

大庆石油学院

硕士学位论文

AOS研制及其在三次采油中的应用

姓名：陈丽文

申请学位级别：硕士

专业：化学工程

指导教师：于涛;张达生

20070610

AOS 研制及其在三次采油中的应用研究

摘 要

本文以直链 α -烯烃为原料,采用气体三氧化硫膜式磺化合成了 α -烯烃磺酸盐 (AOS-h, AOS-14, AOS-16, AOS-18),并应用于三次采油工业中。首先进行了 α -烯烃磺酸盐的合成试验:通过考察各因素的影响及对结果的分析,得到合成反应的最佳条件。然后分别将合成的 α -烯烃磺酸盐应用于三次采油中,对 ASP 体系与油水作用时的界面张力性能进行测试,得到如下结果:国产混合 α -烯烃及进口单一 α -烯烃(碳数分别为 14、16、18)在实验室内合成的 AOS 单独或彼此混合应用于三次采油时的效果不理想,其 ASP 体系不能使大庆采油一厂的油水界面张力达到超低;而 AOS-18 与重烷基苯磺酸盐复配使用后,其 ASP 体系在较低的表面活性剂浓度下,可与大庆原油很好地配伍,使界面张力达到 10^{-3} mN/m。并且 AOS-18 与重烷基苯磺酸盐的复配体系对于强碱和弱碱的适应性都很好。对于 AOS-18 与重烷基苯磺酸盐复配体系的稳定性等性能的测试表明该配方性质稳定,适用于三次采油。岩心驱油试验表明:在大庆油田的地质条件下, AOS-18 与重烷基苯磺酸盐复配的表面活性剂体系可以提高采收率 20%左右。本研究对于拓宽三采表面活性剂生产原料来源具有很大的意义,同时也有利于三元复合驱技术在大庆油田的大面积推广。

关键词: α -烯烃磺酸盐; 气体三氧化硫膜式磺化; 重烷基苯磺酸盐; ASP 体系

Study on the Synthesis of AOS and Its Application in EOR

Abstract

In this work, alpha-olefin (carbon number 14, 16, 18) were used as materials, the alpha-olefin sulfonates (AOS-h, AOS-14, AOS-16, AOS-18) were synthesized with applying gas SO_3 Film-Reactor, and its application properties in EOR were studied. The first tests were the alpha-olefin sulfonates's synthesis: by studying the factors of the reaction and analyzing the result, the optimum synthesis conditions obtained have been proved to be feasible. Then the synthesized alpha-olefin sulfonates were used in EOR. Their properties of interfacial tension between ASP system and Daqing degassed oil were tested. The following results were obtained: when AOS were mix-used or only used, the alpha-olefin sulfonates which synthesized in lab neither with mix alpha olefin which made in our country nor with simplex carbon number alpha-olefin imported were suit for EOR. There ASP system can't making their interfacial tension between ASP system and Daqing degassed oil to 10^{-3} mN/m; but when AOS-18 mixed with post dodecylbenzene sulfonate, its formulation which was compatible with Daqing degassed oil was obtained, their interfacial tension between ASP system and Daqing degassed oil is on the order of 10^{-3} mN/m. And when AOS-18 mixed with post dodecylbenzene sulfonate, the system can be used both with NaOH and NaCO_3 . The stability tests of the mixed system showed that its property was steady for EOR. The coreflooding test showed that oil recovery is increased by 20% under the condition of Daqing field. This work will be increase the source of EOR surfactant, and be propitious to EOR technology extending in Daqing oilfield.

Key word: alpha-olefin sulfonates; gas SO_3 Film-Reactor sulfonation; post dodecylbenzene sulfonate; ASP flooding

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是我在指导教师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确说明并表示谢意。

作者签名：陈丽文 日期：2007年6月20日

学位论文使用授权声明

本人完全了解大庆石油学院有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅。有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

学位论文作者签名：陈丽文

导师签名：于涛

日期：2007.6.20

日期：2007.6.20

创新点摘要

本文合成了四种 AOS (C_{14} - C_{18} 混和 α 烯烃制得 AOS-h 及单一碳数 α -烯烃制得的 AOS-14、AOS-16、AOS-18), 其中的 AOS-18 和重烷基苯磺酸盐复配, 可有效降低大庆采油一厂油水间的界面张力, 提高驱油效率。为下一步的实际应用奠定基础。

引言

石油是一种重要的能源和化工原料。石油的开采一直受到人们的高度重视。无论国内或是国外的油田,凡经过一次开采和二次开采(水驱)后的油层中仍残留有 60~70% 的原油,而石油又是一种非再生性资源,因此,如何将这些残留在油层中的大部分石油开采出来,使资源得以充分利用,就是三次采油的工作。三次采油是指在注水驱阶段后所采用的任一种物理化学驱油方法。目前主要有三类:热采法、混相驱油法、化学驱油法。

化学驱油是各种提高采收率技术中驱油效率最高的方法,深入研究化学驱油机理及探索高效廉价驱油剂研制途径是该项有效技术推广应用的技术关键。

大庆油田作为我国最大的油田,经过四十多年的开采,现在已经到了高含水期阶段,综合含水率高达 95%~98%,为实现稳产高产的企业目标,就需要提高对三次采油技术的应用研究,在不增加人员设备的前提下使用一吨表面活性剂可增产原油 110 吨,具有较高的经济效益和社会效益。

八十年代初,自国外提出了碱-表面活性剂-聚合物三元复合体系驱(ASP 复合驱)。近年来已逐渐成为石油界所瞩目的一种三次采油方法。实践证明,该方法比单一的化学驱如碱驱、聚合物驱、表面活性剂驱等能获得更高的采收率;而且,ASP 三元复合体系大大降低了成本,取得了较好的经济效益。大庆油田 ASP 三元复合驱油技术通过国家“八五”重点科技攻关,取得了突破性进展,目前已由室内研究进入到先导性矿场试验阶段及工业化推广阶段。大庆油田 ASP 三元复合体系配方中使用的主表面活性剂为重烷基苯磺酸盐。由于重烷基苯磺酸盐的原料为烷基苯厂的副产品,所含组分不稳定,受其影响,表活剂产品生产工艺复杂,质量性能易发生波动。

根据中油股份油田开发规划,三元复合驱技术将成为“十一五”期间大庆油田提高采收率的主导技术,按其推广计划,从 2006 年~2010 年共安排 16 个区块,其中工业化区块 11 个,试验区 5 个,表活剂年用量大约从 1 万吨逐步提高到 16 万吨,表活剂市场前景十分巨大。而目前推广的重烷基苯磺酸盐的原料重烷基苯国内的生产能力不足。

本课题的目的是要合成一种可以同重烷基苯磺酸盐复配使用于三次采油的共表面活性剂。为拓宽三元复合驱表面活性剂的原料来源、进一步推动三元复合驱在大庆油田的大面积推广进行尝试。

第一章 文献综述

1.1 三次采油表面活性剂的研究概况

目前我国的主要油田（大庆、胜利、辽河等）已进入了二次采油的后期阶段^[1]，主要特点是高含水 and 特高含水，原油产量递减速度加快，经济效益下降。为了提高现有油田的采收率，三次采油技术的开发应用已势在必行。三次采油是指在注水驱阶段后所采用的任一种物理化学驱油方法。目前主要有三类：热采法、混相驱油法、化学驱油法。热采法主要针对高粘度原油，通过注入蒸汽、热水、热油等使地层温度升高，从而降低原油粘度，使其易于向生产井流动；混相驱油法是指注入压力 $100 \times 10^5 \sim 110 \times 10^5 \text{Pa}$ 的二氧化碳等溶剂，与原油形成混相，从而能够克服岩石的吸附滞留作用，易于将原油驱替到生产井。

化学驱油法包括聚合物驱、碱驱、碱-聚合物驱、表面活性剂-聚合物驱和表面活性剂-碱-聚合物三元复合驱。聚合物驱实际上是改进的水驱，由于聚合物增加了水的粘度，改善了水的流度比，提高了驱油时的波及系数，但它对最终残余油的饱和度没有实质性的影响^[2]。三元复合驱是指加入碱，表面活性剂和聚合物的三元混合驱替方法，该法集中了聚合物调整波及效率，表活剂和碱提高驱油效率以及竞争吸附等有利于驱油的机理，可以显著改善水驱油藏的驱油效果^[3]，根据大庆油田室内驱油实验以及矿场试验结果（中区西部 ASP 先导试验区，杏五区 ASP 先导试验区）可比水驱提高 20% 的采收率，比聚合物驱多采 10% 的采收率，效果极为明显。

化学驱油是各种提高采收率技术中驱油效率最高的方法^[4]，深入研究化学驱油机理及探索高效廉价驱油剂研制途径是该项有效技术推广应用的技术关键。

1.1.1 AOS 的发展概况

α -烯烃磺酸盐（AOS）是一类优良的表面活性剂，早在 1874 年已有十六烯基磺酸盐物理性质的记载^[5-7]，1930 年已考虑利用各种方法将亲水基导入烯烃，1968 年实现了工业化，产品一上市就受到广泛注意。

50、60 年代，为了解决表面活性剂生物降解性导致的水质污染问题，日本的狮子油脂公司（Lion）对 AOS 进行了大量的研究工作，1975 年开发出了改进的磺化工艺，生产 AOS 的产品质量大大提高。

1970~1980 年对 AOS 在洗涤剂中的应用有了深入的认识。

日本使用 AOS 的经验表明，AOS 不会导致人体健康方面的问题和环境问题。

在美国，1965~1975 年是 AOS 的开发阶段。当时主要采用 CHEVRON 公司的技术，1965 年投产的石蜡裂解 α -烯烃(AO)，STEPAN 公司进行了 AO 的膜式磺化工作。另外 ETHYL 公司在 AOS 方面也做了大量工作。

在印度，80 年代初先是通过直接进口引入了 AOS 作为合成洗涤剂的活性成分。1984

年 DMCC 公司和 GSL 公司同期引进投产了两套 AOS 生产线。1984~1992 之间 AOS 的使用量持续增长, 现在 AOS 的年使用量约为 9000 吨。

在韩国, 1982 年 AKI 公司和 SHELL 公司合资为生产 AOS 而建厂, 1983 年 AOS 在韩国投产并相继应用到主要标牌的洗衣粉中。至 1992 年 AOS 的消费量达到 15000 吨/年。

1.1.2 国外 AOS 研究概况

YAMANE 的研究结果表明, 水硬度对 AOS 去污力的影响远小于 LAS 与 AS。碳链长短对 AOS 去污力影响很大, 在 54mg/L 的硬水中, 去污力的排列顺序是 $C_{16} > C_{18} > C_{14}$, 但在 360mg/L 的硬水中, 去污力的排列顺序则为 $C_{14} > C_{16} > C_{18}$ 。AOS 的起泡性和稳泡性均优于 LAS, 其中以 C_{14-18} AOS 的泡沫性能最好, 在 54mg/L~360mg/L 的硬度范围内, 都表现出很好的起泡性。Rinso 报导了 AOS 所释出的泡沫呈丰富奶油状并有皂样的感觉。

AOS 在低温条件下具有较低的临界胶束浓度、优良的增溶能力及钙皂分散力。AOS 与 LAS 复配具有增效作用, 与酶的相容性好。因此, AOS 特别适用于配制粉状、浆状洗涤剂。含 AOS 的无磷洗涤剂不但去污力高, 而且洗后灰分沉积量少, 织物不易板结、泛黄、变脆。

AOS 的生物降解性高于 LAS, 与 AS 接近, 可完全消失而不污染环境。半致死量 LD_{50} 数据表明, AOS 毒性低于 LAS 与 AS。兔眼刺激性试验结果为: 1%、0.5%和 0.1%AOS 溶液的刺激性分别与 0.5%、0.1%和 0.05%的 LAS 或 AS 溶液相同^[8]。从静脉注射、服用及饲养豚鼠等的试验过程中可得出结论, AOS 的毒性小于 ABS。多家单位对 AOS 的安全性作了动物试验, 对小白鼠和兔的急性口服毒性为 1g/kg~3g/kg, 属中等毒性。此外, 在亚慢性和慢性毒性试验中, 未发现有任何异常反应、致畸或有害于生殖等现象。根据吸收、分布、代谢和排泄等研究, 大部分由尿排出体外, 在身体组织中实际无积累^[9]。

1.1.3 国内 AOS 研究概况

我国在 70 年代也曾进行过 AOS 的开发研究, 但当时只有蜡裂解烯烃, 所以未能取得满意的结果。“八五”期间, 由轻工业部日用化学工业科学研究所承担, 将 AOS 的制造和应用开发列为“八五”攻关项目, 取得了较好的效果。

