

## 稠油磺酸盐及其对稠油的乳化降粘性能研究

马文辉<sup>1,2</sup> 赵鹏<sup>1</sup> 徐群<sup>1</sup> 钱昱<sup>3</sup>

(1. 齐齐哈尔大学化学与化工学院 2. 大连理工大学精细化工国家重点实验室)

(3. 中石油大庆油田公司勘探开发研究院)

**摘要** 乳化降粘开采稠油是一项提高稠油采收率的新技术,开发廉价高效的乳化降粘剂是该技术的关键。以大庆黑帝庙稠油为原料,发烟硫酸为磺化剂,合成了稠油磺酸盐。考察了酸烃比、反应温度、反应时间对磺化反应的影响。确定了磺化反应的最佳工艺条件为:酸烃比 1.6: 1,反应温度为 50℃~55℃,反应时间为 2 h。测试了其对于稠油的乳化降粘性能,结果表明,35℃时,稠油磺酸盐对稠油具有较好的乳化降粘效果,降粘率达 90% 以上。复配后效果更佳,且具有较好的适用性。

**关键词** 大庆黑帝庙稠油 稠油磺酸盐 合成 乳化降粘

近年来,乳化降粘开采稠油的研究十分活跃,该技术的关键是选择优质高效的乳化降粘剂。一般来说,乳化降粘剂的主要成分是表面活性剂,因此研制开发质量稳定,适应性较广的高效廉价表面活性剂,对经济地开采稠油具有重大的现实意义<sup>[1-3]</sup>。

本研究以大庆黑帝庙稠油为原料,合成出稠油磺酸盐(Heavy Crude Oil Sulfonate,缩写为 HCOS)表面活性剂。由于其亲油基源于稠油组分,与稠油结构相似,根据相似相溶原理,其在井下应更易形成 O/W 型乳状液,从而对稠油具有乳化降粘效果。

将稠油磺酸盐作为乳化降粘剂,不仅为稠油资源的深加工找到了一条高附加值的新途径,且由于稠油原料价廉易得,所得磺酸盐比市售表面活性剂具有明显的成本优势而具有广阔的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

大庆黑帝庙稠油馏分;发烟硫酸(20%),AR,北京市李遂化工厂;无水乙醇,AR,哈尔滨化工化学试剂厂;氢氧化钠,AR,哈尔滨金丽化工世纪有限公司;石油醚(60℃~90℃),哈尔滨市化化学试剂厂;实验用水为模拟大庆油田配制水(总盐度 4 456 mg/l)。

### 1.2 仪器

AVATAR370 型傅立叶红外光谱仪,NDJ-I 型旋转粘度计,K10ST 型数字张力仪等。

### 1.3 合成方法<sup>[4-6]</sup>

在装有搅拌器、温度计、恒压滴液漏斗的三颈瓶中,加入一定量的稠油馏分,并在恒压滴液漏斗中加入一定量的发烟硫酸,水浴升温,滴加一定量的发烟硫酸,滴毕,恒温搅拌反应一段时间,然后用 NaOH 水溶

液中和并控制终点 pH 值 8~9,用 50% 乙醇水溶液对其进行抽提,即得 HCOS 产品。

## 1.4 产品性能评价

### 1.4.1 组成及平均相对分子质量和单元的确定

按文献[7]所述多级溶剂萃取法来测定 HCOS 的组成;按文献[8]所述两相滴定法测定 HCOS 的平均相对分子质量,确定参加反应的基本单元。

### 1.4.2 乳化降粘性能测定<sup>[9-10]</sup>

(1) 乳状液的制备:按设计油水体积比,将一定浓度活性水加入到盛有稠油样的 100 ml 具塞量筒中,放入恒温水浴中,充分振荡 20 min 后即得乳状液。通过液滴分散技术鉴别乳状液类型。

(2) 稳定性评价:将新制备的稠油乳状液放回恒温水浴中静置并计时,记录不同时间析出水的体积,测试 1 h 后上层乳状液类型。按式(1)计算分水率。

$$f_w = V_1 / V_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中: $f_w$  为分水率,%; $V_1$  为析出水的体积,ml; $V_2$  为制备乳状液时所用活性水的体积,ml。

