

胶束驱表面活性剂的选择原则

S. J. Salter

ARCO Exploration and Technology Co.

李秀宁 译

杨普华 校

摘 要

本文是关于表面活性剂分子结构如何影响确定胶束驱过程性质的一篇综述。研究了高含盐度和低含盐度下应用表面活性剂的问题。本文还讨论了导致多磺化石油磺酸盐形成的因素。对比了配制合成磺酸盐的各种方法并对分子结构的重要作用作了描述。最后,阐述了在高含盐度/硬地层中应用的几种方法。

引 言

原油之所以被捕集在油藏内,是因为在可能达到的压力梯度下不能使油滴充分变形,以致不能推动油滴前缘通过狭窄的孔隙喉道所致。度量这种变形能力的是,油与地层盐水之间的界面张力。表面活性剂采油就是通过降低孔隙介质中各相之间的界面张力来实现的。表面活性剂能降低界面张力,这一现象早已众所周知。1927年Atkinson 获得了将这一原理用于采油的专利。从那时以来,石油工业一直致力于使这一方法在经济上获得充分的效果。

简单的经济计算表明,改进这一方法的最大潜力在于更有效地利用注入的表面活性剂。表面活性剂分子必须具有两个重要的物理化学性质:

1. 这些表面活性剂必须是两亲的。也就是说,它们必须对水和油分子都有分子吸引力。

2. 这些表面活性剂必须能聚集起来。也就是说,它们必须能聚集到一起,排列成片状形式,将油和水两部分分隔开。这一性质使表面活性剂能够增溶大量的油和水,因而大大降低界面张力。

种类繁多的分子都具有这两种性质。其中许多分子在化学结构上过于奇特,以致于不可能经济地用于提高采收率。即使如此,余下的数量仍然相当大。大多数表面活性剂对盐水的组成、油的组分以及温度的变化十分敏感。因而,目前还没有一种表面活性剂能最有效地用于各种油藏中。此外,能够在高含盐度/硬油藏条件下,用于采油的商品表面活性剂还很少。因此,我们面临的两个问题是:

1. 充分了解各种表面活性剂的特性,以便能够针对每个油藏选择出经济效果最好的表面活性剂;

2. 发展能用于各种油藏的表面活性剂,这种表面活性剂在经济上可能更具有吸引力。

对油和水都具吸引力的表面活性剂,至少必须由完全不同的两部分所组成。水溶性部分称

为亲水基,油溶性部分称为亲油基。某些更特殊的表面活性剂含有在水中和油中都具有溶解性的单元。通过化学过程,把这一单元加到分子上去,就会使这些单元获得特殊的性质。这样,就可以把亲水、亲油或中性——可溶解的部分进一步细分为更小的亚单元。例如,在亲油的烷基



链以及亲水的乙氧基($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-$)内或偏于中性的丙氧基($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-$)内,均能发现次甲基亚单元($-\text{CH}_2-$)。在这些单元中的任何一个单元内,次甲基亚单元都能使分子的油溶性更强。因此,表面活性剂分子溶解性总平衡的结果就是每个亚单元溶解性贡献的总和。这些亚单元的空间分子排列也影响着总的溶解性平衡。

认识每个亚单元既能在油中,也能在水中获得溶解性的机理是非常重要的。考察这些机理将说明重要油层参数(比如温度、盐水和油的组分)的变化会如何影响表面活性剂的溶解性平衡。了解了亚单元的溶解性以及它们与油层参数的依赖关系,就可以着手组合用于采油的表面活性剂的分子了。

最新的流体体系配方,都力求做到降低界面张力,使表面活性剂损失(滞留)减至最低,并具有适宜的流动度控制。由于这些目标变得更加清楚,配制出的流体体系都含有各种各样能够满足这些目标的物质。曾多次用试管、容器或短岩心试验作了评价。由于在油藏中的流动和混合的重要性日渐明显,现在不仅考虑了组分在流体相间的分配和在岩心表面上的优先吸附,还考虑了流体在油层内流动过程中组分分离的可能性。基于这样的认识,配方逐渐向注入组分较少的简单配方发展。

在最简单的情况下,体系由五种组分组成:水、盐、表面活性剂、油和聚合物。为使胶束过程的性能最优化,必须充分认识存在于油层内的每一组成的相特性。这样的细节还很难得到。此外,在上面列出的五种组分中,在任何实际应用时唯独水是单一的组分。地层油是由多种多样的化合物组成的。有些烃混合物可以看作是平均物质(假想组分)^[1,2],有些则不能^[3]。

常常把NaCl和水的混合物作为盐水相来处理,尽管在某些复杂的环境中会出现错误^[4,5]。在研究地层盐水与由复杂矿物组成的岩石接触时的离子化学时,必须单独研究的离子组分数目增加了。一价和二价阳离子对离子型表面活性剂的影响显然不同^[6]。甚至当阳离子的浓度相等时,阴离子(比如NaCl, NaSO_4 和 Na_2CO_3)^[7]的作用也不相同。最后,所有的实用表面活性剂体系都是由不同种类的物质组成的。为了把这些物质像一个单一组分那样有效地分配,每种物质在油和盐水中的CMC(临界胶束浓度)都必须很低^[4]。按配方加入其它化合物(如醇类助溶剂^[1]),则需要考虑更多的组分。尽管如此,在这些非常复杂的体系的相态图形上还是观察到了共同的趋势。

为使所要研究的体系易于处理,采取了两个步骤。第一、在比较不同条件下的体系时,或比较由不同物质组成的体系时,每个体系的相特性可用两个参数来描述:产生“最佳”相态(在微乳液相中油和盐水的组成相同)的条件(温度、含盐度、油等)和最佳条件下微乳液相中表面活性剂浓度的某个量度(如最佳增溶参数)。第二、采用含盐度需要图^[8,9]或用拟相的方法近似模拟^[10]来近似表达非一拟三元相态。为了对大量的体系进行比较或定性地确定各组分的影响,作这样的简化是非常必要的;然而,这些方法只有接近测量条件,也就是说在正确假设的范围内,才是定量准确的。唯一能代替严格的相特性数据的是严格的理论,但这个理论目前还不存在。

正如前面所述,表面活性剂分子亚单元对油和水都具有吸引力的机理非常重要。油层参数(主要是温度和含盐度)的变化会改变表面活性剂体系的效率。对于这些变化的耐受能力,可能是选择表面活性剂时需要考虑的一个重要因素。当体系呈现三个流体相时,便出现最佳相态。因此,倾向于把三相共存的油藏条件范围作为表面活性剂体系耐受性的度量^[4,11]。最佳增溶参数与临界连线间的距离之间存在一定相关关系,这个临界连线在温度—组分图上确定了三相区的边界。是这些体系本身的耐受能力差吗?追求高增溶参数的目的是为了得到低界面张力。因此,三相共存并没有真正的意义。如果一个两相高增溶参数的体系产生的界面张力比一个三相低增溶参数体系产生的还要低,那么,这个两相体系也许能采出更多的油。比较两个都具有三相的体系比较简单,可以直接比较它们的增溶参数。还不清楚如何对一个两相体系和一个三相体系进行比较。两相体系呈现的增溶参数反映的是决定增溶参数的整个样品的组成。因此,相应的界面张力取决于在驱替路线中存在的组分。除非能够确定两相体系的一般原则,表面活性剂耐受能力的问题目前还不能确切地回答。

本文的其余部分,将对不同类型的表面活性剂进行比较。其应用条件大致可分为低含盐度和高含盐度两种情况。Holstein^[12]列出的资料说明胶束驱的重要目标在于能在所有的油层温度和含盐度条件下使用。因此,开发对各种油藏条件都有效的体系是非常重要的。本文的重点主要集中于曾广泛研究过的低含盐度表面活性剂体系上。从至今仍旧通用的体系数目来看,显然还没有一个明显的选择。因此,加上和减去某种组分将有利于作出有意义的比较。

低含盐度表面活性剂

大部分经过反复试验的、能应用低含盐度的表面活性剂是磺化的烃类。这些物质一直比较通用。这是因为:(1)它们能非常有效地降低界面张力;(2)价格相对比较便宜;(3)据报道,在大多数油藏条件下具有较好的化学稳定性。由于具有离子性的磺酸根基团,这些物质具有水溶性。由于同样的原因,这些物质在高含盐度/硬水(苛刻的离子环境)中往往会引起沉淀。

