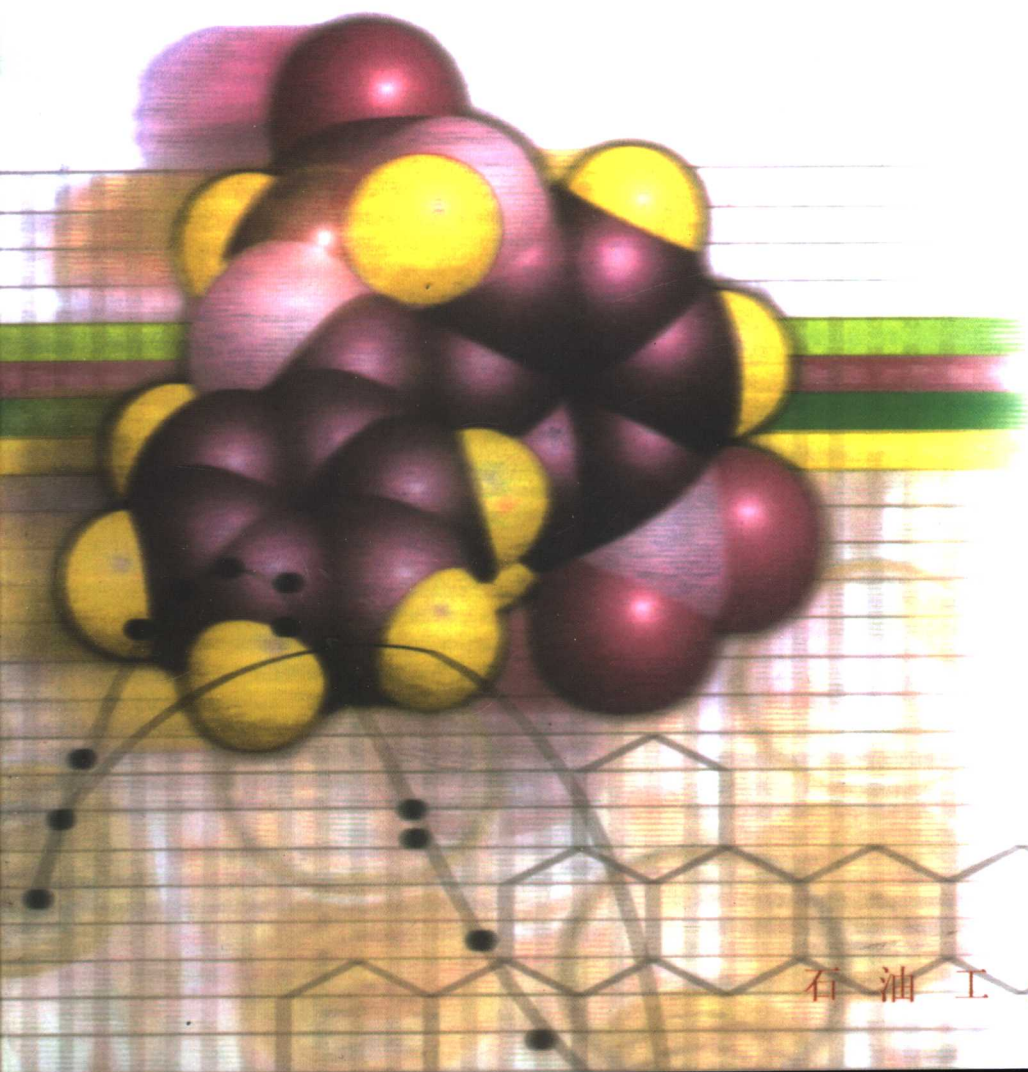


# 大幅度

## 提高石油采收率的 基础研究

沈平平 俞稼镛 主编

(2002年)



石油工业出版社

# 大幅度提高石油采收率 的基础研究

(2002 年)

沈平平 俞稼镛 主编

石油工业出版社

## 内 容 提 要

本论文集为国家重点基础研究项目“大幅度提高石油采收率的基础研究”2000年至2002年的部分研究成果。其主要内容包括:三次采油用表面活性剂和新型聚合物的研制以及结构与性能的关系研究、驱油体系中的各种化学剂之间以及它们与原油组分间的协同效应研究、油水界面膜性质与乳化及破乳规律研究、固-液界面吸附和驱油体系通过孔隙介质色谱分离研究、储层精细描述和地质建模研究、长期水驱后剩余油分布及储层物性变化规律研究;化学驱多相渗流规律研究,化学驱物理模拟和数值模拟研究以及非均质油藏波及效率和驱油效率作用研究等。

本论文集可供从事提高石油采收率工作的技术人员及有关院校师生参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

