

文章编号: 1673-5005 (2008) 02-0138-04

驱油用石油磺酸盐的合成与性能评价

王凤清^{1,2}, 王玉斗³, 吴应湘¹, 高珉⁴

(1. 中国科学院力学研究所, 北京 100080; 2. 华北油田公司采油工艺研究院, 河北任丘 062552;
3. 中国石油大学物理科学与技术学院, 山东东营 257061; 4. 华北油田公司勘探开发研究院, 河北任丘 062552)

摘要:以发烟硫酸为磺化剂进行磺化反应, 制备了石油磺酸盐。通过对原料性质、反应时间、反应温度对产品性能影响的考察, 筛选出最佳的实验原料及制备的工艺条件。研究表明, 磺化反应条件选取温度为 40 ℃、反应时间为 60 min 时, 可以得到性能优良的石油磺酸盐产品。以海洋混合减一线油、辽河减四线油为原料制得的石油磺酸盐产品, 提纯后具有较好的表面张力和界面性质。

关键词:石油磺酸盐; 合成; 表面张力; 界面张力; 性能评价

中图分类号: O 647. 2 **文献标识码:** A

Synthesis and performance assessment of petroleum sulfonate for oil displacement

WANG Feng-qing^{1,2}, WANG Yu-dou³, WU Ying-xiang¹, GAO Min⁴

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
2. Oil Production Technology Research Institute, Huabei Oilfield Company, Renqiu 062552, Hebei Province, China;
3. College of Physics Science and Technology in China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China;
4. Exploration and Production Research Institute, Huabei Oilfield Company, Renqiu 062552, Hebei Province, China)

Abstract Taking the fuming sulfuric as sulfonating agent to synthesize the petroleum sulfonate, the influences of material, temperature and time on product performance were studied. The optimized materials, technology condition were screened out. The results show that petroleum sulfonate with fine performance can be obtained when reaction temperature is 40 ℃ and reaction time is 60 minutes. Lower surface tension and lower interface tension can be obtained in purified petroleum sulfonate which was synthesized by ocean vacuum gas oil and Liaohe vacuum cut 4 fraction oil.

Key words: petroleum sulfonate; synthesis; surface tension; interface tension; performance assessment

石油磺酸盐是由表面活性剂组分、馏分油、无机盐等组成的混合物, 一般用发烟硫酸、三氧化硫或浓硫酸处理高沸点石油馏分油, 再中和而制得^[1-2]。石油磺酸盐在油田三次采油中作为驱油剂得到了广泛关注^[3-7], 它具有界面活性强、与原油配伍性好、水溶性好的优点, 并且生产工艺简单, 成本较低。笔者选取 7 种常见的馏分油, 用发烟硫酸为磺化剂, 进行磺化反应制备石油磺酸盐, 并考察原料性质、反应时

间、反应温度对产品性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料油有: 海洋混合减一、辽河减一、辽河减二、辽河减三、辽河减四、辽河常三、胜利催化油浆。原料油性质见表 1。

收稿日期: 2007 - 11 - 23

基金项目: 中国科学院“十五”知识创新工程重要方向性项目(KJ951-A1-03); 石油科技中青年创新基金(05E7032)

作者简介: 王凤清(1961 -), 男(汉族), 河北徐水人, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事油田开发的技术管理与研究。

表 1 原料油性质

| 原料油 | 密度 (20) /(g·cm ⁻³) | 运动粘度 / (mm ² ·s ⁻¹) | | 闪点 T _s / | 凝点 T _n / | 残炭质量分数 w/% |
|--------|------------------------------------|--|-------|------------------------|------------------------|---------------|
| | | 40 | 100 | | | |
| 海洋混合减一 | 0.9298 | 39.60 | 5.20 | 181 | -19 | 0.017 |
| 辽河减一 | 0.9292 | 121.20 | 7.63 | 198 | -1 | 0.03 |
| 辽河减二 | 0.9311 | 165.58 | 9.10 | 208 | 5 | 0.08 |
| 辽河减三 | 0.9453 | 203.60 | 12.50 | 219 | 10 | 0.30 |
| 辽河减四 | 0.9502 | 236.10 | 15.90 | 236 | 23 | 0.61 |
| 辽河常三 | 0.9113 | 68.80 | 5.98 | 193 | -10 | 0.019 |
| 胜利催化油浆 | 0.9919 | 320.00 | 14.20 | — | — | 1.2 |

