文章编号:1000-4092(2020)01-041-04

新疆油田石油磺酸盐组分分离及性能评价*

陈权生[1],栾和鑫[1],岳新建[1],聂小斌[1],郭 勇[2],王 帅[2]

(1.新疆油田分公司实验检测研究院,新疆 克拉玛依 834000;2.中国科学院兰州化学物理研究所,甘肃 兰州 730000)

摘要:为了分析评价新疆油田石油磺酸盐样品中具有较优界面活性和乳化性能组分的结构特征,采用液相色谱分离方法,通过内径21 mm、长250 mm的疏水型反相色谱柱对石油磺酸盐进行精细组分切割,并对各组分的结构、界面活性和乳化性能进行表征。结果表明,用液相色谱分离方法可将石油磺酸盐样品进行有效切割,获得14种结构与组成差异较大的组分。从中筛选出1种具有最优界面活性和乳化性能的组分;该最优组分的平均相对分子质量为432.5(不含Na^+),相对分子质量分布范围为390～470,并集中在405～445之间。最优活性组分在石油磺酸盐样品中的含量为20.34%。通过严格筛选和控制反应原料油和生产工艺,可提升石油磺酸盐样品的性能。图4表1参16

关键词:石油磺酸盐;色谱分离;界面活性;乳化性能;新疆油田

中图分类号:TE357.46:O657.7+2 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.01.008

石油磺酸盐是油田化学驱中应用最为广泛的一种阴离子表面活性剂[1-3]。石油磺酸盐结构组成复杂,反应原料及反应工艺存在较大差异,导致不同来源、不同厂家生产的石油磺酸盐样品存在较大的物理化学性质和性能差异[4-8],包括平均分子量、分子量分布范围、结构类型、界面活性和乳化性能等。在实际应用过程中,常将石油磺酸盐样品作为一个整体进行处理。然而,并不是所有组分都具有较优的界面活性或乳化性能[9-11]。石油磺酸盐样品的性能优劣直接影响着油田的驱油效率和开采成本。如果能对石油磺酸盐样品中发挥作用的活性组分进行准确跟踪和识别,不仅有助于了解石油磺酸盐结构和性能之间的相互作用关系,而且对于生产质量优异的石油磺酸盐样品具有非常重要的指导作用。石油磺酸盐的组成结构十分复杂,已有研究工作表明[12-15],石油磺酸盐样品中含有数百种化合物,多为同系物和异构体,分离和表征难度都非常大。对石油磺酸盐样品中性能优异的活性组分进行筛选和分离,目前还未见相关研究报道。因此开发一种能够准确分离出石油磺酸盐样品中活性组分的方法具有广阔的应用前景,且也是有待解决的一项技术难题和研究工作。笔者采用液相色谱技术对石油磺酸盐样品进行精细组分切割,并结合界面活性和乳化性能测试结果,筛选出活性最优的特征组分,并对其进行组成分析。该方法可为后期相关研究提供组分切割参考和借鉴。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

NaCl,分析纯,天津百世化工有限公司;甲醇,色谱纯,北京迈瑞达科技有限公司;二次蒸馏水;石油磺酸盐、实验用原油(40℃下的黏度6.0 mPa·s,密

* 收稿日期:2019-05-11;修回日期:2019-06-19。

基金项目:国家科技重大专项"化学驱提高采收率技术"(项目编号2016ZX05010-004),中国石油科技重大专项"新疆和吐哈油田勘探开发关键技术研究与应用"(项目编号2017E-04-06)。

作者简介:陈权生(1964–),男,高级工程师,从事提高原油采收率研究,通讯地址:834000 新疆克拉玛依市准噶尔路29号实验检测研究院,E-mail:chenquansheng@petrochina.com.cn。王帅(1979–),男,研究员,中国科学院研究生院分析化学专业博士(2007),从事复杂样品分离分析研究工作,通讯地址:730000 兰州市天水中路18号兰州化学物理研究所,电话:0931–4968266,E-mail:shuaiw@licp.cas.cn。

度0.858 g/cm³），新疆油田七中区克下组油藏。

BP221S型sartorius电子天平，赛多利斯科学仪器有限公司；Agilent 1100 MSD质谱仪，美国安捷伦公司；疏水型反相制备色谱柱，色谱柱填料粒径为8 μm，色谱柱规格为250 mm×21 mm，中国科学院兰州化学物理研究所；TX-500界面张力仪，北京盛维基业科技有限公司。

1.2 实验方法

（1）石油磺酸盐纯化。采用液液萃取法对石油磺酸盐样品进行提纯[12,16]，除去样品中的无机盐、未磺化油等共存组分，得到磺酸盐组分，作为精细组分切割时的待测样品。

