

Molecular Structure Design and Synthesis of a New Block Amphoteric Surfactant

Yao Zheng, Meilong Fu*, Baofeng Hou, Haijun Wu

School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan Hubei
Email: *cdcth1995@sina.com

Received: Jun. 10th, 2019; accepted: Aug. 15th, 2019; published: Oct. 15th, 2019

Abstract

Based on the GC/MS method, the crude oil composition of Wellblock Z in J Oilfield was analyzed, and the internal standard method was used for the quantitative test. Based on this, a block polyether anionic-non-amphoteric surfactant PPS was designed and synthesized. The oil-water interfacial tension of the synthetic product and its mixture with the fatty alcohol polyethenoxy ether sulfate (AES) was determined. Both of the oil-water interfacial of PPS and the PPS/AES compound system can reach the order of 10^{-2} mN/m. The results of indoor simulated oil displacement experiments show that compared with water flooding, the PPS/AES (1:1) compound system can improve the oil displacement efficiency by 11.10%. In 2017, the compound system was used in Well X-6-6 with accumulated oil increment of 95%.

Keywords

Crude-oil Composition Analysis, Performance Evaluation, Anionic-Non-Amphoteric Surfactant, Interface Tension, Oil Displacement Efficiency

*通信作者。

一种新型嵌段类两性表面活性剂的分子结构设计及合成

张 瑶, 付美龙*, 侯宝峰, 吴海俊

长江大学石油工程学院, 湖北 武汉

作者简介: 张瑶(1995-), 女, 硕士生, 现主要从事油田化学和提高采收率方面的研究工作。

Email: cdcth1995@sina.com

收稿日期: 2019年6月10日; 录用日期: 2019年8月15日; 发布日期: 2019年10月15日

摘 要

基于气相色谱/质谱联用的方法, 对J油田Z井区的原油组分进行了分析, 并利用内标法进行了定量测试。设计合成了一种亲油基与原油结构相似的嵌段聚醚类阴-非两性表面活性剂(PPS)。对合成产物及其与脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)复配体系的油水界面张力进行了测定, 两者的油水界面张力数量级均可达 10^{-2} mN/m。室内驱油试验结果表明, 与水驱相比, PPS/AES (1:1)复配体系可提高驱油效率11.1%。2017年, 该复配体系应用于216斜-6-6井, 累积增油95%。

关键词

原油组分分析, 性能评价, 阴-非两性表面活性剂, 界面张力, 驱油效率

Copyright © 2019 by author(s), Yangtze University and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 原油组成结构表征分析

利用 Angenit 6890N GC/5975 MSD 型色谱/质谱联用仪对 J 油田 Z 井区原油组分进行了分析, 分析可知饱和烃、芳烃、非烃和沥青质在原油中的质量占比分别为 38.99%、21.58%、18.61% 和 7.93%。

1.1. 饱和烃色质分析

该区块原油饱和烃总离子流图如图 1 所示, 与标准图谱库对照发现, 饱和烃油样中含有直链、支链和环状结构。定量分析结果表明, 每克油样中含饱和烃中链烷烃 183.68 mg, 其中直链烷烃为 101.03 mg, 支链烷烃为 38.53 mg, 环烷烃为 43.09 mg, 油样中 2 环、3 环、4 环和 5 环烷烃分别为 0.56、1.28、22.98、18.27 mg。

1.2. 芳烃色质分析

该区块原油中芳香烃混合物总离子流图如图 2 所示, 与标准谱图库对照发现, 芳香烃混合物油样中含有 2、3、4、5 环状结构。定量分析结果表明, 每克油样中芳烃中烷基苯(1 环)的质量较高, 为 10.34 mg,

其中直链烷基苯为 3.88 mg, 烷基甲基苯为 6.46 mg。芳烃中萘系列(2 环)的质量为 1.79 mg, 菲系列的质量(3 环)为 0.28 mg, 屈系列、三芳甾烷和甲基三芳甾烷(4 环)质量为 2.72 mg。