各种烃馏分都可用于磺化。磺化的化学方法也很多,此外还存在着各种各样的反应容器(分批式的和连续式的)。在这里讨论这个问题已经超出了本文综述的范围,但还有许多共同的特点应加以说明。磺化后产生的液流中除了磺化产物(即磺酸)以外,还含有未反应的烃类、硫酸(或 SO_3)。当然,未反应的烃量取决于加入到反应器中的原料性质,以及反应条件的强烈程度。产生的其他物质是酸。然后把整个反应产物用碱溶液(如 NaOH)中和。中和后的产物是未反应的烃、硫酸钠和磺化烃的钠盐。在反应过程中频繁使用各种溶剂和“惰性”稀释剂(并不总是如此),以保持这些高粘度的磺化产物的流动性。中和后的处理是按照经济和技术要求除去一些溶剂、水和未反应的烃。大多数商业产品包括:

磺酸盐活性物	50—80%
未反应的烃	5—30%
水	2—20%
Na_2SO_4	1—6%

通常是将用于提高采收率(EOR)的活性剂的未反应的油、水和盐(假定产品的质量处于上面列出的范围内)与油层中的油、水和盐放在一起考虑。这些物质在产品中可允许的限

度,按照惯例都列在购货合同中。磺化后提纯的程度需要加入到最后产品的成本中,除非分离出的物质(通常为未反应的油)能够补偿处理过程的费用。

很多烃类都易于磺化。选择磺化用烃的两个因素是:反应率(磺化的收率)和产品质量。为了控制总生产能力,必须规定工厂设备的规模。因而反应率这个因素十分重要。这样一来,对于那些仅部分易于磺化的液流(原料油),则需要较大的设备(较多的投资)。对于反应率相等的液流,被磺化原料油的成本(或价格)则影响着最终产品的成本。通常,未加工的、不太贵的原料油生产的磺化产品也不太纯。磺酸盐组成与采油效率之间的关系决定着质量不纯的廉价磺酸盐在采油应用中是否真正具有更高的投资效益。此处讨论的几种原料不限于产品的纯度范围。

有两个因素影响磺化后产品的效力——亲油结构和连接到每个分子上的亲水磺酸基的平均数。详细研究了纯洗涤剂物质的这两个因素。对于磺化的精制原料油,这些因素很难准确测量。在这种情况下,在被磺化油的平均分子量,产生的单、双和多磺酸盐量,以及最终磺化产品的平均当量之间存在一定的关系。原料油的沸程范围决定了它的平均分子量。一般来说,沸程范围并不太宽。因此,高分子量的二磺酸盐和低分子量的单磺酸盐(假如这个过程是可能的话)都处于要求的当量范围内。因此,单磺酸盐和多磺酸盐的产生就加宽了当量分布。被磺化的原料油中的芳烃部分,可能会有一个以上的芳环物质(多环)。曾有人提出这些物质是优先多磺化的^[13,14,15](磺化度通常由高效液相色谱“HPLC”,液相色谱技术来确定,参见参考文献15)。因此,除了选择芳烃含量高以及处于所要求的沸程范围内的原料油外,还需要考虑芳环数的分布。

最初常用的提高采收率磺酸盐是白油生产中的副产品。由于白油要求是无色的,因而必须除去全部芳烃。因此,把这些馏分用于磺化(几乎仅与芳烃反应),生产的磺酸盐副产品当量为400—430。这种副产品的用途有限,这就为胶束驱的应用提供了一种低成本的原料。图1示出了其中一种物质的当量分布(取自参考文献15),该物质90%以上的当量在400—450之间。表1所示资料表明,由于磺化原料油的单芳烃含量高,因而产生的多磺酸盐量小于2%。这些结果是几个厂家生产的白油磺酸盐的典型情况(参见参考文献15)。

白油磺酸盐是使用效果较好的产品。曾对这些产品进行了广泛的研究。图1所示物质产生的最佳增溶参数在9.5—15的范围内^[16]。由于当量分布窄,以及多磺酸盐含量低,在胶束应用中,这些物质实际上起着单一物质的作用。曾用这些物质进行了许多先导性试验(见参考文献17,18)。这些物质仅限制在含盐量相当低的油藏(即含盐量相当于0.2%NaCl或更低)中使用。如果在胶束组成中加入更多的组分,使用助表面活性剂或助溶剂,还可以多少扩大它们的应用范围。遗憾的是,对白油的需求量实在太少,以致不能生产足够的磺酸盐来满足商业规模提高采收率的需要。因此,磺酸盐工作者开始研究其它的已知芳烃含量高的精制原料油。

常把磺化了的精制原料油称为石油磺酸盐。处于粗柴油和润滑油沸程范围的物质可能具有适合于提高采收率用的磺酸盐的分子量。在一定沸程范围内切割的芳烃馏分分数一般随沸点(分子量)增加而增加^[19]。通常,粗柴油和润滑油馏分在炼厂内部都要经历另外的加工过程,使得许多馏分可以利用。表2的资料是原料、残液及来自润滑油处理设备的萃取物的分析结果。萃取过程优先分离出多芳烃,得到的萃取物中的芳烃含量高,但优先的是多核化合物,废液中的芳烃减少,但其中单环化合物含量较高。残液的芳烃含量可能太低,以致不能

大量用来磺化。萃取物中虽然芳烃含量高，但由于它含有大量多环组分，因而产生明显的多磺酸盐（参见表2）。

磺化处理深度也影响产生的多磺酸盐的数量。表3为用单一原料在不同反应深度下制备的四种磺酸盐的分析结果。增加 SO_3 处理深度会降低平均当量，增加多磺酸盐含量，还增加无机盐与活性磺酸盐的比率。因此，过处理会降低产品质量。表2和表3中列举的磺酸盐没有一种在胶束驱应用中取得特别好的效果，主要原因是存在过高的多磺酸盐。

表1列出了由不同类型的精制原料油磺化制备的四种商品磺酸盐样品进行类似分析的比较结果。由表中再次看出，未反应油中芳烃部分的分析结果与多磺酸盐含量之间存在明显的关系。图2列出了这四种磺酸盐之中的一种，即粗柴油馏分的磺酸盐的当量分布。由此可以清楚地看出，单磺酸盐部分和相应的双磺酸盐部分均相应地向低分子量方向移动（当量为465的单磺酸盐与当量为284的磺酸盐相一致）。

对表1列出的四种磺酸盐的采油效率进行比较还有些困难，因为它们的最佳含盐度不同。曾经用同样的原油和 NaCl 盐水对这四种磺酸盐做了试验。根据使用的助溶剂类型和用量，发现这些表面活性剂可得到以下的最佳增溶参数：

白油磺酸盐	9.5—15
蒸馏粗柴油磺酸盐	12—15
真空分馏粗柴油磺酸盐	6.2—8.5
润滑油萃取物	8.0—10

人们把最佳增溶参数达到10或10以上的表面活性剂看作是“相当好的表面活性剂”^[20]。从这个意义上来说，上面四种磺酸盐中有两种满足了这一要求，另外两种则勉强符合。用蒸馏粗柴油进行的广泛试验^[1]表明，单磺酸盐和多磺酸盐的分离还是个问题。

为了把这些观点联系起来，我们^[15]分析了由三种商业产品混合制备的石油磺酸盐混合物。其当量分布示于图3。对每个当量馏分进行了高效液相色谱分析。图4展示了有代表性的色谱图。用未分馏物质的多/单磺酸盐之比对分馏物质的相应之比进行归一化。

表1 各种石油磺酸盐的性质

磺化的原料油	白油	蒸馏粗柴油	真空粗柴油	润滑油萃取物
当量	422	382	400	450
二、三磺酸盐%	1.6	17.1	34.8	11.5
未反应油				
芳烃%	14.5	7.5	13.3	64.7
其中：单芳烃	54.5	46.6	39.8	21.7
二芳烃	29.5	22.7	32.3	28.5
三芳烃	7.6	5.3	9.8	18.2
四芳烃	1.4	5.3	7.5	11.7
五芳烃	0.7	2.7	1.5	2.6
苯硫—芳烃	5.5	6.7	4.5	8.3