（2）色谱分离样品。流动相A为水，B为甲醇；梯度洗脱：50% B，0～20 min；70% B，20～30 min；90% B，30～40 min；100% B，40～52 min；流速10 mL/min；进样量10 mL；样品溶液质量浓度20 mg/mL。从第4 min开始收集色谱柱流出溶液，每次收集时间为2 min，共收集24个溶液。

（3）质谱分析。用甲醇配制质量浓度为1 mg/mL的磺酸盐溶液，负离子模式进行检测。流动相为90%甲醇，流速为0.2 mL/min，雾化气压力为15 psi，干燥气流速为8 L/min，温度为350℃。

（4）界面张力测定。用矿化度为5 mg/mL的NaCl盐水配制质量浓度均为3 mg/mL的各组分溶液，在转速6000 r/min、温度40 ℃、测试时间120 min的条件下测定溶液与原油间的界面张力。

（5）乳化性能测定。取5 mL 3 mg/mL的样品溶液和5 mL原油于试管中，充分振荡，于40℃烘箱中静置3 h后，观察油相体积，计算油相乳化率，即发生乳化的油相体积占总油相体积的百分比。

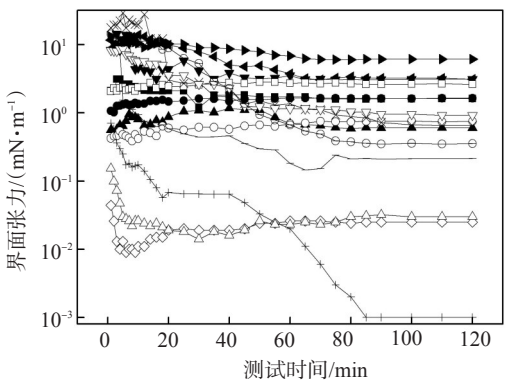
2 结果与讨论

2.1 组分切割

对获得的24个样品溶液进行质谱分析，根据分析结果将结构组成较为相似的组分进行合并。其中，溶液3和4合并，溶液5和6合并，溶液7～10合并，溶液11和12合并，溶液15～17合并，溶液21和22合并，溶液23和24合并，最终获得14个具有不同结构组成的切割组分。

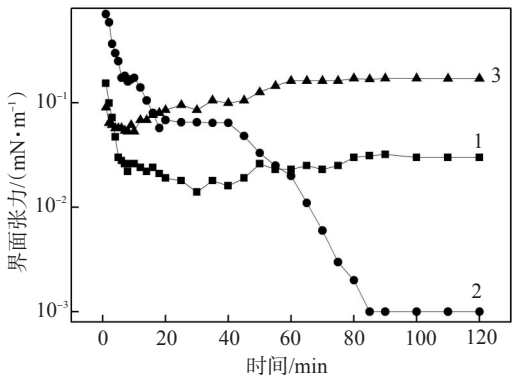
2.2 界面活性

14个不同组分溶液和原石油磺酸盐溶液与原油间的界面张力测定结果见图1。实验结果表明，组分10具有最优的界面活性，油水界面张力可以达到超低（$<1\times10^{-3}$ mN/m），远远优于原石油磺酸盐样品和其他组分样品；组分9具有较优界面活性，油水界面张力与原石油磺酸盐样品相当。如果将石油磺酸盐样品中的组分10去除（图2），此时样品的油水界面张力有增大趋势，界面张力由3×10^{-2} mN/m上升至0.1 mN/m以上，界面活性降低。由此可以推断，组分10是石油磺酸盐样品中发挥界面活性的最优组分。



1，▲，组分1；2，▼，组分2；3，◀，组分3；4，▶，组分4；5，■，组分5；6，□，组分6；7，●，组分7；8，○，组分8；9，◇，组分9；10，+，组分10；11，–，组分11；12，×，组分12；13，▽，组分13；14，○，组分14；15，△，石油磺酸盐

图1 石油磺酸盐溶液各组分与原油间的界面张力



1，■，石油磺酸盐；2，●，组分10；3，▲，扣除组分10后其余组分

图2 石油磺酸盐溶液界面活性最优组分与原油间的界面张力

2.3 乳化性能

以油相乳化率的大小表征各个组分乳化性能的优劣。由表1乳化性能测定结果可见，组分10具有最优乳化效果，油相乳化率可达60%，其次是组分9，具有较优乳化效果，两者均优于原石油磺酸盐样品；其余组分乳化性能较低，甚至无乳化能力，如

组分1～4。如果将石油磺酸盐样品中的组分10去除，此时样品的乳化性能低于原石油磺酸盐样品，油相乳化率由原来的44%降至40%。由此可见，组分10是石油磺酸盐样品中发挥乳化效果的最优组分。

