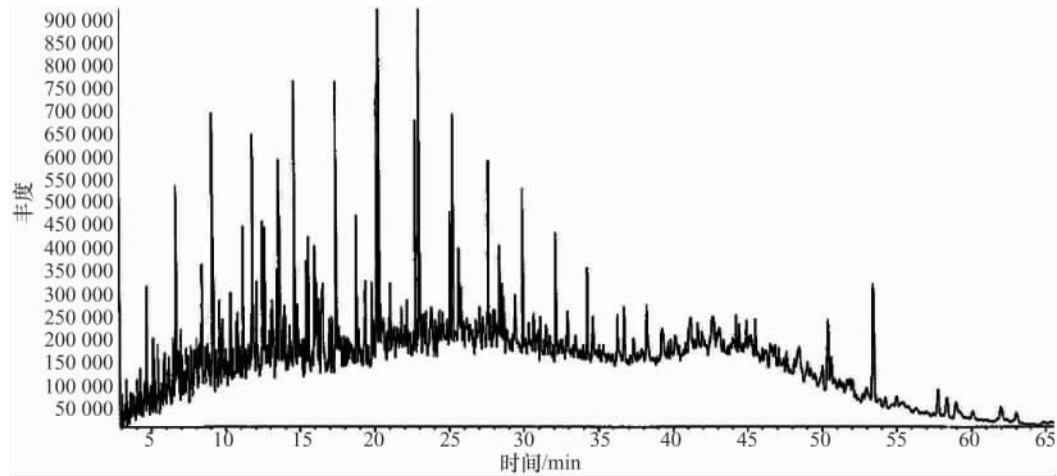


图6 原油气相色谱-质谱图

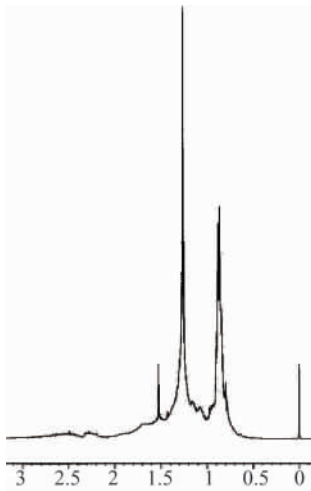


图7 原油氢核磁共振谱图

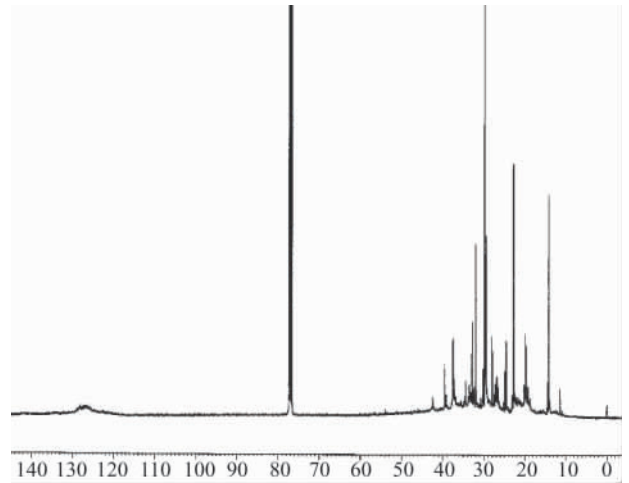


图8 原油碳13核磁共振谱图

3 原油结构与表面活性剂匹配性研究

3.1 烃分子碳链长度影响

由于不同油田的原油性质不同,甚至同一油田不同区块原油性质也不相同,因此针对原油中主要以烃类组成的特点,开展烃分子碳链长度对表面活性剂中疏水基结构筛选研究。试验研究了不同类型表面活性剂对降低不同碳链长度烃分子的油水界面张力影响,测定的界面张力结果见表1。结果表明,二乙醇胺型对降低直链烷烃分子的油水界面张力效果好,但随着烃分子链的增长表面活性剂降

