



采油用表面活性剂

● 彭 朴 主编



化学工业出版社

采油用表面活性剂

彭 朴 主 编

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

采油用表面活性剂/彭朴主编. —北京: 化学工业出版社, 2003.4

ISBN 7-5025-2621-8

I. 采… II. 彭… III. 表面活性剂-应用-石油开采 IV. TE39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 016485 号

采油用表面活性剂

彭 朴 主编

责任编辑: 侯玉周

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 李 林

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

http: //www. cip. com. cn

*

新华书店北京发行所经销

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 10½ 字数 281 千字

2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-2621-8/TQ·1168

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

本书的作者曾多年从事采油用表面活性剂的生产、评定及现场应用工作，并对表面活性剂的详细结构与性能间的关系作过一系列研究。书中内容大部分是他们在实践中积累的知识和经验。

早年的石油开采较多偏重于地质工作，地球物理勘探技术的快速发展，帮助人们找到了很多大型油田。由于油田中原油资源并不能全部利用，采收率仅在 30% 左右，人们逐渐认识到提高采收率与发现油田同样是增产矿物燃料的重要途径。随着国民经济对能源需求的增长，二次采油（水驱）和三次采油（化学驱等）越来越受到重视。近年来，国内外已进行了大量关于采油用剂的开发和应用研究工作，并取得了不少成果。但三次采油涉及的学科和领域较多，问题复杂，目前仍有不少问题亟待解决。

本书专门针对用于三次采油和稠油降黏等用途的表面活性剂，结合国内原油的组成和性质，从制备方法、性能评定和结构分析等方面进行了阐述。尤其着重于实际工作中需要的知识如合成方法、配方和评定方法等。对于相关领域的研究人员来说，这是一本较好的参考书，同时也为这项工作未来的发展提供了思路。

中国科学院院士 陈婉珍

2002 年 12 月

前 言

世界各国竞相控制原油资源斗争的加剧，不仅造成了国际石油价格不断攀升，而且已成为国际局势动荡不安的根源之一。一方面加紧勘探原油新储量，另一方面想方设法开采剩余石油储量，进一步挖掘本国石油资源的任务变得越来越重要。我国石油资源并不丰富，而且随着国民经济的迅速发展，国内原油需求量的增长越来越快，后者的重要性便显得尤为突出。目前，我国大部分油田都处于水驱（二次采油）阶段，但水驱后仍有大约 65% 的矿藏原油不能被采出。为此，已有相当部分的油田区块进入了聚合物驱（三次采油）阶段。聚合物驱可以在水驱之后再把原油采收率提高 10% 左右。如果要再进一步提高采收率，表面活性剂是必不可少的。驱油用表面活性剂的开发和较大规模的应用，国外大约从 20 世纪 70 年代开始，我国从 20 世纪 80 年代开始先后列入了攀登计划、“七五”、“八五”、“九五”国家重点科研项目和“九七三”等基础科研项目。

表面活性剂在石油开采中的作用主要是乳化降黏（加入采油井）和驱替矿藏原油（加入注水井或注汽井）。二十余年来，国家组织各大油田、中国科学院和各高等院校针对含表面活性剂的驱油体系开展了大量基础研究和应用研究工作，取得了很多研究成果，开发了一些针对三次采油、泡沫驱油和乳化降黏的表面活性剂。但是，乳化降黏剂和泡沫驱油剂的抗矿盐问题和耐高温问题，三采驱油剂的不加碱问题和色谱分离问题至今仍未能解决。本书编者认为，虽然配方研究和作用机理研究是必不可少的，但是只有在能够大规模稳定生产，价格具有优势，且能满足上述要求的表面活性剂制备工艺出现之后，才能在驱油和采油过程大规模使用表面活性剂。本书试图结合编者的工作经历和国内外专著中的代表性实例，

从表面活性剂的合成路线、使用性能评价及原油组成和使用性能的关系三方面系统地介绍开发采油用表面活性剂必备的知识。

第一篇比较系统地介绍了用于化学驱油和乳化降黏的磺酸盐和羧酸盐等阴离子表面活性剂，聚醚和多元醇酯等非离子表面活性剂的制备方法。为了便于读者开阔思路，在充分了解现有技术的基础上改进、创新，还收集了国内外专利和文献中公布的乳化降黏剂和三采驱油剂配方。