结合界面活性和乳化性能测定结果可见，组分10既具有最优界面活性，又具有最优乳化性能，是石油磺酸盐样品中的最优活性组分。

表1　石油磺酸盐不同组分的乳化性能

样品	油相体积/mL	油相乳化率/%	样品	油相体积/mL	油相乳化率/%
组分1	5.0	0	组分9	2.2	56
组分2	5.0	0	组分10	2.0	60
组分3	5.0	0	组分11	3.0	40
组分4	5.0	0	组分12	3.8	24
组分5	4.6	10	组分13	4.2	16
组分6	4.0	20	组分14	2.8	20
组分7	3.4	32	石油磺酸盐	2.8	44
组分8	3.0	40	扣除组分10	3.0	40

2.4　组分结构

石油磺酸盐和组分10的质谱分析结果见图3。相对于原石油磺酸盐，组分10的结构组成要简单的多。组分10的相对分子质量分布范围为390～470（相对分子质量800～900对应2M-1分子离子峰，忽略不计），平均相对分子质量为432.5（不含Na^+）；其中含量较高组分的分子量分布范围为405～445，分布范围非常窄。与其他组分的质谱分析结果进行对比可以确定，样品的平均相对分子质量和相对分子质量分布范围共同决定了样品的界面活性和乳化性能。对于本文实验所用的石油磺酸盐，当样品的平均相对分子质量为455.5（含Na^+），相对分子质量分布范围在428～468之间时，样品性能最优。

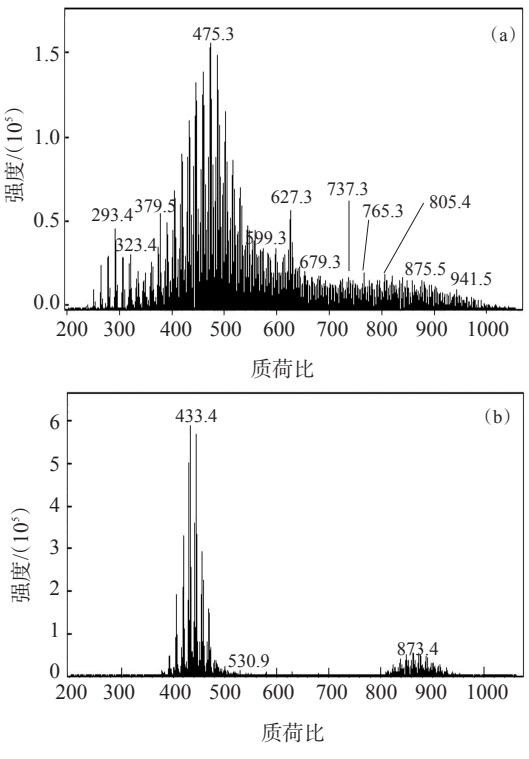


图3　石油磺酸盐（a）和组分10（b）的质谱图

组分10是最优活性组分，计算得到石油磺酸盐中组分10的含量为20.34%，该组分含量较低。如果对反应原料油和生产工艺进行严格筛选和控制，该石油磺酸盐样品的性能将具有较大的提升空间。

3　结论

鉴于石油磺酸盐样品中性能优异的活性组分还没有相应的分离和识别方法，本文首次建立了从石油磺酸盐样品中分离、筛选最优活性组分的技术手段。用色谱分离技术对新疆油田石油磺酸盐样品进行了组分切割，获得多种结构与组成不同的精细组分；结合界面活性和乳化性能评价结果，可筛选确定出石油磺酸盐样品中的最优活性组分。新疆油田石油磺酸盐样品中最优活性组分的平均相对分子质量约为455，相对分子质量分布在428～468之间，含量约为20%，样品性能具有较大提升空间。生产制备石油磺酸盐时，选择平均相对分子质量为352（减去—SO_3^-和Na^+）、且相对分子质量分布范围较窄的反应原料油，可获得性能优异的石油磺酸盐产品。

参考文献：

[1] ROSEN M J, WANG Hongzhuang, SHEN Pingping, et al. Ultralow interfacial tension for enhanced oil recovery at very low surfactant concentrations [J]. Langmuir, 2005, 21(9): 3749-3756.

[2] ZHAO Zhongkui, BI Chenguang, QIAO Weihong, et al. Dynamic interfacial tension behavior of the novel surfactant solutions and Daqing crude oil [J]. Colloids Surf A, 2007, 294(1): 191-202.

[3] 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[M]. 北京：石油工业出版社，2002：41-42.