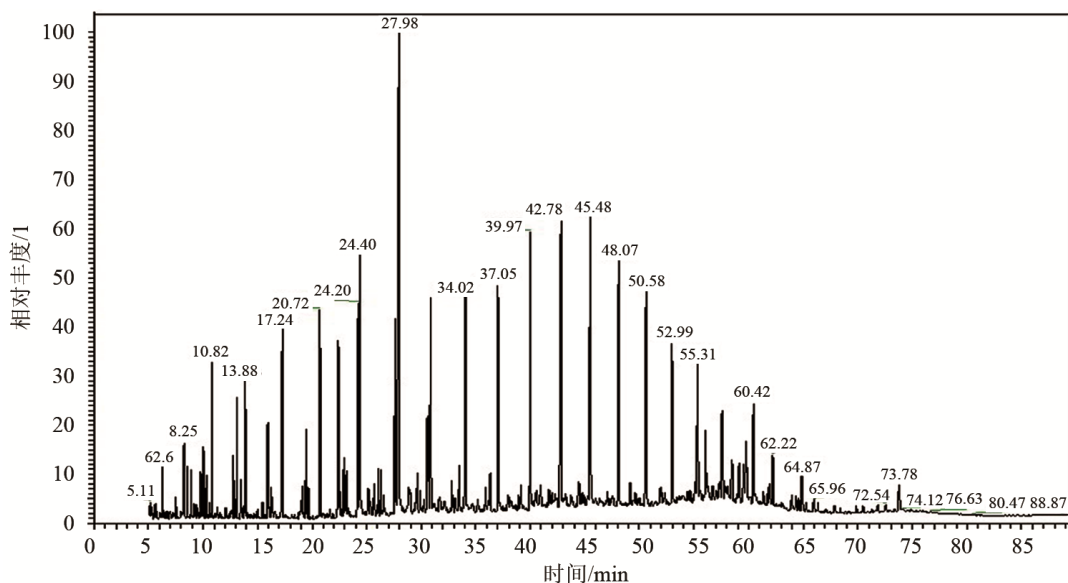


Figure 1. Saturated hydrocarbon

图 1. 饱和烃总离子流图

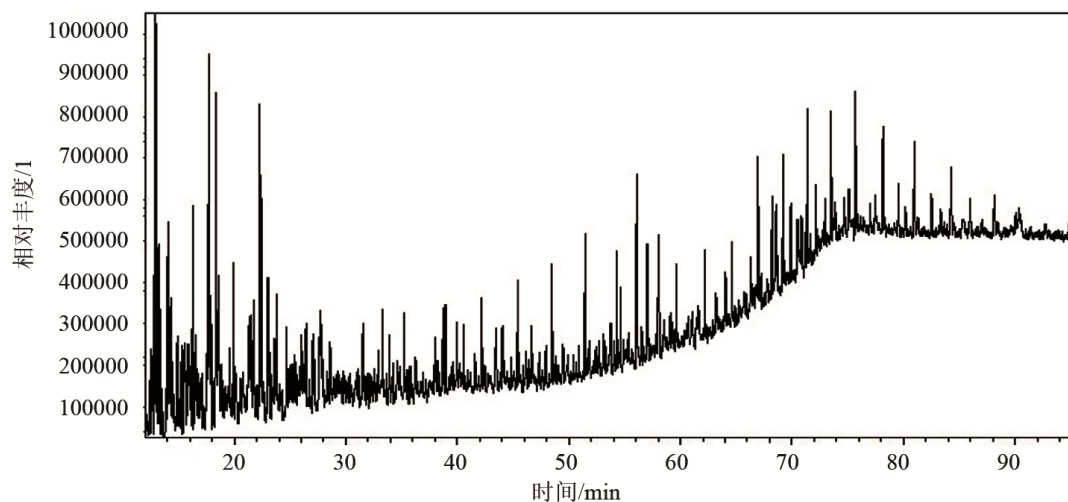


Figure 2. The total ion flow chart of aromatic hydrocarbon mixture

图 2. 芳香烃混合物的总离子流图

2. 试验部分

2.1. 试验试剂和仪器

试剂: 无水乙醇, 亚硫酸氢钠, 氢氧化钾, 氢氧化钠, 氯化钠, 苯乙烯, 苯酚, 环氧乙烷, 环氧丙烷, 均为分析纯; 发烟硫酸, 化学纯。

仪器: 4~0.6 型高温高压反应釜, 上海申立玻璃仪器有限公司; SHZ-D (III)型循环水式真空泵, 西安博创仪器设备有限公司; RE-5003E 型旋转蒸发器, 巩义市宇翔仪器有限公司。

