油和水中烷基酚分配模式研究: 基于油水梯度配比实验



彭晓波^{1,2)},孙砚泽^{1,2)},文志刚¹⁾,何文祥¹⁾,刘岩¹⁾,王宁¹⁾, 严刚¹⁾,刘栩¹⁾,钟鸣²⁾,高永亮³⁾

- 1)油气地球化学与环境湖北省重点实验,长江大学,武汉,430100
- 2)油气资源与勘探技术教育部重点实验室,长江大学,武汉,430100;
 - 3)中国石油冀东油田勘探开发研究院,河北唐山,063000

内容提要:原油中酚类化合物在水驱过程中随着含水率上升具有极强的"敏感性",这一特征暗示酚类化合物在油相和水相中分配行为差别明显,对该规律的认识,有望根据酚类含量的变化判断油藏中水驱前缘的方向。笔者等通过研究油水梯度配比实验后的酚类化合物的分配特征,确定烷基酚在原油和水中的分配规律并计算得到烷基酚的油—水分配系数;苯酚的油—水分配系数为 1. 98, C₁ 烷基酚的平均油—水分配系数大小为 4. 60; C₂ 烷基酚平均油—水分配系数为 12. 82; C₃ 烷基酚油—水分配系数平均值为 54. 69。实验结果表明,原油中烷基酚的含量随着含水率的增加而下降,并且 C₁ 烷基酚对含水率具有较高的敏感性,其中间甲基酚与对甲基酚变化尤为明显。根据实验结果并结合前人的研究提出了一种烷基酚在油和水之间分配的理论模式,用于描述不同水/油比率中的烷基酚的分配规律。根据分配模式可知,具有不同油—水分配系数的烷基酚异构体在原油和水之间的分配存在差异,这种差异随着水/油比率的增加而呈现先扩大后缩小的趋势,原油中的烷基酚最终含量都趋近于零。该分配模式能拓展油藏地球化学的研究领域,以期在油田注水开发中发挥重要作用。

关键词:烷基酚;水/油比率;油-水分配系数;油水梯度配比

分离、鉴定原油和水中的酚类是进行酚类地球 化学研究的基础。目前已经有 C18 固定相萃取法等 多种方法和谱图资料可以确保将烷基酚类化合物从 原油中进行分离并鉴定(Li Maowen et al., 1992:包 建平等, 1998; Peters et al., 2018)。烷基酚是一类 由酚烷基化后产生的化合物,亲水力强,较苯并咔 唑、噻吩等非烃化合物更易溶于水,具有本源地质示 踪剂特质。Larter 等(1995)测定甲苯酚在水中的溶 解度是 21520 mg/L,远高于咔唑的溶解度 1.8 μg/ L。已有的烷基酚类油—水分配系数显示,水中富 集苯酚、甲基酚和二甲基酚,原油中富集长链烷基 酚,而且这种分布差异主要是受控于一个受分配平 衡影响的基本化学过程。在特定的盐度条件下,初 步证实了烷基酚的油—水分配系数和油/岩分配系 数受烷基酚取代基的影响较大,即随着同系物烷基 分子量的增加,油—水分配系数也增加(Taylor et al., 1997);同样,石油的组成和油田水的盐度也影响油—水分配系数(Dale et al., 1997; Bennet et al., 2003; Uddin et al., 2016; Wang Shengbo et al., 2018)。

Taylor等(1997)曾给出了烷基酚类在油一水一岩体系中的分配系数计算公式用来估算运移过程中油和水的体积,其基本原理与水驱油类似。在采油过程中酚和其他有机物可以在原油和注入水中重新分配,温度、盐度以及原油的组成影响烷基酚在油一水之间的分配系数,进而控制产出水中烷基酚的数量。Lafargue等(1988)和Li Maowen等(1995)认为烷基酚的分布可能极大地受油、水分配过程的影响,利用石油中水溶性和非水溶性化合物的相对丰度可用于评价运移体积,也可用于定量评估石油水洗范围,但需要对酚类化合物同系物或同分异构体等在油水中的分配规律进行系统研究。

注:本文为自然科学基金资助项目"油—水—岩体系中酚类化合物分配规律及其应用研究"(编号:41872144)的成果。 收稿日期:2022-02-06;改回日期:2022-03-29;网络首发:2022-04-20;责任编辑:刘志强。Doi: 10.16509/j. georeview. 2022. 04. 081 作者简介:彭晓波,男,1976 年生,副教授,主要从事石油地质与勘探研究、教学工作; Email: pxbcn@ 126. com。通讯作者:孙砚泽,男,1993 年生,博士研究生,地球化学专业; Email: sunyz0316@ foxmail. com。