第二篇重点介绍了采油用表面活性剂的性能评价和结构分析方法。表面活性剂性能的评价很关键，没有专门的评定方法和标准作基础，表面活性剂的开发不可能摆脱盲目性。针对评价采油用表面活性剂的国家标准和行业标准较少的现状，本书尽量收集了企业标准和文献中公布的评价方法。

第三篇专门介绍了与采油密切相关的原油组成和流变性质的测定方法。无论是驱油还是降黏，了解使用对象是至关重要的。原油是复杂的混合物，其中胶质和沥青质又以胶体状态存在，增加了掌握原油组成和流变性质的难度。本书编者认为帮助从事表面活性剂生产和应用的技术人员掌握这方面的知识是必要的。

本书是集体努力完成的。

绪论由彭朴编写；

第一、三、四、八章由秦冰和彭朴编写；

第二章和第九章由秦冰编写；

第五章由陈涓编写；

第六章由惠雷编写；

第七章由周勇和陈涓编写；

最后由彭朴统编了全书。

本书涉及很多相关学科，引用了国内外专著中一些具有代表性和值得借鉴的研究工作和论述，除在文中注明了研究者之外，均在各章末尾列出了参考文献。为了便于查阅，各章参考文献按第一作者拼音字母排序。表面活性剂制备方面的内容参阅了梁梦兰编著的《表面活性剂和洗涤剂 制备·性质·应用》，本书相关的第一、二、

三章由梁梦兰作了校阅。原油组成和性质评价方面的内容参阅了梁文杰编著的《石油化学》，相关的第七章由梁文杰作了校阅。另外，绪论及第五、六、八章分别由郭省学、苏焕华、袁洪福和张劲军作了校阅，曹嫣嫔、李鸿英、Paul Berger 和 Julie Eberly 为本书提供了宝贵的资料，在此一并致谢。

特别要感谢美国国家科学基金（NSF）资助项目《表面活性剂在三次采油中的应用》负责人，RICE 大学的 Miller 教授和 Hirasaki 教授允许本书收录他们的部分研究成果。

值本书出版之际，感谢景振华教授和段启伟教授多年来在油田化学领域的开拓和研究工作方面给予的指导和帮助。感谢陆婉珍院士、汪燮卿院士和松田实教授，本书的思路与他们的教导和培养是分不开的。感谢油田化学研究领域的前辈和同行，通过和他们交流，使我们受益匪浅。

本书编写过程中虽然尽量搜集了国内外有关研究成果，但仍有很大遗漏和不足之处，希望读者能够提出宝贵意见，以便再版时补充。

编 者

2002 年 12 月 26 日于光大花园

目 录

绪论	1
第一节 稠油资源和乳化降黏技术	1
第二节 碱-水驱和三元复合驱油技术	8
第三节 泡沫驱油技术	14
第四节 采油用表面活性剂的现状和展望	19
参考文献	22

第一篇 表面活性剂的制备方法和配方

第一章 磺酸盐的制备方法	24
第一节 磺酸盐类阴离子型表面活性剂概述	24
第二节 烷基芳基磺酸盐	25
第三节 烷基和烯烃磺酸盐	35
第四节 芳基烷基磺酸盐	40
第五节 聚氧乙烯醚磺酸盐	43
第六节 木质素磺酸盐	46
第七节 琥珀酸酯磺酸盐	50
第八节 石油磺酸盐	53
第九节 多环芳烃磺酸盐缩合物	57
参考文献	60
第二章 羧酸盐的制备方法	62
第一节 羧酸盐类阴离子型表面活性剂概述	62
第二节 天然油脂羧酸盐	63
第三节 合成脂肪酸盐	65
第四节 石油羧酸盐	66
第五节 酰胺基羧酸盐	70
第六节 聚氧乙烯醚羧酸盐	71
第七节 木质素羧酸盐	75
第八节 对羟基苯甲酸盐缩聚物	77

