

石油磺酸盐的三采基础

1.1 本课题研究目的和意义

目前油田开采过程中，通过一次采油、二次采油，仅能得到 30~40% 的原油，获得更多原油主要靠三次采油，其中化学驱是具有巨大潜力的三次采油方法，例如表面活性剂驱、聚合物驱、碱驱、复合驱等。表面活性剂驱油投资低、收益高，石油磺酸盐(SLPS)是驱油体系中常用的表面活性剂，尤其是以石油馏分油为原料合成的石油磺酸盐。目前，胜利油田采用宽馏分油制备驱油用石油磺酸盐，产品具有较好水溶性和耐盐性，可大幅度地降低油水间界面张力，减小油珠通过狭窄孔径时界面变形所需的功，使大量油珠运移、聚并，形成连续油墙而达到驱油目的。为此，以其为主表面活性剂的复合驱油技术一直受到极大重视。

但是，胜利石油磺酸盐现场驱油实践表明，石油磺酸盐对油藏原油有一定选择性和适应性，不同油藏原油中，石油磺酸盐界面活性不同，油-水界面张力降低能力不同，并且油藏原油组成、油藏储层特征和地层水变化很大，限制了石油磺酸盐的驱油体系的普适性，同时为配方设计和评价提出更高要求。如果能通过理化实验，澄清石油磺酸盐驱油体系及其组分与原油、地层水和油藏岩石之间的作用机制，这无疑会加深驱油用磺酸盐性能认识，为二元、三元复合驱油体系设计提供更全面的基本参数；目前，三次采油液液界面多集中在界面张力降低能力研究上，液固界面作用也主要是集中在石油磺酸盐在砂岩、粘土表面的吸附滞留上，如能系统研究石油磺酸盐与油藏原油、原油组分、油藏地层水和聚合物之间的相互作用，研究石油磺酸盐对岩石表面性质的影响，分析石油磺酸盐与油藏原油彼此适应规律，以此为基础设计的石油磺酸盐驱油体系针对性会更强，磺酸基活化能力发挥会更充分，从而指导磺酸盐合成与工业化应用。

1.2 三次采油前原油的基础参数

原油族分可以分为沥青质、胶质、芳香烃和饱和烃。四种族分与水的界面活性和对原油粘度影响从强到弱依次为沥青质>胶质>芳香烃>饱和烃。原油中的 ON、S 等杂原子主要分布在沥青质和胶质中。

1.2.1 原油酸值和碱值

原油的酸碱值来自于原油中的活性物质，主要是含 S、O、N 的化合物。

1.2.1.1 含硫化合物

硫是原油中常见的元素之一，我国原油大多属于低硫原油。

硫在原油中的分布一般是随着原油馏分沸点范围的升高而增加，大部分硫均集中在残油中。硫在原油中大部分以有机含硫化合物形式存在。极小部分以元素硫存在。含硫化合物按性质可分为酸性含硫化合物、中性含硫化合物和热稳定性较高的含硫化合物三大类。

酸性含硫化合物主要有硫化氢(H_2S)和硫醇(RHS)

原油中硫化氢和硫醇含量都不大。硫化氢和硫醇大多数存在于低沸点馏分中，已经从原油的汽油馏分中分离出十多种硫醇，但在高沸馏分中尚未发现它们。

中性含硫化合物主要有硫醚(RSR')和二硫化物 (RSSR')

硫醚是原油中含量较多的硫化物之一。硫醚在原油中的分布随着馏分沸点的上升而增加，大量集中在煤油、柴油馏分中。

热稳定性较高的含硫化合物主要有噻吩和四氢噻吩。

噻吩具有芳香气味，在物理性质和化学性质上接近于苯及其同系物。噻吩对热极为稳定，易溶于硫酸中，利用此性质可将噻吩除去。噻吩主要分布在原油的中间馏分中。

1.2.1.2 含氧化合物

原油中的含氧量一般都很少，大部分集中在胶质、沥青质中。原油中的含氧化合物可分为酸性氧化物和中性氧化物两类。酸性氧化物中有环烷酸、脂肪酸以及酸类，总称原油酸。中性氧化物有醛、酮、醚等，在原油中的含量极少。在原油的酸性氧化物中，环烷酸最重要，约占原油酸性氧化物的 90%左右，除了环烷酸外，还有酚类，如苯酚、甲酚、二甲酚、萘酚。