1.2 实验方法

1.2.1 石油磺酸盐合成

实验用仪器如图 1 所示。

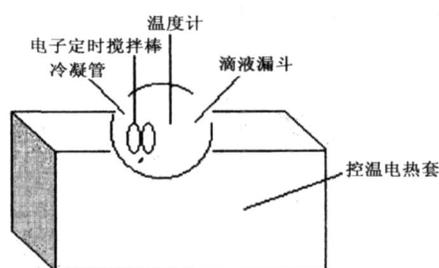


图 1 实验装置示意图

在 250 mL 四口瓶中加入 100 g 馏分油,油温升至 30~60 时,开始滴加发烟硫酸,于 1 h 内在 50~60 均匀滴加完规定量的发烟硫酸。滴加完后继续搅拌反应 0.5 h,停止搅拌,保温于 50~60,静置 2~3 h,降至室温并恒定 0.5 h,静置分层,倾泻分离,上层为磺化油,下层为酸渣。

1.2.2 石油磺酸盐的分离与精制

石油磺酸盐的分离采用萃取的方法。将干燥的烧杯、玻璃棒、滤纸称重,准确称取所取得的样品,精确至 0.000 1 g。用热的无水乙醇、石油醚交替溶解粗产品后,将清液层过滤,最后将烧杯、滤纸、玻璃棒一起蒸干,恒重,计算得无机盐的含量。将过滤后所得的滤液转移至 500 mL 的分液漏斗中,向其中加入异丙醇-水-石油醚溶液适量,静置分层。将萃取所得的上层液进行反萃取,反萃取上层为少量的未磺化油,反萃取后的溶液下层与最初萃取液下层合并蒸干后再真空干燥,得到精制的石油磺酸盐。

1.2.3 石油磺酸盐性质测定

测定表面张力与浓度 c 曲线 ($\gamma-c$ 曲线),用两相滴定法测定石油磺酸盐的平均当量。

1.2.4 石油磺酸盐油界面张力的测定

使用 TX-500 旋滴界面张力仪 (美国产),以孤岛脱水原油为油相,原油密度为 0.911 2 g/cm³;水相为过滤回注地层水,地层水的矿化度为 13.098 7

g/L,在 70 下,利用旋滴法测定石油磺酸盐油界面张力。

2 结果分析

2.1 磺酸盐的粗分离和精制

石油磺酸盐粗产物的收率为初分离后得到的石油磺酸盐质量除以反应前取得的原料油质量。

海洋混合减一线油在不同的反应时间及反应温度的粗收率见表 2。

表 2 海洋混合减一线油的粗收率

| 反应温度 T/ | 反应时间 t/min | 粗收率 y/% |
|---------|------------|---------|
| 30 | 60 | 12.3 |
| | 90 | 13.6 |
| | 120 | 16.6 |
| 40 | 60 | 36.2 |
| | 90 | 39.4 |
| | 120 | 42.2 |
| 50 | 60 | 16.1 |
| | 90 | 19.0 |
| | 120 | 22.4 |

从实验结果可以看出,对于同一种原料油,在相同的温度下,反应时间越长,粗石油磺酸盐收率越高,但是产品中所含未磺化油及杂质较多,产品性能必然受影响;在相同的反应时间下,40 时所得的石油磺酸盐具有较高的收率。

实验过程中温度对未磺化油及无机盐杂质含量影响的结果见表 3。

表 3 温度对未磺化油及无机盐杂质含量的影响

| 反应温度 T/ | 石油磺酸盐 | 未磺化油 | 无机盐及杂质 |
|---------|-------|-------|--------|
| 30 | 12.27 | 38.72 | 49.01 |
| 40 | 36.22 | 28.36 | 35.42 |
| 45 | 27.27 | 32.74 | 39.99 |
| 50 | 16.10 | 34.62 | 49.28 |