参考文献	79
第三章 非离子型表面活性剂的制备方法	81
第一节 非离子型表面活性剂概述	81
第二节 聚氧乙烯类非离子型表面活性剂	83
第三节 多元醇类非离子型表面活性剂	94
第四节 含非离子型表面活性官能团的硫酸酯盐	102
第五节 聚氧乙烯磷酸酯	109
参考文献	111
第四章 乳化降黏和驱油用表面活性剂配方	113
第一节 阴离子型或非离子型表面活性剂独用的乳化降黏剂配方	113
第二节 阴离子型表面活性剂与非离子型表面活性剂复配的乳化降黏剂配方	115
第三节 含非离子表面活性官能团的阴离子型表面活性剂的乳化降黏剂配方	116
第四节 高分子阴离子型表面活性剂的乳化降黏剂配方	120
第五节 阴离子和非离子型表面活性剂复配的渣油和沥青乳化降黏剂配方	121
第六节 碱/表面活性剂/聚合物三元复合驱油剂配方	125
第七节 碱/表面活性剂二元复合驱油剂配方	128
第八节 无碱驱油剂配方	130
 第二篇 表面活性剂的性能评定和结构分析方法	
第五章 表面活性剂的性能评定方法	135
第一节 界面张力	135
第二节 界面黏度	144
第三节 乳状液平均粒径	147
第四节 沉降析水速度	148
第五节 乳状油滴聚并速度	150
第六节 发泡率	152
第七节 驱油效率	154
第八节 阻力因子	157
参考文献	157
第六章 表面活性剂的结构分析方法	159

第一节 红外光谱法	159
第二节 核磁共振波谱法	163
第三节 质谱法	191
第四节 高效液相色谱法	205
参考文献	214
第三篇 表面活性剂的性能和原油组成的关系	
第七章 原油组成的测定方法	216
第一节 水含量测定方法	217
第二节 蜡含量测定方法	218
第三节 元素组成测定方法	220
第四节 平均相对分子质量测定方法	222
第五节 结构族组成测定方法	230
第六节 烃族组成测定方法	237
第七节 沥青质的平均结构参数测定方法	242
第八节 沥青质胶体结构测定方法	251
第九节 脂肪酸和环烷酸测定方法	259
第十节 卟啉化合物测定方法	265
参考文献	269
第八章 原油和乳状液的流变性质测定方法	271
第一节 原油黏度测定方法	271
第二节 脱水稠油的流变性质	278
第三节 油包水型乳化稠油的流变性质	280
第四节 水包油型乳化稠油的流变性质	285
参考文献	288
第九章 表面活性剂性能和原油组成的关系	289
第一节 天然羧酸盐和乳化降黏性能的关系	289
第二节 合成羧酸盐和乳化降黏性能的关系	290
第三节 合成磺酸盐和乳化降黏性能的关系	292
第四节 稠油组成和乳化降黏性能的关系	296
第五节 石油磺酸盐组成和油水界面张力的关系	302
参考文献	306
附录 1 《表面活性剂科学丛书》书目	308
附录 2 表面活性剂名称索引	313

绪 论

表面活性剂在油田化学品中占有重要的位置，特别是在稠油开采和三次采油中作为降黏剂、驱油剂和泡沫剂具有广阔的应用前景。绪论首先介绍表面活性剂在上述领域的应用背景。

第一节 稠油资源和乳化降黏技术

一、稠油资源分布

国内已探明的石油储量约为 50 亿吨，其中稠油达 14 亿吨，约占总石油储量的近 30%。我国稠油产量 1996 年达 1307 万吨，约占全国石油总产量的 9%，是继美国、加拿大和委内瑞拉之后的世界第四大稠油生产国。

辽河、新疆、胜利和河南等油田是我国的主要稠油产区。根据刘文章 1995 年的统计，稠油油田和油藏已达 70 多个，主要分布在辽河的曙光一区、欢喜岭稠油区及高升油田；新疆的克拉玛依九区、六东区、红山嘴油田及风城稠油区；胜利的单家寺油田、草桥油田、胜坨三区、孤岛油田、陈家庄油田、金家油田等。河南的井楼油田和古城油田，大港的枣园油田、羊三木（馆陶组）油田和王官屯油田也是典型的稠油区块。在华北油田的冀中及二连盆地、大庆油田的外围、吉林油区、安徽的潘庄油田和江汉的潭口油田等地也发现了稠油。2002 年，在胜利油田又发现了地质条件复杂、油藏隐蔽的郑家-王庄油田，该油田是一个储量高达 1 亿吨的稠油油田。近几年发现的塔河油田也有很多稠油区块。

稠油因为黏度较大，用普通采油技术很难采出。虽然上述稠油区块的蕴藏量高达十多亿吨，但目前绝大部分仍处于待开采状态。我国原油资源相对匮乏，可采储量逐年下降，如何加快稠油资源开