$f_w$  值越小,表明乳状液越稳定。

(3) 降粘率:在 100 ml 烧杯中加入定量稠油样,恒温 10 min 后测其粘度  $\eta_0$ ;测量相同温度下稠油乳状液粘度  $\eta_r$ ;则降粘率为:

$$R = (\eta_0 - \eta_r) / \eta_0 \times 100\% \quad (2)$$

$R$  值越大,表明降粘效果越好。

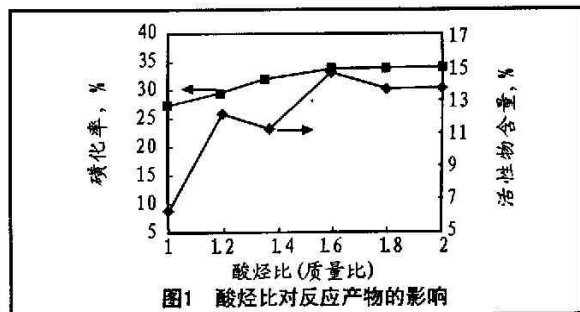
## 2 结果与讨论

### 2.1 合成工艺条件的优化

#### 2.1.1 酸烃比的影响

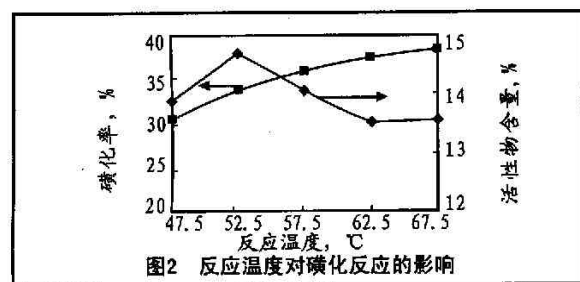
在反应温度 50℃~55℃,反应时间 2 h 条件下,考察了酸烃比对稠油磺化率及对产物的影响(图 1)。

从图1可知,随着酸烃比的增加,磺化率逐步增大,活性物含量也在逐步增大,当增大到1.6:1时原油磺化率趋于平稳,活性物含量呈下降趋势。当酸烃比过大时,过多副反应的发生,使得活性物含量降低。综合以上因素考虑,确定1.6:1为最佳酸烃比。



### 2.1.2 反应温度的影响

在酸烃比为1.6:1,反应时间2 h条件下,考察反应在47.5℃~67.5℃时对磺化反应的影响(图2)。



由图2可知,在考察温度范围内,随着反应温度的升高,磺化率升高,活性物含量呈下降趋势,在55℃以后磺化率趋于稳定,活性物含量下降。从磺化反应热力学来分析,温度的升高,可以加快反应速度,提高磺化率。另外也有利于相对分子质量大的芳烃被磺化,使得HCOS的平均相对分子质量及相关联的反应“单元”相对质量升高。但当反应温度过高时会引起副反应的发生,使活性物含量下降,HCOS的平均相对分子质量及相关联的反应“单元”相对质量下降。因此控制反应温度在55℃左右。

### 2.1.3 反应时间的影响

在酸烃比为1.6:1,反应温度为50℃~55℃条件下,考察了反应时间对磺化反应的影响(图3)。由图3可知,随着反应时间的增加,磺化率增加,当反应时间为2 h时,原料的转化率和活性物的含量达到最大值,而后稍有下降。

## 2.2 HCOS的组成分析及结构表征

### 2.2.1 HCOS的组成分析

在酸烃质量比为1.6:1,反应温度为50℃~55℃,反应时间为2 h的条件下,合成的稠油磺酸盐组成分析如表1。

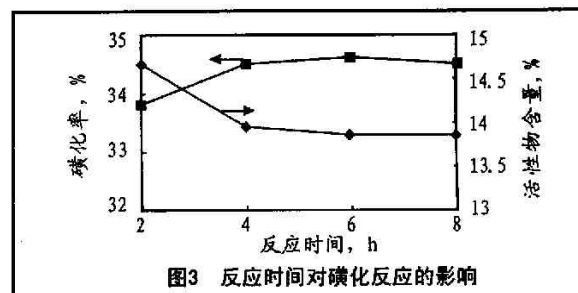


表1 HCOS组成分析

活性物含量 $\omega, \%$	无机盐及酸渣 $\omega, \%$	未磺化油 $\omega, \%$	可挥发物 $\omega, \%$	平均反应单元 相对质量*
14.68	36.84	8.87	39.61	686

