

文章编号:1000-4092(2022)04-636-08

吉木萨尔页岩油乳化原因分析*

罗 腾¹, 郭拥军^{2,3}, 郑 苗¹, 蒲 迪³, 邬国栋¹, 李 霞³, 胡 俊³, 金 诚⁴

(1. 中国石油新疆油田分公司工程技术研究院, 新疆 克拉玛依 834000; 2. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500; 3. 四川光亚聚合物化工有限公司, 四川 南充 637500; 4. 西南石油大学新能源与材料学院, 四川 成都 610500)

摘要:为了探究吉木萨尔页岩油乳化严重的原因,首先将吉木萨尔油田稠油分离成胶质、沥青质、剩余分3个组分,然后使用元素分析仪测定原油及其胶质的元素组成,采用高分辨傅立叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR MS)分别对原油及其胶质中化合物的分子组成进行鉴定。研究表明,吉木萨尔页岩油的胶质含量为43.19%,沥青质含量为0.31%,剩余分含量为56.5%,其中,胶质中的N含量是原油的2.3倍左右,胶质中O和S含量是原油的1.82和1.29倍,说明吉木萨尔原油的主要乳化活性成分来自胶质。在负离子(-ESI)模式下,原油和胶质中非碱性极性化合物的相对分子质量分布范围均为200~600 Da,质量中心在 $m/z=350$ 处;主要检测到了吡啶类(N_1)、吡啶类氧化产物 N_1O_1 和 N_1O_2 及石油酸(O_2)和酚类(O_1)化合物,各组分含量大小顺序为: $N_1 > N_1O_1 > N_1O_2 > O_2 > O_1$ 。由于 N_1 类化合物含量较高导致了原油的乳化和缚水能力增加;此外 N_1 的氧化产物 N_1O_1 和 N_1O_2 增加了原油的亲水性、极性和乳化性。 O_2 和 O_1 的存在进一步增强了原油的乳化能力。在正离子(+ESI)模式下,吉木萨尔原油及其胶质的碱性化合物相对分子质量范围在150~640 Da之间,原油的质量中心在 $m/z=350$ 处;胶质组分的质量中心在 $m/z=340$ 处;主要检测到 N_1 和 N_2 两种含氮化合物。其中 N_1 类化合物占绝对优势,结构可能为八氢吡啶类、八氢菲啶类、喹啉类或异喹啉类化合物。该类物质在高温下微溶于水或亲水性增加,将导致原油在高温下乳化性增强。因此,导致吉木萨尔页岩油乳化严重的主要表面活性物质为原油胶质中的含氮极性组分及其氧化物,此类化合物具有较高的界面活性,易在界面上吸附,促进界面张力降低,并且增强界面膜强度,导致乳状液稳定性增加,乳化性增强。

关键词:页岩油;稠油;胶质;乳化;FT-ICR MS

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.04.011

中图分类号:TE133;O657.63

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

在原油开采过程中原油发生乳化是一种常见现象。导致原油发生乳化的原因较多:一方面,原油本身所含活性组分在开采过程中与水接触后在剪切作用下发生乳化;另一方面,为了提高采收率,在作业过程中使用或者产生了一些含有表面活性的物质,使得采出液性质发生了很大的变化,导致

原油发生乳化。此外地层中的黏土等矿物对原油的乳化或乳化稳定性也有促进作用。吉木萨尔页岩油整体上呈现低成熟、三高(密度高、含蜡高、黏度高)特征,黏度分布范围较广,50℃黏度在35~400 mPa·s。在压裂后,返排液乳化严重,乳化后原油的黏度大幅增加,导致地层基质或裂缝堵塞、渗透率下降,压裂效果降低。此外油水分离困难给油藏开发也带来不利因素。因此,探究吉木萨尔原油

* 收稿日期:2021-08-15;修回日期:2021-12-28。

作者简介:罗腾(1994—),男,助理工程师,中国石油大学(北京)化学工程专业硕士(2019),从事油田化学及压裂液方面研究,E-mail:2668247659@qq.com。金诚(1986—),男,高级工程师,本文通讯联系人,四川大学高分子化学与物理专业理学博士(2015),从事油田功能化学剂研究及化学驱提高采收率技术研究工作,通讯地址:610500 四川省成都市新都区新都大道8号西南石油大学新能源与材料学院,E-mail:jincheng1986@126.com。

乳化严重的原因对解决开采过程中乳化问题非常重要。原油中的表面活性物质主要源自于它所含极性组分,国内外研究人员非常重视原油极性组分的分子结构研究,主要方法包括元素含量分析、酸值测定、红外光谱分析、紫外光谱分析等,但由于原油中物质成分较多、组成复杂,这些方法无法推断原油组分的分子组成及分子具体结构。高分辨傅立叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR MS)具有超高的质量精确度和分辨率,可基于质谱峰对应的精确相对分子质量确定极性分子中 C、H、O、N、S 含量,将样品中的复杂质谱峰完全分离,在原油组成分析中取得了突破性进展^[1-2]。本文首先分析了吉木萨尔页岩油的乳化成分来源;然后采用元素分析仪测定原油及胶质的元素组成,分析了原油和胶质中极性组分的原子组成和含量;最后采用电喷雾技术和高分辨傅立叶变换离子回旋共振质谱仪对比研究了原油及其胶质中杂原子化合物的组成差异,在分子层面研究极性组分的化学结构类型,推测吉木萨尔原油乳化严重的主要原因。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验用油:吉木萨尔稠油;甲苯、正庚烷、乙醇,均为分析纯,成都科隆化学品有限公司。色谱分离用柱层析氧化铝,100~200 目,比表面积>150 m²/g,孔体积 0.23~0.27 mL/g,成都科隆化学品有限公司,实验前在 500 °C 活化 6 h。