表 2 润滑油/磷酸盐分析

	润 滑 油			磺化萃取物
	原 料	残 余 物	萃 取 物	
分 子 量	507	570	467	—
饱 和 烃	60.4	83.1	17.4	—
芳 烃	36.4	16.1	77.9	58.6*
胶 质	3.1	0.8	4.7	—
当 量	—	—	—	457
二、三磺酸%	—	—	—	28.7
芳烃馏分				
单 芳 烃	33.0	65.8	26.4	15.1
二 芳 烃	24.2	18.6	23.3	25.0
三 芳 烃	10.9	3.1	12.8	19.6
四 芳 烃	8.5	1.2	11.0	18.1
五 芳 烃	4.3	1.2	4.7	3.6
苯硫一芳烃	5.5	3.1	6.2	8.5

* 为未反应油的馏分分析。

表 3 磺化处理(深度)的影响——加氢的重柴油

SO ₃ 处理深度%	15	18	21	25
平均当量	431	419	401	400
活性物%	63.3	66.4	63.8	62.5
油 %	14.0	13.0	12.1	9.0
无机盐 %	17.8	16.3	18.3	21.9
水 %	2.2	2.0	2.5	4.7
二、三磺酸盐%	21	24	27	34

[(P/M)分馏 ÷ (P/M)未分馏的物质]

我们划出了归一化的比率与当量的关系图，见图 5。明显存在三个区域。当量低于350的全部物质实际上都是多磺酸盐。当量在350—450之间出现了由多磺酸盐到单磺酸盐的过渡。图 3 还表明，处在这个范围内的物质不多。最后，当量超过450的全部物质都是单磺酸盐。然后，按当量馏分进行脱磺化，并分析平均环数（见图 6）。分析结果再次清楚地表明，多磺化物质都是高度多环的。

曾经详细地研究了这种混合物的采油效率（见参考文献15）。在相态试验和吸附试验中对单磺酸盐和多磺酸盐进行了分离。未公布的其它试验表明，这种混合物的最佳含盐度在很大程度上取决于该混合物中单磺酸盐与多磺酸盐的比率（通过重新组合分离的样品来确定）。因此，我们的结论是，在这种表面活性剂混合物中存在25%的多磺化物质对方法的效果十分不利。

最后，对合成石油磺酸盐的经济分析说明它似乎是行得通的。图 7 示出了年产 2 亿磅装置的简单经济效益的估算结果（不是在实际装置试验的基础上预测的）。在这里列出的并不是实际价格，只是为了说明与各种消耗有关的那部分销售价格。这部分价格一直比实际销

售价格稳定。如图所示,大部分成本来自原料的消耗。值得注意的是,1984年国家石油委员会有关提高采收率的研究报告^[21]曾假设,当大规模商业应用时,石油磺酸盐的销售价格为每磅有效物33美分。这个价格比最近6年或7年内任一时刻的销售价格都低得多(据化学市场报道,1985年10月28日每磅有效物的售价为80美分)。

Marathon和Amoco石油公司曾试图通过生产所谓的“原油磺酸盐”降低表面活性剂的成本。这一方法通常包括使整个原油通过一个初馏装置除去轻馏分,这些轻馏分会产生当量非常低的磺酸盐。Chan和Kremesec^[22]曾分析过他们的原油磺酸盐,把它分为似一单和似一双磺酸盐部分。他们的分析结果指出,有一种磺酸盐含有62%似一单磺酸盐(平均当量为497)和38%的似一双磺酸盐(平均当量为383)。显然,在他们称之为似一双磺酸盐的物质中,有一些我们^[15]则称为单磺酸盐。尽管如此,这种特殊的原油磺酸盐可以与表1中列出的那些效果最差的种类差不多。Chan的研究^[22,23]清楚地说明,这类物质的段塞在传播时存在一些固有的困难。当然,原油磺酸盐的质量取决于被磺化原油的化学组成。某些原油产生的多磺酸盐量,有可能低于Amoco所研究的那种原油。预计典型的原油磺酸盐产生的最佳增溶参数可能为5—6。

提高原油磺酸盐生产经济收益,必须降低原材料成本,或者在油田就地磺化,以节约运输费用。用于生产石油磺酸盐的精制原料油大多数的价格在原油价格附近或低于原油价格。因此,原油磺酸盐生产所节省的费用主要是节省了运输费用。

长期以来,洗涤剂行业也使用磺酸盐。在这类应用中,最为关心的是外观。因此,控制产品质量极为重要。用于磺化的烃一般都是合成的。用这种方法生产的表面活性剂常称为“合成物”,其分子类型的分布比石油磺酸盐窄得多。一般说来,这种类型的磺酸盐中最常用的是烷基(或双烷基,或三烷基)芳基磺酸盐。为了制备其中一种物质,必须选择一种芳烃组分以及作为烷基侧链的物质。必须规定烷基取代的方法和条件。烷基化作用一完成,就必须把这种物质磺化。本文不打算对各种可能方法和各种组合进行描述。现在仅考察一个简单的例子。

现在讨论一种合成的邻二甲苯磺酸盐。邻二甲苯的纯度可能是一个重要因素。邻二甲苯是把二甲苯用一种 α -烯烃(我们建议)进行烷基化合成的。首先,所有的烃分子都是单芳烃。视烷基化条件的不同,二甲苯重排可能是重要的反应过程,而对于某些芳烃来说,或许转烷基化作用也可能是重要的反应过程。假如邻二甲苯未受触动,则有两个位置可供 α -烯烃接到芳环上来。如果选择一个特定碳数的 α -烯烃,商品级的物质中多达95%的碳数变化范围在两个以下。纯度低的物质一般都不太贵。在 α -烯烃连接到芳环上去的过程中,连接位置可能向直的烃链方向移动。因此,合成烃的分布将取决于催化剂、反应温度和保留时间以及所选择的反应物的组成。产生的物质几乎全部是单磺酸盐,除非反应条件非常剧烈。因此,合成产物具有链长和环与链连接位置的一个分布。

图8示出了两种邻二甲苯磺酸盐液相色谱的分析结果。上面的谱图是用纯的1—12烯烷基化的实验室样品,而下面的是一种用 C_{11} 和 C_{12} α -烯烃混合物烷基化的商业样品的谱图。下面谱图中的第一组峰是 C_{11} 烯烃类,而第二组峰是 C_{12} 类。定性看来, C_{11} 和 C_{12} 峰十分类似。对于每个链长,前面的峰代表芳环在靠近烷链中心处连接的情况,而后面的峰代表芳环在靠近烷链端部连接的情况(但不是连接到第一个碳上)。比较上、下两个谱图的 C_{12} 峰表明,在下面的谱图的样品中,大部分为链中连接。因此,改变反应条件可以影响最终产品的

组分。

在使用异辛烷、NaCl盐水研究相态时，我们研究了一些纯的同分异构表面活性剂（图8下面谱图所示的各种组分）。各个样品的最佳含盐度变化范围由4%NaCl以上到接近无盐的水。这个数值范围说明，反应条件的改变或者在油层内运移过程中产生的色谱分离，都将引起商品混合物组分量的显著变化，可能导致配方远离最佳设计条件，因而变得无效。幸好所有的表面活性剂的临界胶束浓度均低于0.08%重量（实际临界胶束浓度值要大大低于在水中测量的这个值）。因此，这种商业产品的分离问题仅对非常低的表面活性剂浓度来说是重要的。

为了选择出最佳烷基苯磺酸盐用于胶束驱，需要了解分子结构及产品分布是如何影响过程特性的。从相特性的观点出发，使最佳增溶参数达到最大值是有道理的（见参考文献3，24, 25），也是经常采用的最重要的步骤。从已发表的文献来看，对于那些已充分确定、可以得出结构与特性关系的表面活性剂尚研究得很少。研究者常常加入过量的助溶剂（主要是醇），而掩蔽了表面活性剂的特性。在已经发表的研究报告中，作者常常改变表面活性剂的分子结构，并报道最佳含盐度或者最佳油相发生了偏移。然而，这样的比较可能使对胶束驱感兴趣的人误入歧途。选择胶束驱的最佳表面活性剂要解决的问题是选择在单一油层的含盐度、油和温度条件下，性能最佳的最好结构。