大幅度提高石油采收率的基础研究(2002年)/沈平平,俞稼镛主编.  
北京:石油工业出版社,2004.4

ISBN 7-5021-4586-9

I. 大…

II. 沈…

III. 采收率(油气开采)-研究

IV. TE357

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 015030 号

大幅度提高石油采收率的基础研究

沈平平 俞稼镛

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.cn

总 机:(010)64262233 发行部:(010)64210392

经 销:全国新华书店

排 版:北京乘设伟业科技排版中心排版

印 刷:石油工业出版社印刷厂印刷

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:18

字数:460 千字 印数:1-500 册

定价:46.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

# 《大幅度提高石油采收率的基础研究》

## 编委会

主任：沈平平

副主任：俞稼镛

委员：刘新厚 罗平亚 李妙贞 李明远

杨普华 贾爱林 颜捷先 李秀生

刘明新 袁士义 王红庄 赵 濉

张 路 李春如

## 前 言

随着我国国民经济的快速发展,对石油的需求也不断提高。根据目前我国油田的开发形势,东部老油田大部分已进入高含水或特高含水阶段,老油田开发难度越来越大,运用三次采油技术来大幅度提高石油采收率的要求越来越广泛和迫切,三次采油技术在“十五”和今后必将发挥越来越重要的作用。

“大幅度提高石油采收率的基础研究”是1999年批准立项的国家重点基础研究发展规划项目,其科学意义在于为大规模提高石油采收率新技术提供坚实的理论依据和科学基础。该项目以基础理论创新为重点,以满足国家重大需求为目标,以化学驱为主要研究内容,通过基础理论的研究带动应用技术的发展。项目启动以来,在首席科学家的主持下,在国家科技部、中国石油天然气集团公司、股份公司和中国科学院的支持下,取得了重要进展并展现了良好前景。

在国家科技部2001年对1999年立项的34个项目的中期评估中,本项目得到了国家科技部及专家评估组的充分肯定和高度评价,在基础理论研究和油田应用方面都取得了重大进展。随着研究工作的深入,一些新的实验现象不断被发现,实验方法和研究手段日益完善,根据研究结果提出了很多新的认识和方法。为了更好地和国内外提高采收率同行进行充分的学术交流,我们汇编了此论文集。

本次收录的论文都是各课题在项目中评估以后的最新研究成果,均未在国内外公开刊物上发表。论文集共收录论文37篇,从驱油体系、驱油体系与油藏相互作用、油藏精细描述、物化渗流与数值模拟4个方面,通过12个相关课题的研究,汇集了提高采收率研究方面的最新进展,可供从事提高石油采收率工作的技术人员及有关院校师生参考。

本书涉及的学科多、专业广,由于编写时间仓促,难免有不当或错误之处,敬请读者批评指正,并提出宝贵意见。

# 目 录

木质素氧化降解新方法研究.....	韦汉道	黄权立(1)
一种全新结构改性木质素磺酸盐的分子设计及性能研究 .....	焦艳华 岳 莹 乔卫红 李宗石 程侣柏(7)	
三次采油用烷基苯磺酸盐结构与性能的关系研究 ...	朱友益 沈平平 曲景奎 王国房(11)	
动态光散射研究疏水缔合水溶性聚合物在溶液中的微观结构 .....	徐 鹏 陈 洪 罗平亚(17)	
三元疏水缔合共聚物 SUPP—PBAMS 的合成与溶液性能研究 .....	马俊涛 张 熙 黄荣华(21)	
疏水缔合聚电解质合成及溶液性质的研究 .....	叶 林 黄荣华(29)	
疏水缔合水溶性聚合物的荧光研究 .....	陈 洪 韩利娟 徐 鹏 罗平亚(38)	
TEM 研究双尾表面活性剂在溶液中囊泡的形成和特征.....	靳志强 王涵慧 俞稼镛(45)	
三元复合驱乳化作用对提高采收率的影响研究 .....	刘 奕 廖广志 鹿守亮 张子涵 杨振宇 康万利 乐建君(51)	
不同链长烷基萘磺酸盐与原油活性组分协同效应研究 .....	张 路 谭晓礼 赵 濂 安静仪 官 勇 李之平 俞稼镛(59)	
复合驱体系与原油活性组分协同效应机理研究 .....	张 路 罗 澜 赵 濂 俞稼镛(65)	
原油中油水界面活性物的结构和活性研究 .....	徐志成 安静仪 张 路 赵 濂 俞稼镛(70)	
碱与大庆原油脂类化合物长期反应对油水界面性质的影响 .....	李明远 杨红生 乔爱军 彭 勃 吴肇亮(77)	
界面张力弛豫法研究不同结构破乳剂油水界面扩张粘弹性 .....	王宜阳 罗 澜 张 路 孙涛垒 方洪波 赵 濂 俞稼镛(84)	
不同结构破乳剂对不同相对分子质量原油活性组分界面膜扩张粘弹性的影响 .....	孙涛垒 张 路 王宜阳 赵 濂 李明远 彭 勃 方洪波 俞稼镛(92)	
乳状液稳定性的研究.....	夏立新 曹国英 陆世维(100)	
乙二亚甲基—双(十六烷基二甲基溴化铵)稀水溶液对含油硅胶粉末润湿性及脱油率的 研究.....	毕只初 廖文胜(110)	
阴离子/非离子表面活性剂复配体系的色谱分离研究 .....	翁 蕊 杨普华 罗幼松(114)	
探针法研究混合表面活性剂在固—液界面的吸附.....	崔国柱 赵濂 俞稼镛(121)	
多学科综合研究提高大庆油田油藏预测水平——以北一区断东西块葡一组为例 .....	张永庆 渠永宏 陈舒薇 徐罗滨 吕晓光(125)	
通过地层沉积过程进行储层的精细描述.....	渠永宏 张永庆 侯维虹 吕晓光(150)	
利用数值模拟方法预测辫状河砂体几何形态.....	张春生 刘忠保 施 冬(161)	