Apex-Ultra 型高分辨傅立叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR MS),磁场强度为 9.4 T,ESI 电子源,德国 Bruker 公司;EL cube CHNOS 型元素分析仪,德国 Elementar 公司。

1.2 原油的组成鉴定

采用文献[3-4]中的方法将原油分离成沥青质、胶质和剩余分,然后使用元素分析仪测定原油及其组分的元素组成,采用高分辨傅立叶变换离子回旋共振质谱仪(FT-ICR MS)分别对原油及其胶质中化合物的分子组成进行鉴定。FT-ICR MS 测试过程如下^[4]:分别取适量原油、胶质溶于甲醇-甲苯(体积比 3:1)混合溶剂中,稀释至质量浓度为 0.1 g/L。为了增加样品的电离效率,在电喷雾技术(ESI)正或负离子模式下向 1 mL 的样品溶液中加入 15 μL 的氨

水。FT-ICR MS 主要测试参数如下:进样流速为 180 μL/h,极化电压为 3 500 V;毛细管入口电压为 4 000 V,出口电压为-320 V;采样质量范围为 150~1000 Da,采样点数为 4 M,扫描谱图叠加 64 次以提高信噪比。

1.3 原油乳化实验

在压裂液体系中加入破乳剂整体破胶,取一定量破胶液加入具塞量筒中,再按油水比 3:1 加入原油或无沥青质原油;将量筒密封好后,在 80 °C 烘箱恒温 30 min,以 20~30 cm 的振幅上下摇晃 100 次(大约 45~50 s);将量筒放入 80 °C 的烘箱中,记录 1、2、4、8、24 h 后析出破胶液体积,计算破乳率。

1.4 数据处理

石油由 C、H、O、S 和 N 等元素组成,除 C¹² 的相对分子质量为整数外,其他元素及它们的同位素的相对分子质量都不是整数,且小数部分各不相同,当原油相对分子质量小于 400 Da,并且质谱分辨率接近 1 ppm 时,可通过检测到的分子精确质量计算化合物的化学式 C_cH_hN_nO_oS_s,下标数字代表化合物中含有 N、O 和 S 的数量;然后根据化学式按式(1)计算化合物的不饱和度,即等效双键数(DBE)^[4-6]。

$$DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \quad (1)$$

通过式(2)对质谱峰强度标准化处理,计算质谱峰对应化合物的相对丰度 P^[5]:

$$P = \frac{39 \times (I - I_{\min})}{I_{\max} - I_{\min}} + 1$$

其中, I—质谱峰强度, I_{min}—所有质谱峰强度中的最小值, I_{max}—所有质谱峰强度中的最大值。

2 结果与讨论

2.1 原油乳化活性成分分析

按照中国石油化工行业标准 NB/SH/T 0509—2010《石油沥青四组分测定法》测试吉木萨尔原油的组分,该原油的胶质含量为 43.19%、沥青质含量为 0.31%,剩余分含量为 56.5%。该原油的沥青质含量非常的低,几乎不可能对原油的乳化起到太强的作用;而原油中胶质含量非常高,胶质中含有大量的极性杂原子化合物,会对油水界面、原油乳状液的稳定性起重要作用,因此推测该原油最主要的乳化活性成分来自胶质。

通过乳化实验对比发现,脱去沥青质、黏土及

外加表面活性剂的胶质和原油的乳化性能相当,乳化后放置1、2、4、8、24 h的破乳率基本一致。因此可见,吉木萨尔原油中的乳化活性成分不是来自于沥青质、黏土及外加表面活性剂,而是主要来自于胶质。

2.2 原油及其胶质的元素分析

从原油组成分析来看,沥青质含量非常低,对原油的乳化影响有限。采用元素分析仪测定了原油和胶质的元素组成,分析了原油和胶质中原子组成和极性原子的含量,结果如表1所示。胶质中的N含量是原油的2.3倍左右,说明原油中的N原子基本来自胶质。胶质中O和S的含量是原油的1.82和1.29倍,低于2.3,说明沥青质中O和S的含量比胶质中的更高。H/C值一定程度上反应了化合物的不饱和度,胶质的H/C值小于原油的,说明胶质中的不饱和和组分含量更多。

表1 吉木萨尔原油及其胶质的元素组成分析

样品	C含量/ %	H含量/ %	N含量/ %	O含量/ %	S含量/ %	H/C
原油	86.68	11.81	0.92	1.07	0.14	1.62
胶质	85.53	10.36	2.09	1.95	0.18	1.44

2.3 ESI FT-ICR MS分析

FT-ICR MS在负离子模式下主要检测原油中的酸性物质(如石油酸、酚类)和非碱性氮化物,在正离子模式下主要检测原油中的碱性化合物,如吡啶、喹啉、异喹啉或胺类等^[6-7]。通过FT-ICR MS可分析原油中杂原子化合物的组成类别,从分子层次研究原油中极性组分的化学结构。

2.3.1 原油及其胶质的-ESI FT-ICR MS质谱分析

图1为吉木萨尔原油和胶质的-ESI FT-ICR MS质谱图。基于质谱峰对应的精确相对分子质量鉴定化合物,分析了原油中的酸性物质(如石油酸、酚类)和非碱性氮化物组成。由图1可知,原油和胶质中非碱性极性组分的相对分子质量分布范围均为200~600 Da,原油、胶质组分的质量中心均在 $m/z=350$ 处,因此可知,原油中的非碱性极性组分主要分布在胶质中。