注: \* HCOS经除油、除盐后测定。

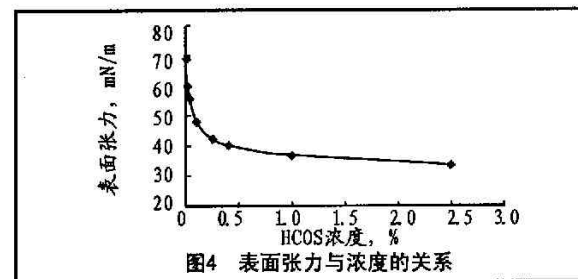
从表1可以看出,在优化工艺条件下合成的稠油磺酸盐,其活性物含量比较高,且未磺化油含量较低。

### 2.2.2 HCOS的结构表征

分别对未磺化稠油, HCOS(除油、除盐后)进行IR光谱分析, HCOS的IR谱中有特征吸收峰: $\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})=1190.78 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{S}=\text{O})=1052.28 \text{ cm}^{-1}$ ,它们是石油磺酸盐中S=O的不对称伸缩振动和对称伸缩振动。此外 $\nu(\text{R}-\text{S})=636.71 \text{ cm}^{-1}$ ,此为R-S的伸缩振动。而未磺化油中只有C-H, C=C振动频率峰,未发现S=O, R-S的特征吸收峰,从而证实所得为目标产物。

### 2.3 表面张力及临界胶束浓度

在25℃时测定了不同浓度的HCOS的表面张力(图4)。从图4可知,合成的HCOS有较强的降低表面张力的能力,其 $\text{CMC}=0.10\%$ ,  $\gamma_{\text{CMC}}=36.0 \text{ mN/m}$ 。



## 2.4 稠油乳化降粘性能评价

### 2.4.1 NaOH添加量对乳化降粘性能影响。

由于稠油中含有的酸性物质(如环烷酸、沥青质

酸)是潜在的活性原料,可被碱活化形成乳化剂。黑帝庙稠油酸值(128.31 mg KOH/100 g)超过了 20 mg KOH/100g 的酸值筛选标准,由此判定加碱乳化效果应有所改善。

表 2 NaOH 添加量对乳化降粘性能的影响\*

NaOH %	分水率(%) / 时间(min)						$\eta_e$ mPa·s	降粘率 R, %	pH 值
	10	20	30	40	50	60			
0.05	1.16	5.81	11.6	19.7	38.3	52.3	404	90.6	7~8
0.10	0	1.16	3.58	4.32	8.48	10.9	330	92.3	8
0.20	0	0	1.25	3.35	3.90	5.06	284	93.4	8~9
0.30	0	0	0	0	0	1.06	360	91.6	9~10
0.40	0	0	0	0	0	0	420	90.2	10~11
0.50	0	0	0	0	0	0	484	88.7	11~12

注: 35℃,  $\eta_e = 4\ 310\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ , 剪切速率  $1.83\ \text{s}^{-1}$ , O/W = 70/30, HCOS 浓度 0.6%。

从表 2 可以看出, NaOH 的加入有利于乳状液的稳定, 当其添加量达到 0.3% 时, 虽然稳定性很好, 但降粘率却有所下降, 而且其 pH 值已达 10。从降粘率、稳定性以及对管路的腐蚀性等三方面综合考虑, 确定 0.20% 为最佳加碱量。

#### 2.4.2 HCOS 的添加量对乳化降粘性能影响

对不同浓度的 HCOS 活性水溶液进行乳化降粘实验, 结果见表 3。

表 3 HCOS 添加量对稠油乳化降粘性能的影响\*

HCOS %	分水率(%) / 时间(min)						$\eta_e$ mPa·s	降粘率 R, %
	10	20	30	40	50	60		
0.1	3.50	3.50	4.10	6.40	9.62	11.55	400	90.7
0.2	3.50	3.50	3.85	4.00	5.65	8.58	384	91.1
0.4	2.60	3.35	3.35	4.18	5.28	6.45	320	92.6
0.6	0	0	1.25	3.35	3.90	5.06	284	93.4
0.8	0	0	0	0	2.25	3.06	325	92.4

注: \* 35℃,  $\eta_e = 4\ 310\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ , 剪切速率  $1.83\ \text{s}^{-1}$ , O/W = 70/30, NaOH 浓度 0.2%。

由表 3 可知, 增加 HCOS 的量, 降粘率及乳化稳定性提高, 当 HCOS 加量为 0.6% 时, 降粘率达最大。但稠油乳状液粘度依然较高, 故有必要进行复配工作。