必须考虑的另一个问题是什么样的活性剂能耐受油藏中可能存在的含盐度、油组分和温度的变化。这些因素中，只有两个因素可以单独研究，因为总是让一个变量改变，使体系达到最佳条件。图9和图10列出的资料说明了同一种油对温度（图9）、最佳含盐度和最佳增溶参数的影响。当温度固定时，采用一系列烷烃，则会导致最佳含盐度和最佳增溶参数的变化（图10）。在这两种情况下使用的表面活性剂都是纯的4C₁₁对乙基苯磺酸盐^[4]。从这些图中观察到的趋势与文献中通常报道的相同。在我们的研究中，发现除了温度与最佳含盐度的关系外，这种趋势是普遍的（对于温度关系，似乎普遍承认最佳含盐度随温度增加逐渐增大）。资料表明，不同种类样品的最佳含盐度既可能随温度增加，也可能随温度降低，最佳含盐度的升降范围为每摄氏度-0.05到+0.04%（重量）NaCl（变化趋势是线性的）。比较两种表面活性剂，必须在相应的温度下进行。这个结果非常重要，因为最佳状态随温度变化会彼此相对移动。

选择表面活性剂必须考虑的另一个问题是形成高度结构化的中间相。这些中间相常常是液晶或凝胶。Wade等人^[25]指出，随着增溶作用变强，开始出现中间相。无论增加助溶剂，还是增加温度（这两者均能降低增溶能力）都会抑制中间相的形成。因此，某些表面活性剂可能只能用于高温油层。Wade的工作^[25]可能使我们认为线状分子（在靠近端部碳原子处连接）是结构形成物，而在链中连接（支链）的分子是结构的破坏物。事实上，在达到某一较高的温度之前，连接在链端和链中的两种物质，都容易形成中间相，开始形不成中间相的温度要比连接位置介于链端和链中之间的相应温度高。例如，4C₁₁对乙基苯磺酸盐在一个比1C₁₁或6C₁₁对乙基苯磺酸盐更宽的温度范围内不出现结构相。Wade的研究小组现在也同意这个研究结果。

描述烷基芳基磺酸盐结构与性能关系的因素可细分成三个方面。其中，第一个因素是关于芳烃原料的选择以及长烷基链在芳环上的连接位置。目前，在文献中有关这类问题的明确资料还很少，因为作者还不能对他们正用以研究的表面活性剂给以充分的描述。例如，图11的资

料取自于Puerto和Reed的文章^[24]。它表示由苯、邻二甲苯以及苯、甲苯和二甲苯的混合物(BTX)制备的 C_{14} 磺酸盐的结果。这个资料以及有关 C_{12} 、 C_{16} 和 C_{18} 烃的结果说明,最佳含盐度始终按苯>BTX>邻二甲苯磺酸盐排列。对于一种给定的油(允许最佳含盐度不同),BTX磺酸盐的最佳增溶参数始终高于另外两种磺酸盐。如果含盐度固定,并对不同油的结果进行比较,则可得到同样的结果,而且差异不太大。 C_{14} BTX磺酸盐对于研究各种烃的最佳含盐度实际上与 C_{18} 苯基磺酸盐相同。增溶参数大致相等,或许BTX磺酸盐可能稍好一些(在微乳液中BTX表面活性剂浓度小于20%)。应该注意的是,由于其它决定结构/性能因素的不同,可能使这些比较变得模糊不清。例如,Puerto和Reed指出BTX磺酸盐中在靠近烷基侧链端部连接的样品占有较高的比例。

长烷基侧链的结构是把表面活性剂结构与性能联系起来的第二个因素。在这方面又可细分为侧链本身所存在的分枝数目以及侧链与芳环的连接位置(由于Wade也把连接影响作为分枝来考虑,因而在术语上有些混乱)。图12的数据也来自Puerto和Reed的报告^[3,24]。标有 $iC_{12}OXS$ 和 $b_1C_{12}OXS$ 的曲线对两种 C_{12} 邻二甲苯磺酸盐作了比较。 $iC_{12}OXS$ 是由丙烯齐聚合成的分枝的十二烷基侧链制备的,而 $b_1C_{12}OXS$ (b_1 表示双直链)的侧链是一个直十二烷基链,芳环的连接位置分布在第二到第六个碳之间。这些曲线图仍可以以两种不同的方式来考虑。在油固定的情况下,增加侧链分枝性会增加最佳含盐度,稍微降低最佳增溶参数。如果含盐度固定,增加亲油侧链的分枝性,则会减少最佳状态所要求的油的摩尔体积。在后一种情况下,分枝类样品的最佳增溶参数要大得多。当然,还没有哪个油藏认为同时选择这两种表面活性剂是合理的。

如果认为某个油藏选择 $iC_{12}OXS$ 是合理的,用双直链表面活性剂作替代物对于 $blC_{12}OXS$ 就要增加靠近链端连接样品的数量,或者使用 $blC_{10}OXS$,如图12表示的第三和第四组资料。端点连接极端情况就是 $1C_{12}OXS$ (或者为Exxon标号和图12标记的 $nC_{12}OXS$)。在邻二甲苯用 α -烯烃烷基化过程中不形成这种物质。尽管如此,如果把 $nC_{12}OXS$ (无醇)的资料与 $iC_{12}OXS$ (表面活性剂/仲丁醇=3)的资料进行比较,对每种油来说,最佳含盐度的差别为0.5%(重量)的NaCl。最佳增溶参数相类似。因此,调整侧链的连接位置并不足以使 $blC_{12}OXS$ 在与 $1C_{12}OXS$ 相同的含盐度下同样有效,除非在配方中加入水溶性醇。另一种替代方法是缩短 $bl-OXS$ 的烷基链长度。最后一组数据说明 $blC_{10}OXS$ 与 $nC_{12}OXS$ 的最佳含盐度类似,但最佳增溶参数要低得多。因此,缩短烷基链长度并不是达到较高最佳含盐度的好方法。

Fortency^[11]最近对侧链连接位置的影响做了最全面的研究。在他们的研究中,合成了一系列 C_{10} — C_{18} 烷基苯磺酸盐,其环与侧链连接的位置不相同,并研究了这些磺酸盐的相特性。这些试验是在固定含盐度下进行的,以确定最佳的烃类。当给定亲油链长度时,连接位置靠近链端的表面活性剂的最佳增溶参数总是最大,用最低分子量的烃类可达到最佳效果。这个结果与图12的数据一致,即当油相保持不变而改变含盐度时,最佳增溶参数的差别要小得多。从Fortney的资料(看他的图2)可以认识到一个重要的经验。连接位置靠近链端的高分子量的表面活性剂得到的最佳增溶参数高于低分子量连接位置在链中的表面活性剂(在相同的含盐度,用同样的油相条件下)的最佳增溶参数。

第三方面影响性能的表面活性剂/结构因素,即磺酸盐的连接位置,这一因素还未引起足够的注意。实际上,所有的烷基—芳基磺酸盐在环上都有一个以上的位置可供磺化。烷基可以在邻位和对位连接,我们观察到对位更为优先。Morgantown能源技术中心^[27]发表的

论文曾研究并承认了这一事实。他们的结论是，磺酸基位置不同的物质具有不同的提高采收率的效果。他们得到的某些结论是不正确的（他们对他们的分子的比较是在相同的含盐度，温度并使用同样的油相条件下进行的）。尽管如此，他们得到的磺化位置非常重要这一结论还是正确的。Bolsman和Daane^[28,29]也观察到了磺化点位置的重要性。他们注意到“线性”较多或“棒状”的表面活性剂分子具有较高的最佳含盐度，同时还具有较高的最佳增溶参数。图13中的一些资料使这一观点更加鲜明。在磺化单异构体的纯1C₁₂对乙基苯时，形成了两个品种（如在参考文献4中讨论的那样，所有的对乙基苯磺酸盐都出现这种结果）。然后把这两种物质分离并试验各种不同比率的混合物。至少可以这样说，最佳含盐度和最佳增溶参数的差别是惊人的。