温度是影响磺化反应的主要因素之一,它不仅影响磺化反应速率,而且影响到磺酸基引入芳环上的位置和磺化产品的比例。一般来讲,如果反应温

度低,则磺化反应速度慢,反应时间长。对于带有给电子取代基的芳烃,低温有利于生成邻位磺酸,高温有利于对位磺化,甚至生成更稳定的间位产品。温度高,副反应增多,除了容易发生产物异构化外,还会发生多磺化、氧化、焦化甚至脱烷基等副反应,有多磺化物、砜、树脂状物及焦化物生成^[7]。

由表 3可以看出,反应温度在 40 时,不仅石油磺酸盐含量最高,而且无机盐及杂质含量最低。

原料油在 40 ,1 h时制得的石油磺酸盐含量、未磺化油含量、无机盐及杂质含量见表 4。

表 4 石油磺酸盐、未磺化油及无机盐杂质含量 %

| 原料油 | 石油磺酸盐 | 未磺化油 | 无机盐及杂质 |
|--------|-------|-------|--------|
| 海洋混合减一 | 36.22 | 28.36 | 35.42 |
| 辽河常三 | 53.70 | 13.01 | 33.29 |
| 辽河减一 | 37.06 | 22.31 | 40.63 |
| 辽河减二 | 53.17 | 10.55 | 36.28 |
| 辽河减三 | 54.12 | 8.26 | 37.62 |
| 辽河减四 | 70.81 | 10.39 | 18.79 |
| 胜利催化油浆 | 78.78 | 5.64 | 15.58 |

由表 4可以看出,辽河常三线油、辽河减二线油、辽河减三线油、辽河减四线油及胜利催化油浆都具有较高的收率。但胜利催化油浆所得的粗石油磺酸盐在常减压蒸馏过程中出现大量白色油状物质,可见催化油浆虽然具有较高的收率,但并不是很好的磺化原料,故在性质评估时不予考虑。

2 2 石油磺酸盐的评价

2.2.1 不同浓度不同石油磺酸盐的表面张力

不同浓度原料油在反应温度 40 所得磺酸盐的表面张力见表 5。

表 5 石油磺酸盐溶液的表面张力 mN · m⁻¹

| 浓度 c/(g · L ⁻¹) | 海洋 混合减一 | 辽河 减一 | 辽河 减二 | 辽河 减三 | 辽河 减四 |
|--------------------------------|------------|----------|----------|----------|----------|
| 0.3000 | 37.28 | 37.66 | 37.73 | 39.80 | 37.87 |
| 0.1500 | 39.44 | 41.31 | 40.18 | 42.21 | 40.59 |
| 0.0750 | 41.58 | 43.68 | 43.22 | 45.38 | 42.47 |
| 0.0375 | 44.27 | 46.49 | 44.06 | 48.38 | 45.93 |
| 0.0188 | 48.34 | 48.90 | 46.77 | 50.40 | 47.36 |
| 0.0094 | 51.75 | 53.15 | 49.88 | 53.43 | 49.85 |
| 0.0047 | 54.60 | 54.08 | 52.29 | 53.76 | 54.32 |
| 0.0023 | 57.53 | 60.44 | 55.21 | 60.75 | 56.43 |
| 0.0012 | 60.47 | 64.58 | 60.91 | 64.92 | 63.82 |
| 0.00059 | 64.45 | 66.23 | 62.99 | 69.34 | 66.90 |
| 0.00029 | 66.29 | 69.00 | 68.21 | 70.30 | 69.09 |

将海洋混合减一、辽河减二、辽河减四在 40 制得的石油磺酸盐溶液进行提纯,并测定其表面张力,考察提纯对石油磺酸盐溶液表面张力的影响。实验结果见表 6。

表 6 提纯后石油磺酸盐溶液的表面张力 mN · m⁻¹

| 浓度 c/(g · L ⁻¹) | 海洋混合减一 | 辽河减二 | 辽河减四 |
|-----------------------------|--------|-------|-------|
| 0.3000 | 34.30 | 34.85 | 34.32 |
| 0.1500 | 35.32 | 35.98 | 36.13 |
| 0.0750 | 36.40 | 37.39 | 37.22 |
| 0.0375 | 38.01 | 39.80 | 38.41 |
| 0.0188 | 39.11 | 40.32 | 40.13 |
| 0.0094 | 42.28 | 42.20 | 42.31 |
| 0.0047 | 44.08 | 43.30 | 44.03 |
| 0.0023 | 49.44 | 46.22 | 47.81 |
| 0.0012 | 55.56 | 50.02 | 54.48 |
| 0.00059 | 57.24 | 51.70 | 54.69 |
| 0.00029 | 60.72 | 55.61 | 55.21 |