近年来, 中国石油勘探开发研究院采用平均碳数为 C_{15} 的 α -烯烃合成的 α -烯烃磺酸盐具有良好的界面活性, 能在一定的碱浓度范围内与原油形成 10^{-2} mN/m 数量级的低界面张力, 该烯烃磺酸盐与烷基苯磺酸盐复配后, 能使孤岛油水形成超低界面张力。烯烃磺酸盐与烷基苯磺酸盐复配可改善磺酸盐抗二价阳离子的能力^[10]。

AOS 的发泡能力很强, 可以用作高温发泡剂, 辽河油田采用平均碳数为 C_{15} ~ C_{17} 的 α -烯烃磺酸盐作为蒸汽驱的高温发泡剂, 取得了扩大波及体积提高采收率的良好效果。

石油勘探开发研究院于 1984 年对 AOS 微乳液驱油进行了可行性研究, 也展示出较好的苗头。Sanz C. A. 采用长碳链的烯烃磺酸盐和石油磺酸盐复配, 配制的无醇胶束溶液配方, 具有高的增溶比及驱油效率, 在 80℃下用体积浓度 3.0%的表面活性剂, 13%孔

隙体积的断塞驱油,可获得94%的最终采收率。当断塞尺寸降为3%PV时,原油采收率仍达80%。

1.2 AOS 的性能与应用

1.2.1 AOS 的性能

AOS 是不同化学组分的复杂混合物,其主要成分是羟烷基磺酸盐、烯基磺酸盐及二磺酸盐,这些组分又有一系列异构体,因此 AOS 的组成及性能受原料 AO、磺化反应器及操作条件的影响^[11-12]。

AOS 的最低表面张力尽管不如 LAS,但与 AS 接近,且与 LAS 相比具有更低的 cmc 值,是良好的表面活性剂,其单组分的最佳去污力优于 LAS, AOS 具有良好的配伍性,快速起泡性和抗硬水性能。

C_{14} , C_{16} , C_{18} AOS 具有良好的降低表面张力的性质。以 C_{18} AOS 最优,低碳数 AOS 比高碳数 AOS 具有较好的润湿力。 C_{14-16} AOS 比 C_{18} AOS 具有较好的起泡性,由于对于洗涤剂行业来说,溶解性更重要,所以一般选用 C_{14-16} AOS。 C_{18} AOS 在软水中的去污力良好,但水硬度上升,最佳去污效果向低碳数区移动。

一般来说, AOS 的表面张力、界面张力、润湿时间、发泡能力、泡沫稳定性及对织物的去污力随烯烃的碳数分布而变化。很低浓度时 C_{18} AOS 降低表面张力的能力优于 C_{14} , C_{16} AOS,低分子量的 AOS 其润湿时间少于高分子量的 AOS,起泡性能 C_{14} 、 C_{16} AOS 较好,泡沫稳定性 C_{18} AOS 近乎最好。

AOS 能与所有主要的阴离子、非离子表面活性剂配伍,如可与 LAS、AES、AE、AS 复配,与 LAS、AES 组成二元或三元复配体系时具有协同效应,与酰胺复配能增强 AOS 的性能。

1.2.2 AOS 的应用

1979 年日本的角屋在《油脂》上发表了 AOS 应用方面所做的工作,认为 AOS 与碱性蛋白酶具有协同效应。

1983 年 SCCS 上 S. K. Friedman 讨论了 AOS 的应用问题,认为 AOS 在液洗中能与增稠剂和谐共存。

由于 AOS 的优良性能和安全性,它已被用于工业规模诸如如下主要方面:

个人保护用品

香波

香皂

洁齿用品

泡沫浴

家用品

餐具洗涤剂

羽毛清洗剂

羊毛清洗剂

洗衣粉

洗衣皂

工业方面

乳化聚合

采油

水泥比重调节

灭火剂

农业用乳化剂

浮选配物等。

1.3 三次采油用表面活性剂的基本概况

1.3.1 三元复合驱提高采收率的原理

油田的开发一般经历三个阶段^[13]：第一阶段是利用油田原有的能量开采，采收率只有 10%~20%；第二阶段为注水阶段，据统计，我国油田早期注水驱采收率最终也只有 25%~45%；第三阶段为强化开采阶段，即三次采油阶段。近 20 年来，世界各国石油界一直在探索从地下（包括枯竭的油层中）采出更多石油的技术。在众多的三次采油技术当中，化学驱油是目前效果比较好的方法，而化学驱中又当属三元复合驱效果最佳。

原油的采收率是指采出原油与原油地质储量的百分比，而原油的采收率则是由驱油效率和波及效率这两个因素来决定的。三元复合驱（ASP 体系）提高采收率最本质的作用是从两个方面同时发挥作用：即降低油水间的界面张力，同时也扩大波及体积，因而比单一组分具有更高的采收率。

在这其中表面活性剂所起的作用是降低油水界张力，使其降至 10^{-2} mN/m~ 10^{-3} mN/m 数量级，从而提高驱油效率，以达到提高采收率的目的。

1.3.2 三次采油对表面活性剂的基本要求

由三元复合驱的驱油机理可知，复合驱中表面活性剂最基本的作用是降低油水界面张力，使岩石孔隙中的残余油启动^[14]，同时为了保证三元复合驱的驱替液在驱替过程中保持良好的驱替性能，现有的资料及试验研究表明，适合作复合驱的表面活性剂必须满足下列基本要求：

(1) 复合驱替液与原油的界面张力达到超低，即 10^{-3} mN/m 数量级，不仅瞬时界面张力达到 10^{-3} mN/m 数量级以下，而且平衡界面张力（稳定 2h）也能达到超低。

(2) 复合驱中表面活性剂的总浓度一般小于 0.3%，且具有良好的抗稀释性，在低浓度

时仍具有良好的界面活性。

(3) 复合驱中表面活性剂类型尽可能单一, 保证在整个驱替过程中不发生严重的色谱分离现象。

(4) 能与碱、聚合物有良好的配伍性, 避免出现相分离、沉淀等现象。

(5) 复合驱中表面活性剂在岩石上的滞留吸附损失量应小于 1mg/g 岩心。

(6) 表面活性剂具有一定的抗盐性和抗二价 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的能力, 不易出现沉淀。

(7) 表面活性剂生产工业可靠, 产品质量稳定, 价格低廉, 来源充足; 此外, 要求合成的表面活性剂生物降解性好、无污染, 在常温下溶解性好, 稀释配制方便。

复合驱对表面活性剂的要求应与所驱替的油藏性质不同而有所差异^[15], 对渗透率高的油藏, 油水界面张力可以适当高一点, 而对渗透率低的油藏, 油水界面张力应尽可能低, 以启动微小孔隙喉道中的残余油; 对高矿化度的油藏, 表面活性剂的抗盐性和抗二价 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的能力要强; 对高温地层的油藏, 表面活性剂要具有抗高温性能。总之, 表面活性剂需具有高效、廉价、无污染的特点。

1.3.3 三次采油复合驱用表面活性剂的类型

表面活性剂的种类很多, 但涉及三次采油复合驱用的表面活性剂与一般通用的表面活性剂有一定的差别, 主要是由于复合驱用表面活性剂涉及的是油水界面, 由于原油的特殊性和复杂性以及地层水的性质特点, 因而对表面活性剂的结构类型要求有别于气-液界面等采用的表面活性剂, 目前认为可实际应用于复合驱三次采油用表面活性剂主要有以下几种^[16]:

- (1) 石油磺酸盐
- (2) 烷基苯磺酸盐
- (3) 石油羧酸盐及植物羧酸盐
- (4) 木质素磺酸盐
- (5) 烷基芳基磺酸盐
- (6) α -烯烃磺酸盐
- (7) 非离子表面活性剂
- (8) 生物表面活性剂
- (9) 新型表面活性剂

1.3.4 三次采油用表面活性剂的特点

由于原油组成的复杂性以及地层水离子组成的多变性, 目前研究表明^[17], 往往很难采用单一类型、单一结构的表面活性剂在很宽的条件范围内达到复合驱所要求的性能。由于油水界面的复杂性, 也难以按原油的类型来对表面活性剂进行划分和筛选。目前只能根据油水性质和复合驱对表面活性剂的要求, 根据以往对表面活性剂降低油水界面张力的研究结果, 大致勾画出三次采油复合驱用表面活性剂的几个特点:

(1) 由于原油组成复杂,为使油水界面张力达到超低,表面活性剂的疏水基应复杂、多样,往往需要不同碳链的组合,以达到在油水界面最大密度排列,表面活性剂碳链长度一般高于用在气-水界面的表面活性剂。

(2) 原油主要是以碳氢元素组成的烃类为主的混合物,根据相似相溶原理,表面活性剂的疏水基以碳氢链较合适。此外,原油中含芳香烃物质较多时,选择亲油基带苯环的表面活性剂对降低油水界面张力有利。

(3) 对于地层水矿化度高的油藏,要求表面活性剂抗盐能力强,且具有一定的抗二价离子能力,此时选择支链结构的磷酸盐表面活性剂或非离子表面活性剂较适宜。

(4) 在单一结构的表面活性剂不能满足复合驱对表面活性剂的全面要求时,可采用表面活性剂之间的复配来实现这一目的,可采用同系物之间的复配或不同类表面活性剂(如阴离子与非离子表面活性剂)的复配,还可以考虑加入助表面活性剂(如醇类)来改善体系的性能,但表面活性剂复配时需要注意不能因表面活性剂性质差异太大而造成体系在油藏中驱替时发生严重的色谱分离现象。

1.4 大庆油田三元复合驱的发展过程

我国的三次采油化学驱的工作开展较早,1979年原石油工业部就将三次采油列为我国油田开发十大科学技术之一,成立了专项领导小组,开始组织国内有关科研单位和油田,着手进行了国内外三次采油技术调研,并组织与国外技术合作,引进先进技术,揭开了我国三次采油高速发展的序幕。

1982年在对国外五个主要石油生产国十余种三次采油方法筛选^[18],综合分析的基础上,对我国23个主力油田进行了三次采油方法粗筛选;1984年开始与日、美、英、法等国,在大港、大庆、玉门等油田进行聚合物驱油、表面活性剂驱油技术合作,为我国在较短时间内吸收和掌握80年代国际三次采油先进技术创造了条件。“七五”、“八五”期间连续列为国家重点科技攻关项目,遵循“立足国情,着眼三次采油转化为生产力,加快实现工业化应用步伐”的指导思想,组织了国内中国科学院、大学、石油院校和油田有关科研单位,组成了“产、学、研”大型联合技术攻关,取得了重大的成果。

目前我国三元复合驱技术开展得比较早并已取得较大成果的是大庆油田。大庆油田的三元复合驱技术经过了“八五”和“九五”期间的攻关,已在三元复合驱的机理研究、矿场试验等方面,取得了重要的进展。随着大庆东昊公司的2万吨/年重烷基苯磺酸盐装置投产,标志着大庆油田的三元复合驱技术已经进入到了工业化应用阶段。

1.5 国外同类技术的进展情况

应该说国外开展“三元复合驱”的研究工作早,基础工作扎实,表面活性剂研究精细化,以美国、加拿大、英国、俄罗斯等欧美国家贡献较大,而中东地区的富油国家他们根本就不开展任何强化采油研究。英美国家的研究由于受政府的石油战略影响(以买

油为主,尽量少动用国内自己的石油地质储量),研究多是某个石油公司的企业行为,缺乏政府的协调推进,研究工作零散、不连续,很多项目浅尝辄止。成功的研究成果也被作为技术储备而没有被工业化推广。

所以说,我国三次采油技术的总体水平,就代表了当今世界上三次采油技术的最高水平;而大庆油田的三次采油的技术水平,则是居于我国三次采油技术水平的前列。

1.6 当前已确定的两种主表面活性剂

表面活性剂是活跃于表面和界面上具有极高的降低表面、界面张力的能力和效率的一类物质;其在一定浓度以上的溶液中能形成分子有序组合体,从而具有一系列应用功能。

表面活性剂的种类很多,但涉及三次采油复合驱用的表面活性剂与一般通用的表面活性剂有一定的差别,主要是由于三元复合驱用表面活性剂涉及的是油水界面,由于原油的特殊性和复杂性以及地层水的性质特点,因而对表面活性剂的结构类型要求有别于气-液界面等采用的表面活性剂。

重烷基苯磺酸盐和石油磺酸盐是目前三元复合驱中应用较多的表面活性剂,而其中东昊公司所生产的重烷基苯磺酸盐已经进入到工业推广应用阶段,石油磺酸盐目前还是矿场试验阶段,距离工业化推广阶段还有相当大的距离。