2.3.1.1 -ESI条件下原油及其胶质中杂原子化合物分布

采用-ESI FT-ICR MS分析了原油和胶质中的

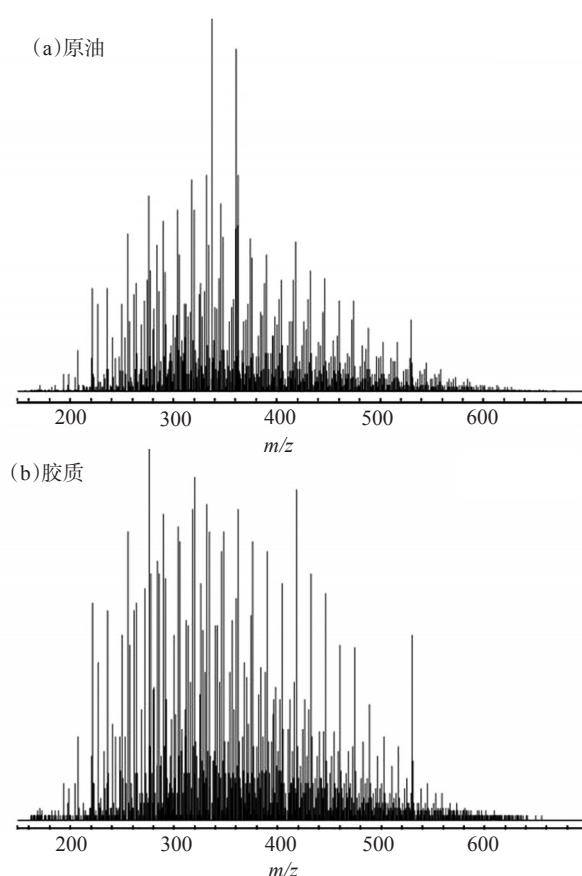


图1 -ESI条件下吉木萨尔原油和胶质的质谱图

酸性物质(如石油酸、酚类)及非碱性氮化物组成。图2表示不同类型化合物的相对丰度。如图2所示,-ESI条件下,从原油和胶质中检测到的组分及其相对丰度大小顺序基本相同,再次证明原油的极性组分主要来自胶质。一般说来碱性氮的量占总氮含量的30%左右,也就是说原油中非碱性氮的含量约占总氮含量的三分之二^[8]。

根据化合物中N、O和S含量可以将化合物分为不同的类型,如 O_1 、 O_2 、 N_1 、 N_2 、 N_1O_1 、 N_1S_1 、 N_1S_2 、 $N_1O_1S_1$ 等。具有相同杂原子数目和相同DBE的化合物组成属于同一组化合物。-ESI条件下主要检测到了 N_1 、 N_1O_1 、 N_1O_2 、 O_1 和 O_2 类化合物,其含量大小顺序为 $N_1 > N_1O_1 > N_1O_2 > O_2 > O_1$ 。其中, N_1 类指化合物分子中含有1个氮原子, N_1O_1 类指化合物分子中含有1个氮原子和1个氧原子,依此类推。 N_1 类为咪唑型非碱性氮化物,如图3所示。非碱性氮化物包括吡咯系、咪唑系、吡啶系等^[9],但吡咯系、吡啶系的反应活性较高,可能遭受次生变化而从石油中消失,而咪唑系没有反应的碳中心,因此对酸、碱基本

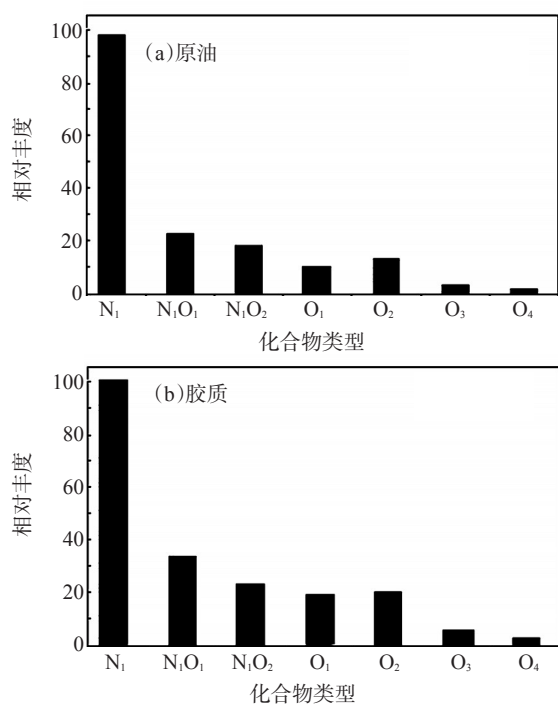


图2 负离子模式下各类型化合物的相对丰度

稳定,故 N_1 类为咪唑型氮化物^[10]。 O_2 类主要为环烷酸类, O_1 类为酚类或酮类物质(与羰基相连碳原子上的H有一定酸性)。 N_1O_1 和 N_1O_2 为 N_1 的氧化物。

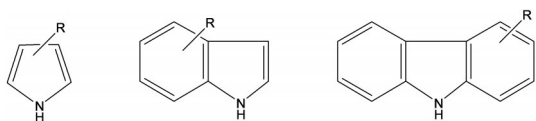
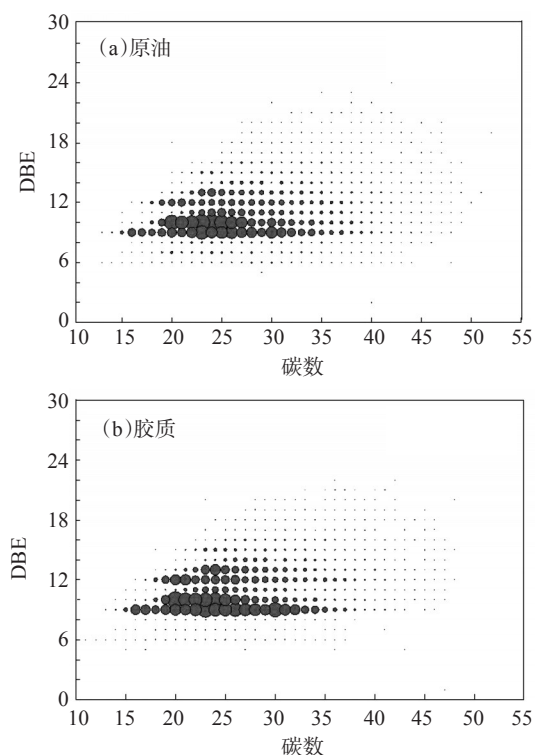