从上面关于烷基芳基磺酸盐的讨论来看，显然这些物质中的结构变化可能极大地影响它们的性能。为了对改变结构的磺酸盐的经济效益作出评价，还要对化工合成的经济效果有一些感性认识。整个化工装置的经济效果看来与图7A中的石油磺酸盐十分类似。材料、施工管理和设备成本都比较高。与磺化有关的原料成本要比制备烷基化物的成本低。如果打算用烯烃对芳香烃物质进行烷基化，那么烯烃的成本就相当于最终磺酸盐产物成本的70—80%和芳烃成本的10—20%。当然，所有的价格都受原料供应和对特定物质的需求量的影响。

高盐度表面活性剂

将胶束的应用细分为低含盐度和高含盐度两种类别，实际上更多的是历史上的而不是一个概念上的问题。正如上面讨论的，选择表面活性剂的三个重要参数是油层含盐度，油组分和温度。油层的温度和含盐度以及二者的组合范围是变化很大的。按照惯例，将油藏的胶束驱分成低含盐度或高含盐度只不过说明这些石油磺酸盐是否适用。Holstein^[12]指出美国早期48州的油藏轻质残余油中有25%适合于以石油磺酸盐为基础的体系（他的含盐度上限是~5%）。如图13所见，某些合成的烷基芳基磺酸盐可能在这个限度之上还有效。为了扩大胶束驱的应用范围，已提出了许多方法。

当石油磺酸盐是用于胶束驱的唯一表面活性剂时，曾考虑用低含盐度预洗液驱替地层内的高含盐度盐水来降低油层的含盐度。如果考虑了离子交换原理^[30]，显然，这种方法是不现实的。并且，如果考虑到表面活性剂和预洗液可能接触非均质油层的不同部位，活性剂就不得不在整个含盐度范围内都保持有效——这是不大可能的。因此，现在很少考虑用预冲洗来降低油层的含盐度。所以还是希望表面活性剂最适宜于高含盐度/硬水油层条件，并且能产生高的最佳增溶参数。至今，工业界对这个问题还未选定出一个简单的方法。

使用适当选择的合成磺酸盐会在一定程度上扩大这个方法的适用性。例如，称之为 α -烯烴磺酸盐（由磺化 α -烯烴制备的烯烴与羟基磺酸盐的混合物^[31]）就可以在较高含盐度（5—10%—重量）下有效地使用。Wade的小组^[32]也曾研究过烷基亚乙烯基磺酸盐，它具有高的支链性（在靠近链的中间磺化），需要的助溶剂少，但产生的增溶参数较低。在其它方法中，大多数是应用非离子表面活性剂，或者是应用把非离子基团加到亲水基上去的表面活性剂。现在有各种各样的方法，或是直接采用这些物质或是与其它表面活性剂——主要是磺酸盐一起使用。

长期以来就考虑使用非离子表面活性剂采油^[33]。非离子表面活性剂，主要是乙氧基化

的 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ —)或丙氧基化的 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ —)物质,都能够耐受苛刻的离子环境,但受温度变化的影响。这些影响是由于亲水基中的醚氧原子与水之间的氢键造成的。

已经发现并研究了使用非离子表面活性剂进行胶束驱所带来的一些困难。早期的文献曾提出这类物质会出现不可接受的高吸附量^[34]以及不能达到超低界面张力^[35],因而,没有使用这些物质。在最近的研究中^[36],我们认为这两方面的困难通过选择更好的表面活性剂结构都可以克服。当具有较大亲油基团的物质与氧乙烯单元达到适当平衡时,就可产生非常低的界面张力(最佳增溶参数在35以上)。参考文献36中的吸附研究已扩大到考虑分子结构的变化^[37]。发现不同品种的表面活性剂的摩尔吸附值是相同的。发现驱替温度与表面活性剂溶液相分离温度(浊点温度)之间的温度差与吸附作用有密切的关系。选择远离相边界的表面活性剂可大大降低吸附量。

应用非离子表面活性剂进行胶束驱所引起的其它问题不会是很容易解决的^[36]。即使在最佳条件下(三相),也会有相当数量的活性物质(约1%)分配到油相中。孔隙介质中的分相流动将会使表面活性剂弥散开,而使微乳液带受到破坏^[36]。此外,在商品的非离子表面活性剂中,环氧乙烷数实际上服从Poisson(泊松)分布。因此,表面活性剂的分配导致具有各种不同最佳条件^[38,39,40]的各种活性剂的分离。当驱替体系通过油藏时,分流与分离和分配结合在一起,使得这一过程很难保持在最佳条件下进行。

有人认为,把非离子表面活性剂与磺酸盐复配会产生一种“协同效应”^[41,42]。在容易使磺酸盐发生沉淀的含盐度下,使用非离子活性剂至少可以使磺酸盐保持溶液状态。然而,其它的研究都没有发现协同效应。有关这种混合表面活性剂体系分配的资料还很少。最近的研究表明^[40],他们所研究的阴离子表面活性剂对非离子表面活性剂的分配几乎没有什么影响。因此,如果采用复配,那么在使用非离子表面活性剂中所存在的一切问题仍将存在。

克服这些分离问题的一个有效方法是把非离子亲水单元加到阴离子分子中去。由于非离子和阴离子单元都嵌入到同一组合分子内,他们就不会发生分离。此外,离子基团在油中导致结构的形成,这就大大减少了分离问题。这种组合表面活性剂并不是新的,比如硫酸乙氧基化物早已是众所周知。现在有大量的专利主张在采油中应用这样的物质,至少可追溯到1967年(美国专利3315,744)。各种各样的这类物质目前还正在室内试验(见参考文献43—44),据报道,其中至少有一种这类物质进行了矿场试验^[12]。

小 结

从上面讨论的材料中可以看到,表面活性剂的分子结构影响着决定胶束驱替性能的那些性质。特别是,发现在石油磺酸盐中存在的多磺酸组分是人们所不希望的。这些多磺酸物质通常都来自烃原料中的多芳烃组分。对于合成磺酸盐,发现亲油结构和磺化位置特别重要。最后对比了在高含盐度/硬油层中应用的几种方法。