采步伐，弥补原油短缺，对于石油工业的稳产和高产不仅具有重要的现实意义，而且具有深远的战略意义。

二、稠油资源分类

稠油，一般指黏度高、密度大、胶质和沥青质含量较高的重质原油。为了便于评价和表征稠油资源、选择适当的开采技术，有必要对稠油进行分类。国外常见的稠油分类方法如表 0-1。

表 0-1 国外稠油分类标准

项目	分 类	黏度 /(mPa·s)	密度 /(kg/m³)	API 度 ^③	沥青含量/%	胶质含量/%
委 内 瑞 拉	重质原油	10 000 ^①	934~1000	10~20		
	特重原油	10 000 ^①	>1000	<10		
	天然沥青	>10 000 ^①	>1000	<10		
联 合 国	重质原油 ^②	10~10 000 ^②	934~1000	20~10		
	沥青 ^②	>10 000 ^②	>1000	<10		
前 苏 联	稠油	<875	<40		0.3~20	0.2~7
	高黏稠油	875~955	40~740		4.2~29	0.8~9.4
	重油	955~995	740~720 000		9.7~36	6.4~13
	天然沥青	>995	>720 000		21.4~57.3	8.7~15

① 最大黏度。

② 黏度为地下脱气原油的测定值，密度测定温度为 14.55℃。

③ API 度即为比重指数， $API\text{ 度} = \frac{141.5}{d_{15.6}^{15.6}} - 131.5$ 。

美国、委内瑞拉和加拿大等国常用的密度分类法的缺陷是密度和黏度不总是保持正比关系。有的稠油密度大，但黏度低，有的则相反。针对密度分类法的问题，联合国研究开发署提出了按黏度或黏度-密度分类的方法。这种方法比较客观地反映了稠油的特征。根据这种方法选择稠油开采方案比较可靠。前苏联的稠油分类法不仅涉及原油的密度和黏度，而且涉及原油的组成。

自 20 世纪 70 年代以来，国内对开发稠油日益重视，目前倾向于借鉴联合国研究开发署以黏度和密度为依据的分类方法，以原油

黏度为主要指标，密度为辅助指标。如果黏度超过分类界限而密度未达到，以黏度分类为准，1987年被原石油工业部列为试行标准（如表 0-2）。国内一直把重质原油称做稠油，顾名思义，也体现了以黏度分类的特点。重油一般指原油加工后产生的重馏分油或渣油，在凝固点以下的高含蜡原油的黏度虽然很高，但不能称做稠油。

表 0-2 国内稠油分类标准

分 类	黏度(50℃)/(mPa·s)	密度/(g/cm ⁻³)	分 类	黏度(50℃)/(mPa·s)	密度/(g/cm ⁻³)
普通稠油	100~10 000	0.92	超稠油	>50 000	>0.98
特稠油	10 000~50 000	0.95			

三、稠油开采技术

我国的稠油藏量非常丰富，但在地层温度下由于黏度过高，很难流动，用常规采油方法无法采出。因此，稠油开采技术一直是石油工业的热门课题。稠油开采技术可以分成“热采”和“冷采”两类，热采技术主要指蒸汽驱、热水驱和火烧油层，能量消耗非常大。冷采技术主要指携砂开采、注水开发和井筒降黏，所需的配套技术包括螺杆泵、水力喷射泵、电加热油管等。冷采技术的能耗低，如果在冷采的同时再注入乳化降黏剂溶液，使黏稠的重质原油或油包水乳状液转变为水包油乳状液，采出液的黏度会大幅度降低，加热油管的电流大幅度下降，甚至可以停止加热，降低采油能耗。

稠油中胶质和沥青质含量高是造成稠油黏度高的主要原因。黏度高给大规模开发稠油带来很多问题：①油稠导致抽油机的负荷增大，耗电量增加，机械事故（如抽油杆断裂等）增多；②油稠有时会导致抽油杆无法伸入油井，造成开采中断。降低稠油黏度和油流阻力的方法可划分成物理方法和化学方法。