2.2. 试验方法

称取摩尔比为 5:1 的苯乙烯和苯酚, 向苯酚中加入一定量的对苯二酚和硫酸, 利用恒压滴液漏斗, 在 120℃ 条件下向溶液中逐滴滴加苯乙烯(以减少自聚副反应的发生), 合成中间体。将中间体和环氧丙烷按摩尔比 1:25 加至反应釜中, 注入摩尔分数为 8.0% 的 NaOH。150℃ 真空条件下反应 5 h, 磁力搅拌(转速 500 r/min), 减压蒸馏去除过量的环氧丙烷[1] [2] [3], 得到环氧丙烷醚化产物。在真空条件下加入摩尔比 1:60 的环氧丙烷醚化产物和环氧乙烷, 随后将摩尔分数 15% 的 NaOH 加至反应釜中。120℃ 条件下反应 5 h, 磁力搅拌(转速 500 r/min) [4] [5] [6]。减压蒸馏去除过量环氧乙烷, 得到环氧乙烷醚化产物。

在冰盐浴的条件下, 用恒压滴液漏斗逐滴滴加发烟硫酸 1.5 h。滴加完毕后, 在室温条件下, 使摩尔比为 1:1.1 的环氧乙烷醚化产物与发烟硫酸反应 48 h [7]。边搅拌边向烧瓶中滴加一定量的水进行分酸, 得到的油层即为产物粗品。在冰水浴条件下用 NaOH 缓慢中和产物粗品至溶液 pH 值等于 8, 蒸发过滤得到阴-非两性表面活性剂(PPS) (图 3)。

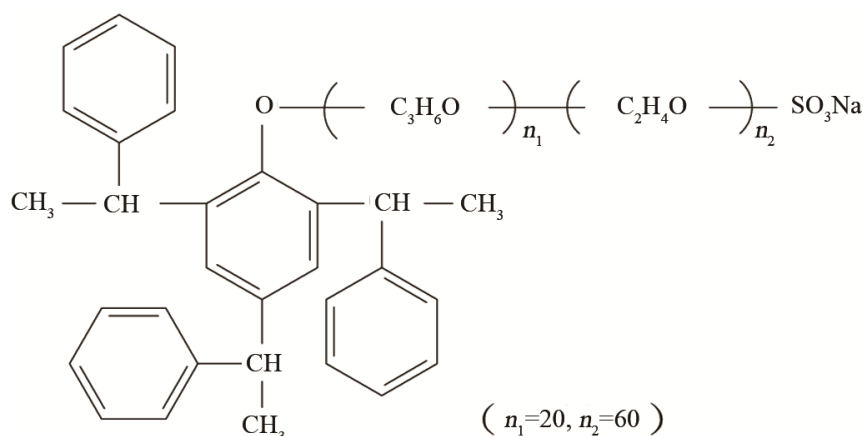


Figure 3. The structure of PPS ion
图 3. PPS 分子结构图

2.3. 界面张力的测定

利用旋转滴定法(SY/T 5370-1999)测定界面张力。实验用水为 J 油田 Z 井区模拟地层水, 离子组成见表 1。

Table 1. The ionic composition of simulated formation water

表 1. 模拟地层水离子组成

地层水离子及质量浓度/(mg·L ⁻¹)						总矿化度/(mg·L ⁻¹)
Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
92215.74	751.50	76.00	140913.75	3482.18	343.24	237782.41

2.4. 物理模拟驱油实验

选择 5 块天然岩心制作成长岩心模型(岩心的物性参数见表 2), 充分饱和水、油后, 置于油藏温度下静置老化 24 h, 持续注入 Z 井区的模拟地层水, 水驱至含水率达到 98%, 转注表面活性剂段塞, 继续水驱至含水率达到 100%。记录岩心的压差、采收率和含水率。

Table 2. The physical parameters of selected natural cores in oil displacement test
表 2. 驱油实验所选天然岩心的物性参数

岩心编号	岩心长度/cm	渗透率/mD	孔隙体积/mL
1	7.91	28.83	4.88
2	7.37	32.44	4.92
3	8.65	27.52	5.12
4	7.52	33.40	5.25
5	9.29	24.29	5.35

3. 结果与讨论

3.1. 表面活性剂的结构表征

PPS 红外光谱图测定结果见图 4, 690~936 cm^{-1} 之间的多个面外弯曲振动吸收峰归属于苯环的多取代官能团; 1475 cm^{-1} 处的吸收峰是苯环的 C-C 骨架振动吸收峰; 1245 cm^{-1} 处的吸收峰是硫酸酯基的伸缩振动峰, 1103 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰归属于嵌段聚醚部分的官能团。由上述分析可判断合成的产物为目标产物 PPS。