[4] 李文宏，范伟，孙华岭，等. 长庆自主石油磺酸盐表面活性剂的研发[J]. 油田化学，2015，32(4)：549-553.

[5] 赵觅，吴迪，王鉴. 石油磺酸盐驱油体系微乳液的形成及增溶特性研究[J]. 科学技术与工程，2015，15(28)：144–150.
[6] 方新湘，陈永立，牛春革，等. 克拉玛依油田石油磺酸盐型二元驱的性能评价[J]. 石油化工，2012，41(4)：420–425.
[7] 陈泽华，赵修太，王增宝，等. 石油磺酸盐与非离子表面活性剂Triton X-100的相互增效作用[J]. 石油化工，2015，44(9)：1089–1093.
[8] 侯军伟，廖元淇，孙腾，等. 新疆油田三元复合驱油体系油水界面Zeta电位的影响因素[J]. 石油化工，2016，45(3)：319–324.
[9] 王帅，王旭生，曹绪龙，等. 常规和亲油性石油磺酸盐的组成及界面活性研究[J]. 石油化工高等学校学报，2010，23(2)：9–13.
[10] 刘可成，林莉莉，翟怀建，等. ASP三元复合驱用石油磺酸盐的组成分析及界面活性研究[J]. 油田化学，2017，34(4)：680–683.
[11] 翟洪志，冷晓力，卫建国，等. 石油磺酸盐合成技术进展[J]. 日用化学品科学，2014，37(9)：15–19.
[12] 王帅，李振泉，张继超，等. 石油磺酸盐的结构与界面活性的关系及其质量评价[J]. 石油化工，2012，41(5)：573–577.
[13] 周绿山，明大增，李志祥，等. 三氧化硫制备石油磺酸盐工艺及组成分析方法综述[J]. 化工科技，2013，21(2)：61–66.
[14] 曹绪龙，宋新旺，张继超，等. 未磺化油气相色谱法评价石油磺酸盐的界面活性[J]. 油田化学，2012，29(3)：349–352.
[15] 齐艳丽，刘斌，王志伟，等. 石油磺酸盐结构与界面活性关系研究[J]. 分析测试技术与仪器，2014，20(1)：5–9.
[16] 王帅，郭兰磊，祝仰文，等. 烷基苯磺酸盐纯化工艺研究[J]. 石油化工高等学校学报，2017，30(4)：1–5.

Component Separation and Performance Evaluation of Petroleum Sulfonate from Xinjiang Oilfield

CHEN Quansheng[1], LUAN Huoxin[1], YUE Xinjian[1], NIE Xiaobin[1], GUO Yong[2], WANG Shuai[2]

(*1. Research Institute of Experimental and Testing, Xinjiang Oilfield Branch Company, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou, Gansu 730000, P R of China*)

Abstract: In order to analyze and evaluate the characteristics of the component with good interfacial activity and emulsifying property in petroleum sulfonate of Xinjiang oilfield, the liquid chromatography was adopted to perform the fine components separation. The preparative column was a hydrophobic reversed phase column with diameter of 21 mm and length of 250 mm. Structural composition, interfacial activity and emulsifying property were also completed. The results showed that the petroleum sulfonate sample could be effectively separated into fourteen components with obvious structural differences, among which one component with the most excellent interfacial activity and emulsifying property was distinguished. The average molecular weight and distribution range of this component was 432.5 (without Na^+) and 390—470, respectively. And molecular weight distributing between 405 and 445 was prominent. The mass percentage of most excellent component in petroleum sulfonate was 20.34%. The performance of petroleum sulfonate sample could be improved through the rigorous screening and control for feedstock and production process.

Keywords: *petroleum sulfonate*; *chromatographic separation*; *interfacial activity*; *emulsifying property*; *Xinjiang Oilfield*

(上接第34页。continued from p.34)

concentration of cross-linking agent or improver was too high, the gelation was prone to cross-linking excessive and caused dehydration. The stabilizer could remove free oxygen ions and improve the stability of gel system. As the temperature increased, the gelation speed and the strength increased, but at the same time the elasticity and stability of the oil displacement profile control agent became worse. The oil displacement profile control agent could be stable for more than 60 days under the condition of 150℃ and 25×10^4 mg/L salinity. The oil displacement profile control agent had good temperature and salt resistance, liquidity, plugging performance, and scour resistance. The field application results showed that the oil displacement profile control agent system could effectively alleviate intra- and inter-layer contradictions in the reservoir, block high-permeability channels, improve the liquid absorption profile of the reservoir, increase wellhead pressure and reduce apparent water absorption index. The effect of increasing oil and reducing water content was obvious.

Keywords: *Tarim oilfield*; *oil displacement profile control agent*; *high temperature*; *high salinity.*