1.2.1.3 含氮化合物

原油中含氮量很少，一般在万分之几到千分之几。氮化物大部分以胶质、沥青质形式存在于渣油中。原油中的氮化物可分为碱性和中性两类。碱性氮化物有吡啶、喹啉、异喹啉、胺及它们的同系物。中性氮化物有吡咯、呋喃、咪唑及它们的同系物。

1.2.2 原油胶质和沥青质

原油的化学组成十分复杂，主要由饱和烃、环烷烃、芳香烃、胶质、沥青质等组成，除 C、H 元素外，还含有 S、O、N 等多种金属非金属杂元素。从极性自强到弱分别为沥青质、胶质、芳烃、饱和烃，沥青质是其中分子量最大、极性最强的族分。原油是一种比较稳定的胶体分散系统，而不是以分子分散的真溶液。一般认为，原油胶体分散系统以沥青质为核心，以附于它的胶质为溶剂化层而构成的，胶束组成分散相，烃类油分和部分胶质组成分散介质。

一般把原油中不溶于非极性的正构烷烃(正戊烷、正己烷或正庚烷)而溶于苯的物质称为沥青质，它是原油中相对分子量最高、极性最强的非烃组分。沥青质是胶体分散系统的核心，胶质和沥青质极易发生缔合而形成聚集体，即使在非极性溶剂的稀溶液里，沥青质分子也会发生缔合^[1]。