图3 非碱性氮化物

2.3.1.2 -ESI条件下 N_1 结构分析

为了进一步分析原油和胶质中不同杂原子化合物的分子组成,研究了原油及胶质中相对含量均较高的 O_1 、 O_2 、 N_1 、 N_1O_1 和 N_1O_2 类化合物的等效双键数(DBE)-碳数分布,如图4所示。图中化合物的相对丰度用圆点表示,圆点越大对应的相对丰度越高。

原油和胶质中 N_1 类化合物的DBE主要为9和10,还有少量为12、13和11。 N_1 类化合物的碳数主要分布在15~35之间,平均值在24左右。在-ESI条件下,检测到的 N_1 主要为非碱性氮,其可能的结构和DBE如表2所示。其中DBE值是9和12的分别为咪唑(表2b)、苯并咪唑同系物(表2d)。DBE值是10和13的可能为咪唑、苯并咪唑同系物上再连接1个或2个环烷的结构单元。因此可知,非碱性氮中的主要结构是咪唑同系物。由于碳原子数平

图4 -ESI条件下原油及胶质中 N_1 类化合物的DBE-碳数分布

均值相对较小,因此可以推断 N_1 类化合物的支链较短,亲水性较强。

表2 咪唑同系物的结构和DBE

结构	DBE	碳数	结构	DBE	碳数
	≥ 7	≥ 12		≥ 9	≥ 12
	≥ 11	≥ 14		≥ 12	≥ 13
	≥ 14	≥ 18		15	≥ 20

如图5所示,咪唑类化合物通过吡咯环上的N—H键与地层水和矿物表面发生吸附作用,这种吸附作用比烃类与矿物之间的吸附作用强得多,造成原油中的咪唑类化合物含量随着油气运移距离的增加而逐渐减少。一方面可以根据原油中的咪唑类化合物的变化规律,清楚油气的运移路线^[11];另一方面咪唑在矿物表面的吸附将改变岩石的润湿性。此外,吡咯环上的N—H键与水有很强的结合力,可能导致原油的乳化和缚水能力增强。

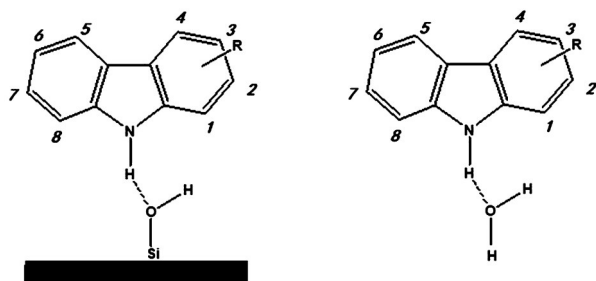
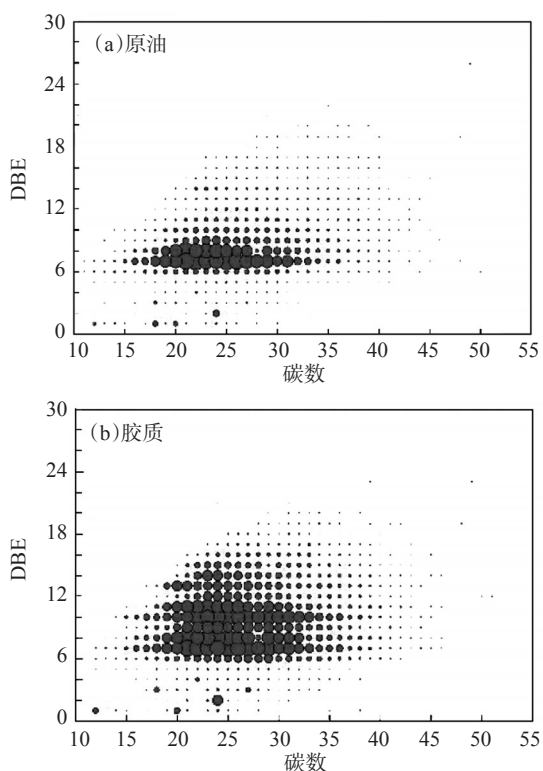