1.6.1 重烷基苯磺酸盐

重烷基苯磺酸盐是目前大庆油田已经工业化推广、应用于三元复合驱的主表面活性剂。

烷基苯磺酸盐的原料按碳链组成不同分为轻烷基苯(碳数为 $C_8 \sim C_{13}$)和重烷基苯(碳数为 C_{13} 以上)。从目前的实践来看:总碳数为 $C_{19} \sim C_{32}$ 左右的重烷基苯磺酸盐作为主剂可以与我国大多数油田的原油形成超低界面张力体系,已成为重要的驱油用表面活性剂。目前生产重烷基苯磺酸盐的主要原料是十二烷基苯生产过程中的副产物,产量约占烷基苯的 10% 以下。原料重烷基苯的沸程大致在 $300^\circ\text{C} \sim 480^\circ\text{C}$ 。

1.6.2 石油磺酸盐

石油磺酸盐也是一种被三元复合驱高度重视和一种表面活性剂。是以富芳烃原油馏分经磺化得到的产物,其主要成分是芳烃化合物的单磺酸盐,其余的则为脂肪烃和脂环烃的磺化物或氧化物。

传统的石油磺酸盐是在用石油馏分油生产白油时而得到的副产品,主要应用于润滑油添加剂及工业清洗剂等。一般由石油馏分油经磺化、抽提、精制等过程而制成。

用于三元复合驱的表面活性剂:其钠盐的平均当量一般在 $400 \sim 580$ 之间,生产过程易于控制,选择适当馏分段的原料油,在合适的工艺参数条件下,可生产出与原油形成超低界面张力的、适用于三元复合驱的表面活性剂。

三采所用的石油磺酸盐与传统意义上的石油磺酸盐是有着很大区别,这是因为两种磺酸盐是完全的两个应用领域,其各项指标也完全不同。

(1) 传统石油磺酸盐由于很多是应用于润滑油添加剂,所以对无机盐的含量要求极为严格,一般情况下 $<0.4\%$;而应用于三次采油的石油磺酸盐对无机盐没有严格的要求,同时有些研究表明:某些无机盐的存在对降低油水界面张力并无负面影响;

(2) 三采用的石油磺酸盐主要是降低特定的原油与水间的界面张力;

(3) 三采用的石油磺酸盐因其是注入地下,并且是在极低的浓度下注入(一般不大于 0.3%),因而对其色度等表观指标,没有严格要求;

(4) 由于三采用石油磺酸盐是油田采油过程当中使用的一种油田助剂,因此对诸如乳化及破乳性能、抗盐性能、色谱分离等方面还有一定的要求。

1.7 论文主要研究内容

回顾国内外三次采油表面活性剂研制情况,对表面活性剂驱油机理进行归纳总结并进一步深入探讨,以指导接下来的研究工作:

(1) 利用实验室的气体三氧化硫磺化小试装置进行磺化 α -烯烃,并经高压水解制备 α -烯烃磺酸盐(AOS),通过条件试验和优化试验,分别得到制备AOS的最佳工艺条件。

(2) 利用AOS进行大庆油田三元复合驱配方体系的应用研究。试验中使用大庆油田采油一厂的油水条件测试合成的AOS降低油水界面张力的性能,并采用与重烷基苯磺酸盐复配的方式寻找适用的三次采油表面活性剂复配体系。

第二章 AOS 的合成

2.1 原料规格

(1) LAO-h (混合 α -烯烃: C_{14} 、 C_{16} 、 C_{18} 混合物)密度: $0.778\text{g}/\text{cm}^3(20^\circ\text{C})$ 含量: $\geq 70\%$

外观: 浅黄色

水分: $\leq 100\text{mg}/\text{kg}$ LAO-14 (C_{14} α -烯烃)密度: $0.771\text{g}/\text{cm}^3(20^\circ\text{C})$ 含量: $\geq 93.6\%$ 沸点: 251°C 闪点: 113°C LAO-16 (C_{16} α -烯烃)密度: $0.785\text{g}/\text{cm}^3(20^\circ\text{C})$ 含量: $\geq 92.3\%$ 沸点: 284°C 闪点: 132°C LAO-18 (C_{18} α -烯烃)密度: $0.789\text{g}/\text{cm}^3(20^\circ\text{C})$ 含量: $\geq 90.4\%$ 沸点: 179°C 闪点: 161°C

- | | | |
|-----------|--|--------------|
| (2) 发烟硫酸: | (含 20% 游离 SO_3); | 安达硫酸厂生产 |
| (3) 氢氧化钠: | 分析纯; | 天津市纵横兴工贸有限公司 |
| (4) 无水乙醇: | 分析纯; | 长春化学试剂厂 |
| (5) 石油醚: | 分析纯 ($30^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$) | 沈阳新兴试剂厂 |
| (6) 变色硅胶: | 吸湿率 ($\text{RH}=50\%$) $\geq 20\%$ | 上海硅胶厂 |
| | 水分 $\leq 4\%$ | |

2.2 试验装置

试验中采用降膜式等温 (T0) 反应器, 利用以空气稀释的气体 SO_3 为磺化剂, 降膜式磺化 α -烯烃; 利用不锈钢水解反应釜将磺化后的混合物进行高压水解。试验装置见

图 2-1。

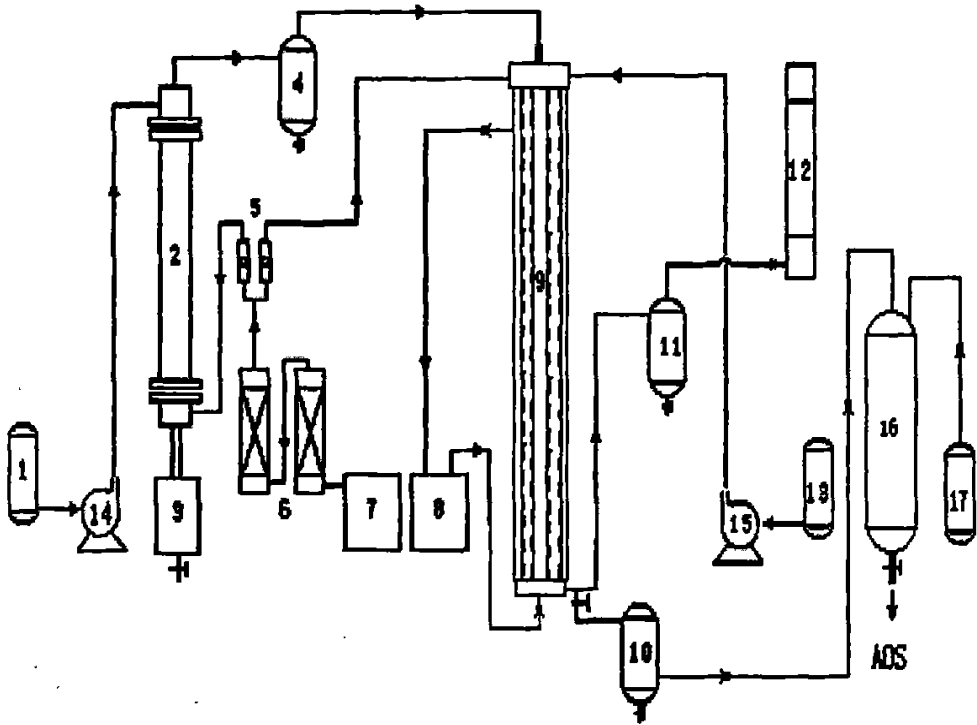


图 2-1 AOS 合成工艺流程示意图

Fig. 2-1 AOS synthesize technics flow sketch map

- 1-烟酸贮罐；2-SO₂气提塔；3-废酸罐；4、11-气液分离器；5-流量计；6-干燥塔；
7-空气压缩机；8-恒温水浴；9-磺化反应器；10-磺酸接收罐；12-尾气吸收塔；
13-AO 贮罐；14、15-进料泵；16-中和水解釜；17-NaOH 溶液储罐

2.3 AOS 的合成工艺流程

试验所用的原料 α -烯烃 (LAO) 热敏性很强，与三氧化硫的磺化反应速度极快，放热量比烷基苯磺化反应放热量约多 30%。由于 α -烯烃与三氧化硫磺化反应的特征是瞬间反应、高放热反应、当量反应。因此在进行磺化反应时， α -烯烃与化学计量稍过量的三氧化硫瞬间接触，并除去反应热。

本试验的工艺主要包括以下几个部分：空气干燥部分；三氧化硫气体发生部分；磺化反应部分；中和水解部分。其技术特点为三氧化硫生成具有连续性，且气浓易于控制，反应过程均匀，反应温度易于控制。下面分别加以叙述。

(1) 空气干燥

试验中采用发烟硫酸气提得到三氧化硫，如果气体中存在水分，将和三氧化硫反应生成硫酸雾滴，不仅影响磺化反应，而且使无机盐含量增加，直接影响产品质量，也会对设备腐蚀带来很大负面影响。因此，作为保护风和三氧化硫气体稀释剂的空气必须要

有一定的干燥度。

在所用小试装置中,空气采用硅胶干燥器干燥。从空气压缩机出来的空气经过两只串连、内填变色硅胶的干燥器。空气中的水分被变色硅胶吸附,由干燥器出来的空气基本上达到了干燥要求。随后干燥空气分为两路:一路作为三氧化硫气体的稀释剂,进入气提塔;另一路作为磺化反应的保护风进入磺化反应器。

(2) 三氧化硫气体发生

磺化所用的三氧化硫气体是由含 20%游离三氧化硫的发烟硫酸通过气提塔加热气提得到的。气提塔中选用拉西环填料,发烟硫酸经计量泵计量后由上端进入气提塔,在填料中分散;干燥空气由下端进入,发烟硫酸与干燥空气在气提塔中逆流接触,气提出的 SO_3 气体由顶部随干燥空气进入气液分离器中进行气液分离,分离夹带的硫酸液滴之后进入磺化反应器。气提塔采用电热丝加热保温,温度控制在 $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

(3) 磺化反应部分

降膜式磺化反应器是本试验装置的核心部分之一,其结构图如图 2-2 所示。降膜式磺化反应器的上端有有机物料均布器。有机物料经计量后,通过均布器沿磺化器的内壁呈膜式流下;三氧化硫/干燥空气混合物从位于磺化器中间的喷嘴喷出,于是,有机物料与三氧化硫在磺化器的的内壁上发生膜式磺化反应。在磺化器的内壁与三氧化硫喷嘴之间引入二次风(保护风),使三氧化硫气体只能缓慢向管壁处扩散,与有机物料反应。这就使磺化反应区域向下延伸,避免了在喷嘴处, SO_3 气体与有机物料反应过分剧烈,从而消除了温度高峰,抑制了过磺化或其他副反应,即实现了等温反应。同时,膜式磺化反应器的设计增强了气液接触的效果,在距喷嘴 1.2m 处就有 90%以上的有机物发生了反应。反应器外部为夹套结构,内通冷却水,以除去磺化反应放出的大量反应热。冷却水分上下两段进入夹套:上段温度为 $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$;下段温度为 $25^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 。总之,有机物料分布的良好设计,避免了局部过热,有效的实现了瞬时和连续操作,且使冷却面积对投料体积比达到最大值,从而实现了最好的冷却效果和反应效果。

(4) 老化部分

从磺化器出来的产物是链烯基磺酸、羟基链烷磺酸、磺内酯类化合物以及二聚磺内酯、烯基磺酸酐、烯基二磺酸等组成的十分复杂的混和物。在适当提高温度的条件下,适当延长反应时间,可提高 α -烯基转化率。因此使用老化器来延长反应时间,以提高磺化转化率,降低副产物含量。

(5) 水解部分

由于磺化物中的磺内酯是非水溶性的,且在常温下非常稳定,因此用氢氧化钠水解时,需要在高温下进行。试验采用带夹套的不锈钢反应釜进行中和水解反应,夹套内为导热油,通过密闭加热使反应器内的温度升高,从而使反应物中所含的水转变为水蒸气,随着温度升高,水的饱和蒸汽压增大,达到合适的温度与压力后,磺内酯水解为羟基链烷磺酸盐。