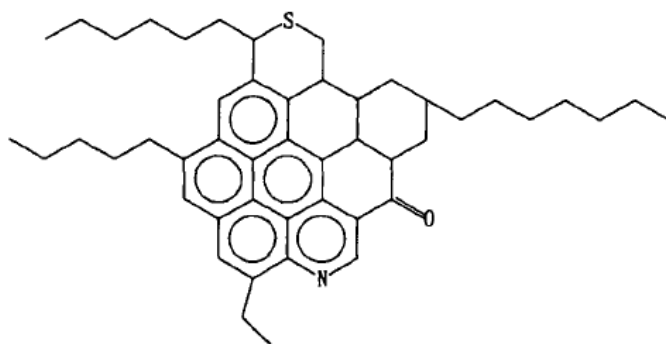


图 1-1 胶质分子模型示意图

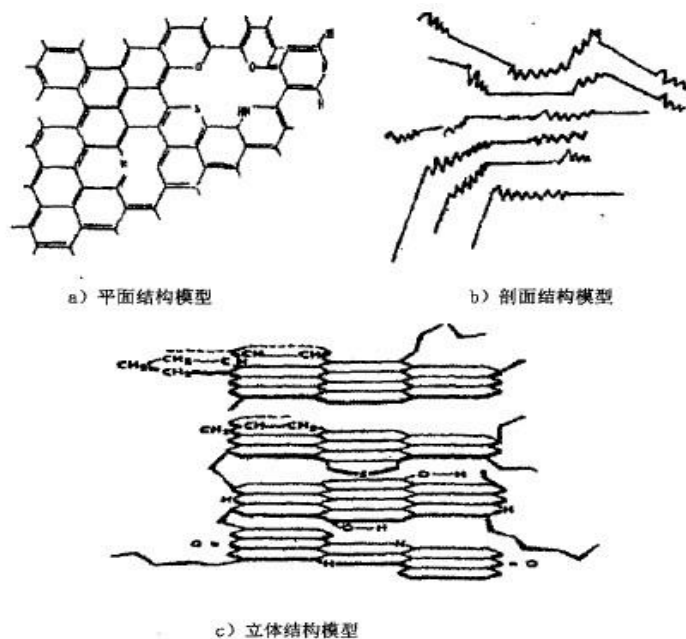


图 1-2 沥青质分子模型示意图

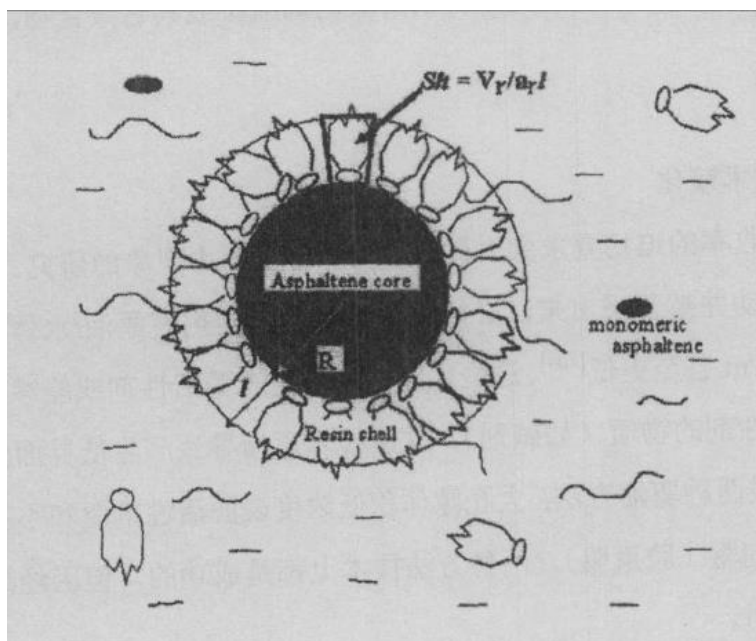


图 1-3 原油分散系统胶束聚集模型

从以上的分析可以看到，胶质和沥青质由于其含有大量的活性基团，因此具有很高的界面活性。但是另一方面，由于其相互的氢键、 π 键作用，使他们的界面活性难以释放和利用。因此，对胶质和沥青质的界面行为进行深入的研究是十分必要的。

1.2.3 胶质和沥青质对油水界面的影响

徐志成等^[2]对大庆原油和胜利原油中的酸性和碱性活性组分进行分离，分析其中活性组分的组成和性质。原油乳状液油/水界面活性物的芳香化程度都比相应原油的高，说明乳状液油/水界面活性物中富集了原油的高芳香化物质；界面活性物中的氧含量明显高于其原油中的氧含量，说明无论在碱性或中性条件下含氧化合物（如原油酸等）都易吸附在油/水界面膜上。大庆原油沥青质含量仅为 0.18%，而乳状液油水界面活性物中的沥青质含量则高达 24%。大庆原油乳状液油/水界面活性物中除了含有一定量的有机酸组分 12%，还有蜡、沥青质和胶质，其中蜡约占 26%，沥青和胶质组分约占 44%。分离和剖析胜利原油中性乳状液油/水界面活性物组分，其饱和烃、芳烃、胶质和沥青质的质量分数分别为 19%、20%、24%和 32%。

由于胶质和沥青质在油水界面富集，就使界面性质发生变化，特别是界面粘弹性的变化，对界面张力的影响较大。

当界面膜受到周期性压缩与扩张时，界面张力也随之发生周期性变化，扩张模量定义为界面张力变化与相对界面面积变化的比。对于粘弹性界面，界面张力的周期性变化与界面面积周期性变化之间存在一定的相位差 θ ，称为扩张模量的相角。扩张模量可写作复数形式，即

$$\varepsilon = \varepsilon_d + i\omega\eta_d$$

ε_d 为扩张弹性， ω 为扩张粘度。实数部分和虚数部分分别称作储存模量和损耗模量，反映了粘弹性界面的弹性部分和粘性部分的贡献。通过扩张模量的绝对值和相角可以分别计算出扩张弹性和扩张粘度，表达式为

$$\varepsilon_d = |\varepsilon| \cos \theta, \quad \eta_d = \frac{|\varepsilon|}{\omega} \sin \theta$$