#### 2.4.3 二元复配实验

选用非离子型表面活性剂与 HCOS 进行二元复配实验。非离子型降粘剂具有抗盐性高、发泡性低、易形成低粘度乳状液等优点; HCOS 具有比非离子更强的降低界面张力能力, 且价格便宜。若采用此二元复合配方, 既可以提高非离子型的浊点, 又可提高阴离子型的抗盐性, 还可减少形成稳定的 O/W 型乳状液所需降粘剂的总量。实验结果见表 4。由表 4 可知, 复合配方对稠油表现出良好的乳化降粘效果, 尤其是 (HCOS/Tween-20 = 4/1) 的配方, 稠油乳状液的粘度大幅降低。

表 4 二元复合配方的乳化降粘效果\*

配方组成	分水率(%) / 时间(min)						$\eta_e$ mPa·s	降粘率 R, %
	10	20	30	40	50	60		
HCOS/OP-10 = 4/1	1.37	1.65	2.36	2.86	2.98	2.98	219.8	94.9
HCOS/Tween-20 = 4/1	0	0	0	0	0	0	99.1	97.7
HCOS/AEO-9 = 4/1	1.16	1.66	1.86	2.37	2.37	3.98	176.7	95.9

注: \* 35℃,  $\eta_e = 4\ 310\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ , 剪切速率  $1.83\ \text{s}^{-1}$ , O/W = 70/30; 表面活性剂总浓度 0.6%, NaOH 浓度 0.2%。

#### 2.5 适用性

考察了二元复合配方 (HCOS/Tween-20 = 4/1) 对辽河油田产特稠油的降粘效果, 结果见表 5。

表 5 二元复合配方对辽河特稠油的降粘效果\*

油水比	$\eta_e$ , mPa·s	降粘率 R, %
70/30	350	98.1
60/40	210	98.9
50/50	112	99.4

注: 60℃, 辽河特稠油  $\eta_e = 18\ 600\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ , 剪切速率  $1.83\ \text{s}^{-1}$ , HOS/Tween-20 浓度 0.6%; NaOH 浓度 0.2%。

可见该配方对辽河特稠油也有明显的降粘效果。

### 3 结 论

(1) 在室内合成了可用作稠油乳化降粘剂的稠油磺酸盐表面活性剂, 确定了较佳合成工艺条件: 酸烃比 (质量比) 1.6:1; 反应温度 50℃~55℃; 反应时间 2 h。

(2) 对稠油的乳化降粘效果进行了室内评价, 35℃ 时, 降粘率达 90% 以上, 复配后效果更佳, 且具有较强的适用性。

#### 参 考 文 献

- 1 马文辉, 梁梦兰, 袁红等. 稠油低温乳化降粘剂 BL-1 的研制及应用. 油田化学, 2002, 19(2): 134~137
- 2 高树棠. 大庆馏分油石油磺酸盐的合成和分析. 油田化学, 1989, 6(1): 65~71
- 3 李梦周, 龚大力, 尉小明. 超稠油乳化降粘剂 SHVR-02 的研制. 油田化学, 2004, 21(1): 26~28
- 4 任敏红. 石油磺酸盐 KPS 的优化合成. 油田化学, 2001, 18(4): 330~333
- 5 梁梦兰, 冯卫华. 三次复合驱油用天然石油磺酸盐的制备及性能研究. 精细石油化工, 1999, 4: 15~17
- 6 许虎君, 夏纪鼎. 三次天然用石油磺酸盐的研制. 华东理工大学学报, 1996, 22(1): 33~37
- 7 Marquez N, Gonzalez S, Subero N, et al. Isolation and characterization of petroleum sulfonates. The Analyst, 1998, 123: 2329~32
- 8 张光辉, 阙兆新, 马清宝. 两相滴定法在石油磺酸盐表面活性剂体系中的应用. 黑龙江石油化工, 2001, 12(1): 43~48
- 9 NEIHAL S AHMED. Stability and Rheology of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsion Stabilized by an Anionic Nonionic Surfactant Mixture. Petroleum Science and Technology, 1999, 17(5): 553~576
- 10 Nael N. Zaki, et al. Surfactant stabilized crude oil-in-water for pipeline transportation of viscous crude oil. Colloids and Surfaces, 1997, 125: 19~25

#### 作者简介

马文辉: 生于 1970 年, 男, 副教授, 齐齐哈尔轻工学院高分子材料工程专业学士 (1992), 北京工商大学应用化学专业硕士 (2001), 现为大连理工大学精细化工国家重点实验室博士生 (2004- )。主要从事油田化学品方面的研究。