采用上述试验装置,分别以反应温度与时间、摩尔比、水解温度及时间等因素为变

量进行试验，以考察上述各因素对活性物含量、未磺化油以及无机盐含量的影响规律，进行试验条件的优化。

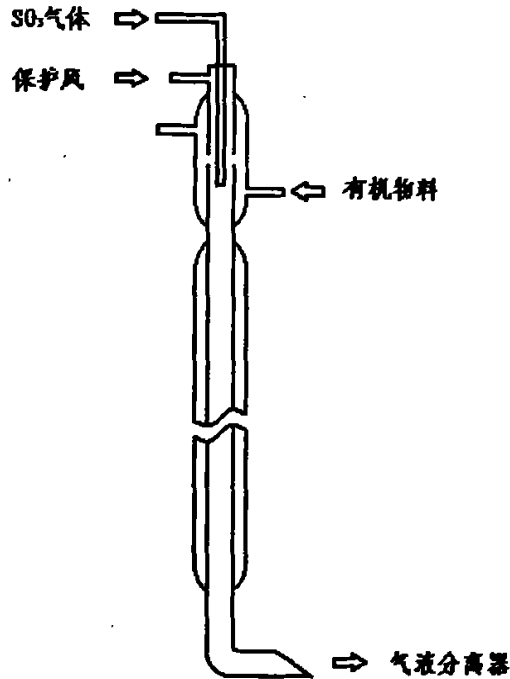


图 2-2 磺化反应器示意图

Fig. 2-2 Sulfonation reactor sketch map

2.4 分析方法

2.4.1 样品和试剂

水溶性磺酸盐用 Gale 的方法提纯^[19]，油溶性磺酸盐和未磺化油用 ASTM D3712-78 方法提纯。石油醚（30℃~60℃）分析纯。无水硫酸钠、氯化钠、无水乙醇、异丙醇和正戊烷等均为分析纯。

2.4.2 操作步骤

首先分离无机盐，因为它会妨碍活性物与未反应油的分离。本方法使用反萃取法使已溶在有机相中的少量高当量活性物得以重新回收，从而提高了分析的准确度。分离流程见图 2-3。

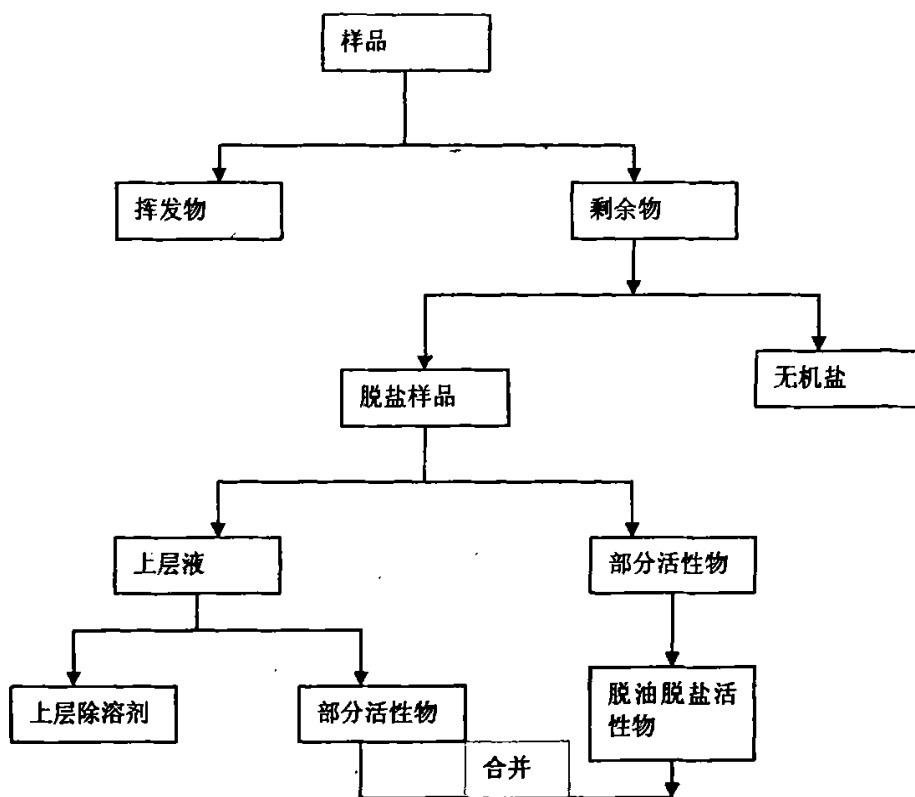


图 2-3 硫酸盐组分分析分离流程图

Fig. 2-3 Sulfonate composing analyse and abruption flow map

(1) 无机盐分离。

把提纯的水溶性活性物和未磺化油及无机盐按一定比例配好作为标准样品。称取总重约 5g 的样品于已恒重的烧杯中，用 10ml 热乙醇溶解，将烧杯中的可溶部分用已恒重的砂心漏斗过滤，留在杯中的不溶物用 5ml 热乙醇和石油醚交替洗涤 3~4 次，收集滤液于另一杯中，除去溶剂待用。把盛有不溶物的烧杯及漏斗一起放入 110℃~120℃ 的烘箱中恒重（约 2h），称重并计算无机盐含量，用下式计算无机盐含量：

$$\text{无机盐含量} = [\text{杯中不溶物 (g)} + \text{漏斗增重 (g)}] / \text{无机盐的加入量} \times 100\%$$

(2) 活性物和未磺化油的分离

以每克加 20ml 混合溶剂（50%异丙醇—水，体积比）的比例配成溶液，转移到分液漏斗中，用正戊烷多次萃取，至上层溶液为浅黄色为止。将上层液合并，下层液收集到恒重的三角瓶 I 中。

把上层液再次转移到分液漏斗中，用等体积的 50%的异丙醇—水溶液萃取，把下层液合并收集到瓶 I 中，上层液收集到恒重的瓶 II 中，除去溶剂，恒重。计算活性物和未磺化油的含量。

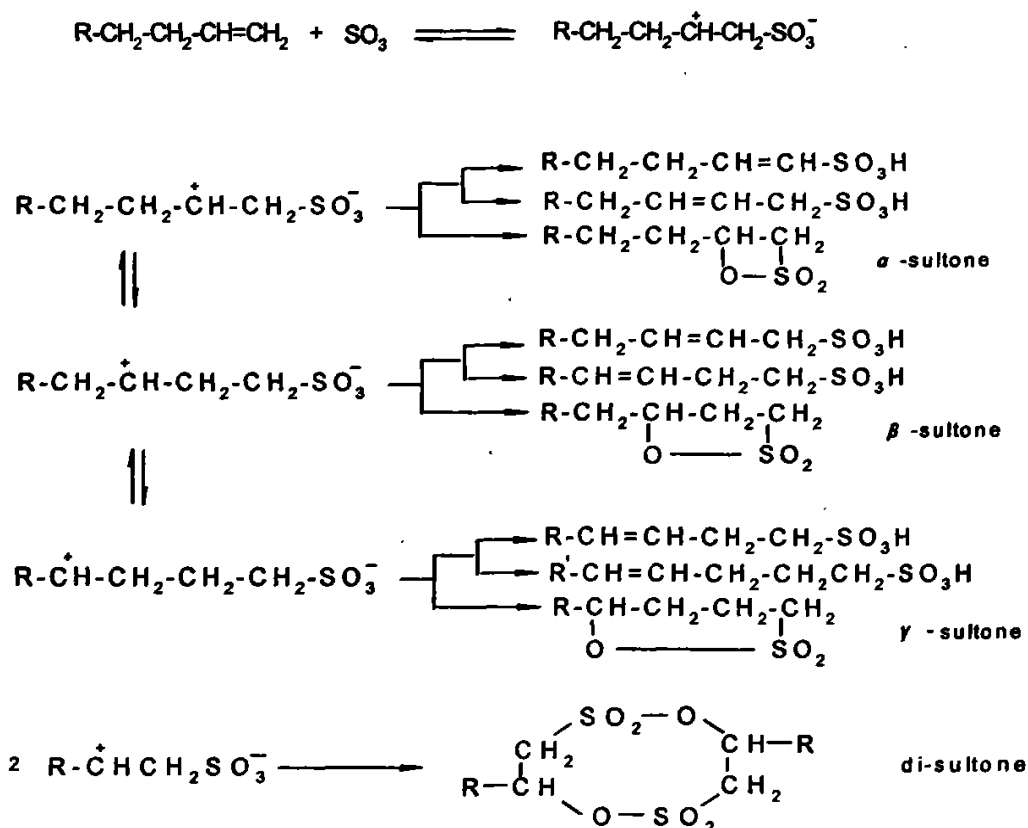
$$\text{活性物含量 (\%)} = [\text{瓶 I 的增重 (g)} / \text{活性物的加入量 (g)}] \times 100\%$$

$$\text{未磺化油的含量 (\%)} = [\text{瓶 II 的增重 (g)} / \text{未磺化物的加入量 (g)}] \times 100\%$$

2.5 结果与讨论

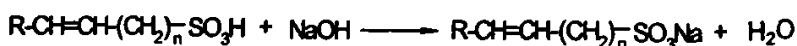
2.5.1 磺化反应机理:

α -烯烃与 SO_3 反应是亲电加成反应。反应首先生成两性离子中间体, 然后经正碳离子转移、质子消除、成环作用等生成烯基磺酸内酯。其反应过程可表示如下:

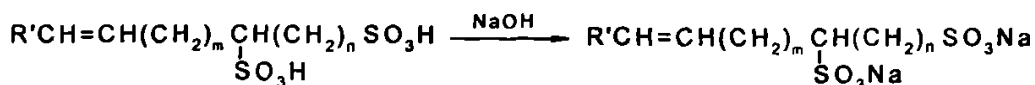


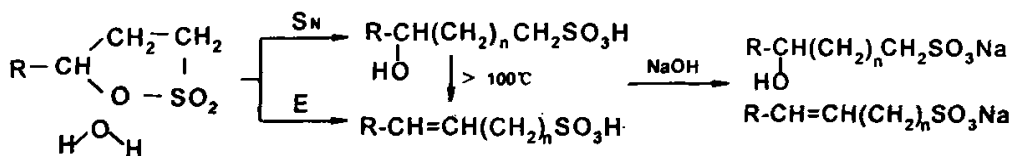
α -烯烃与 SO_3 磺化除生成上述烯基磺酸和磺内酯类化合物外, 还可生成二聚磺内酯、烯基磺酸酐、烯基二磺酸等, 因此 α -烯烃磺化产物十分复杂。

烯基磺酸用 NaOH 中和即生成烯基磺酸盐:



磺内酯在一般中和条件下不能与碱反应, 必须进行水解中和反应, 即先使磺内酯水解开环, 再进行中和。磺内酯在碱性条件下的水解产物主要是羟基链烷磺酸盐和少量的链烯基磺酸盐, 温度升高, 反应选择性增加, 在 100°C 以上时发生热脱水反应, 羟基链烷磺酸盐转化为烯基磺酸盐:





烯基硫酸酐和二聚磺内酯在碱性条件下水解生成羟基链烷硫酸盐, 烯基二磺酸则生成烯基二磺酸盐。

因此, α -烯烃经磺化后, 中和水解产物为烯基硫酸盐、羟基链烷硫酸盐和烯基二磺酸盐的混合物, 混合物的组成取决于磺化条件和水解条件。

2.5.2 反应物摩尔比的影响

固定反应条件:

温度反应 ($^\circ\text{C}$): 50
 平均气浓 (wt%): 4.81
 气提塔温度 ($^\circ\text{C}$): 150 ± 2

表 2-1 反应物摩尔比的影响
 Tab. 2-1 Influence of reactant mol ratio

试验编号	LAO 进量 (mol/min)	SO ₃ 进量 (mol/min)	烃酸比 (n:n)	活性物 (wt%)	未磺化油 (wt%)	无机盐 (wt%)
1	0.1611	0.1128	1:0.7	66.86	25.98	1.46
2	0.1253	0.1128	1:0.9	70.22	17.33	6.85
3	0.1074	0.1128	1:1.05	89.37	3.20	2.50
4	0.1025	0.1128	1:1.1	86.67	3.74	3.90

结果表明: 当其他条件固定时, 活性物含量随烃酸比增大而升高, 到烃酸比达到某一数值时出现最大值。这是由于摩尔比小于 1:1.05 时, 随比值增加单磺酸得率增加, 而二磺酸的量几乎不增加; 摩尔比大于 1:1.05 时, 单磺酸得率下降, 二磺酸量明显增加。因此通常选择 α -烯烃与 SO₃ 的摩尔比为 1.05, 即 SO₃ 的用量不宜过高。

2.5.3 磺化温度的影响

固定反应条件:

气提塔温度 ($^\circ\text{C}$): 150 ± 2
 平均气浓 (wt%): 4.81
 烃酸比 (LAO/SO₃(n:n)): 1:1

试验结果见表 2-2:

表 2-2 磺化温度的影响

Tab. 2-2 Influence of Sulfonation reaction temperature

试验编号	磺化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	活性物 (wt%)	未磺化油 (wt%)	无机盐 (wt%)
1	45	80.02	9.03	1.51
2	50	84.65	6.15	2.56
3	55	83.39	5.76	2.60

试验结果表明： α -烯烃的转化率在 50°C 时出现极大值，而且二磺酸含量很低；随温度升高，高于 50°C 时，转化率下降，可能是高温导致了 α -烯烃的异构化，从而影响了磺化反应。因此在 SO_3 不过量的情况下，温度以不高于 50°C 为宜。

在适当提高温度的条件下，适当延长反应时间， α -烯烃转化率提高。在反应中使用老化器来延长反应时间。

2.5.4 水解温度的影响

磺酸在反应完毕后先加入总碱量的 50% 进行初步中和，然后将剩余的碱加于初步中和的物质一同放入水解反应器中，升温使磺内酯彻底分解形成目的产物。水解温度升高可降低 AOS 中的磺内酯的残存量（见表 2-3）。

表 2-3 水解温度和磺内酯的残存量

Tab. 2-3 Relation between hydrolyze temperature and remanetkf sulphur-lactone

试验编号	水解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	水解时间 (min)	磺内酯残存量 (mg/L)
1	140	20	568
2	140	60	327
3	165	20	200
4	170	20	80
5	180	20	20

2.6 本章小结

(1) 对 SO_3 磺化 α -烯烃的反应机理做出了初步解释。

(2) 在实验室采用 SO_3 气体膜式磺化 α -烯烃，通过条件试验，分别研究了摩尔比、磺化温度及时间、水解温度对反应产物中活性物、未磺化物、无机盐等的影响。在综合考虑各种指标后得到了用 SO_3 气体膜式磺化 α -烯烃的最佳工艺条件。

磺化反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	50
SO_3 气提塔温度 ($^{\circ}\text{C}$)	150 ± 2
冷却水温度 ($^{\circ}\text{C}$)	≤ 30
SO_3 气体浓度	5%

摩尔比 LAO:SO ₃ (n:n)	1:1.05
水解反应温度(°C)	170
水解反应时间(min)	60

第三章 利用 AOS 进行大庆油田三元复合驱配方体系的应用研究

3.1 地质条件

大庆油田的地质条件有利于采用 ASP 体系驱油, 具体表现在^[20]: (1) 地层水矿化度低 (8000mg/L 左右), 位于能形成超低界面张力范围; (2) $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 总量低 (30mg/L), 碱与表面活性剂不易形成沉淀; (3) 粘土含量低 (10%左右), 对碱—表面活性剂—聚合物的吸附损耗低; (4) 地层温度低 (45℃), 聚合物用量相同时体系粘度最高; (5) 地下原油粘度低 (8mpa. s~10mpa. s), 达到流度控制时所需的聚合物溶液粘度低, 聚合物用量少。这些油层地质条件非常有利于三元复合驱。因此, 自八十年代初, 国外出现碱—表面活性剂—聚合物三元复合驱技术以来, 大庆油田经多年研究, 尤其是经过“八五”科技攻关, 使三元复合驱技术由室内研究进入到矿场试验阶段。

本文以合成出的 AOS 与东昊公司生产的重烷基苯磺酸盐作为主表面活性剂, 针对大庆油田现场油水进行了应用研究。结果表明: 采用自制的 AOS 作为共表面活性剂, 经过适当的复配, AOS-18 可以部分取代重烷基苯磺酸盐, 得到的驱油配方体系性能可以达到三元复合驱的技术要求, 对于拓宽三采表面活性剂生产原料来源具有很大的意义, 同时也有利于三元复合驱在大庆油田的进一步大面积推广。

3.2 碱—表面活性剂—聚合物三元复合驱的机理探讨

碱—表面活性剂—聚合物三元复合驱是在碱水驱和聚合物驱的基础上发展起来的三次采油新技术, 主要是注入一种液体, 通过改变相对渗透率、岩心润湿性及驱替相的粘度来提高石油采收率^[21], 注入流体既能进行流度控制又能降低界面张力, 从而使驱油效率 E_o 和波及系数 E_v 增加, 而提高了原油采收率, 即:

$$N_p = E_D \times E_v \times S_{oi} \times V_p / B_o \quad (3-1)$$

式中 N_p ——采油总体积;
 E_o ——驱油效率;
 E_v ——波及系数;
 S_{oi} ——初始原油饱和度;
 V_p ——孔隙体积;
 B_o ——地层体积系数。

驱油机理一直是人们致力研究的一大课题, 碱—聚合物驱油的机理已经进行了深入地研究^[22], 表面活性剂—聚合物驱的机理也已经有了较深的认识^[23]; 而三元复合驱的机理可以从宏观和微观上去认识。

宏观上讲, 三元复合体系能与原油形成超低界面张力, 同时由于碱与原油中的石油

酸作用形成石油皂同表面活性剂之间存在协同效应，因而可起到良好的驱油效果。微观上讲，驱油机理如下：

(1) 有更高的洗油能力。原油与驱替液 (ASP 三元复合体系) 之间的界面张力是影响驱替效果的主要因素。由于三元复合体系与原油之间形成的超低界面张力，使得油相的润湿接触角增加，这样，原油的润湿张力和粘附张力就大大降低，使油从岩石表面被拉开所需的粘附功大大降低，复合体系的洗油能力大大提高。

(2) 能减小孔隙介质的毛细管阻力。在亲油性孔隙介质中，毛细管力在水驱时表现为阻力，由于三元复合体系可使油对岩石表面润湿接触角增加，所以复合剂 (三元复合体系) 可大大降低毛细管阻力。同时，由于流度比得到了有效地控制，使三元复合体系可进入半径更小而普通注入水原来进不去的喉道，提高了驱油效率。

(3) 可使岩石表面润湿性由油湿反转为水湿。由于三元复合体系的协同效应，而且含盐量较低，随驱替液的注入量增加，复合体系可以改变吸附在岩石表面的油溶性物质在水中的溶解度而解吸，使岩石表面由油湿反转为水湿，使驱油效率有大幅度的提高。

(4) 可使油乳化。由于碱和表面活性剂均可使油乳化，并且复合体系为水溶性物质，所以，三元复合体系可使残余油形成大量水包油型乳状的小油珠，这些乳化的小油珠不易再粘附在岩石表面，随复合剂 (三元复合体系) 携带着通过孔隙介质，进而提高了驱油效率。

三元复合体系驱油的机理比较复杂，由于碱、聚合物、表面活性剂各自的驱油机理不同，复配后的 ASP 三元体系究竟服从哪种机理，或哪种机理起主导作用，还需要进行深入的研究。

3.3 试验部分

3.3.1 样品、试剂及仪器：

AOS 样品：		自制
重烷基苯磺酸钠 HLAS-1：		东昊公司表活剂厂
大庆脱水脱气原油：		大庆油田采油一厂
NaOH：	分析纯	天津市纵横兴工贸有限公司
聚合物：	工业产品	大庆炼化公司
TEXA500 型旋转液滴界面张力仪		美国彪维公司制造

3.3.2 界面张力的测定

界面张力测试条件为：

固定温度：45℃

平衡时间：2h

测试用水：大庆油田采油一厂回注污水

聚合物浓度: 1200mg/L

$$\text{计算公式: } \sigma = 5.24 \times 10^{-7} \times \Delta \rho \times d^3 / T^2 \quad (3-2)$$

式中: σ ——界面张力 (mN/m); $\Delta \rho$ ——两相密度差 (g/cm³);

d ——液滴直径; T ——周期 (ms/Rev)

3.3.3 AOS 体系的油水界面张力

试验分别测试了 AOS-h, AOS-14, AOS-16, AOS-18 不与重烷基苯磺酸盐复配的情况下与现场油水作用的结果, 测试数据表明任一种 AOS 体系或 AOS 之间的复配体系都不能使油水之间的界面张力达到超低。试验测试数据见表 3-1。

表 3-1 AOS 体系界面张力数据
Tab. 3-1 Interfacial tension of AOS system

AOS 体系	S=0.1, A=0.6	S=0.1, A=1.2	S=0.3, A=0.6	S=0.3, A=1.2
AOS-h	2.21×10^{-1}	1.51×10^{-1}	9.91×10^{-1}	5.28×10^{-1}
AOS-14	7.23×10^{-1}	4.12×10^{-1}	5.83×10^{-1}	1.61×10^{-1}
AOS-16	2.10×10^{-1}	1.64×10^{-1}	2.02×10^{-1}	3.94×10^{-1}
AOS-18	1.58×10^{-1}	1.33×10^{-1}	1.12×10^{-1}	1.05×10^{-1}
AOS-14:AOS-16=1:9	6.33×10^{-1}	5.42×10^{-1}	2.31×10^{-1}	2.52×10^{-1}
AOS-14:AOS-16=3:7	4.51×10^{-1}	2.38×10^{-1}	6.21×10^{-1}	3.22×10^{-1}
AOS-14:AOS-16=1:1	5.14×10^{-1}	7.01×10^{-1}	6.11×10^{-1}	2.04×10^{-1}
AOS-14:AOS-16=7:3	3.58×10^{-1}	2.65×10^{-1}	4.16×10^{-1}	3.22×10^{-1}
AOS-14:AOS-16=9:1	1.21×10^{-1}	2.58×10^{-1}	4.69×10^{-1}	4.21×10^{-1}
AOS-14:AOS-18=1:9	3.47×10^{-1}	5.39×10^{-1}	2.38×10^{-1}	1.60×10^{-1}
AOS-14:AOS-18=3:7	2.48×10^{-1}	1.19×10^{-1}	7.90×10^{-1}	3.47×10^{-1}
AOS-14:AOS-18=1:1	1.88×10^{-1}	6.96×10^{-1}	3.08×10^{-1}	2.72×10^{-1}
AOS-14:AOS-18=7:3	2.18×10^{-1}	6.42×10^{-1}	3.40×10^{-1}	2.63×10^{-1}
AOS-14:AOS-18=9:1	8.51×10^{-1}	5.63×10^{-1}	2.48×10^{-1}	2.54×10^{-1}
AOS-16:AOS-18=1:9	2.72×10^{-1}	5.80×10^{-1}	1.29×10^{-1}	1.88×10^{-1}
AOS-16:AOS-18=3:7	4.19×10^{-1}	3.58×10^{-1}	3.69×10^{-1}	3.03×10^{-1}
AOS-16:AOS-18=1:1	1.83×10^{-1}	2.54×10^{-1}	1.79×10^{-1}	4.72×10^{-1}
AOS-16:AOS-18=7:3	3.63×10^{-1}	8.51×10^{-1}	2.97×10^{-1}	5.46×10^{-1}
AOS-16:AOS-18=9:1	3.35×10^{-1}	8.41×10^{-1}	5.77×10^{-1}	1.34×10^{-1}
AOS-14:16:18=1:1:1	2.28×10^{-1}	3.67×10^{-1}	3.27×10^{-1}	1.73×10^{-1}
AOS-14:16:18=1:3:6	2.61×10^{-1}	3.36×10^{-1}	2.28×10^{-1}	1.54×10^{-1}
AOS-14:16:18=1:6:3	1.21×10^{-1}	1.00×10^{-1}	1.79×10^{-1}	1.05×10^{-1}
AOS-14:16:18=1:4:5	4.12×10^{-1}	3.98×10^{-1}	1.39×10^{-1}	1.42×10^{-1}
AOS-14:16:18=3:1:6	3.30×10^{-1}	2.44×10^{-1}	1.72×10^{-1}	2.54×10^{-1}
AOS-14:16:18=4:1:5	3.58×10^{-1}	7.94×10^{-1}	4.52×10^{-1}	3.69×10^{-1}
AOS-14:16:18=3:6:1	7.51×10^{-1}	3.19×10^{-1}	4.53×10^{-1}	5.85×10^{-1}
AOS-14:16:18=6:3:1	2.26×10^{-1}	4.26×10^{-1}	1.14×10^{-1}	3.98×10^{-1}
AOS-14:16:18=5:4:1	5.23×10^{-1}	8.20×10^{-1}	7.51×10^{-1}	5.93×10^{-1}

注：表中 S——测试体系中表面活性剂的浓度 (wt%)

A——测试体系中 NaOH 的浓度 (wt%)