式中 ε 为界面面积正弦变化的频率。

油水界面膜可按照受压缩时的流动性分为三类：

(1) 固体刚性膜。这是相对的不溶膜，界面粘度较高，在酸性条件下强度高，中性条件下强度中等，碱性条件下强度弱或转变为流动膜。刚性膜主要是由沥青质构成的。

(2) 液体流动膜。它受压易扭曲变形，压力消除后很快复原，界面粘度较低，在碱性条件下强度高。流动膜是由胶质构成的。

(3) 过渡膜。这类膜不会扭曲变形，界面粘度低，在界面张力较低时出现。

1.3 紫外分光光度计在原油磺酸盐分析中的应用

1.3.1 紫外分光光度计测定原理

紫外分光光度计是根据被检测物质分子中的某些集团吸收了紫外可见辐射光后，发生电子能级跃迁而产生的光谱而进行测定的。它反应了分子中某些基团的信息，如吸收峰的数目、位置、强度以及吸收峰的形状，用标准谱图对照再结合其它手段可以进行定性分析；根据 Lambert-Beer 定律： $A = \varepsilon bc$ ，（ A 为吸光度， ε 为摩尔吸光系数， b 为检测池厚度， c 为溶液浓度）可对溶液进行定性定量分析。紫外吸收谱图是将不同波长的紫外光依次通过一定浓度的被测物质，并分别测定每个波长的吸光度，以波长为横坐标，以吸光度为纵坐标所得的吸光度-波长曲线即吸收光谱图。

吸收曲线的横坐标一般用波长表示，一定波长的波长对应一定的能量。不同物质的分子由于结构不同，发生跃迁时吸收的能量也不同，即吸收峰的位置也不

同。所以吸收曲线在横坐标的位置可作为分子结构的表征，是定性分析的主要依据， $\lambda_{\max}$ 是化合物中电子能级跃迁时吸收的特征波长，对鉴定化合物极为重要，整个吸收光谱的形状决定于物质性质，反映分子内部能级分布状况是物质定性的依据。吸收曲线的纵坐标可用光强表示，强度参数可用透光率、吸光度、吸光率及吸光系数等表征。吸收强度与下列因素有关：（1）与分子偶极距变化有关，若电子跃迁后，能使分子产生较大的偶极距变化的，吸收的强度较大；（2）与跃迁几率有关，若电子在某两个能级间跃迁的几率大，则吸收强度也较大。由（1）（2）可知吸收强度的大小也给出了分子结构的信息，通常在最大吸收波长处测定的吸收系数 $\epsilon_{\max}$ 或 $E_{1\%}^{1\text{cm}}_{\max}$ 表示，作为定性依据，因为不同物质 $\lambda_{\max}$ 可能相同但是它们的吸 $\epsilon_{\max}$ 或 $E_{1\%}^{1\text{cm}}_{\max}$ 却不一定相同。（3）与样品分子吸收的光量子数成正比。一般遵守郎伯比耳定律，所以吸收峰的强度是定量分析的依据。