露头地质知识在油田精细地质建模中的应用研究

..... 贾爱林 郭建林 何东博 张传禄 何文祥(166)

扇三角洲露头层序演化特征及其对储层砂岩的控制作用

..... 贾爱林 何东博 郭建林 黄石岩 陈亮(172)

密井网条件储层原型模型方法研究——以胜坨油田胜一区沙二段2—3砂组为例

..... 郭燕华 袁士义 宋新民(178)

不同规模地质体剩余油的形成与分布研究

..... 杜庆龙 程宝庆 李忠江 朱丽红 王元庆(187)

胜坨油田二区储层宏观动态地质模型建立

..... 孙焕泉 孙国 吴素英 程会明 赵嘉陵(194)

高含水期储层物性和润湿性变化规律研究

..... 朱丽红 杜庆龙 于洪 李忠江 宋小川(203)

水驱油藏地震监测中的资料质量问题..... 石玉梅 刘雯林 姚逢昌 甘利灯(211)

化学驱中相对渗透率曲线的孔隙网络模拟..... 刘庆杰 沈平平 李贤兵 严守国(219)

幂律非牛顿流体平面流动的数值计算..... 刘明新 沈平平 袁江如(227)

数字图像分析技术研究乳状液的微观结构..... 朱斌 洪颖(235)

SL—II型油藏物理模型制作..... 王建 张红欣 吕思洲(242)

正韵律模型三元复合体系驱油实验研究

..... 杨清彦 廖广志 宫文超 贾忠伟 李斌会(248)

流动凝胶纵向非均质物理模拟研究..... 岳晓云 王家禄(254)

三维油藏物理模拟的饱和度测量技术研究..... 沈平平 王家禄 田玉玲 张祖波(263)

非均质油藏化学驱波及效率和驱替效率的作用

..... 沈平平 袁士义 邓宝荣 宋杰 沈奎友(274)

# 木质素氧化降解新方法研究

韦汉道 黄权立

(中国科学院广州化学研究所纤维素化学重点实验室)

**摘要** 木质素合成高效的表面活性剂,需要降低其相对分子质量,本文研究了木质素电氧化降解反应、催化氧化降解反应、纳米晶体催化光氧化降解反应等新方法,从研究结果可看出,这些新方法虽然目前处于基础研究阶段,走向工业化仍需一段时间,但前景是乐观的。

**关键词** 木质素 氧化降解

## 引言

木质素是存在于种子植物中的一类芳香族化合物的总称,是一种结构异常复杂的天然高分子。它的分子结构和分子质量随植物的种类和分离加工方法不同而不同。一般工业应用的木质素是从植物中分离出来的工业木质素。木材原料酸法制浆生成的木质素磺酸盐的分子质量一般是几百至几十万,其中高相对分子质量部分占 70%~80%;草类原料碱法制浆生成的碱木质素其相对分子质量是几百至十几万,而高相对分子质量部分占 60%~70%。用高相对分子质量的木质素合成的木质素表面活性剂用于三次采油中存在的问题是地层吸附损失大。因此,需要对木质素进行降解,以获得适宜相对分子质量的木质素。

木质素分子中苯基丙烷单元大多数是靠碳—碳键连接成网状结构,要打断分子链需要很高的能量。前人对工业木质素降解进行了许多研究工作,一般认为在高温高压下催化氧化或催化加氢都是有效的木质素降解方法,但消耗能量大,降解程度难控制,设备复杂。

本文研究了几种反应条件温和、反应容易控制、环境友好的新的降解方法。

## 一、实验与结果

### 1. 电氧化降解反应

#### 1) 实验

木质素电氧化过程是一个复杂的过程,它由液相传质、电子转移和化学反应等步骤组成。当木质素进行电化学反应时,电子转移的结果会形成活泼的正负离子自由基:



这些正负离子自由基反应,会改变木质素分子的结构,适当控制电极条件,就能使反应朝所需方向进行。

我们以  $\text{PbO}_2$  膜电极为阳极,大小相同的 300 目不锈钢网为阴极,阴阳极之间用塑料网相



隔,距离为0.2mm,反应槽为一透明塑料槽,每次反应向槽中注入20mL浓度为6%的木质素磺酸钙溶液,反应在室温下进行,用直流稳压电源供电。

由下式计算耗电量:

$$Q = \frac{I \cdot t}{100m}$$

式中  $Q$ ——每克木质素磺酸钙的耗电量,kC/g;

$I$ ——电流强度,A;

$t$ ——反应时间,s;

$m$ ——木质素磺酸钙质量,g。

## 2)结果

### (1)电氧化过程木质素磺酸钙分子结构变化:

本研究的木质素磺酸钙电化学反应是在无隔膜电解槽中进行,采用的  $PbO_2$  膜电极又具有较高的析氧超电位,因此反应以阳极电氧化为主。为了考察氧化反应对木质素磺酸钙的分子结构的影响,在氧化电压5V,电流密度  $8.4mA/cm^2$  条件下测量了反应前后的木质素磺酸钙的红外光谱、核磁共振和紫外光谱等谱图,结果如图1、图2、图3所示。