参 考 文 献

1. Salter, S. J.: "Selection of Pseudo-Components in Surfactant-Oil-Brine-Alcohol Systems," paper SPE 7056 presented at SPE-ADME Fifth Symposium on Improved Methods for Oil Recovery, Tulsa, OK, April 16-19, 1978.
2. Cayias, J. L., Schechter, R. S., and Wade, W. H.: "Modeling Crude Oils for Low Interfacial Tension," Soc. Pet. Eng. J. (December 1976) 351-357.
3. Puerto, M. C. and Reed, R. L.: "A Three-Parameter Representation of Surfactant/Oil/Brine Interaction," Soc. Pet. Eng. J. (August 1983) 669-682.
4. Salter, S. J.: "Optimizing Surfactant Molecular Weight Distribution I. Sulfonate Phase Behavior and Physical Properties," paper SPE 12036 presented at SPE 58th Annual Technical Conference and Exhibition, San Francisco, CA (October 5-8, 1983).
5. Biais, J., Barthe, M., Bourrel, M., Clin, B., and Lalanne, P.: "Salt Partitioning in Winsor Type II Systems," J. Coll. & Int. Sci., to be published.
6. Hirasaki, G. J.: "Interpretation of the Change in Optimal Salinity with Overall Surfactant Concentration," Soc. Pet. Eng. J. (December 1982) 971-982.
7. Bourrel, M. and Schechter, R. S.: Book on Surfactants, in preparation.
8. Glover, G. J., Puerto, M. C., Maerker, J. M. and Sandvik, E. L.: "Surfactant Phase Behavior and Retention in Porous Media," Soc. Pet. Eng. J. (1979) 19, 183-193.
9. Nelson, R. C.: "The Salinity Requirement Diagram - A Useful Tool in Chemical Flood Research and Development," Soc. Pet. Eng. J. (April 1982) 259-270.
10. Biais, J., Bothorel, P., Clin, B. and Lalanne, P.: "Theoretical Behaviour of Microemulsions: Geometrical Aspects, Dilution Properties and Role of Alcohol. Comparison with Experimental Results," J. Disp. Sci. & Tech. (1981) 2, 6793.
11. Barakat, Y., Fortney, L. N., Schechter, R. S., Wade, W. H., and Yiv, S. H.: "Criteria for Structuring Surfactants to Maximize Solubilization of Oil and Water II. Alkyl Benzene Sodium Sulfonates," J. Coll. & Int. Sci. (1983) 92, 561-574.
12. Holstein, E. D.: "Future of EOR by chemical flooding looks promising," World Oil (July 1982) 133-144.
13. Brown, A. B. and Knobloch, J. O.: "The Composition of Petroleum Distillates as Revealed by Their Sulfonates," Symposium on Composition of Petroleum Oils. Determination and Evaluation: ASTM Special Technical Publication No. 224, ASTM, Philadelphia, PA (1958) 213-226.
14. Ashcraft, T. L. and Saunders, R. K.: "Sulfonation of Petroleum Feedstocks in a Wiped Film Reactor," paper SPE 6119 presented at SPE-ADME 51st Annual Fall Technical Conference and Exhibition, New Orleans, LA (October 3-6, 1976).
15. Thach, S., Salter, S. J., Meyers, K. O., and Giordano, R. M.: "Characterization of the Broad Equivalent Weight Petroleum Sulfonate Used in a Field Test," paper SPE 10721, currently unavailable.
16. Salter, S. J.: "The Influence of Type and Amount of Alcohol on Surfactant-Oil-Brine Phase Behavior and Properties," SPE 6843 presented at the 52nd Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, CO (October 9-12, 1977).
17. Kellerhals, G. E.: "Laboratory Core Floods to Support the El Dorado Micellar-Polymer Project," SPE Preprint 8197 presented at the 54th Annual Fall Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, NV (September 23-25, 1979).
18. Boneau, D. F. and Ciampitt, R. L.: "A Surfactant System for the Oil-Wet Sandstone of the North Burbank Unit," J. Pet. Tech. (May 1977) 501-506.
19. Nelson, W. L.: Petroleum Refinery Engineering, 4th Edition, McGraw-Hill, New York, NY (1969) p. 15.
20. Puerto, M. C.: Statement made during Surfactant/Alkaline Flooding Session at the SPE 60th Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, NV, (September 23, 1985).
21. National Petroleum Council: Enhanced Oil Recovery, National Petroleum Council, Washington, DC (June 1984).
22. Chan, A. P. and Kremesec, V. J.: "Cation Exchange in Porous Media with Broad-Equivalent-Weight Sulfonate Micellar Fluids," Soc. Pet. Eng. J. (August 1985) 580-586.
23. Chan, A. P. and Gupta, S. P.: "The Propagation of Oil-Moving and Solubilizing Components of Broad Equivalent-Weight Sulfonate Systems in Micellar Floods," Soc. Pet. Eng. J. (August 1984) 435-446.
24. Puerto, M. C. and Reed, R. L.: "Surfactant Selection Using the Three-Parameter Diagram," paper 14290 presented at the SPE 60th Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, NV, (September 22-25, 1985).
25. Lalanne-Cassou, G., Carmona, J., Fortney, L., Samil, A., Schechter, R. S., Wade, W. H., Weerasooriya, U., Weerasooriya, V. and Yiv, S.: "Binary Surfactant Mixtures for Minimizing Alcohol Cosolvent Requirements," paper 12035 presented at the SPE 58th Annual Technical

Conference and Exhibition, San Francisco, CA (October 5-8, 1983).

26. Bolsman, T. A. B. M.: "Phase Behavior of Alkylxylene-Sulfonate/Oil/Brine Systems," presented at the 2nd European Symposium on Enhanced Oil Recovery, Paris, France (November 8-10, 1982).
27. Comberisti, J. R., Zammerilli, A. M., Taylor, B. D. and Dala, N. S.: "Increasing the EOR Activity of Certain Synthetic Alkyl Aryl Sulfonates," DOE Report, DOE/METC/TPR-83-3 (November 1982).
28. Bolsman, T. A. B. M. and Daane, G. J.: "Effect of Surfactant Structure on the Phase Behavior of Alkylxylene Sulfonate/Crude Oil/Brine Systems," paper 11770 presented at the 1983 International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Denver, CO (June 1-3, 1983).
29. Bolsman, T. A. B. and Daane, G. J.: "Effect of Cosurfactants on the Phase Behaviour of Alkylxylene-sulfonate-Brine-Crude Oil Systems," presented at the 3rd European Meeting on Improved Oil Recovery, Rome, Italy (April 16-18, 1985).
30. Smith, P. W.: "Ion-Exchange Conditioning of Sandstones for Chemical Flooding," J. Pet. Tech. (June 1978) 959-968.
31. Scharer, D. H. et al.: "Olefin Sulfonates in Crude Oil Production," presented at the American Oil Chem. Soc. 76th Annual Meeting, Philadelphia, PA (May 8, 1985).
32. Lalanne-Cassou, C., Schechter, R. S. and Wade, W. H.: "Microemulsion Formation with Alkyl Vinylidene Sulfonates," submitted for publication.
33. Dunning, H. N., Gustafson, B. J. and Johansen, R. T.: "Displacement of Petroleum from Sand Surfaces by Solutions of Polyoxyethylated Detergents," Ind. Eng. Chem. (1954) 46, 591-596.
34. Lawson, J. B.: "The Absorption of Non-Ionic and Anionic Surfactants on Sandstone and Carbonate," paper SPE 7052 presented at the Fifth SPE Symposium on Improved methods for Oil Recovery, Tulsa, OK (April 16-19, 1978).
35. Garcias, A., Portney, L. N., Schechter, R. S., Wade, W. H., and Yiv, S.: "Criteria for Structuring Surfactants to Maximize Solubilization of Oil and Water: Part I - Commercial Nonionics," Soc. Pet. Eng. J. (October 1982) 22, 743-749.
36. Verkruyse, L. A. and Salter, S. J.: "Potential Use of Nonionic Surfactants in Micellar Flooding," paper 13574 presented at the SPE International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Phoenix, AZ (April 9-11, 1985).
37. Lewis, S. J., Verkruyse, L. A. and Salter, S. J.: "Selection of Nonionic Surfactants for Nonionic Surfactants," J. Coll. & Int. Sci. (1985) 107, 107-137.
38. Graciaa, A., Lachaise, J., Sayous, J. G., Grenier, P., Yiv, S., Schechter, R. S., and Wade, W. H.: "Partitioning of Complex Surfactant Mixtures Between Oil/Water/Microemulsion Phases at High Surfactant Concentration," J. Coll. & Int. Sci. (June 1983) 93, 474-486.
39. Graciaa, A., Lachaise, J., Sayous, J. G., Bourrel, M., Schechter, R. S., and Wade, W. H.: "Partage d'un Tensioactif Nonionique Polydistribue entre les Phases des Systemes de Minors," presented at the 2nd European Symposium on Enhanced Oil Recovery, Paris, France (November 8-10, 1982).
40. Kunieda, H. et al.: "Evaluation of the Hydrophile - Lipophile Balance (HLB) of
41. Feuerbacher, N. G., Homofha, G. A. J. and Alves, G. W.: U.S. Patent No. 3,792,731 (1974).
42. Scamhorn, J. F., Schechter, R. S., and Wade, W. H.: "Micelle Formation in Mixtures of Anionic and Nonionic Surfactants," J. Disp. Sci. & Tech. (1982) 3, 261-278.
43. Carmona, I., Schechter, R. S., Wade, W. H. and Weerasooriya, U.: "Ethoxylated Oleyl Sulfonates as Model Compounds for Enhanced Oil Recovery," Soc. Pet. Eng. J. (June 1985) 351-357.
44. Abe, M., Schechter, R. S., Selliah, R. D., Sheikh, B., and Wade, W. H.: "Phase Behavior of Branched Tail Ethoxylated Carboxylate Surfactant/Electrolyte/Alkane Systems," submitted for publication.
Minimized Adsorption and Maximized Solubilization," paper 14910 to be presented at the Fifth SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, OK (April 20-23, 1986).