紫外吸收光谱决定于分子中价电子的分布和结合情况。在有机化合物中有三种不同性质的价电子；形成单键的电子称为 σ 电子；形成双键的电子称为 π 电子；O、N、S 和卤素等杂原子上未成键的孤对电子称为 n 电子。电子围绕分子或原子运动的几率分布称轨道，电子所具有的能量不同，轨道也不同。当分子吸收紫外-可见辐射后，分子中的 σ 电子、 π 电子和 n 电子将由较低能级跃迁到较高能级（激发态）上去，此时电子所占据的轨道称为 $\sigma^*\pi^*$ 轨道。有机物在紫外可见区内，电子跃迁的主要类型有： $\sigma\text{-}\sigma^*$ 、 $n\text{-}\sigma^*$ 、 $\pi\text{-}\pi^*$ 、 $n\text{-}\pi^*$ 。能量顺序依次递减。一般来说未成键孤对电子较易被激发，成键电子中 π 电子较相应的 σ 电子具有较高的能级，而反键电子却相反。因此简单分子中， $n\text{-}\pi^*$ 跃迁需要的能量最小，吸收带出现在长波段方向， $n\text{-}\sigma^*$ 和 $\pi\text{-}\pi^*$ 出现在较短波段区，而 $\sigma\text{-}\sigma^*$ 跃迁所需能量最大，吸收带在远紫外区，一般 $\lambda < 150\text{nm}$ ，超出仪器的测量范围，所以一般在推测可能发生的电子跃迁类型通常不予考虑，如饱和碳氢化合物。因此，电子跃迁的类型与分子结构及其存在的基团有密切的关系，可以根据分子结构来推测可能产生的电子跃迁，也可以根据紫外吸收带的波长及电子跃迁的类型来判断化合物分子中可能存在的吸收基团。

如果化合物中有几个发色基团互相共轭，则各个发色基团所产生的吸收带将消失，而代之以出现新的共轭吸收带，其波长将比单个发色团的吸收波长长，吸收强度也将显著增强。

紫外吸收光谱虽然不能对一种化合物作出准确鉴定，但对化合物中官能团和共轭体系的推测与确定却是非常有效的。一般有以下规律：

(1) 在 220~280nm 范围内无吸收,可推断化合物不含苯环、共轭双键、醛基、酮基等。

(2) 在 210~250nm 有强吸收,表示含有共轭双键,如在 260nm、300nm、330nm 左右有高强度吸收峰,则化合物含有 3~5 个共轭 π 键。

(3) 在 270~300nm 区域内存在一个随溶剂极性增大而向短波方向移动的弱吸收带,表明有羟基存在。

(4) 在约 260nm 处有具有振动精细结构的弱吸收带则说明有苯环存在。

(5) 如化合物有许多吸收峰,甚至延伸到可见光区,则可能为多环芳烃。

1.3.2 紫外分光光度计在石油磺酸盐分析方面的应用

1.3.2.1 应用紫外分光光度计测定石油磺酸盐的基本原理

芳香族化合物一般在紫外光区有多个吸收带。主要分为 R 吸收带、K 吸收带、B 吸收带和 E 吸收带。R 带是由化合物的 $n-\pi^*$ 跃迁产生的吸收带,它一般由具有杂原子和双键的共轭基团产生,其特点是:跃迁所需能量最小,处于长波方向,一般 $\lambda_{\max}$ 在 270nm 以上,但跃迁几率小,吸收强度弱。K 带是由共轭体系中 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的吸收带。其特点是:一般 $\lambda_{\max} > 200\text{nm}$,但跃迁几率大,吸收峰强度大,随着共轭体系的增长,K 带吸收向长波方向移动。K 吸收带是共轭分子的特征吸收带,借此可判断化合物中的共轭结构。这是紫外光谱中应用最多的吸收带。B 带是由苯环本身振动及闭合环状共轭双键 $\pi-\pi^*$ 跃迁而产生的吸收带,是芳香族(包括杂环芳香族)的主要特征吸收带。其特点是:在 230~270nm 呈现一宽峰,且具有精细结构, $\lambda_{\max} = 255\text{nm}$,属弱吸收,常用来识别芳香族化合物。但在极性溶剂中测定或苯环上有取代基时,精细结构消失。E 带也是芳香族化合物的特征吸收谱带,可以认为是苯环内三个乙烯基共轭发生的 $\pi-\pi^*$ 跃迁所发生的。E 带可分为 E_1 和 E_2 二个吸收带。 E_1 带的吸收峰大约在 180nm; E_2 带约在 200nm,都属强吸收。 E_1 带是观察不到的,当苯环上有生色团取代且与苯环共轭时, E_2 带常与 K 带合并,吸收峰向长波移动。以苯为例,其吸收带分别为 184nm (E_1 带)、203nm (E_2 带)和 254nm (B 带)。 E_1 带是强吸收带,但是一般仪器检测不到,B 带吸收强度不高,为苯的特征吸收带。