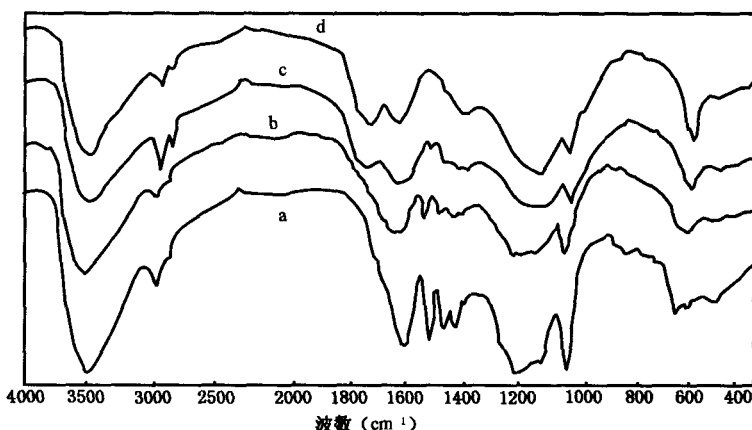


图1  $PbO_2$  电极氧化前后木素磺酸钠的红外光谱图

氧化时间:(a)0;(b)6h;(c)24h;(d)42h

由图1可以看出,随着电氧化时间增加,其红外谱图由(a)到(d)发生显著的变化,  $1730cm^{-1}$ 处出现吸收峰并逐渐增强,说明氧化过程不断有羰基生成;而  $1614cm^{-1}$ 、 $1516cm^{-1}$ 和  $1426cm^{-1}$ 处的苯环骨架振动吸收峰则逐渐减弱直至不明显,说明芳环结构逐渐被破坏,直至全部开环;图2的H-NMR谱中,芳香族质子位移( $-7 \times 10^{-6}$ )和甲氧基质子位移( $-3.8 \times 10^{-6}$ )的吸收峰强度氧化反应后也大为减弱,这也证明氧化后苯环破坏,并部分脱除 $-OCH_3$ 基;图3是木质素磺酸钙在280nm处的特征吸收峰,随着电氧化进行,逐渐变小至消失,这也进一步证明,电氧化过程使苯环破坏。

随着木质素磺酸盐的分子结构变化,分子中的功能团也发生变化,表1列出了氧化过程木质素磺酸钙的磺酸基和羧基含量的变化。

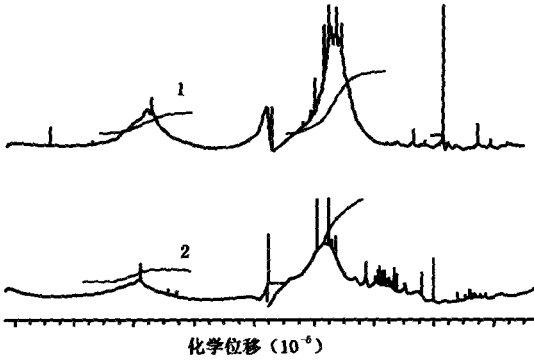


图2 PbO<sub>2</sub> 电极电氧化前后木素磺酸钠的 H-NMR 谱图(溶剂为 D<sub>2</sub>O)  
氧化时间:(1)0;(2)18h

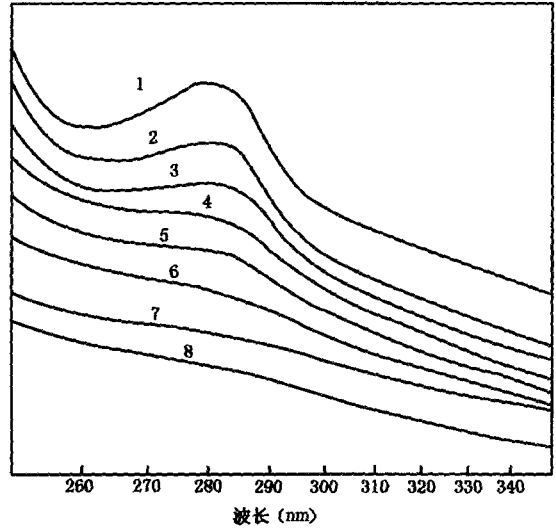


图3 PbO<sub>2</sub> 电极电氧化的木素磺酸钠水溶液的紫外光谱图  
氧化时间(h):(1)0; (2)6; (3)12; (4)18; (5)24; (6)30; (7)36; (8)42

表1 木质素磺酸钙电氧化前后的磺酸基和羧基含量的变化

电氧化时间(h)	0	6	12	18	24	30	36	42
-SO <sub>3</sub> H(m mol/g)	1.30	1.24	1.20	0.95	0.85	0.75	0.75	0.73
-COOH(m mol/g)	0.63	0.69	0.74	0.80	0.85	0.88	0.88	0.89

注:电氧化条件:电压 5V,电流密度 8.37mA/cm<sup>2</sup>。

从表1的结果可以看出,在氧化过程中磺酸基一直在减小,而羧基一直在增加,但可以预断,继续延长反应时间羧基也将会减小。

(2)电氧化反应过程木质素磺酸钙的相对分子质量变化:

表2列出了氧化前后的木质素磺酸钙的相对分子质量的变化,从表2可以看出随着氧化时间(电氧化电量)增加木质素磺酸钙的相对分子质量先上升而后降低。图4是用耗电量表示的氧化反应过程中木质素磺酸钙的相对分子质量的变化。从图4也可以看出,氧化过程中木质素磺酸钙的相对分子质量先升高后迅速降低。这是由于电解槽为无隔膜电解槽,木质素磺酸钙在反应槽子可同时进行氧化还原反应,当耗电量较低时,以游离基聚合反应为主,而当耗电量较高时,以氧化降解反应为主。

表2 电氧化反应前后木质素磺酸钙的相对分子质量变化

氧化时间(h)	0	12	24	36	48	72
相对分子质量 $\bar{M}_n$	3726	3982	4374	4360	2089	602

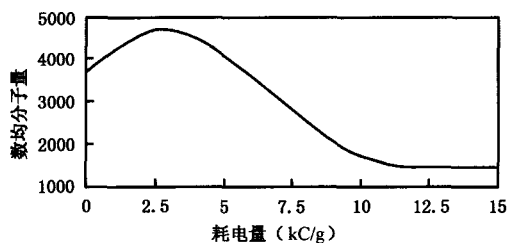


图4 反应过程中木素磺酸钙相对分子质量的变化

(3)电氧化过程中木质素磺酸钙表面活性变化:

表3为木质素磺酸钙溶液电氧化过程表面张力的变化。从表3的结果可以看出随着氧化时间的增加,表面张力不断增加,这是由于在氧化过程中发生脱磺酸基反应,磺酸基含量不断降低,木质素磺酸钙亲水性变差引起的,因此,电氧化过程不能改善木质素磺酸钙的表面活性。

表3 氧化过程中木质素磺酸钙表面活性变化

电氧化时间(h)	0	6	12	18	24	30	36	42
表面张力(mN/m)	40	52	54	55	55	56	57	57

注:氧化反应电压:5V;电流密度:8 4mA/cm<sup>2</sup>;木质素磺酸钙溶液浓度:1 0%。

但由于氧化过程中木质素磺酸钙的相对分子质量降低,经过电氧化反应后的木质素磺酸钙再经过磺甲基化烷基化改性后能获得较高的表面活性,表4是氧化反应后的木质素磺酸钙再改性后的表面活性。

表4 电氧化后的木质素磺酸钙再磺甲基化的溶液的表面张力 (单位:mN/m)

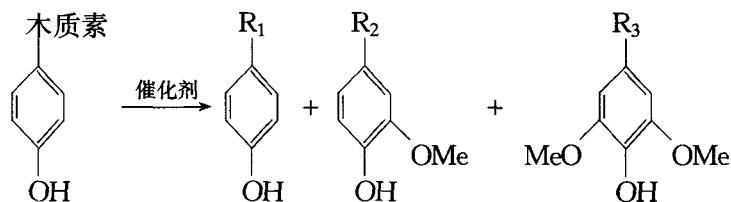
编 号	溶液浓度(%)	1 0	0 5	0 3 <sup>①</sup>	0 1
	1		28 9	33 1	33 8
2		32 6	33 5	35 7	41 8
3		33 4	34 5	35 6	40 4

①在0.3%的1#样品中加1%的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,与胜利油田的原油形成最低的界面张力是4×10<sup>-3</sup>mN/m。

## 2. 催化氧化降解反应

一般催化氧化降解或催化加氢降解木质素都需高温、高压设备等复杂条件,我们采用有机质子溶剂,新型的催化剂,实现了在缓和的条件下降解木质素。

### 1) 实验



20%浓度的草类木质素,加入适量的催化剂和供质子溶剂,在碱性条件下,通氧在100℃反应4h。

### 2) 实验结果

#### (1) 分子结构的变化:

表5是麦草碱木质素反应前后<sup>1</sup>H-NMR测量结果,从结果可以看出反应芳环质子含量减少,羟基含量增加,说明苯环可能开环,反应活性增加。

表 5 碱木质素反应前后<sup>1</sup>H-NMR 质子百分含量

区域	化学位移	质子类型	碱木质素 (反应前)	碱木质素 (反应后)
1	>6.0	芳环质子	22.7	7.6
2	4.6~6.0	侧链质子	10.3	14.1
3	4.5~4.6	芳环上羟甲基的亚甲基质子、侧链质子	1.9	6.6
4	3.9~4.5	侧链质子	14.2	9.1
5	2.6~3.9	甲氧基质子、侧链质子、羟基质子	46.4	57.2
6	1.8~2.3	甲基或亚甲基质子、与双键或羟基相连的质子	4.5	5.4

(2) 相对分子质量变化:

表 6 是麦草碱木质素催化降解后的相对分子质量变化,从结果可以看出反应后相对分子质量和分散性都显著减少。

表 6 麦草碱木质素反应前后平均相对分子质量及多分散性

种类 \ 项目	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
反应前	5576	3529	1.58
反应后	1127	1114	1.01

(3) 界面活性:

表 7 是催化氧化降解得到的木质素经磺甲基化等改性后的界面活性。

表 7 降解碱木质素经改性后与原油的界面张力

界面张力 (mN/m) \ 浓度	0.4%	0.2%
1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 蒸馏水, 70°C (mN/m)	$4.6 \times 10^{-3}$	$8.1 \times 10^{-3}$
1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Ca <sup>2+</sup> 1000mg/L, 70°C (mN/m)	$6.8 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-2}$

3. 纳米晶体催化光氧化降解反应

纳米半导体晶体催化光氧化降解有机物是一个热门的研究领域,由于反应温和、速度快、效率高、环境友好,在许多工业上的应用都得到重视,特别污水处理方面更为突出,如油田污水,造纸废水。

1) 实验

我们在研究纳米晶体催化光氧化降解造纸黑液基础上,对黑液中的木质素进行了氧化降解初步的研究。

催化剂用溶胶—凝胶法制造的 TiO<sub>2</sub> 粉末,经 X 光测量,该粉末晶型为锐钛矿型,具有半导体特征,晶粒平均尺寸 11.2nm,属纳米晶体材料。

光源是上海亚明灯泡厂生产的 GGZ500 直管形紫外线高压汞灯,其主波长在 302~577nm 范围。

光反应器(图5所示),为内外双夹套结构。内夹套用石英制成,中间放置紫外灯管,夹套内通冷却水以冷却灯管发光时产生的热。外夹套是普通玻璃制成,套内循环水与超级恒温水浴相连以保持反应恒温。在两个夹套中间放置反应液,以磁力搅拌器施以搅拌。

实验时一定浓度的碱木质素溶液与适量的纳米  $\text{TiO}_2$  混合,超声波分散 10min,然后倒入光反应器内进行反应,反应温度为  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ ,反应过程中持续通入氧气鼓泡。

## 2) 实验结果

图6和表8是光催化降解反应的实验结果,从图6可以看出反应非常迅速,木质素溶液的pH值在3h内降至最低点,说明木质素分子中的羟基很快被氧化为羧基,当反应时间继续延长时羧基被分解,pH值上升。

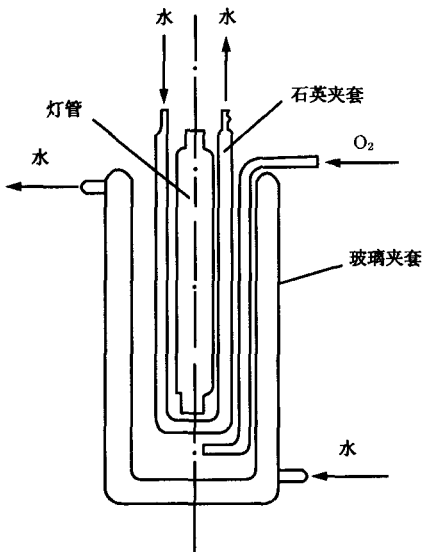


图5 光反应器示意图

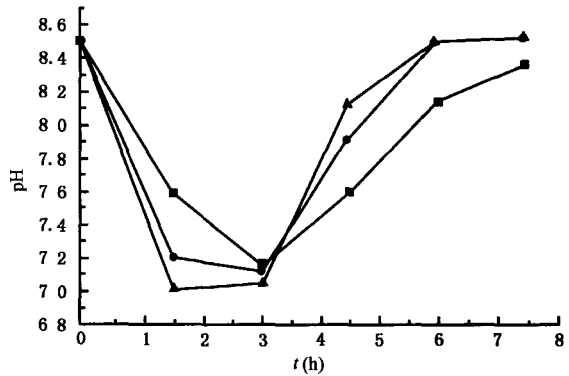


图6 催化剂用量对光催化降解过程中黑液废水 pH 值变化的影响

黑液浓度:蒸馏水 1000mL 加黑液原液 4mL;  
氧流量 0.016L/h;各曲线催化剂用量依次为:  
—■— 0.2g —●— 0.6g —▲— 1.0g

表8 麦草碱木质素反应前后平均相对分子质量及多分散性

种类 \ 项目	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
反应前	4409	1443	3.06
反应后	1066	908	1.17

注:麦草碱木质素溶液浓度 6%,催化剂用量 0.5%,反应时间:7h。

## 二、结 束 语

木质素降解的研究前人做了很多的研究工作,但目前,除用降解的方法生产二甲硫醚和香草醛之外,还没有其他工业化实例。

为了将极其丰富而可再生资源合成廉价、高效的木质素表面活性剂,用于强化采油中,必须要降低其相对分子质量。本文探索的几种氧化降解木质素的新方法,从初步的研究结果看来,走向工业化还需一段时间,但前景是乐观的。

# 一种全新结构改性木质素磺酸盐的 分子设计及性能研究

焦艳华 岳 莹 乔卫红 李宗石 程侣柏

(大连理工大学精细化工国家重点实验室)

**摘 要** 以草浆或木浆碱木素为原料,经过一条经济可行的化学改性路线,合成了一系列全新结构的木质素磺酸盐表面活性剂。并进行了表/界面活性性能的测试,结果表明:改性产品的表面活性比未改性的木质素磺酸盐有很大改善;而且,改性产品具有非常优良的界面活性,无需与其他表面活性剂复配即可在较宽的活性剂浓度和碱度的变化范围内,在原油和地层水之间达到超低界面张力,符合三次采油的基本要求。