（一）物理法降黏

用物理方法降黏，不需要表面活性剂等化学剂，但存在成本和能耗高的问题。稠油的物理降黏方法主要有轻油稀释法和热力开采

法等。

1. 稀释法

稀释法通过加入低黏度的轻质油来达到降低稠油黏度的目的。这种采油方法由于需要大量价格较高的轻质油，受轻质油来源和价格的限制，国内较少采用。

2. 热力法

热力法通过加热降低稠油黏度。稠油的黏度对温度很敏感，加热可使地下稠油黏度大幅度下降。据现场经验，如果将地下稠油的温度升高到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上，稠油黏度可由 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上降低到 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下。目前使用的热采工艺按产生热量的地点可分为两类。一类是把热量从地面通过井筒注入油层，如蒸汽驱或蒸汽吞吐；另一类是通过火烧油层在油层内产生热量。火烧油层要连续将空气从一些井注入地层，而从另外一些井中采出原油。空气维持流体连续驱动原油所需的压力，加快了原油的流动。火烧油层还起到加热生产井附近地带、降低原油黏度及解除射孔孔眼或堵塞储层孔隙的作用，使生产井的产率大幅度提高。

注蒸汽是当前世界上开采稠油油藏的最主要方法，也是提高采收率诸方法中应用最广的。蒸汽驱和蒸汽吞吐是两种主要的热采方法。蒸汽驱是指向一口或多口井中持续注入蒸汽，将地下原油加热并驱向邻近的多口生产井，将原油持续采出的方法。蒸汽吞吐是指先按设计将一定量的高温高压饱和蒸汽注入油层（吞进），焖井数天，待蒸汽携带的热量与地层中稠油充分交换后，再开井回采（吐出）的方法。这两种开采方式都要将 $15\sim 20\text{ MPa}$ 的高温蒸汽注入油层，靠蒸汽释放的热量使原油温度升高，黏度降低，流入生产井被采出。这两种方法都需要购买昂贵的高压锅炉，能耗也大。另外，蒸汽驱还受油层深度的限制，对深度超过 1400 m 的油层，因注汽压力不足，采收率提高不明显。

（二）化学方法降黏

化学法降黏虽然需要添加表面活性剂，但不要加热，且化学剂添加量少，因此采油成本比轻油稀释法和热力开采法都低。稠油的化学

降黏方法有两种。化学吞吐是指在注蒸汽时注入降黏剂的技术。井筒降黏是针对驱入油井的油黏度过大，很难将油从井筒采出的问题直接将降黏剂注入采油井的技术。化学吞吐要求形成的乳状液比较稳定；井筒降黏则要求静止时油水尽快分离，流动时油水迅速乳化。

1. 化学吞吐

化学吞吐法是一种新的稠油开采方法，一般和蒸汽吞吐法共同使用。实施步骤是先将表面活性剂水溶液注到井下，使高黏度的油包水（W/O）型稠油转变为低黏度的水包油（O/W）型稠油乳状液，以便开井时被顺利采出。王云峰等归纳了表面活性剂在化学吞吐中的作用。

① 降低了原油与地层岩石之间的界面张力，使原油易于流动，油珠易从被水润湿的孔隙中排出。

② 乳化原油，使原油从 W/O 乳状液转变到 O/W 乳状液，使岩层对油的吸附力减少，容易被驱替。

③ 改变岩层润湿性能，使岩层表面亲水性增大，较多的水进入岩层对置换原油有利。

2. 井筒降黏

井筒降黏法和化学吞吐法类似，也是利用稠油乳化后形成 O/W 型乳状液的原理，大幅度降低稠油黏度。具体步骤是先将碱液、表面活性剂和矿化水或清水组成的驱油液，从套管加到生产井底或挤入近井地层。由于井底温度和压力的变化，稠油从地层渗流到井筒。水、表面活性剂和原油的混合物向井口流动，产生适当的搅拌效应，使稠油以油滴状态分散在水中。由于表面活性剂降低了油水界面张力，易形成以稠油为分散相、水为连续相的 O/W 型稠油乳状液。此时，连续相是水，黏度很低，流动过程中稠油的内摩擦转变为水与管壁间的摩擦，大大降低了井筒内流体的流动阻力，减少了动力消耗，提高了产油量。

化学吞吐和井筒降黏有望成为大幅度提高稠油产量的关键技术。“九五”期间，胜利油田利用化学剂辅助蒸汽吞吐技术，成功地使单 56 超稠油区块动用，但大部分超稠油区块仍处于沉睡状态。