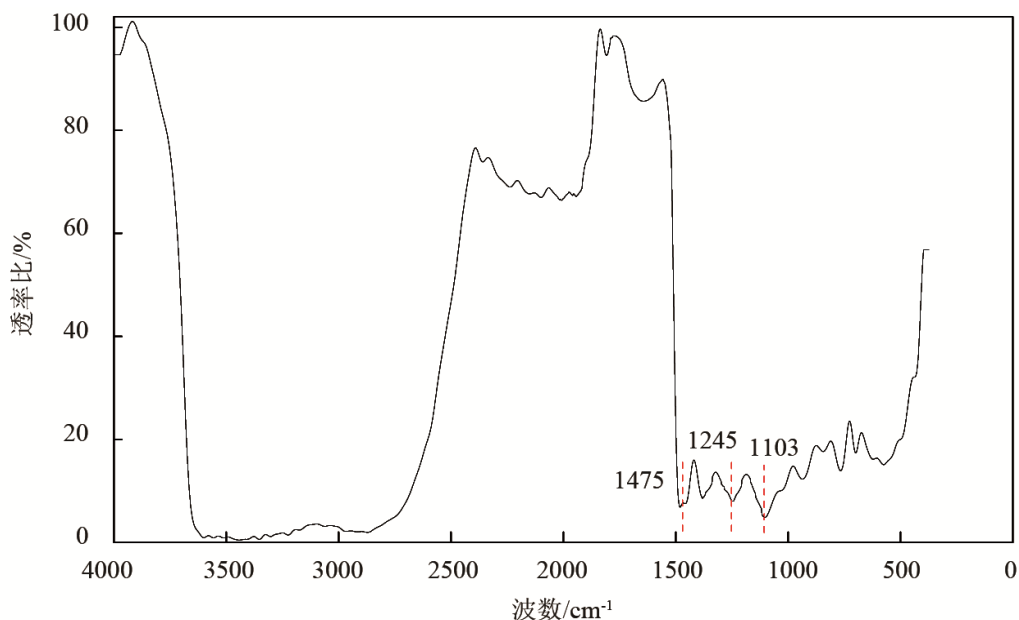


Figure 4. The diagram of PPS infrared spectrum
图 4. PPS 红外光谱图

3.2. 界面张力的测定

测试发现 PPS 溶液与 Z 井区原油间界面张力可达 5.65×10^{-2} mN/m。为了进一步改善其界面活性, 将 PPS 和与其结构相似的脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)进行复配。取质量分数为 0.1% 的复配体系测其油水界面张力, 结果见图 5, 当 PPS 与 AES 质量配比为 1:1 时的复配体系(以下简称 PSS/AES (1:1))的界面张力最低(约 1.39×10^{-2} mN/m)。

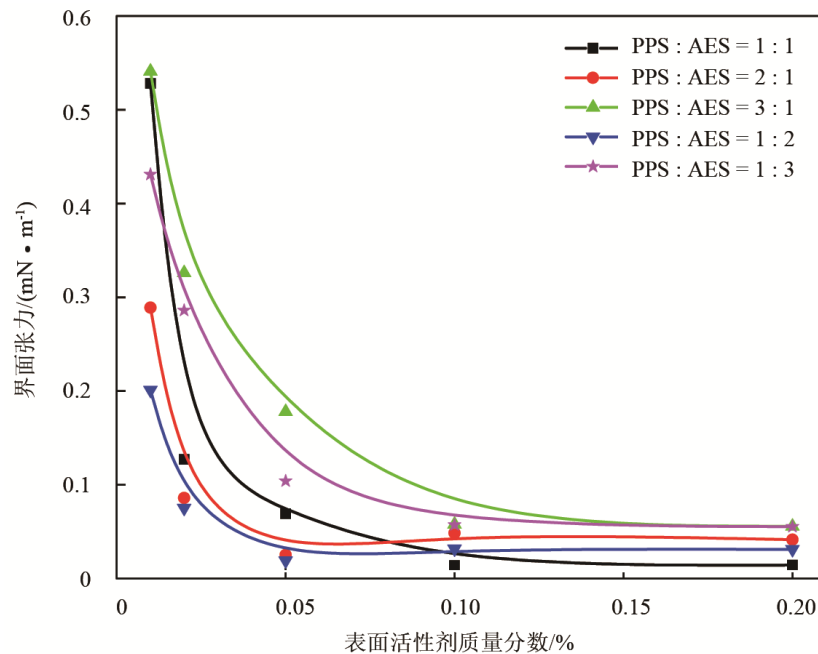


Figure 5. The oil-water interfacial tension of the compound system
图 5. 复配体系的油水界面张力