**主题词** 碱木素 改性 表面活性剂 三次采油

## 引 言

木质素是一种以苯丙烷基为单体的天然大分子物质,广泛存在于树木及禾本科植物体中,是地球上第二丰富的可再生资源。木质素作为造纸废液的主要成分,既污染环境又尚未被充分利用。由于它含有酚羟基、醇羟基、甲氧基和羰基等活性基团,易于进行化学改性。国内外关于木质素在三次采油中的应用研究报道很多<sup>[1~5]</sup>。工业碱木素具有实际应用价值的改性方法是磺化改性<sup>[6]</sup>,Dilling 用两步法磺甲基化,制出了水溶性和表面活性好的磺化木素产品,并在工业生产中得到广泛应用<sup>[6]</sup>。但是,到目前为止,它只是作为牺牲剂和助表面活性剂被用于采油中,必须和石油磺酸盐等主表面活性剂复配才能达到超低界面张力,这是木质素磺酸盐应用受限制的重要原因之一,但其价格低廉又极具诱惑力。

本研究设计了一条新的改性合成路线,即以草浆或木浆碱木素为原料,经过与脂肪多胺的曼尼希反应、与脂肪酰氯的酰化反应和磺甲基化反应,合成了一系列全新结构的改性木质素磺酸盐。并对其应用性能进行了研究。改性木质素磺酸盐在临界胶束浓度时的表面张力为 28~38mN/m,比未改性的木质素磺酸盐的表面张力降低了 10~20mN/m。而且,改性产品具有非常优良的界面活性,可单独使用,无需与其他表面活性剂复配即可在较宽的活性剂浓度和碱度的变化范围内,与胜利原油和地层水形成超低界面张力。有望作为主表面活性剂应用于三次采油,将成为木质素在三次采油应用中的又一亮点。

## 一、实验部分

### 1. 试剂及仪器

草浆和木浆碱木素:造纸厂回收;

脂肪多胺:化学纯,沈阳市新西试剂厂;

脂肪酸,化学纯,中国医药上海化学试剂站;

氯化亚砷,分析纯,金山兴塔化工厂;

其他试剂均为分析纯。

德国 Kruss K12 表面张力仪(吊片法);美国 Texas-500 型旋转滴界面张力仪。

## 2. 改性木质素磺酸盐的合成

(1)曼尼希反应:在插有温度计、冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中,分别加入一定比例的碱木素,脂肪多胺和甲醛于水相中,升温至 60~100℃,反应 3~10h。

(2)酰化反应:在插有温度计、冷凝管和搅拌器的四口烧瓶中,加入一定量的长链脂肪酸,升温至 60℃,用加料漏斗滴加一定比例的氯化亚砷,升温至 70~90℃,反应 4~6h 后,先常压蒸出氯化亚砷,再减压精馏脂肪酰氯。

在装有搅拌装置的烧杯中,加入一定量的木素胺于水相中,滴加一定比例的脂肪酰氯,用 NaOH 溶液调 pH 值在 8~9 之间,搅拌反应 2~3h。

(3)磺甲基化反应:在插有温度计、冷凝管和搅拌器的三口烧瓶中,分别加入一定比例的亚硫酸钠,木素酰胺和甲醛于水相中,升温至 60~130℃,反应 3~5h。

## 3. 应用性能测试

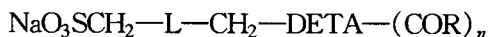
表面张力的测定温度为室温,被测溶液由去离子水配制,同样条件下测定去离子水的表面张力为 71.8mN/m。

界面张力(IFIT)的测定温度为 70℃,油相为山东胜利原油,配制溶液用水为胜利油田的矿化水。

# 二、结果与讨论

## 1. 碱木素的改性及分析方法

碱木素由于分子上含有较多的酚羟基和羧基,故易进行化学改性反应。本研究根据碱木素的性质特点,提出改性木质素磺酸盐的分子设计思想,即利用曼尼希反应可往苯环上酚羟基的邻位引入脂肪多胺。多个氨基上的活泼氢能与酰氯发生 N-酰化反应,可连续引入多个亲油基团。利用可调整的磺甲基化反应来改善其水溶性。从而使改性的可调整范围及灵活性大大增加,选用不同的脂肪酰氯或控制不同的投料比可合成系列产品。其分子通式可简单表示如下:



从木质素的分子结构和性质可以看出,原料碱木素的氮元素含量是比较低的,经过曼尼希反应改性后,木质素的分子中被引入了氨基,氮元素的含量应有明显的提高;而酰化反应之后,由于引入了长碳链烷基,产物的相对分子质量增加,产物的氮含量降低。可见,伴随着改性反应的进行,木质素的氮元素含量都有明显的差别,所以可用各步反应产物的氮含量变化情况来衡量改性反应程度,为改性反应提供确凿有力的证据。