石油磺酸盐是烷基苯磺酸盐的混合物,其紫外吸收光谱官能团的确定,即为带有磺酸基的苯环,是一种共轭体系在紫外区具有带状分子光谱。由于烷基与磺酸基的电子共轭作用,必然使属于苯环的带状吸收发生红移。

而紫外分光光度在近紫外-可见光区对饱和碳氢化合物、无机离子不产生相

应信号。只对磺酸盐紫外光谱官能团即带有磺酸基的苯环有响应信号，因此可以对其进行分析检测。

配置不同浓度石油磺酸盐标准溶液，测定不同浓度标准溶液的紫外光谱，测定不同浓度的标准溶液最大吸收波长处的吸光度。然后绘制标准溶液浓度-吸光度的标准曲线，考察线性范围，并作回归方程，验证线性相关性。看其是否符合 Lambert-Beer 定律，如果符合此定律，便可在适合的浓度范围内对磺酸盐样品进行定性定量分析。

1.3.2.2 紫外分光光度计测定技术在石油磺酸盐分析中的应用情况

郑欣^[4]等研究了水溶液中重烷基苯磺酸盐含量的测定。首先，选取一系列烷基链长度不同、结构不同和磺酸基位置不同的烷基苯磺酸盐表面活性剂与大庆石油二厂的重烷基苯磺酸盐表面活性剂作紫外光谱的比较。结果表明，二者特征吸收峰及最大吸收处的波长相同，奠定了重烷基苯磺酸盐表面活性剂作为基准物质建立工作曲线的基础条件。其次，在不同浓度范围内建立了重烷基苯磺酸盐表面活性剂紫外光度法的工作曲线，并测定了未知样品的浓度，计算了测定结果的误差、标准偏差和回收率。实验结果表明，紫外吸收光谱法的线性范围测定结果的误差和标准偏差都较小；其平均回收接近于 100%。最后，考察了各种无机盐离子、聚合物、有机溶剂和混合碱等对重烷基苯磺酸盐表面活性剂测量的影响。无机盐、碱和有机溶剂对两相滴定方法的影响大于紫外方法，这在应用中接近于实际情况；聚合物浓度对两种方法的干扰相差不多，但是两相滴定的方法存在操作复杂，终点不容易判断的缺点，滴定过程中有人为控制滴定容量的缺点，所以在变色点的判断上有失客观，表现出其干扰程度跟紫外的方法相当。

原油中石油磺酸盐含量的测定一直是分析的难点，胡桂英^[5]利用分光光度计采用三波长法测定了原油中石油磺酸盐的含量。原油中苯类化合物的吸收与石油磺酸盐的吸收的最大波长或者测定波长相互重叠，而且原油中除石油磺酸盐外，其它的苯类化合物的含量相对确定，这样对烷基苯磺酸盐虽有影响，但是可以通过作差的方法除去，即可采用三波长法，油作为干扰组分，表面活性剂作为待测组分，选用合适的有机溶剂进行定量分析。三波长法：如果在所选择的三个波长处，若其相应的吸收光谱曲线上的三点在一条直线上，则测定的 ΔA 值为零。当干扰组分产生吸收光谱为一条直线时，则按上述方法选择三个测定波长，得到的 ΔA 值与干扰成分的浓度无关。因此，三波长法是有效消除了干扰物质给定量分析造成的影响。提高了定量分析的准确度。论文通过选择合适的有机溶剂-正己