从表 5,6可以看出,提纯前的石油磺酸盐表面张力值不稳定,影响磺酸盐性能;提纯后的磺酸盐产品,表面张力值在一定程度上有所降低(均在 35.00 mN/m 以下)。

2.2.2 -c 曲线及最大临界胶束浓度

利用表 5,6中的数据,以石油磺酸盐浓度为横坐标,表面张力为纵坐标,得到产物的 -c 曲线,再在曲线上作两条切线交于一点,这一交点即为最大临界胶束浓度点(CMC点)。结果见表 7,8。

表 7 产物 CMC点的 和 c值

| 原料油 | /(mN · m ⁻¹) | c/(mg · L ⁻¹) |
|--------|--------------------------|---------------------------|
| 海洋混合减一 | 43.1 | 33.9 |
| 辽河常三 | 42.5 | 32.3 |
| 辽河减一 | 45.2 | 56.3 |
| 辽河减二 | 42.3 | 29.3 |
| 辽河减三 | 42.5 | 22.3 |
| 辽河减四 | 44.1 | 47.4 |

表 8 提纯后产物 CMC点的 和 c值

| 原料油 | /(mN · m ⁻¹) | c/(mg · L ⁻¹) |
|--------|--------------------------|---------------------------|
| 海洋混合减一 | 36.7 | 22.2 |
| 辽河减二 | 35.2 | 24.8 |
| 辽河减四 | 33.8 | 18.0 |

由产物表面张力的变化可以看出,提纯后得到产品的最大临界胶束浓度点的浓度有一定降低。

2.2.3 石油磺酸盐当量结果分析

利用两相滴定法,测得石油磺酸盐粗产品当量结果见表 9。

表 9 石油磺酸盐粗产品当量

| 原料油 | 反应温度 T/ | 平均有效当量 c _d /(g · mol ⁻¹) |
|--------|------------|--|
| 海洋混合减一 | 30 | 791.9 |
| | 40 | 824.3 |
| | 50 | 697.4 |
| 辽河常三 | 40 | 651.7 |
| 辽河减一 | 40 | 731.6 |
| 辽河减二 | 40 | 716.4 |
| 辽河减三 | 40 | 559.3 |
| 辽河减四 | 40 | 718.8 |

由表 9 可见,海洋混合减一线油、辽河减四线油的有效平均当量较高,辽河减三线油的最小。在实际采油中,尽量选取有效当量较高的石油磺酸盐产品,以保证在石油磺酸盐消耗量最小的情况下获得最好的驱油效果。

2.2.4 石油磺酸盐溶液界面张力测定

石油磺酸盐溶液及其十二烷基苯磺酸钠配伍溶液的界面张力测定结果见表 10。

表 10 石油磺酸盐及其配伍溶液的界面张力

| 原料 | 界面张力 $k / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$ |
|----------------------|---|
| 海洋混合减一 | 2.1924 |
| 海洋混合减一及其十二烷基苯磺酸钠配伍溶液 | 0.01238 |
| 辽河常三 | >3~4 |
| 辽河常三及其十二烷基苯磺酸钠配伍溶液 | 0.1655 |
| 辽河减一 | >3~4 |
| 辽河减一及其十二烷基苯磺酸钠配伍溶液 | 0.1644 |
| 辽河减二 | >3~4 |
| 辽河减二及其十二烷基苯磺酸钠配伍溶液 | 0.3211 |
| 辽河减三 | 0.1866 |
| 辽河减三及其十二烷基苯磺酸钠配伍溶液 | 0.1122 |
| 辽河减四 | >3~4 |
| 辽河减四及其十二烷基苯磺酸钠配伍溶液 | 0.01523 |