低油水界面张力的能力逐渐下降。氧化乙烯型表面活性剂由于亲水基团链较长,在水溶液中易与水分子通过氢键的相互作用在水相中形成稳定的胶束,停留在油水界面的稳定性较差,所以降低界面张力的能力不高。脂肪酸钠是天然油脂的水解产物,包含碳链在 $C_8 - C_{18}$ 范围内的脂肪酸。羧酸钠是一种亲水性很好的基团,体积较小,可较好的分散在油水界面,表现为界面张力较低。十二烷基苯磺酸钠与石油磺酸盐产品对降低直链烷烃分子的油水界面张力的效果明显要比脂肪酸钠差。

上述结果表明,烃分子的碳链长度对界面张力的影响十分明显,其影响规律与使用的表面活性剂性质直接相关,提出等效烷烃碳数(EACN)概念,采

用等效烷烃碳数原则对初步筛选表面活性剂有一定的指导作用^[2,4],可节省很多工作量。

表1 各类表面活性剂对不同碳链长度烃分子的油水界面张力(mN/m)

表面活性剂, 浓度为0.3%	正庚烷	正十 二烷	正十 六烷	正十 八烷	正二 十烷
月桂酸二乙醇酰胺	/	0.018 1	0.059 7	0.148	0.162 7
OP-10	1.385 9	0.737	1.038 7	/	/
Span 80	2.407 2	1.340 4	1.149 4	/	/
脂肪酸钠	0.026 5	0.033 2	0.088 3	/	0.148 5
十二烷基苯磺酸钠	2.332 1	2.046 6	1.528 1	/	/
石油磺酸盐	3.669 7	0.768 4	0.981 2	/	/
十二烷基硫酸钠	3.074 7	2.716	1.913 7	/	/

3.2 表面活性剂疏水碳链长度的影响

考虑到长链烷烃分子与长疏水碳链之间的相互作用力较大,合成了不同长度碳链的脂肪酸二乙醇酰胺,研究疏水基团碳链的长度与烃分子的碳链长度之间联系。由于这些活性剂在水中的溶解度较小,在实验中使用是浓度为0.1%的水溶液,另外含有0.3% NaCl,测试结果见表2。由表2可知,碳链较短的月桂酸二乙醇酰胺能明显地降低正十二烷的界面张力,碳链较长的肉豆蔻酸二乙醇酰胺则能更好地降低正十六烷和正十八烷的界面张力,碳链最长的棕榈酸二乙醇酰胺能明显降低正十八烷和正二十烷的界面张力。表明表面活性剂的疏水链长度确实与烃分子碳链长度之间存在一定的内在联系,原油中烃类分子碳链越长,应该优选相应疏水链越长的表面活性剂,但碳数超过十八的脂肪酸衍生物水溶性差。

表2 二乙醇酰胺型表面活性剂疏水链对正烷烃-水界面张力的影响

表面活性剂	正庚烷	正十 二烷	正十 六烷	正十 八烷	正二 十烷
6501	0.069 4	0.109 3	0.182 8	0.192 4	0.213 9
月桂酸 二乙醇酰胺(C ₁₆)	/	0.021 1	0.064 7	0.148 9	0.160 7
肉豆蔻酸 二乙醇酰胺(C ₁₈)	/	0.173 4	0.029 7	0.023 4	0.028 2
棕榈酸 二乙醇酰胺(C ₂₀)	/	/	0.176 3	0.019 8	0.027 6

3.3 不同碳链长度烃分子混合影响

考虑到原油中含有各种不同碳链长度的烃类分子,研究了不同碳链长度的正烷烃混合后,溶液界面张力变化情况。为了能较系统地了解其影响规律,有选择性地测定了三种类型表面活性剂的水溶液与不同正烷烃间的界面张力,表面活性剂使用浓度均为0.3%。测定结果见表3,说明长链和短链的烃分子混合后,界面性好于单一的烃分子,为表面活性剂组成设计提供依据。