烷，利用溶剂溶剂稀释的方法降低了原油颜色对吸光度的影响。石油作为体系中的干扰物质，要消除它的影响。选择紫外-三波长分光光度法、通过扫描正己烷中石油的紫外光谱谱图，确定原油中干扰物质吸收波长 λ_1 ，正己烷中烷基苯磺酸盐最大吸收波长为 λ_2 ，通过作图法以及计算公式 $\Delta A = A - [(\lambda_2 - \lambda_3)A_3 + (\lambda_1 - \lambda_2)A_3 / (\lambda_1 - \lambda_3)]$ ，精确选取第三个波长(λ_3)。由于 ΔA 值与表面活性剂的浓度 C 成正比，而且在所选择的第三个波长处，其原油中干扰物质相应的吸收光谱曲线上的三点在一条直线上，这样就就能够有效的消除本底漂移及吸收峰不对称给定量分析造成的影响，即 $\Delta A = 0$ 。然后通过仪器设置三波长数据及 ΔA 计算公式，建立了 ΔA - C 标准工作曲线。论文选择了正己烷-石油-石油磺酸盐三相体系，测定原油中石油磺酸盐的含量。

杨承志等^[6]测定了八个样品的紫外光谱扫描谱图，均可见到在 220-240nm 之间有一强的吸收峰，在 260-275nm 之间还有较弱的吸收峰，并研究了八种石油磺酸盐紫外光谱的最大吸收波长、吸光系数及定量分析的使用浓度。根据苯磺酸盐的紫外吸收标准图谱，知道苯磺酸盐在 234.5nm 处，摩尔吸光吸收为 1.15×10^6 升/摩尔·厘米，在波长 250-270nm 处有五个较弱的吸收峰，摩尔吸光吸收为 4.1×10^6 升/摩尔·厘米。由于带苯环的石油磺酸盐是分子量大小不等，且存在同质异构体的混合物，因此特征吸收峰的位置发生了移动，但由于在波长 250-270nm 处的五个吸收峰相距很近，且摩尔吸光系数差异不大，所以混合物因分子量的差异而造成最大吸收峰的位移，以及加和结果使其合并为 1 至 2 个较宽的吸收峰，最大的吸收波长分别为 260-275 及 220-240nm 处，只要选择合适的浓度，均可得到特征吸收峰。实验证明，当溶液浓度超过该波长范围内最大检测浓度时，吸光度-浓度曲线偏离直线而向浓度轴靠近，破坏了朗伯比尔定律，这与仪器本身杂散光的存在，高浓度时表面活性剂分子的缔合、聚结及解离作用，溶液与溶质之间的相互作用造成的非比尔定律行为有关。克服的办法是尽量在适用的浓度范围内制备溶液，并选择最佳测量条件。

1.3.2.2 紫外分光光度计测定技术在石油磺酸盐分析中的可行性分析

(1) 紫外分光光度计测定技术在石油磺酸盐稳定性分析应用方面

一个稳定的石油磺酸盐驱油体系具有特定的紫外吸收谱图，如果与地层水或聚合物等发生化学反应、相分离或絮凝，内部结构或聚集状态的改变会导致特定吸收峰的消失或增加。对于不同生产条件下的石油磺酸盐，由于原料的变化和生产工艺的不同，不同体系中石油磺酸盐混合物会有不同的紫外吸收谱图。因此可

以用来监控原材料是否稳定，生产工艺是否平稳。

(2) 应用紫外分光光度计测定石油磺酸盐在油水体系中的分配系数的可行性^[7]

石油磺酸盐在紫外可见光区有特征吸收官能团，而且根据上述应用情况综述，可以测定水相和油相中石油磺酸盐的含量。石油磺酸盐在油水体系中的分配系数是指石油磺酸盐在油水相完全混合后，分配到油相中的浓度与水相中磺酸盐浓度的比值，如果能够测定分配后两相中磺酸盐浓度的比值，就能测定石油磺酸盐在油水体系中的分配系数。

界面张力测定仪是测定石油磺酸盐在油水体系中动态分配的过程，而紫外分光光度计测定分配系数是测定石油磺酸盐在油水体系中传质分配的结果。两者对于石油磺酸盐在三采中的应用而言都是非常重要的评价参数。