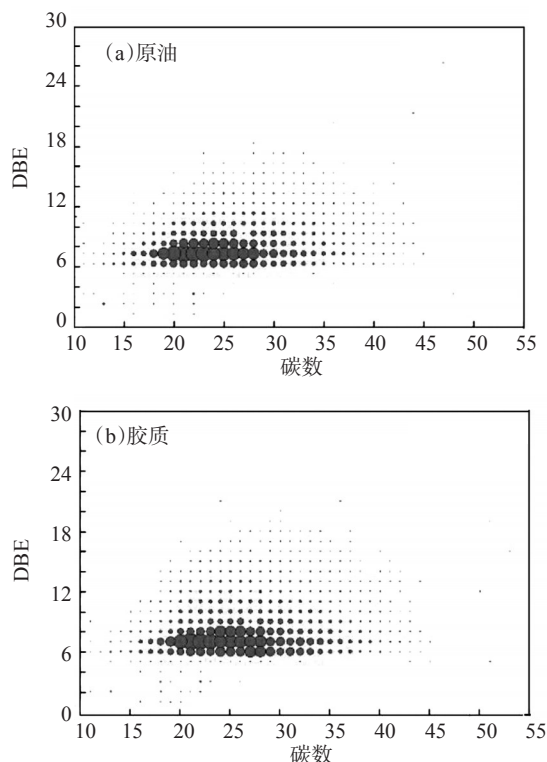
图5 非碱性氮同岩石和水分子的吸附作用

2.3.1.3 -ESI条件下 N_1O_1 、 N_1O_2 结构分析

淡水湖相原油中的 N_1 类化合物由于环境氧化性较强,相对于盐湖相、海相原油,更容易被氧化成 N_1O_1 或 N_1O_2 化合物^[12]。-ESI条件下原油和胶质中 N_1O_1 、 N_1O_2 类化合物的DBE-碳数分布如图6、图7所示。从 N_1 到 N_1O_1 再到 N_1O_2 ,不论原油还是胶质,随氧化度的增加,DBE从9~11逐渐降到6~10,碳原子数没有明显变化。这可能是吡咯环氧化发生开环导致的DBE下降。其机理有3种形式^[6-7]:(1)吡唑上的吡咯环被氧化形成一个氨基和一个酚羟基;(2)吡唑3号碳原子被氧化形成一个酚羟基;(3)被氧化后一个苯环上形成两个相邻的酚羟基,另一

图6 -ESI条件下原油和胶质 N_1O_1 类化合物的DBE-碳数分布

个苯环上形成一个氨基。氧化后产物的亲水基团增加,亲水性增强,乳化性能增加。 N_1 氧化成 N_1O_1 和 N_1O_2 后将进一步增加原油的乳化能力。

图7 -ESI条件下原油和胶质 N_1O_2 类化合物的DBE-碳数分布

2.3.1.4 -ESI条件下 O_1 结构分析

-ESI条件下原油和胶质中 O_1 类化合物的DBE-碳数分布如图8所示。原油和胶质的DBE-碳数分布非常相似,均有两个区域。第一个区域中碳数分布在18~30,DBE主要为1, O_1 主要为含羰基的化合物,与羰基相连碳原子上的氢有一定的酸性,因此在-ESI模式下它能够被检测到;第二个区域中碳数分布在18~35,DBE主要为4~7, O_1 主要为苯酚类化合物或者含有饱和环的苯酚类化合物。原始沉积有机质,特别是陆源有机质中含有大量的多羟基酚类化合物,木质素和丹宁为主要的贡献者。藻、细菌和真菌中也存在酚类。干酪根热降解作用为酚类化合物的主要来源,其它的“地质合成”作用等因素也可能形成酚类^[13]。酚类化合物也具有极性,极易与油、水、岩发生作用。实验结果表明,活性羟基官能团暴露的烷基异构体(无邻位取代)更易从油相分离进入水相、矿物表层^[14]。

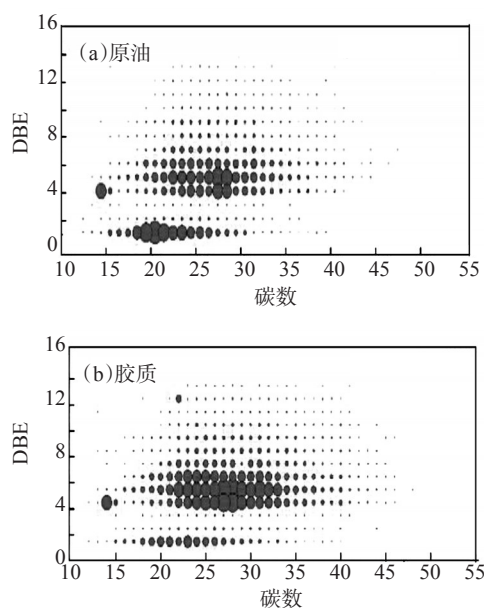


图8 -ESI条件下原油和胶质中 O_1 类化合物的DBE-碳数分布

2.3.1.5 -ESI条件下 O_2 结构分析

-ESI条件下原油和胶质中 O_2 类化合物的DBE-碳数分布如图9所示。原油和胶质中 O_2 类化合物的DBE相似,碳数主要分布在14~25, DBE主要为1~2,主要结构为烷基酸、不饱和脂肪酸或环烷酸。碳数平均值在18左右,因此酸类物质的碳链不长,亲水性较好,具备一定的乳化能力。

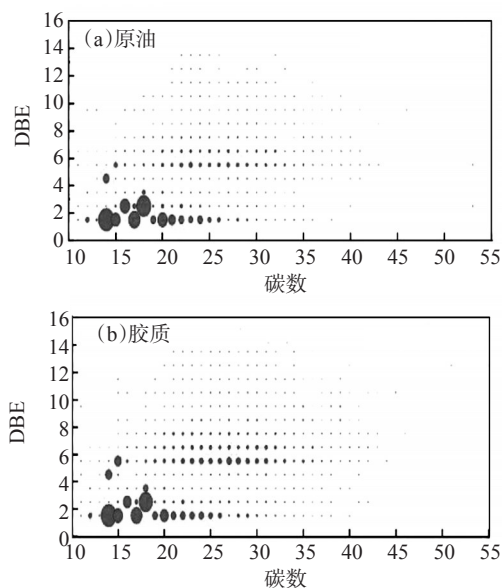


图9 -ESI条件下原油和胶质中 O_2 类化合物的DBE-碳数分布

2.3.2 原油及其胶质的+ESI FT-ICR MS质谱分析

图10为吉木萨尔原油及其胶质的正离子FT-ICR MS质谱图。由图10可知,原油和胶质中碱

性化合物的相对分子质量分布范围均为150~640 Da。原油的质量中心在 $m/z=350$ 处;而胶质组分的质量中心在 $m/z=340$ 处。这主要原因是原油中含有少量的沥青质,沥青质中杂原子化合物的相对分子质量比胶质中杂原子化合物的相对分子质量大,因此检测结果显示胶质组分中的碱性化合物的相对分子质量小于原油中的碱性化合物的相对分子质量。