表3 碳链长度不同的烃分子混合效应

正烷烃组成	界面张力/(mN·m ⁻¹)		
	脂肪酸钠	石油磺酸盐	6501
C ₁₂	0.026 6	0.103 9	0.109 3
C ₁₆	0.083 2	0.184 9	0.182 8
C ₁₂ /C ₂₀ (1:1)	0.054 4	0.105 1	0.158 4
C ₁₈	0.090 3	0.255 4	0.030 9
C ₁₂ /C ₂₀ (1:3)	0.059 5	0.218 3	0.021 1
C ₁₆ /C ₂₀ (1:1)	0.062 8	0.220 8	0.021 3
C ₂₀	0.095 5	0.296 5	0.025 1

3.4 原油性质的影响

在研究了不同类型表面活性剂降低烷烃界面张力基础上,考察了原油在上述表面活性剂存在下,它们的油水界面张力的变化情况,表面活性剂浓度均为0.3%。由表4可看出,6501可明显降低原油界面张力,结合之前原油组分和结构分析及6501对十八烷、二十烷的界面张力结果,证明6501与原油在结构上相似。因此,对不同油藏筛选、设计表面活性剂结构时应充分考虑二者的构效关系。

表4 表面活性剂结构对原油的影响

表面活性剂	界面张力/(mN·m ⁻¹)
脂肪酸钠	0.046 52
石油磺酸盐	0.192 5
十二烷基硫酸钠	0.530 2
油酸钠	0.044 8
6501	0.013 0

4 表面活性剂的研制实例

根据上述研究结果,二乙醇酰胺非离子型表面活性剂以及脂肪酸钠阴离子型表面活性剂对给出的原油具有良好的降低其油水界面张力的性能。因此,设计合成了两种表面活性剂。表面活性剂 I 主要是仿照 6501 的结构合成的。考虑到油田污水中具有较高浓度的无机盐,利用浓度为 0.1% 的含有 0.3% 氯化钠的水溶液,测定原油的界面张力。结果显示,界面张力达到超低,为 0.009 0 mN/m。另一方面,设计合成了一种分子内同时含有疏水烷基、非离子型亲水基和阴离子亲水基的双子表面活性剂 II。利用其 0.3% 的水溶液,测定了原油的界面张力,结果表明,这种表面活性剂可以相当有效的降低原油的界面张力。并且在高盐情况下,对原油的界面张力也十分有效,可以达到 10^{-3} mN/m。

5 结论

(1) 通过理论基础研究,建立降低油水界面张力模型,为原油与表面活性剂之间界面性变化规律提供理论依据。

(2) 利用仪器分析手段建立原油结构表征方法,认识原油组成、特征基团及烃分子链分布。

(3) 原油与适用的表面活性剂之间存在一定构效关系,可根据不同油藏原油结构特征优选出适用的不同结构表面活性剂。

参 考 文 献

- 1 郭万奎,杨振宇,伍晓林,等. 用于三次采油的新型弱碱表面活性剂. 石油学报, 2006; 27(5): 75—78
- 2 朱友益,沈平平. 三次采油复合驱用表面活性剂合成、性能及应用. 北京: 石油工业出版社, 2002: 15—16
- 3 沈平平,愈稼镛. 大幅度提高采收率的基础研究. 北京: 石油工业出版社, 2004: 10—14
- 4 葛际江,张贵才,蒋平,等. 驱油用表面活性剂的发展. 油田化学, 2007; 24(3): 287—291

Optimal Method Study on Surfactant in Tertiary Recovery

LIU Qi-cheng

(Northeastern Petroleum University, Daqing 163318, P. R. China; Liaohe Oilfield Company, PetroChina, Panjin 124010, P. R. China)

[Abstract] In view of the complication of surfactant screening in tertiary recovery, the surfactant model reducing oil-water intension has been established so as to optimize the surfactant screening method. The surfactant screening method has been studied based on the analysis of crude component, surfactant performance evaluation, characteristic base group of crude oil and the intrinsic relationship between hydrocarbon molecular structure and surfactant structure. The results show that there is certain functional relationship between crude and the applied surfactant. Thus, the applied surfactant with different structures can be optimized based on the crude structure features in different reservoirs.

[Key words] tertiary recovery surfactant crude component functional relationship oil/water interfacial tension