AOS 复配体系中的配比为质量比

测试体系由采油一厂现场注入水配置

聚合物浓度为 1200mg/L

3.3.4 AOS 与重烷基苯磺酸盐 HLAS-1 复配

分析上述试验结果可知，单独的 AOS 由于相对分子量偏低，无论是单独组分的还是混合组分的形成的配方体系都不能使油水之间的界面张力达到超低。

大多数工业实际应用中，通常都涉及到表面活性剂的混合物而不是单一的表面活性剂组分^[6]，混合表面活性剂体系的性能要好于相应的单一表面活性剂的性能，人们称之为“表面活性剂之间的协同作用 (synergism)”。由于实际油水的复杂性、多变性，为了获得超低的界面张力和宽的中相区域范围（即在较宽的含盐度范围内 IFT 最优），同时体系能够容忍高的含盐度和较高的温度，采用单一结构的表面活性剂往往很难满足诸多要求，因此，利用表面活性剂的协同效应，使用不同类型的表面活性剂进行复配来优化完善体系性质，近年来开展了许多研究工作。如石油磺酸盐和氧乙烯化的磺酸盐复配，石油磺酸盐和聚氧乙烯壬基酚复配、烷基苯磺酸盐和羧酸盐复配等，混合物形成的相态体系都比单一表面活性剂形成的相态体系好。阴离子表面活性剂同非离子表面活性剂的匹配增加了体系对盐的容忍能力，提高了最佳含盐度，同时也增加了耐高温能力，对于加宽体系的含盐度范围、降低界面张力也是有利的。不同阴离子表面活性剂的“补偿”改善了它们的溶解能力，使界面张力降低到一个合适值。同系物如直链烷基苯磺酸钠同支链烷基苯磺酸钠的复配也使体系油水达到超低界面张力的碱浓度范围拓宽及抗硬水能力增加。

而目前研究表明，烷基碳数为 $C_{13} \sim C_{20}$ 左右的重烷基苯磺酸盐作为主剂可以与我国大多数油田的原油形成超低界面张力体系，且目前已具有成型的生产工艺和生产装置，大庆油田已经使用东昊公司生产的重烷基苯磺酸盐驱油配方体系完成了多个区块的先导性矿场试验。同时，重烷基苯磺酸盐目前存在的主要问题是针对不同油水的适应性，尤其是改善其高矿化度条件下（二价阳离子含量较高时）的界面活性。本课题所研究的 AOS 的最低界面张力不如烷基苯磺酸盐 LAS，但具有很好的水溶性，配伍性和抗硬水性能。因此试验选用 AOS 与重烷基苯磺酸盐进行复配。

(1) 试验中采用首先向重烷基苯磺酸盐 HLAS-1 (东昊产品) 中单独加入不同比例的 AOS-h, AOS-14, AOS-16, AOS-18 后测定体系的界面张力，分别绘制了界面张力曲线图来分析复配效果。

测试结果显示国产混合 α -烯烃合成的 AOS-h 无论是单独使用还是与 HLAS-1 复配使用，都无法使油水界面张力达到 10^{-3} 数量级的超低数值，在某些配比下油水界面张力可达到 10^{-2} ；同样，使用进口单一 α -烯烃原料合成的 AOS-14, AOS-16 在单独使用或与 HLAS-1 复配使用时也只能使油水界面张力达到 10^{-2} 。测试结果分别见图 3-1、图 3-2 及

图 3-3。

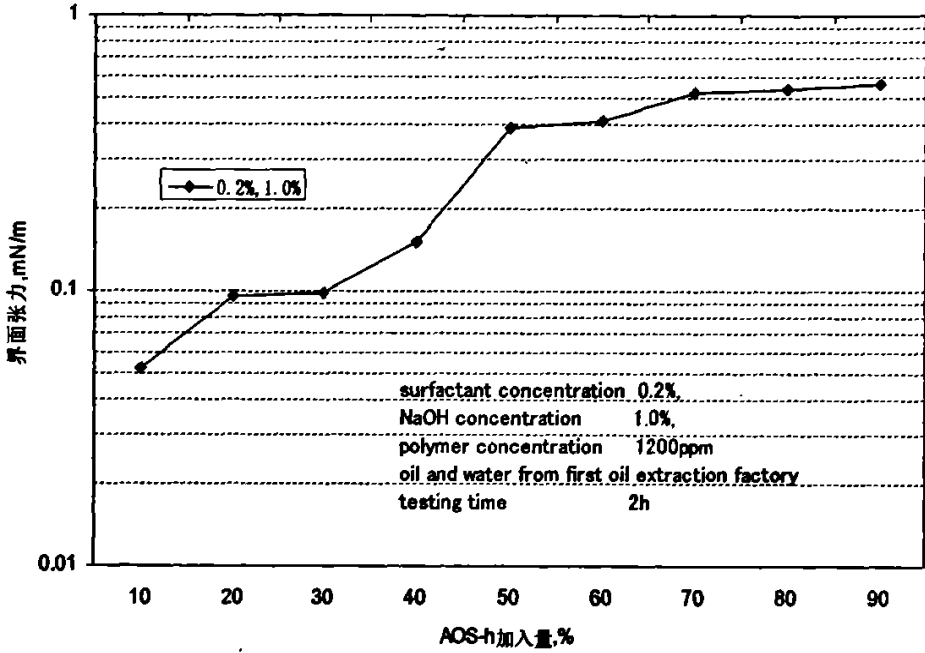


图 3-1 AOS-h 与 HLAS-1 复配界面张力变化曲线图

Fig.3-1 System interfacial tension graph when AOS-h mixed with HLAS-1

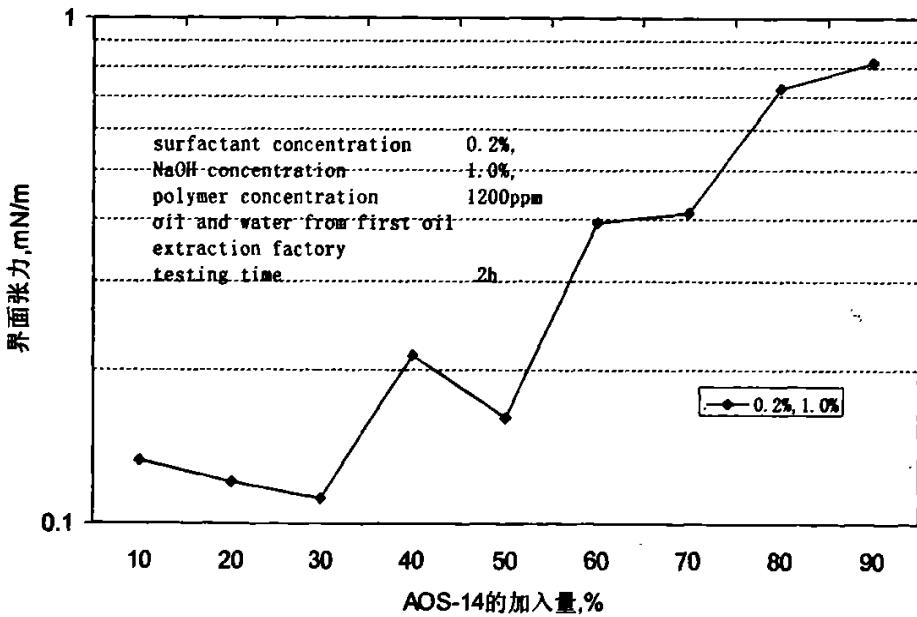


图 3-2 AOS-14 与 HLAS-1 复配界面张力变化曲线图

Fig.3-2 System interfacial tension graph when AOS-14 mixed with HLAS-1

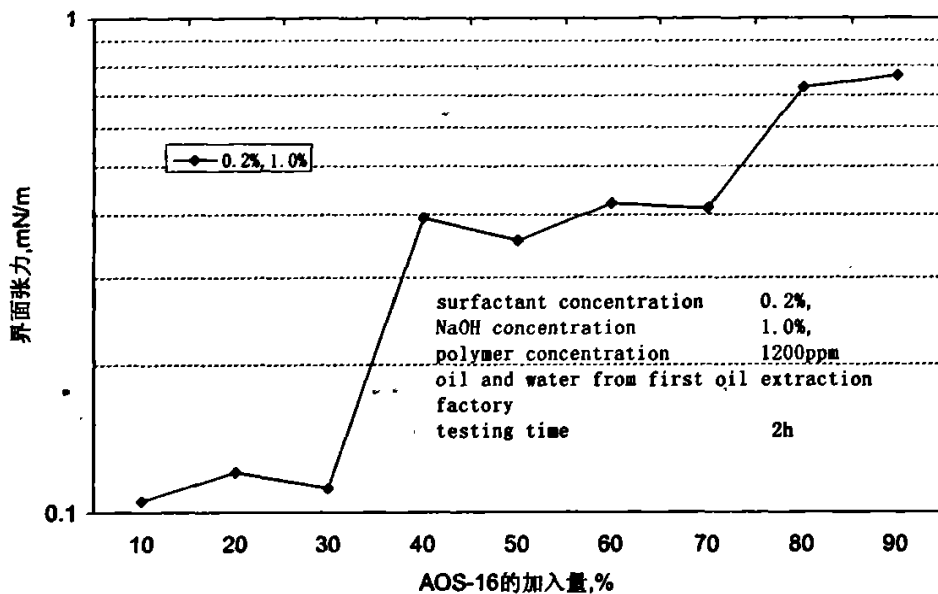


图 3-3 AOS-16 与 HLAS-1 复配界面张力变化曲线图

Fig.3-3 System interfacial tension graph when AOS-16 mixed with HLAS-1

(2) 在使用 AOS-18 与 HLAS-1 复配后,可在一定程度上降低界面张力,部分数据点的界面张力值可达 10^{-3} mN/m 的数量级。测试结果见图 3-4。

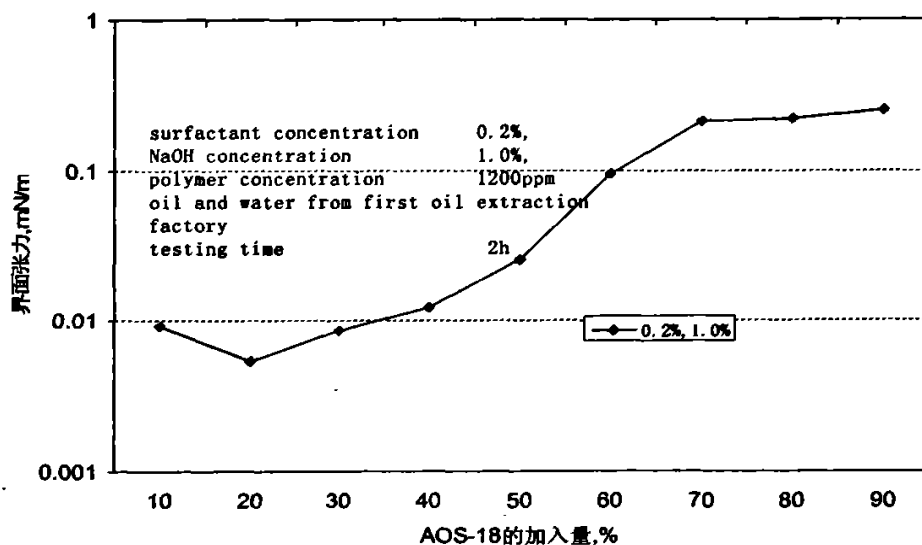


图 3-4 AOS-18 与 HLAS-1 复配界面张力变化曲线图

Fig.3-4 System interfacial tension graph when AOS-18 mixed with HLAS-1

根据 AOS-18 与 HLAS-1 复配的界面张力变化曲线,选取可使油水界面张力值达到超低的复配体系测试其活性曲线,测试结果见图 3-5。

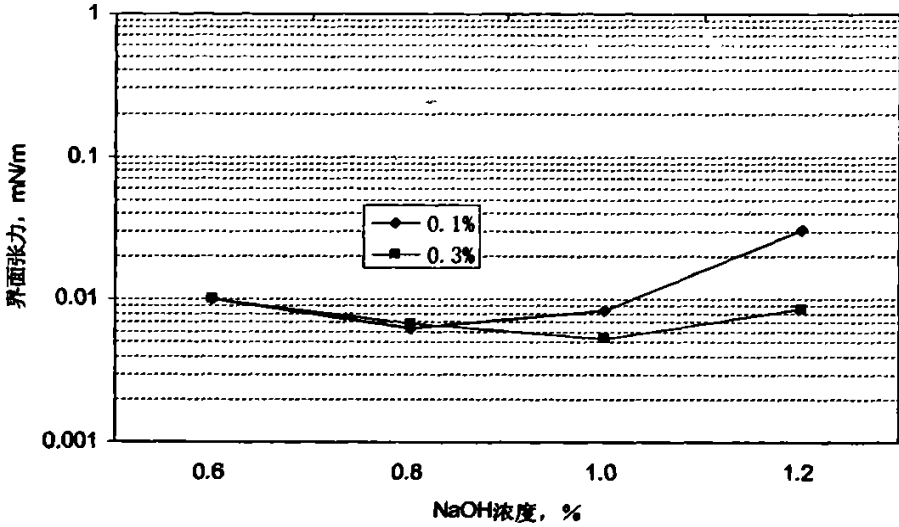


图 3-5 AOS-18 与 HLAS-1 复配体系 2 的界面张力曲线

Fig.3-5 System interfacial tension graph when AOS-18 mixed with HLAS-1(2)