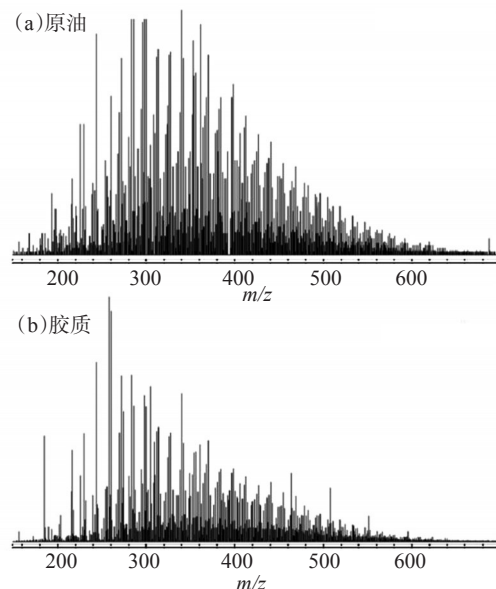


图10 +ESI条件下原油和胶质的质谱图

2.3.2.1 +ESI条件下原油和胶质中杂原子化合物分布

通过+ESI FT-ICR MS分析原油和胶质中的碱性含氮化合物组成。图11表示不同化合物类型的相对丰度。

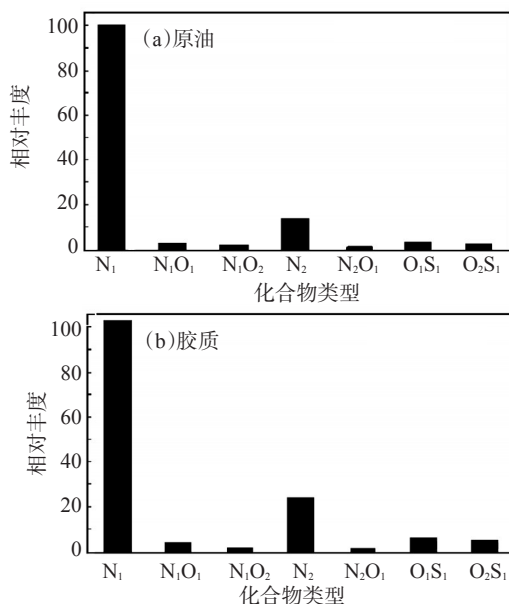


图11 正离子模式下各类型化合物的丰度

如图 11 所示, +ESI 条件下主要检测到 N_1 和 N_2 类化合物。 N_1 可能为多环的胺类化合物或苯并吡啶同系物(图 12)。 N_2 为含有两个氮原子的碱性物质, N_1 的含量远大于 N_2 。具体的结构类型可以通过 DBE 和碳原子数分布加以推测。

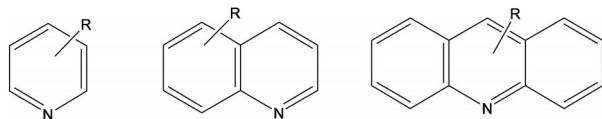


图 12 碱性物质-吡啶系

2.3.2.2 +ESI 条件下 N_1 结构分析

正离子模式下检测到的 N_1 类化合物属于碱性含氮化合物, 其特征是含有吡啶环^[15]。如图 13 所示, 主要包括吡啶、喹啉及异喹啉等类型化合物。+ESI 条件下原油及其胶质中 N_1 类化合物的 DBE 主要为 6 和 7, 还有少量为 8 和 9。化合物的碳原子数主要分布在 15~30 之间。碱性分中 N_1 类化合物具有较短的侧链。DBE 为 6 的是八氢吡啶类或八氢菲啶类(表 3a); DBE 为 7 的是喹啉或异喹啉类(表 3b); DBE 为 8 的是四氢吡啶类(表 3c); DBE 为 9 的是八氢苯并吡啶类^[15](表 3d)。吡啶、喹啉类物质在低温

下不溶于水, 但在高温下微溶于水或亲水性增加, 将导致原油在高温下的乳化性增强。此外, 碳数在 25~30 区间, 原油的 DBE 分布比胶质的要高一些, 这可能是原油中含有沥青质所致。

表 3 +ESI 条件下原油及胶质中 N_1 类化合物结构

结构	DBE	碳数	结构	DBE	碳数
	≥ 6	≥ 13		≥ 7	≥ 9
(a)			(b)		
	≥ 8	≥ 13		≥ 9	≥ 17
(c)			(d)		
	≥ 10	≥ 13		≥ 10	≥ 13
(e)			(f)		

2.3.2.3 +ESI 条件下 N_2 结构分析

如图 14 所示, +ESI 条件下原油及其胶质中 N_2 类化合物的相对丰度均较大, DBE 分布在 7~15 之间, 说明 N_2 类化合物不饱和度高, 环状多; 碳数分布在 15~40 之间, 分布均较广, 说明 N_2 类化合物碳原子多, 相对分子质量较大。

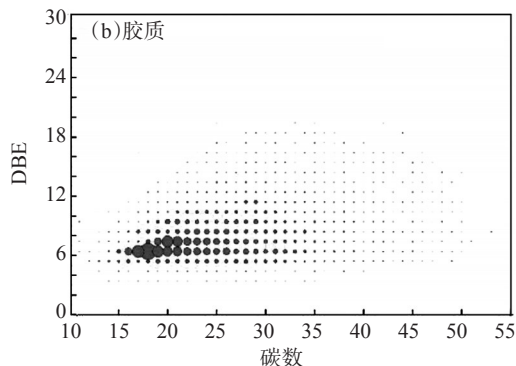
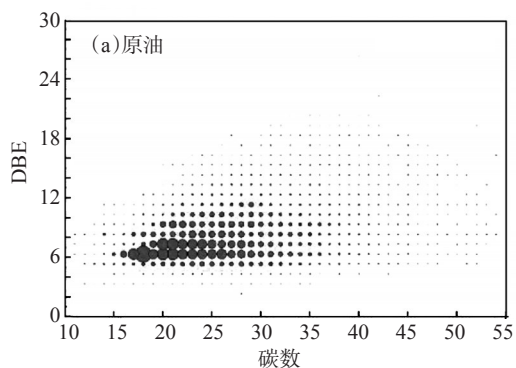