从表 10 可以看出,辽河减三线油制得的石油磺酸盐产品,具有较低的界面张力和较好的配伍性能。

2.2.5 石油磺酸盐提纯所得产品收率及性能

通过以上实验可以看出,原料油海洋混合减一线油、辽河减四线油是可选取的较好的磺化原料,利用这两种原料所得产品,再次提纯,并分析其提纯产品性能。其结果见表 11。

表 11 石油磺酸盐提纯所得产品收率及性能

| 原料油 | 粗磺酸盐收率 $y_c / \%$ | 纯品收率 $y_p / \%$ | 表面张力 $/ (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$ |
|--------|----------------------|--------------------|---|
| 海洋混合减一 | 36.2 | 9.6 | 34.3 |
| 辽河减四 | 70.8 | 17.7 | 34.8 |

由表 11 可以看出,对于短时间内的磺化反应,在 40 时所得到的石油磺酸盐的表面张力和界面张力值较小,并且产品收率相对较高。其纯品具有更好的较低界面张力性质,其中海洋混合减一线油所得纯品的物性和界面性质最好,但产率较低;辽河减四所得纯品的物性和界面性质略差于海洋混合减一线油的产品,但是却有相对较高的收率。

由以上实验结果可以看出,石油磺酸盐的合成反应必须达到一定的温度,反应才能充分完成,并且在不同的温度下所得的石油磺酸盐产品具有不同的性能;随着反应时间的增长,虽然磺化反应收率较高,但是由于含有不少杂质,所得产品的性能不是很好,所以对于石油磺酸盐的合成反应,必须选取最佳

的合成条件才能得到最好品质的产品。同时,生产石油磺酸盐,提纯和精制是必要的,这可以在很大程度上使得到的产品具有更低的表面张力和较低的界面张力,在石油工业中具有很高的经济利用价值。

由于石油磺酸盐的合成中各个部分的反应均为放热反应,需要寻找更好的散热工艺和条件,以保证反应在控制的温度条件下进行。同时以发烟硫酸作为磺化剂,由于成本相对较高,可以改进工艺流程,在安全的情况下使用液态三氧化硫作为磺化原料,以达到最佳的磺化效果。

3 结论

(1)磺化反应选取温度为 40、反应时间为 60 min 时,可以得到性能优良的石油磺酸盐产品。

(2)以海洋混合减一线油、辽河减四线油为原料制得的石油磺酸盐产品,提纯后具有较好的表面张力和界面性质。

参考文献:

- [1] 肖稳发. 表面活性剂化学——油气田开发中的应用 [M]. 北京:中国地质大学出版社, 2001.
- [2] 王载铜,张余善,王多闻. 阴离子表面活性剂 [M]. 北京:轻工业出版社, 1983.
- [3] 于芳,范维玉,南国枝,等. 一种驱油用石油磺酸盐的制备及评价 [J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(4): 6-11.
YU Fang, FAN Wei-yu, NAN Guo-zhi, et al. Preparation and evaluation of petroleum sulfonate for oil displacement [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2007, 38(4): 6-11.
- [4] 杨普华,杨承志. 化学驱油提高石油采收率 [M]. 北京:石油工业出版社, 1988: 25-42.
- [5] 宋瑞国,梁成浩,张志军. 改性石油磺酸盐的合成与表征 [J]. 精细石油化工进展, 2007, 8(6): 19-21.
SONG Rui-guo, LIANG Cheng-hao, ZHANG Zhi-jun. Synthesis and characterization of modified petroleum sulfonate [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2007, 8(6): 19-21.
- [6] 何涛,李红英,何右安. 三次采油用石油磺酸盐的研究进展 [J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(1): 8-11.
HE Tao, LI Hong-ying, HE You-an. Research Development of petroleum sulfonates used in EOR [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2003, 4(1): 8-11.
- [7] 黄宏度,吴一慧,王尤富,等. 石油羧酸盐和磺酸盐复配体系的界面活性 [J]. 油田化学, 2000, 17(1): 69-72.
HUANG Hong-du, WU Yi-hui, WANG You-fu, et al. Interfacial activities of petroleum carboxylate systems combined with sulfonate [J]. Oilfield Chemistry, 2000, 17(1): 69-72.

(编辑 刘为清)