3.3. 物理模拟驱油试验

PSS/AES (1:1)复配体系的注入量与驱油效率关系如图 6 所示,水驱驱油效率为 31.11%,转注表面活性剂后最终驱油效率可达 42.21%,驱油效率提高了 11.1%。且转注表面活性剂后采出液含水率明显降低。说明 PSS/AES (1:1)复配体系可以达到降水增油的效果。

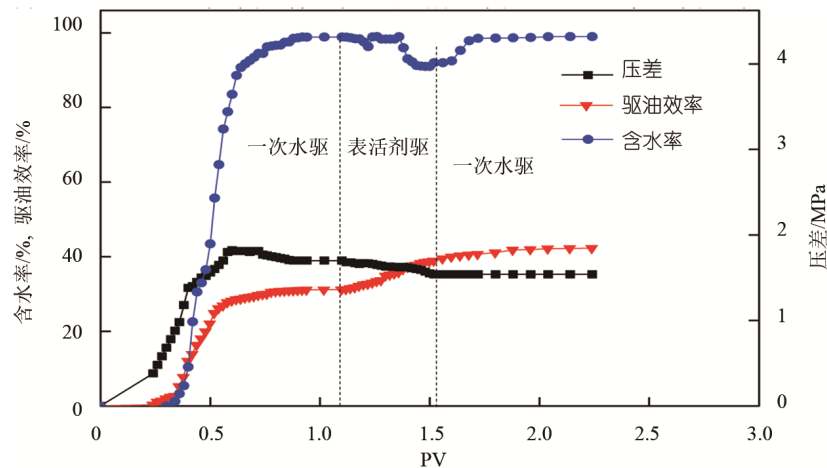


Figure 6. The result of physical simulation oil displacement test
图 6. 物理模拟驱油试验结果

4. 现场试验

J 油田 Z 井区由于水窜原因,该区块大多数油、水井处于关井状态,因此需要调整层内矛盾、提高水驱效率、恢复产能。针对该区块地质特征和存在问题,将质量分数为 0.1%的 PPS/AES (1:1)复配体系作

为驱油剂提高洗油效率, 并辅以延缓沉淀凝胶类调剖剂调整波及体积, 构成复合驱体系。

Z 井区试验井组为 6 注 5 采 1 中心井组。2017 年 10 月 15 日在 Z16 斜-6-6 井转注复合体系, 转注 5 个月后, 低部位 3 口生产井均见效。目前, 井组 5 口采油井日产油量 8.42 t, 总增油量 953.2 t。

5. 结论

1) 基于原油分析结果, 以苯酚和苯乙烯为原料, 合成阴-非两性表面活性剂 PPS, 并利用红外光谱证实了所合成的表面活性剂即目标产物, 总收率为 57.82%。

2) PPS 与 AES 复配体系可有效降低采出液含水率, 在水驱基础上, 可使驱油效率提高 11.1%。

3) 在 J 油田 Z 井区开展注入复合体系进行驱现场试验, 初步见到增油效果。

基金项目

国家科技重大专项“深部液流转向与调驱优化设计技术研究”(2011ZX05010-003)。

参考文献

- [1] 李坤. 壬基酚乙氧基磺酸盐表面活性剂合成及性能研究[J]. 当代化工, 2018, 47(9): 1833-1835, 1843.
- [2] 刘蕾, 李文宏, 王丽莉, 等. 长庆原油组分对甜菜碱表面活性剂溶液界面张力的影响[J]. 油田化学, 2016, 33(2): 291-294.
- [3] 黄海龙, 李红玉, 张雷, 等. 聚氧乙烯醚型表面活性剂的合成及表面性质[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(6): 1330-1335.
- [4] 丁阳, 季定伟, 黄丹. 壬基酚聚氧乙烯醚琥珀酸二酯磺酸钠的合成及染色应用[J]. 现代化工, 2016, 36(5): 78-81.
- [5] 汪学良, 刘猛帅, 赵地顺, 等. 脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸盐的合成研究进展[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2013, 37(2): 205-210.
- [6] 赵晓辉, 王云, 安东, 等. 脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸盐合成方法的改进[J]. 精细石油化工, 2016, 33(1): 11-16.
- [7] 孙明. 驱油阴/两性表面活性剂复配体系协同效应研究[J]. 当代化工, 2017, 46(7): 1329-1332.

[编辑] 帅群