图 13 +ESI 条件下原油及胶质中 N_1 类化合物的 DBE-碳数分布

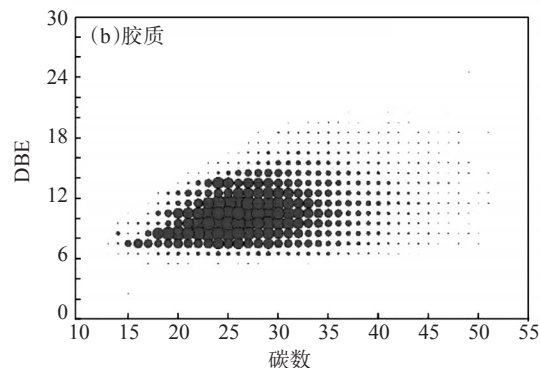
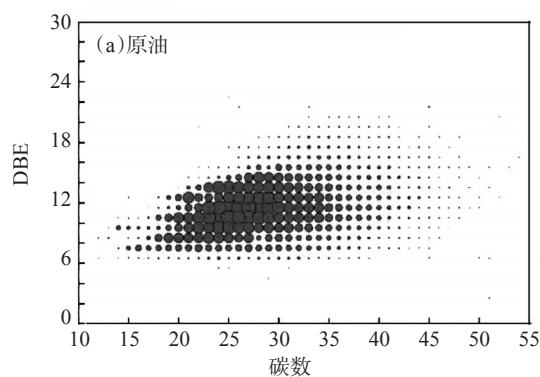


图 14 +ESI 条件下原油及胶质中 N_2 类化合物的 DBE-碳数分布

3 结论

吉木萨尔原油的胶质含量为43.19%、沥青质含量为0.31%,剩余分含量为56.5%。其中,胶质中的N含量是原油的2.3倍左右,说明原油中的N原子基本来自胶质。胶质中O和S的含量是原油的1.82和1.29倍,说明吉木萨尔原油的主要乳化活性成分来自胶质。在负离子(-ESI)模式下,主要检测到了咪唑类(N_1)、咪唑类氧化产物 N_1O_1 和 N_1O_2 及石油酸(O_2)和酚类(O_1)化合物,各组分的含量大小顺序为: $N_1 > N_1O_1 > N_1O_2 > O_2 > O_1$ 。由于 N_1 类化合物含量较高导致了原油的乳化和缚水能力增加;此外 N_1 的氧化产物 N_1O_1 和 N_1O_2 增加了原油的亲水性、极性和乳化性。 O_2 和 O_1 的存在进一步增强了原油的乳化能力。在正离子(+ESI)模式下主要检测到 N_1 和 N_2 两种含氮化合物。其中 N_1 类化合物占绝对优势,结构可能为八氢吡啶类、八氢菲啶类、喹啉类或异喹啉类化合物。该类物质在高温下微溶于水或亲水性增加,将导致原油在高温下乳化性增强。因此,导致吉木萨尔页岩油乳化严重的主要表面活性物质是为原油胶质中的含氮极性组分及其氧化物,此类化合物具有较高的界面活性,易在界面上吸附,促进界面张力降低,并且增强界面膜强度,导致乳状液稳定性增加,乳化性增强。

参考文献:

[1] 史权,赵锁奇,徐春明,等.傅立叶变换离子回旋共振质谱仪在石油组成分析中的应用[J].质谱学报,2008,29(6):367-378.

[2] HUGHEY C A, RODGERS R P, MARSHALL A G, et al. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Organ*

Geochem, 2002, 33(7): 743-759.

[3] WANG D L, LIN M Q, DONG Z X, et al. Mechanism of high stability of water-in-oil emulsions at high temperature [J]. *Energ Fuel*, 2016, 30(3): 1947-1957.

[4] 华朝,张健,李浩,等.渤海稠油及其组分中杂原子化合物的负离子电喷雾-高分辨质谱分析[J].分析测试学报,2017,36(6):725-731.

[5] LI S K, PENG B, LIU D, et al. Resolution and identification of petroleum sulfonate by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Energ Fuel*, 2016, 30, 2751-2759.

[6] SHI Q, XU C M, ZHAO S Q, et al. Characterization of basic nitrogen species in coker gas oils by positive-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Energ Fuel*, 2010, 24(1): 563 - 569.

[7] PAN Y H, LIAO Y H, SHI Q, et al. Acidic and neutral polar NSO compounds in heavily biodegraded oils characterized by negative-ion ESI FT-ICR MS [J]. *Energ Fuel*, 2013, 27 (6) : 2960-2973.

[8] RICHTER F P, CAESAR P D, MEISEL S L, et al. Distribution of nitrogen in petroleum according to basicity [J]. *Ind Eng Chem*, 1952, 44(11): 2601-2605.

[9] 张宝,包建平.有机含氮化合物研究新进展[J].天然气地球科学,2004,15(2):182-186.

[10] 李素梅,王铁冠,张爱云.地质体中的有机氮化合物及其在油藏地球化学中的应用[J].地质地球化学,1999,27(1):100-107.

[11] 王铁冠,李素梅,张爱云,等.应用含氮化合物探讨新疆轮南油田油气运移[J].地质学报,2000,74(1):85-93.