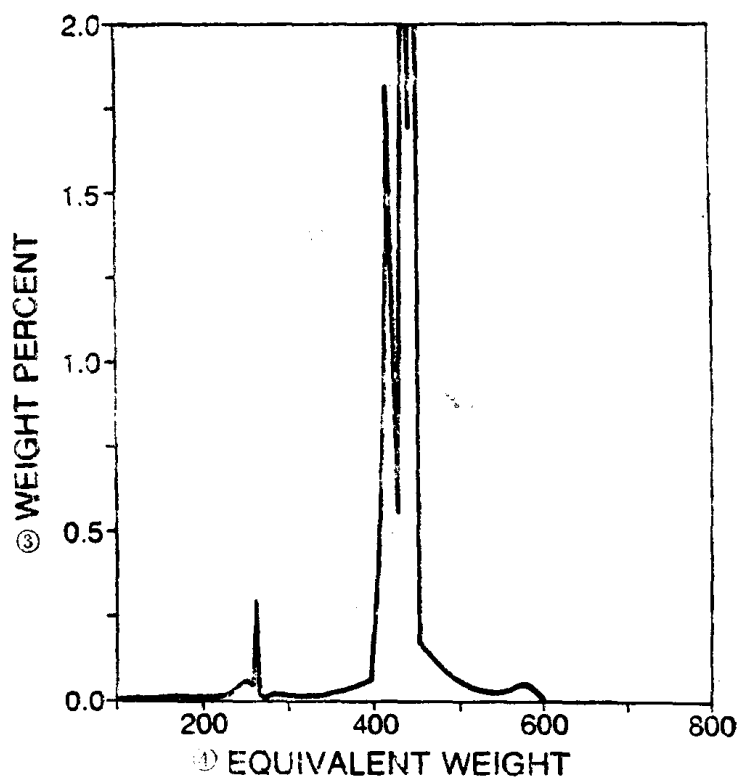
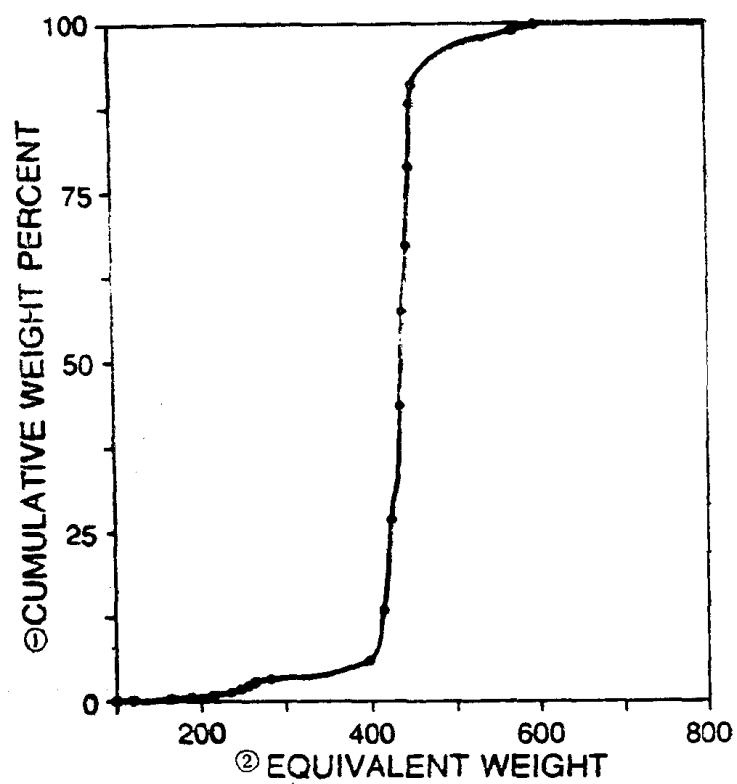


图 1 白油磷酸盐的当量分布

①累积重量百分数；②当量；③重量百分数；④当量

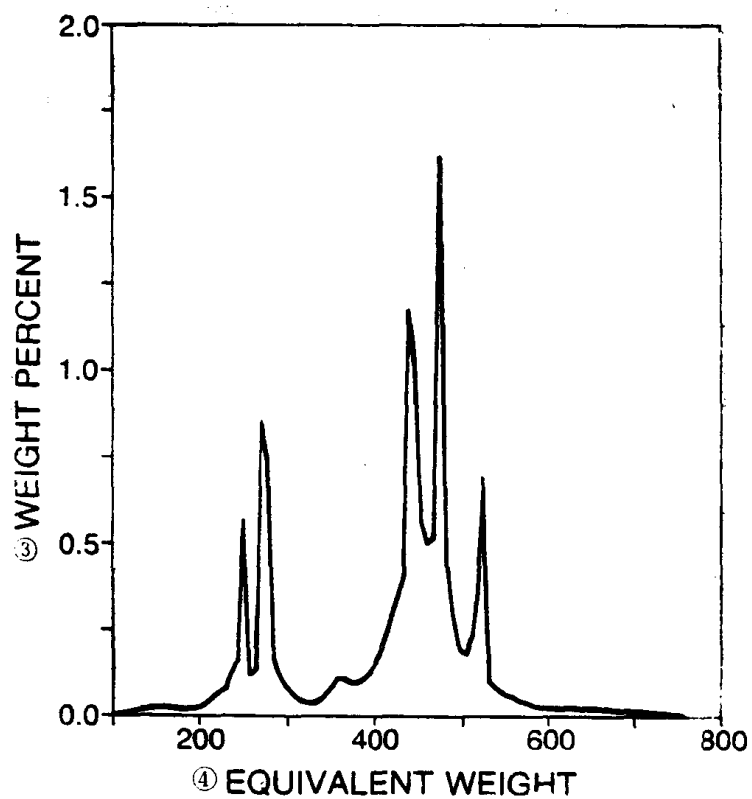
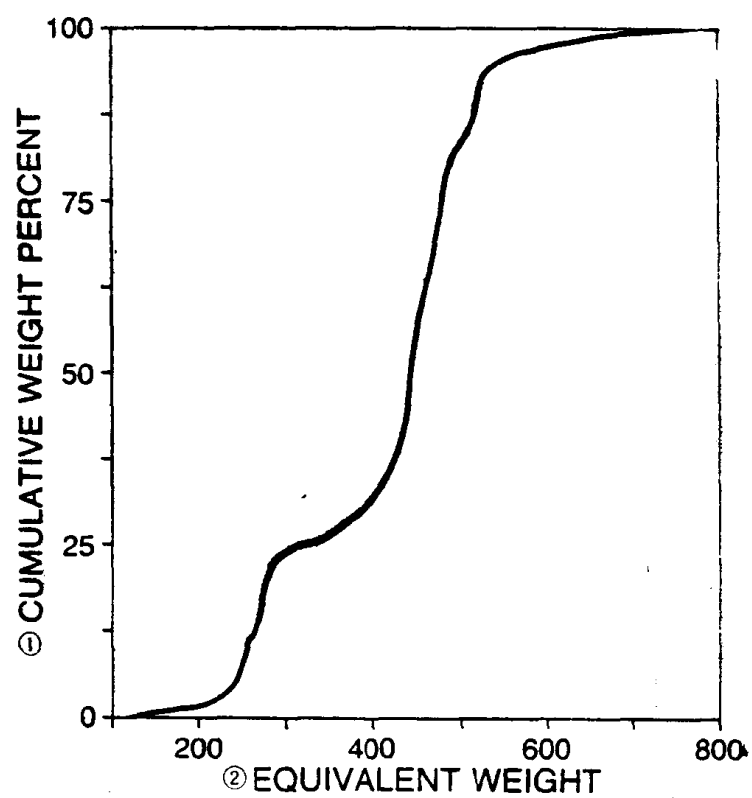