注入表面活性剂对解决超稠油区块注汽困难的问题有帮助，但同时解决在油层、井筒和地面应用表面活性剂的配套技术，才能大规模推广。

四、稠油的集输

1. 混合轻油集输

在陆地上最方便且经济的输油方法是管道运输。由于管道中原油的流动是层流流动，所以输油的动力消耗与原油的黏度呈正比关系。稠油的压力梯度非常高，它的运输与开采同样困难。加入天然气凝析油来降低稠油的黏度和密度是一种方法。但是，由于稠油的产量大于凝析油的产量，因此必须寻求新的降低黏度的方法。杨筱衡等详细介绍了用脱水轻质原油（滨-利原油，20℃密度0.8910 g/mL；凝固点32.5℃；50℃黏度88.7 mPa·s）稀释稠油（单家寺稠油，20℃密度0.9804 g/mL；凝固点13℃；含水率36.7%（油包水）；50℃黏度21 127 mPa·s）的实例，实验结果表明，只要掺入的轻质原油超过10%，就能使 $\lg \lg \mu - x$ 的关系曲线呈线性（ x 为稀释油百分比， μ 为原油黏度）。而且该直线外推到 $x=0$ 的黏度（1500 mPa·s）明显小于稠油稀释前的黏度实测值（2678 mPa·s）。

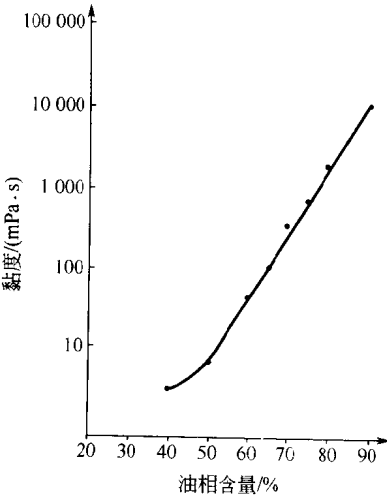


图 0-1 乳化稠油中油相含量和黏度的关系

2. 水包油乳化集输

由于天然气凝析油的产量有限，上述用轻质油降低稠油黏度的方法局限性很强。表面活性剂不仅可以提高注汽采油效率，而且可以降低稠油在井筒和地面管线中的流动阻力。当稠油油滴悬浮于水中时，黏度会大幅度降低。这种用水代替油的水包油乳化降黏技术在稠油集输方面非常有前途。由

化稠油黏度之间呈指数关系，随着水含量的增加，乳化稠油黏度大幅度降低。杨菽衡等提出了下列稠油黏度和水含量之间的关系式。

$$\lg \lg \mu = c + d\phi$$

式中 ϕ ——乳化稠油的油含量；

c 、 d ——常数。

由图 0-2 可知乳化稠油油滴的粒径越小越稳定，但乳状液黏度会随着粒径减小而升高，而且假塑性流体特性增强。Islam 报道了 Nunez 等在 1.2 km 长的管线中观察原油乳状液的研究结果。在一定油水比下，水包油乳状液初期表现为假塑性流体，但随着管线的增长，剪切应力变小，逐渐转变为牛顿流体。这种表现主要是油滴颗粒聚集体的形成阻止了连续相移动的结果。为了消除油滴聚集体，需要增加剪切应力。超声波可以提供剪切应力，有效地阻止沥青相聚集引起的黏度上升。该技术正在不断完善中。

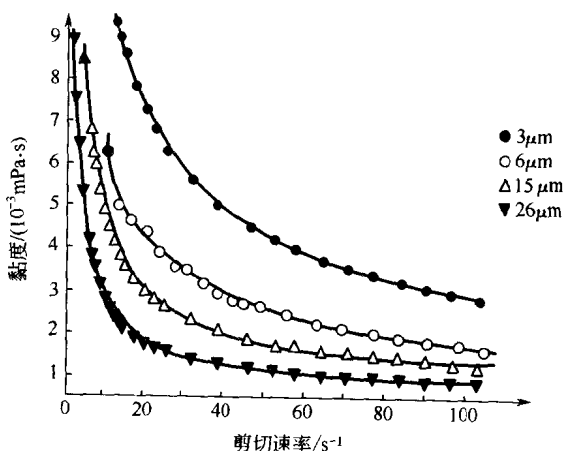


图 0-2 乳化稠油中油滴粒径和黏度的关系

从整体上讲，稠油的水包油乳状液输送分为两个阶段：上游的乳化阶段和下游管线终端破乳阶段。破乳的难易也是乳化降黏能否大规模应用于稠油集输的关键之一。影响破乳效果的因素很多，由