根据测试结果,在活性剂浓度为 0.1%,碱浓度为 1.2%时,油水间的界面张力可达 10^{-2} mN/m;在活性剂浓度为 0.1%及 0.3%,碱浓度为 0.6%时,油水之间的界面张力接近 10^{-3} mN/m,而在此范围内的其余各点油水界面张力均可达到 10^{-3} mN/m。

(3) 由于上述配方体系的界面张力达到超低的数据碱宽度稍窄,向体系中加入助剂 C 进一步调整后发现在活性物浓度降至 0.05%后具有较宽的碱范围,测试的界面张力曲线图见图 3-6。

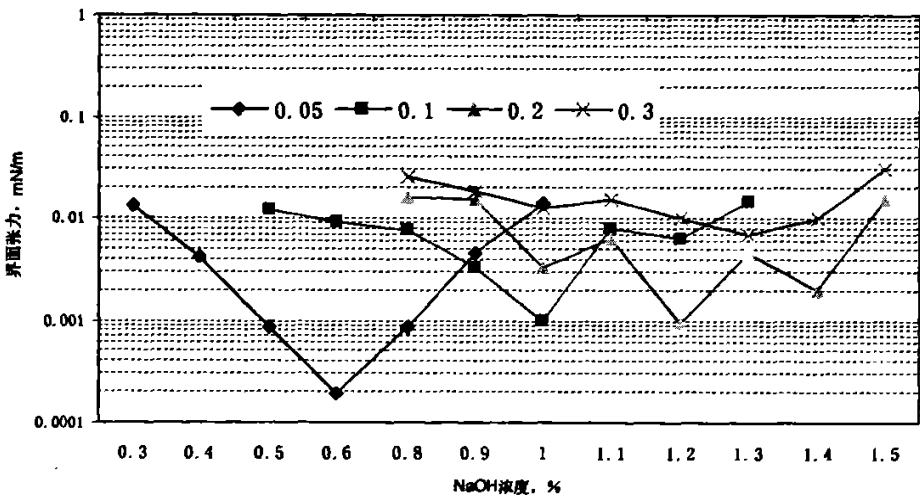


图 3-6 AOS-18 与 HLAS-1 复配体系 2 中加入助剂 C 后的界面张力曲线图

Fig.3-6 System interfacial tension graph when AOS-18 mixed with HLAS-1 and assist surfactant C

从测试结果中可看出，在表面活性剂浓度为 0.05%~0.2%，体系具有较宽的碱范围，不过各浓度达到超低界面张力值的碱范围不同，在表面活性剂浓度为 0.05%时，达到超低界面张力时的碱浓度为 0.3%~1.0%，而表面活性剂浓度为 0.1%时，达到超低界面张力的碱范围为 0.5%~1.2%。

因此，随着表面活性剂浓度的升高，达到超低界面张力的碱范围也相应升高。

(4) 对配方体系进一步优化后，试验得到了适于现场应用的配方体系 AH-3，该体系测试后的超低界面张力测试结果符合目前重烷基苯磺酸盐型表面活性剂生产及现场应用的产品检测标准，即四个边界点 (S=0.1%, A=0.6%), (S=0.1%, A=1.2%), (S=0.3%, A=0.6%), (S=0.3%, A=1.2%)，都达到 10^{-3} mN/m 的超低界面张力。测试结果可见图 3-7。

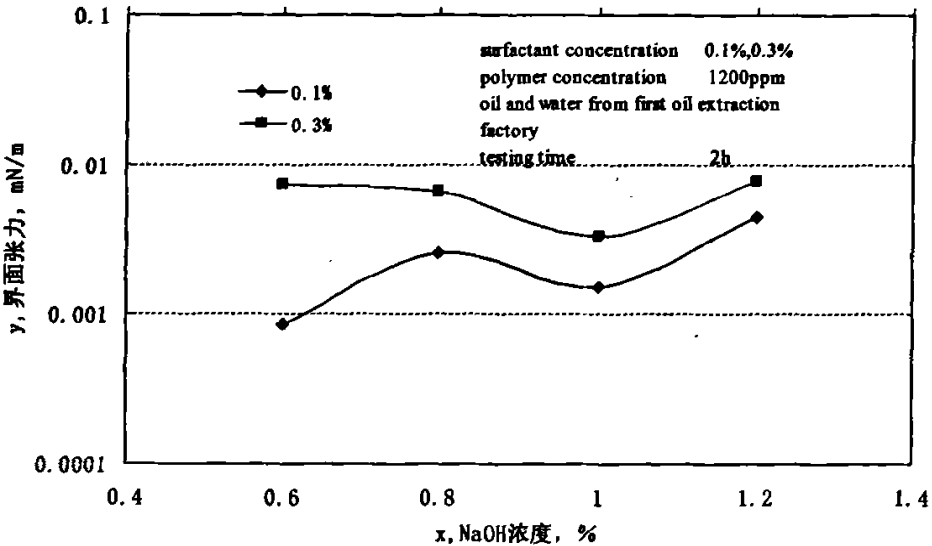


图 3-7 AH-3 (α-烯烃磺酸盐型表面活性剂) 界面张力曲线图

Fig.3-7 System of AH-3(alpha olefin sulfonates surfactant)interfacial tension graph

3.3.5 AH-3 (α-烯烃磺酸盐型) 复配体系配方优化及性能测定

(1) 溶剂对体系的影响

试验中对两种常用的低分子量醇助表面活性剂，正丁醇 (溶剂 A) 和异丙醇 (溶剂 B) 进行了性能对比试验，即测试配方体系中的溶剂分别为上述两种溶剂之一时，体系降低油水界面张力的能力，试验中的测试点为表面活性剂浓度为 0.2%，碱浓度为 0.6%、0.8%、1.0%、1.2%的点，根据测试结果可知：对于 AH-3 复配体系使用正丁醇复配时降低界面张力的效果要好于使用异丙醇进行复配。测试数据见图 3-8。

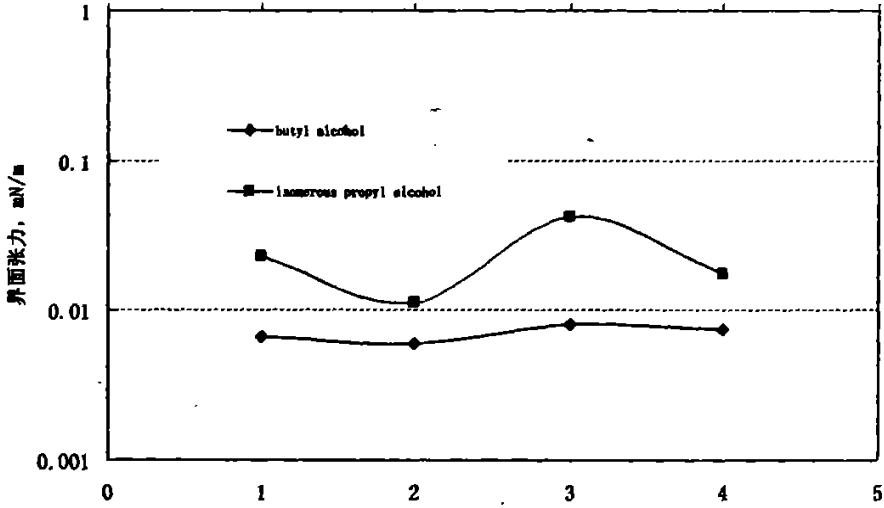


图 3-8 溶剂对体系降低界面张力的影响对比曲线
Fig.3-8 Influence of solvent to system interfacial tension graph

试验对溶剂的用量也进行了对比测试，测试点为表活剂浓度为 0.3%，NaOH 浓度为 1.2% 的点。从测试数据中可以看出，当溶剂的用量为 18% 时，体系的界面张力值处于曲线的最低点，在试验中发现，当溶剂含量低于 14% 时，体系过于粘稠且乳化严重。综合上述试验结果，试验选用正丁醇作为 AH-3 复配体系的溶剂，用量为 18%。测试数据见图 3-9。

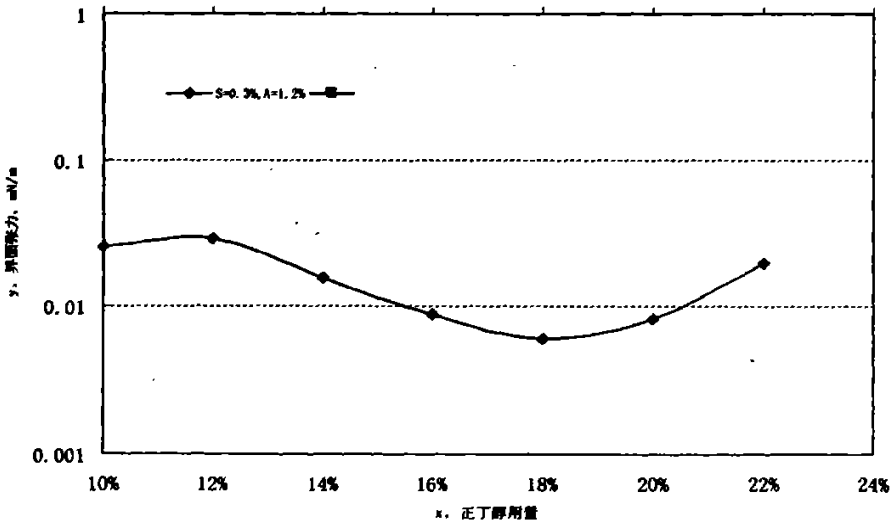


图 3-9 正丁醇的用量对体系降低界面张力影响
Fig.3-9 Influence of butyl alcohol's dosage to system interfacial tension graph

(2) 碱对复配体系的影响

试验为考察 AH-3 复配体系对弱碱 (NaCO_3) 的适应性, 在配置三元测试溶液时 (测试界面张力) 使用弱碱进行配制, 然后测试其油水界面张力情况。根据测试结果, 当碱浓度升高至 0.8%~1.4%, 体系可使油水界面张力达到超低。虽然达到超低界面张力的碱浓度用量高于通常规定的 0.6%~1.2%, 但弱碱体系不会象强碱体系结垢那么严重, 对地层的伤害更小。因此试验认为 AH-3 复配体系对弱碱也有不错的适应性。具体测试结果见图 3-10。

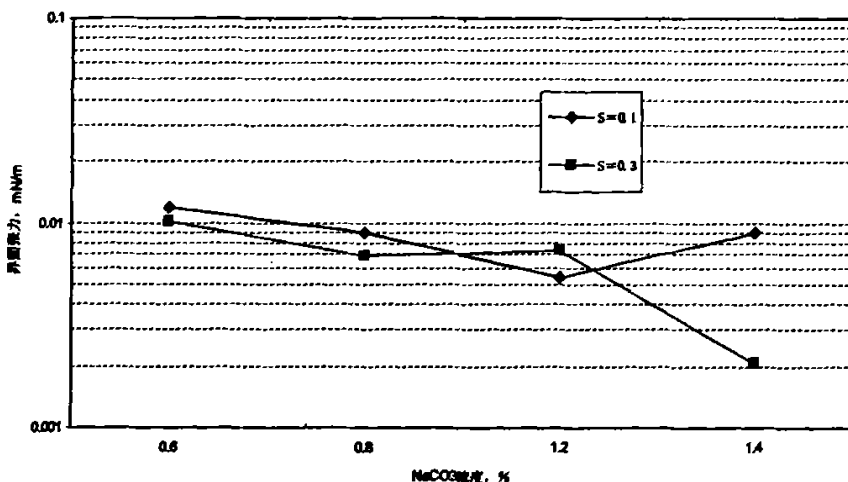


图 3-10 AH-3 弱碱体系界面张力测试曲线图

Fig. 3-10 AH-3 feebleness alkali system interfacial tension graph

(3) AH-3 复配体系配制的三元复合体系的界面张力稳定性测试

将含复合表面活性剂 0.3% (有效浓度)、NaOH 1.0%、聚合物浓度 1200mg/L 的复合体系 (用采油一厂注入污水配制) 置于 45℃ 烘箱中定期测定它和大庆一厂原油间的界面张力, 结果表明经历了 3 个月以上的时间, 界面张力一直维持在超低范围。测试结果见图 3-11。