## 2. 表面和界面活性

(1)表面张力:表面张力是表面活性剂最基本的性质之一。为此,在室温下,测定了改性产

品不同浓度溶液的表面张力,作表面张力曲线的切线可得到各个产品的临界胶束浓度( $cmc$ )值以及  $cmc$  时的表面张力数值。改性产品( $MLS_n$ )系列的表面张力数据见图 1。从图 1( $n$  为不同工艺条件)可以看出,改性木质素磺酸盐比未改性的木质素磺酸盐表面活性有很大改善,改性木质素磺酸盐水溶液临界胶束浓度时的表面张力为  $28\sim 38\text{mN/m}$ ,比未改性的木质素磺酸盐的表面张力降低了  $10\sim 20\text{mN/m}$ 。可见,这种结构的改性木质素磺酸盐具有较高的表面活性。并且,在  $MLS_n$  系列产品中,随着  $n$  值的增加,改性物的  $cmc$  值减小,其表面张力数值也明显降低。

(2)界面张力:在溶液中,表面活性剂使油/水界面张力降低是界面活性的标志,此乃最重要的性质之一,故油水界面张力的降低,可作为表面活性剂活性大小的量度。在分别改变改性产品的浓度和碱度的条件下,使用旋转滴界面张力仪测定了原油和水之间的界面张力。考察不同体系的界面张力随时间的变化时发现,所有的界面张力开始均随时间增长而减小。大多数体系在  $90\text{min}$  后,油滴尺寸趋于稳定,因此,取  $90\text{min}$  时的界面张力值为平衡值。图 2 至图 4 分别是原油与水间的平衡界面张力随改性产品  $MLS_1$ 、 $MLS_2$  和  $MLS_3$  的浓度和碱度变化的曲线。从图中可看出这些改性木质素磺酸盐均能够在  $0.4\% \sim 1.2\%$  的碱度范围以及  $0.075\% \sim 0.125\%$  的表面活性剂浓度范围内形成超低界面张力,个别改性产品的浓度甚至可以降低到  $0.05\%$ ,平衡界面张力最低可以达到  $2.21 \times 10^{-4}\text{mN/m}$ 。可见,这些改性木质素磺酸盐具有非常优良的界面活性。在适当的碱浓度和表面活性剂浓度下,我们所合成的改性木质素磺酸盐的碱水溶液具有大幅度降低油/水界面张力的能力,可望作为三次采油用新型驱油剂。

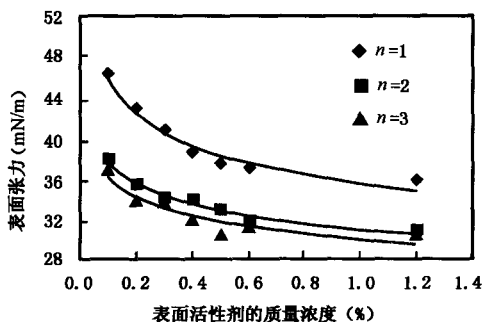


图 1  $MLS_n$  表面张力曲线

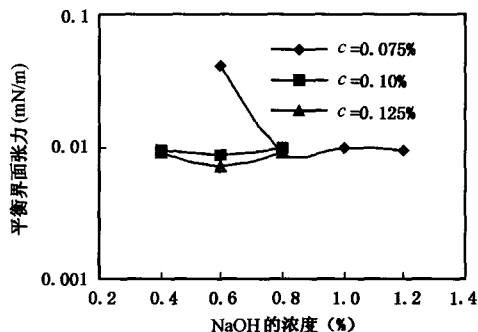


图 2  $MLS_1$  的平衡界面张力曲线

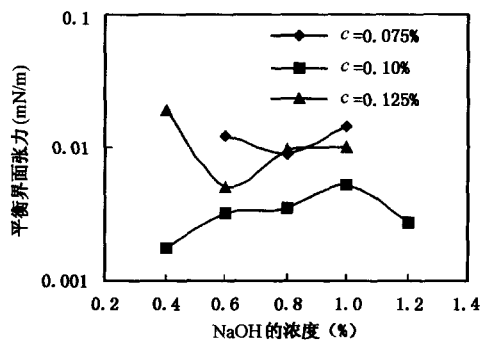


图 3  $MLS_2$  的平衡界面张力曲线

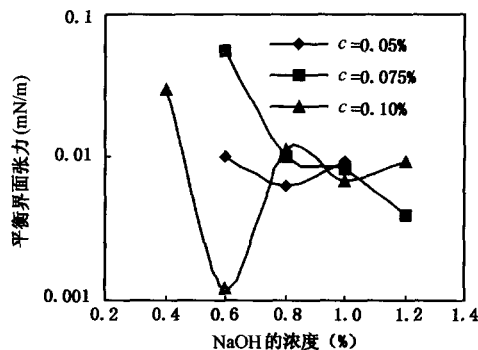


图 4  $MLS_3$  的平衡界面张力曲线



参 考 文 献

- [1] 卢孔燎,韦汉道. 从木素磺酸盐制备表面活性剂. 精细化工,1995(12)
- [2] 湛凡更等. 木素表面活性剂的开发和应用. 纤维素科学与技术,1995(3)
- [3] Chiwetelu C, Neale G, Hornof V. The Journal of Canadian Petroleum Technology[J], 1980, 19(3):91~99
- [4] Hornof V, Neale G, Bourgeois P. The Canadian Journal Chemical Engineering[J], 1981, 59(4):554~556
- [5] Hornof V, Neale G, Jacovella F. The Canadian Journal Chemical Engineering[J], 1982, 60(2):331~332
- [6] Dilling P. US 4,5890,262[P], 1986