[12] 郑霞.不同类型原油中含氮化合物的组成与分布[D].杭州:浙江大学,2006.

[13] 李素梅,王铁冠,郭绍辉,等.原油中含氧化合物—烷基酚类[J].石油学报,2000,20(6):45-48.

[14] TAYLOR P N. Controls on the occurrence of phenols in petroleum and waters [D]. Newcastle; University of Newcastle upon Tyne, 1994.

[15] 迪娜.哈萨克斯坦原油含氮化合物分子组成分析[D].北京:中国石油大学(北京),2017.

Analysis of Emulsification Causes of Jimusar Shale Oil

LUO Teng¹, GUO Yongjun^{2,3}, ZHENG Miao¹, PU Di³, WU Guodong¹, LI Xia³, HU Jun³, JIN Cheng⁴

(1. Research Institute of Engineering Technology, Xinjiang Oilfield Branch Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China; 3. Sichuan Guangya Polymer Chemical Company, Nanchong, Sichuan 637500, P R of China; 4. College of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China)

Abstract: In order to explore the cause of serious emulsification of the Jimusar crude oil, the crude oil was separated into three components, including colloid, asphaltene, and remaining components, using precipitation and chromatographic separation methods.

(下转第650页。to be continued on p.650)

- [25] 蔡宏国, 申建一. 硅烷偶联剂及其进展[J]. 现代塑料加工应用, 1993, 5(5): 47-51. 1977, 7(12): 766-778.
- [26] ARKLES B. Tailoring surfaces with silanes [J]. Chemtech, 1977, 7(12): 766-778.
- [27] 王兴坤, 刘逸飞, 易飞, 等. 基质-裂缝双重介质表面活性剂渗吸提高原油动用特征[J]. 油田化学, 2022, 39(1): 108-114.

Effect of Wettability on Water Cone in Bottom Water Reservoir

HU Junjie¹, MA Zhenfu², SHAO Xianzhen², QIAN Jun², LI Yuesheng², ZHANG Guicai¹, WANG Xiang¹

(1. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China; 2. Hekou Oil Production Plant, Shengli Oilfield Branch Company, China Petroleum & Chemical Corporation, Dongying, Shandong 257200, P R of China)

Abstract: Rock wettability has an important effect on delaying the rise of water cone after the water cone is pressed in bottom water reservoir, but the degree of influence is not clear. Therefore, four kinds of wetting agents with different wetting abilities were preferred with the contact angle as an index. The wetting agents were dissolved in oil-soluble viscosity reducer, then the effects of the viscosity reducing system on viscosity reduction of heavy oil and inhibition of water cone rise again were evaluated. The internal relationship between wettability and production physical condition was quantitatively described. The action mechanism of the wetting agent was analyzed. The results showed that the four wetting agents had no effect on the viscosity reducing performance of viscosity reducer. The reservoir under the action of lipophilic wetting agent had the best effect of restraining the rise again of bottom water. The equilibrium pressure ratio reached 3.75, meanwhile the net recovery degree was increased by 15.17%. However, the equilibrium pressure ratio of the reservoir under the action of a strong hydrophilic wetting agent was only 0.54, meanwhile the net recovery degree was increased by 6.51%. There was obvious regularity between wettability and recovered physical property. Adjusting the wettability of reservoir could effectively restrain the rise again of water cone, and therefore improve the oil recovery.

Keywords: wetting modifier; viscosity reducer; water cone rise again; recovery factor; equilibrium pressure ratio

(上接第643页。continued from p. 643)

The elemental analysis of the crude oil and colloid was determined by elemental analyzer. The molecular composition of the heavy oil and the colloid was identified by electrospray technology (ESI) combined with high-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer (FT-ICR MS). The results showed that the colloid content of the crude oil was 43.19%, the asphaltene content was 0.31% and the residual content was 56.5%. The elemental analysis results showed that the nitrogen content in the colloid was about 2.3 times as high as that of the crude oil, the content of O and S in colloid was 1.82 and 1.29 times as high as that of crude oil, indicating that the main emulsifying active components of Jimsar crude oil came from colloid. In the -ESI mode, the relative molecular weight of non-alkaline compounds was within 200—600 Da and the mass center of crude oil and colloid is at $m/z=350$. The molecular structure type and relative abundance of various compounds in the mass spectrum were then analyzed. The content relation of each component in the mass spectrum was, $N_1 > N_1O_1 > N_1O_2 > O_2 > O_1$. It is speculated that the higher content of carbazole (N_1) compounds led to the increase of the emulsification and water-binding capacity of the crude oil; in addition, N_1O_1 and N_1O_2 , the oxidation products of N_1 , increased the hydrophilicity, polarity and emulsification of the crude oil. The structure of O_2 (acid) and O_1 (phenol) was also analyzed. Their existence further enhanced the emulsification ability of the crude oil. In the +ESI mode. The molecular weight of the alkaline compounds of Jimusar crude oil and its colloid was within 200—600 Da. The mass center of crude oil was at $m/z=350$, while the mass center of colloid was at $m/z=340$. In the +ESI mode, there were two types of nitrogen-containing heteroatoms, N_1 and N_2 , of which N_1 dominated the absolute predominance, which may be compound of octahydroacridines, octahydrophenanthridines, quinolines or isoquinolines. Such substances enhanced the emulsifying ability of crude oil under acidic, neutral or high temperature conditions. It was inferred that the main cause of the serious emulsification of Jimusar shale oil was the polar components in the colloid, which had high interfacial activity and were easily adsorbed on the interface to promote the reduction of interfacial tension and the increase of interfacial membrane strength, hence was conducive to the stable existence of the emulsion.

Keywords: shale oil; heavy oil; colloid; emulsification; FT-ICR MS