(4) ASP 体系的稳定性:

上述用复合表面活性剂配制的 ASP 体系在 5℃~45℃ 的条件下, 在 16 小时或更长的时间内, 体系无永久性沉淀或分层。

(5) AH-3 复配体系溶解性

复合表面活性剂体系在 5℃~45℃ 范围内 1000mg/L~10000mg/L 的 NaCl 溶液中产品分散率 >10%。

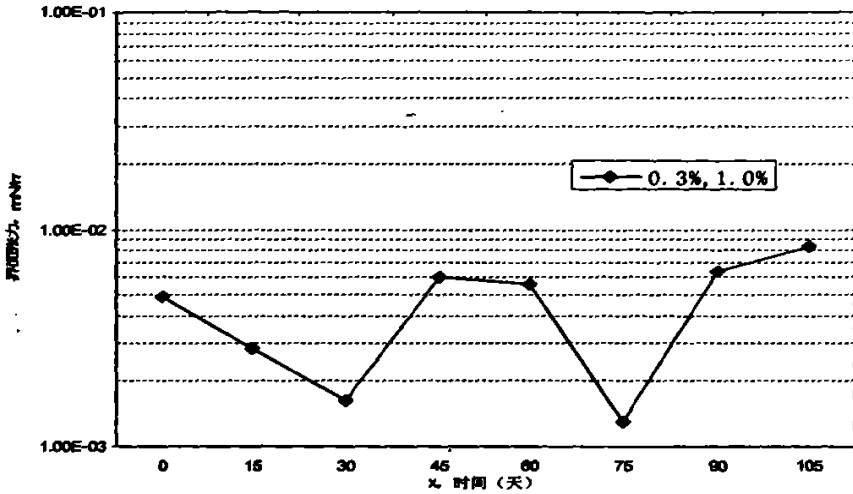


图 3-11 AH-3 三元复合体系界面张力稳定性

Fig.3-11 AH-3 ASP system interfacial tension stability graph

(6) AH-3 复配体系室内驱油评价

试验条件：大庆采油一厂原油及注入污水

驱油配方：0.3%活性剂 AH-3+1.2%NaOH+0.12%HPAM (HPAM 为大庆炼化公司生产)

注入方案：0.3PV 三元段塞+0.2PV 的 0.09%HPAM 段塞+0.3PV 的 0.05%HPAM 段塞

表 3-2 岩心驱油试验结果

Tab.3-2 Data of the coreflooding test

ASP 体系	岩心尺寸 (cm)	水测 渗透率 ($10^3 \mu\text{m}^2$)	含油 饱和度 (wt%)	水驱 采收率 (Wt%)	化学 驱采收率 (wt%)	提高 采收率 (wt%)
AH-3	$\Phi 2.5 \times 30$	120	59.8	48.3	69.2	20.9

3.4 结果与讨论

化合物的性质是由其结构决定的，分子本身结构决定了该化合物的熔点、沸点、溶解度、溶液性质以及化学反应的特点。表面活性剂也不例外。它的分子结构特征是一种既亲油又亲水的两亲分子，分子具有不对称结构，由两部分组成，一部分是溶于水，具有亲水性质的叫亲水基，另一部分不溶于水而溶于油，叫做亲油基或疏水基。这两部分分别处于表面活性剂分子的两端，为不对称的分子结构。亲水基部分可以是带电荷的正负离子、也可以是不带电荷的极性基团。亲油基部分一般是含碳、氟、硅的烃类，这些烃类基团可能是直链、支链、环状和芳香结构，也可以是聚合的大分子。

表面活性剂这种分子结构不仅能防止油水两相相互排斥，而且具有把两相连接起来的功能。但并非所有两亲结构的分子都是表面活性剂，只有那些碳氢链在 8~20 碳原子的两亲分子才称作表面活性剂。对于同系列的直链表面活性剂，M. J. Rosen 对不同亲油

基结构的表面活性剂的界面张力减少的效率进行了热力学推导^[24], 得出了在相同亲水基、相同温度的条件下, 降低界(表)面张力的效率以下列等式表示:

$$pC_{20} = \left[-\Delta G_{(-CH_2-)}^{\circ} / 2.3RT \right] \times m + K_1 \quad (3-3)$$

式中 m 为烃链中碳原子总数 $(n+1)$; K_1 为常数。

此式指出, 效率因子 PC_{20} 是直链亲油基中碳原子数的线性函数, 它随着碳原子数的增加而增大。这个关系式对一些阴离子、阳离子和非离子表面活性剂同系物也是正确的。亲油基长度增加, pC_{20} 值增大。 pC_{20} 值越大, 表面活性剂就越有效地被吸附于界面, 就越有效地降低表面张力或界面张力。

在本试验中, 以碳链长度分别为 14、16 和 18 的 α -烯烃合成的 AOS, 因其碳链长度不同, 合成的表面活性剂的亲油性能也不相同, 符合上述等式所阐述的线性关系。对于试验所用油水体系来说, 只有亲油基碳链最长的 AOS-18 形成的表面活性剂体系可使油水间的界面张力达到超低。

3.5 本章小结

(1) 对于试验所有油水, 国产混合 LAO 合成的 AOS 及进口单一 LAO 合成的 AOS 表面活性剂体系可使油水间的界面张力降到 10^{-2} mN/m, 无法使油水界面张力达到 10^{-3} mN/m 的超低数值。

(2) 合成的 AOS 与重烷基苯磺酸盐复配使用, 可使油水间界面张力达到 10^{-3} mN/m, 而且复配表面活性剂体系对强碱 NaOH 及弱碱 Na_2CO_3 都可在一定范围内使体系达到超低界面张力。

结 论

根据实验结果及讨论得到以下结论:

1. 采用气体 SO_2 膜式磺化 α -烯烃可得到质量稳定的 α -烯烃磺酸盐, 室内合成的最佳工艺条件为:

磺化反应温度($^{\circ}\text{C}$)	50
SO_2 气提塔温度($^{\circ}\text{C}$)	150 ± 2
冷却水温度($^{\circ}\text{C}$)	≤ 30
SO_2 气体浓度	5%
摩尔比 $\text{LAO}:\text{SO}_2$	1:1.05
水解反应温度($^{\circ}\text{C}$)	170
水解反应时间(min)	60

2. 应用试验中, 配方优化结果表明: α -烯烃磺酸盐不宜单独用于三次采油中; α -烯烃磺酸盐与重烷基苯磺酸盐复配使用可以较好的用于三次采油中, 由于 ASP 体系中碱—表面活性剂—聚合物三者之间存在的协同效应, 使体系在较宽的表面活性剂浓度范围 (0.1%~0.3%有效浓度)、较宽的碱浓度范围 (0.6%~1.2%有效浓度) 内保持 10^{-3} 数量级 mN/m 的界面张力。
3. 由于 α -烯烃磺酸盐可改善磺酸盐抗二价阳离子的能力, 复配的三次采油表面活性剂配方体系不但在强碱 NaOH 条件下可使油水界面张力达到超低, 同时在弱碱 NaCO_3 存在条件下也可以使油水界面张力达到 10^{-3}mN/m 。有利于三元复合驱 在油田的大面积推广及减少强碱体系对地层的伤害。
4. 对 α -烯烃磺酸盐与重烷基苯磺酸盐复配的 AH-3 体系界面张力稳定性、ASP 体系的稳定性及复配体系溶解性的测试结果表明: 复配体系的性能稳定, 适合于油田三次采油使用。
5. 驱油试验结果表明: 在大庆油田地质条件下, AH-3 体系采收率可以提高 20%左右。

参考文献

- [1] 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. 65~66.
- [2] W.liltmann. Developments in Petroleum Science[J]. Polymer Flooding, 1988, 24: 14~15.
- [3] 廖广志, 王启民, 王德民. 化学复合驱原理及应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999. 113~114.
- [4] 大庆油田勘探开发研究院. 复合驱提高采收率矿场试验[R]. 大庆石油管理局. 1995.
- [5] 孟海林, 孙明和. α -烯基磺酸盐的生产和应用开发[J]. 日用化学工业, 1994, 2: 13~19.
- [6] M. Tuvel1 . 国际洗涤剂和表面活性剂技术讨论会文集[C]. 轻工部日化所译编. 1990, 10: 23~27, 81~100.
- [7] S.N.Trevidi A New generaton surfactant, alpha olefin sulfonates, manufacture application and safety[R]. 技术交流资料. 1991.
- [8] 梁梦兰. 表面活性剂和洗涤剂的制备、性质与应用[M]. 北京: 科学技术出版社, 1990. 52~58.
- [9] 邹文华, 曹光群, 俞霞. α -烯基磺酸盐的性能及其应用研究[J]. 香料香精化妆品. 2002, 6: 18~22.
- [10] 孙明和. AOS 生产与应用情况[J]. 日用化学品科学. 1996, 8 (4): 15~17.
- [11] 王守清, 温键. AOS 的制备、性能和应用[J]. 日用化学工业. 1994, 20: 185~189.
- [12] N.B.Godre. Soapa Private Limited Bombay India[C]. 油脂原料洗涤用品国际学术讨论会文集. 1987, 111~120.
- [13] 杨承志. 化学驱提高石油采收率[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999. 121~126.
- [14] 杨承志, 韩大匡等著. 化学驱油理论与实践[M]. 北京: 石油工业出版社, 1996. 89~92.
- [15] 韩冬, 沈平平. 表面活性剂驱油原理及应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001. 192~193.
- [16] 王云峰, 张春光, 侯万国. 表面活性剂及其在油气田中的应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995. 166~167.
- [17] 姜继水, 宋吉水. 提高石油采收率技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999. 58~59.
- [18] 陈绍州, 徐佩若. 石油化学[M]. 山东: 华东化工学院出版社, 1993. 96~97.
- [19] 吴绍祖. 石油化学[M]. 甘肃: 兰州大学出版社, 1993. 55~57.
- [20] 沈平平. 2010 年石油开采工业发展对提高采收率科技发展的需求[C]. 表面活性剂/功能助剂在石油工业领域应用技术研讨会, 2003. 15~17.
- [21] W.Herman de Groot. Sulphonation Technology in the Detergent Industry[M]. Kluwer

Academic Publishers B.V. 1991. 5~6.

- [22]大庆石油管理局勘探开发研究院. 坚持稳油控水方针, 发展三次采油技术, 保持油田持续稳产[R]. 1997.
- [23]张景存. 大庆原油微乳液在岩芯上的驱油效率[J]. 油田化学, 1984. 4:16~18.
- [24]郝爱军. 重烷基苯磷酸盐的合成及其在三次采油中的应用研究[D]. 无锡: 无锡轻工业学院, 1997.

发表文章目录

- 1.陈丽文, 宋丽珍. 重烷基苯 SO_3 磺化及重烷基苯磺酸钠在油田三次采油中的开发与应用[C]. 2004 (第三届) 全国三氧化硫磺化/硫酸化技术与市场研讨会文集. 2004, 66~69.
- 2.陈卫民, 陈丽文. 油田三采用重烷基苯磺酸盐的工业化生产[C]. 2006 中国表面活性剂会议文集. 2006, 398~403.
3. 陈卫民, 陈丽文, 张达生. SO_3 磺化产品在油田三次采油中的应用[C]. 2006 (第四届) 全国三氧化硫磺化/硫酸化技术与市场研讨会文集. 2006, 14~18.
4. 陈卫民, 陈丽文. 油田三采用重烷基苯磺酸盐产品性能影响因素分析[C]. 2007 (第六届) 中国日用化学工业研讨会论文集. 2007, 135~138.

致 谢

本论文是在于涛教授的严格要求和精心指导下完成的，在此向于涛老师致以诚挚的感谢。三年多来，于涛老师深厚的专业知识、努力创新的拼搏精神、严谨的治学态度、丰富的实践经验、勤恳的工作作风，使我受到了深刻的启迪和深远的影响，并将终生受益。值此论文完成之际，谨在此表示最真诚的敬意。

在试验过程中得到了东昊投资有限公司张达生主任、张景超副总经理和陈卫民副总工程师的大力帮助，在此表示我诚挚的谢意。

另外，在工作中还得到了东昊公司项目组宋丽珍、于厚鑫的帮助，在此一并表示感谢。

AOS研制及其在三次采油中的应用

作者: [陈丽文](#)
学位授予单位: [大庆石油学院](#)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y1224933.aspx

授权使用: 胜利油田中胜环保有限公司(dmzshb), 授权号: 6ca4d7bd-1668-4fb2-8759-9ecf00f39003

下载时间: 2011年4月24日