图 2 蒸馏粗柴油磷酸盐的当量分布

①累积重量百分数；②当量；③重量百分数；④当量

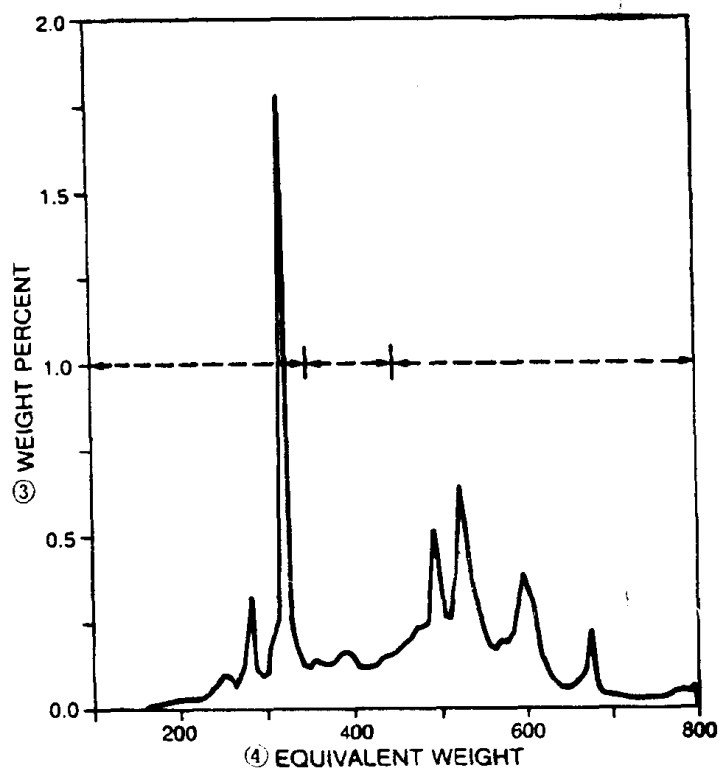
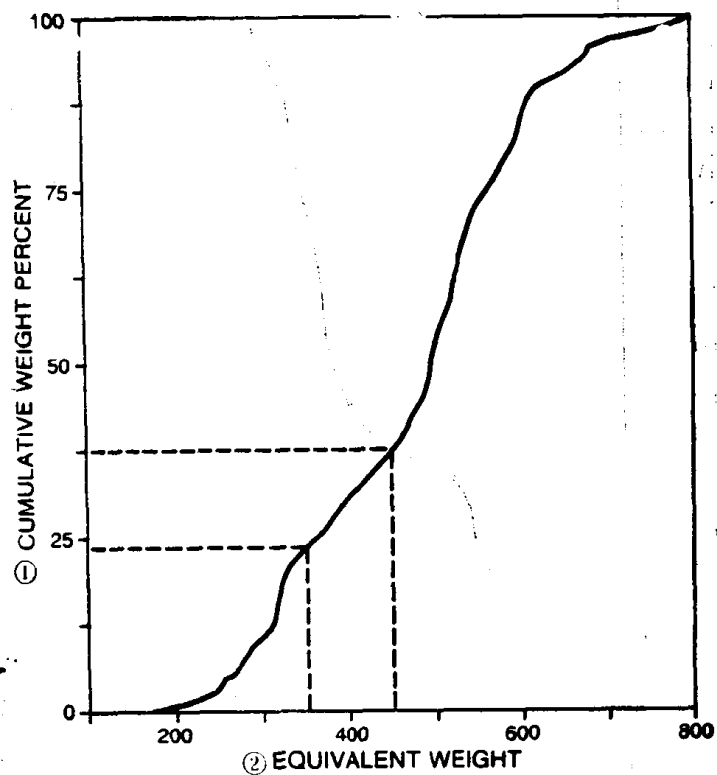
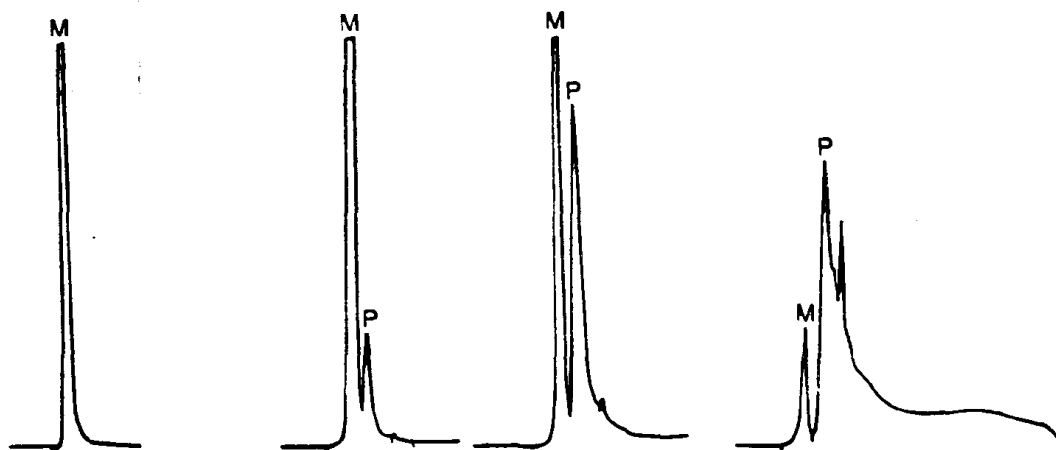


图 3 混合石油磺酸盐的当量分布

① 累积重量百分数；② 当量；③ 重量百分数；④ 当量

M=MONOSULFONATE PEAK ④
P=POLYSULFONATE PEAK ⑤



MONOSULFONATE ZONE ①
EQUIVALENT WEIGHT > 450

TRANSITION ZONE ②
450 > EQUIVALENT WEIGHT > 350

POLYSULFONATE-RICH ZONE ③
EQUIVALENT WEIGHT < 350

图 4 混合石油磺酸盐当量馏分的高效液相色谱图

①单磺酸盐带，当量 > 450；②过渡带，450 > 当量 > 350；③多磺酸盐富集带，当量 < 350；④M，单磺酸盐峰；
⑤P，多磺酸盐峰

MASTER BLEND FRACTIONS ①

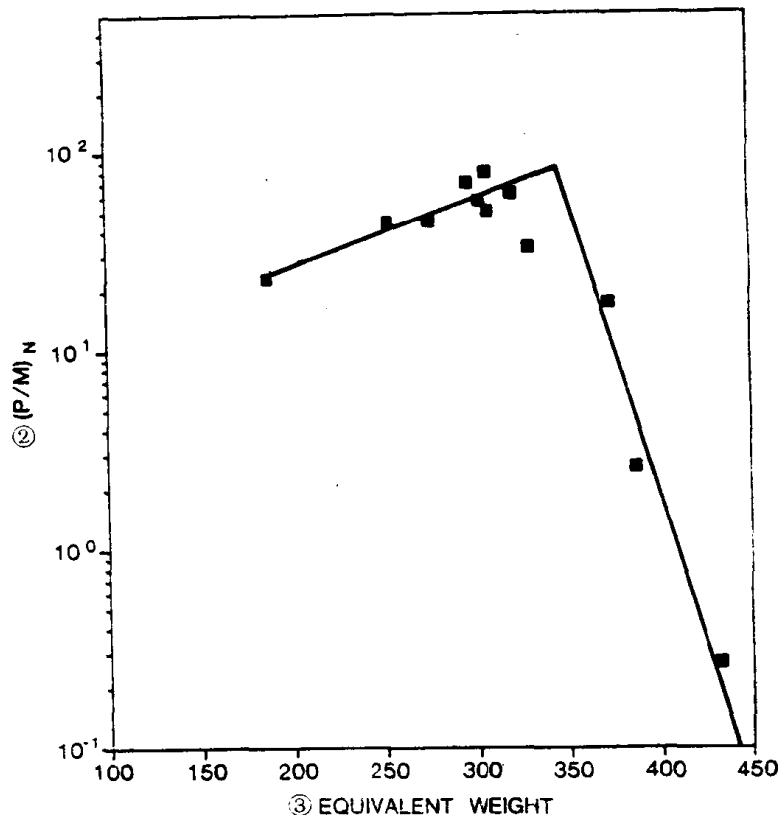


图 5 混合石油磺酸盐馏分的单/多磺酸盐的归一化比率

①主要的混合馏分；② $(P/M)_N$ —(多磺酸盐/单磺酸盐) 归一化；③当量