由此可见,在探索油水相互作用过程中,酚类化合物分配规律的研究颇具意义。实际上,油田注水开发是一项复杂的系统工程,各油田的原油和油田水有所不同,酚类化合物的亲水特性为水驱油地球化学研究提供了理论基础,但也有许多问题尚待解决。因此,笔者等将以此为研究切入点,通过油水配比实验剖析原油中酚类化合物分布规律,并结合前人研究建立了一种利用烷基酚确定水/油比率的模型。

1 样品信息

文中所用原油样品来源于绥中 36-1 油田。该原油样品是在渤海湾盆地的辽东湾次盆(sub-basin)的辽西凸起,构造上为北东走向的断裂背斜,东临辽中凹陷(图1),西为辽西凹陷(李德江等,2007;王祥等,2011; Cheng Xiong et al.,2016)。绥中 36-1油田储层分布比较稳定,油层呈层状分布,油气分布受到构造控制,局部区域同时受到岩性的影响,在纵向和横向上存在多个油气水系统的构造层状油气藏(张雪芳等,2018;刘鹏等,2021;于英华等,2021;赵

晓东等,2021)。

绥中36-1油田的原油普遍遭受了不同程度的 生物降解作用(图 1)。Cheng Xiong 等(2016)对绥 中 36-1 油田中的部分原油研究发现,该地区原油中 正构烷烃降解程度较高,部分原油的藿烷降解程度 较高,甾烷,重排甾烷及三环萜烷类化合物的降解程 度较低。本次实验使用的 D34 原油正构烷烃及类 异戊二烯烃基本上降解消失,但仍然存在类异戊二 烯烃的痕迹:D34 原油样品中检测到 25-降藿烷的存 在,表明原油的生物降解程度较为严重(陈涛等, 2021;牛子铖等,2021);从原油质量色谱图上来看, 生物降解作用导致了原油中藿烷的轻微降解,大部 分藿烷系列化合物保存完整:三萜类化合物及甾烷 系列化合物保存完整。由于研究区原油降解程度均 较高,其中 D34 原油的烷基酚含量丰富,且烷基酚 异构体保存较为完整,为保证实验效果,最终选择 D34 原油进行油水梯度配比实验。

2 实验条件和分析方法

2.1 油水梯度配比实验和 GC—MS 条件 将配置好的模拟地层水氯化钠溶液(5885 mg/

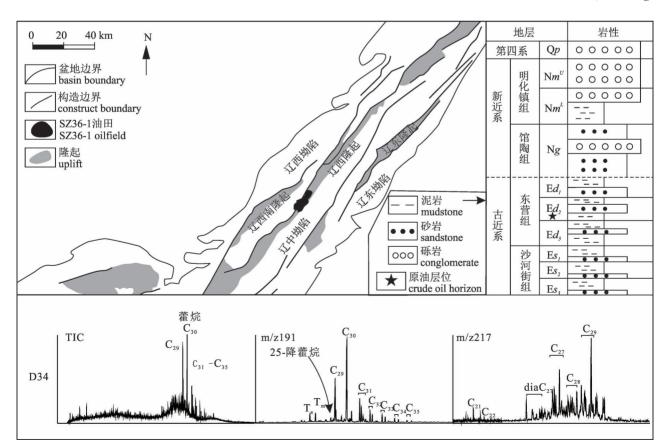


图 1 辽东湾坳陷绥中 36-1 油田位置图及原油质量色谱图

Fig. 1 Location map and crude oil quality chromatogram of SZ 36-1 oilfield in Liaodong Bay depression

L)与 D34 原油进行不同体积的混合配比实验,油水体积比梯度分为 9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9,按体积比梯度分别取油样和盐水样品于 100 mL 顶空玻璃螺口瓶中。将配置好样品进行 1 h 超声振动,之后再将样品放置摇床中,待其充分振荡混合 3 d 后取出,将样品转移至分液漏斗中静置分层后分别对上层原油和下层水取样,对取得的原油样和水样进行烷基酚的分离与检测。

本实验参考前人的检测方法(包建平等,1998) 采用下述 GC—MS 条件分离检测烷基酚类化合物。色谱条件:色谱仪为 HP-7890B 气相色谱仪;色谱柱为 HP-5MS 弹性石英毛细柱,柱长为 30 m,内径为0.25 mm,膜厚为0.25 μ m;升温程序为 35℃保持 5 min,后以 2℃/min 升至 120℃,然后以 4℃/min 升至 310℃,310℃恒温 13 min;质谱条件:质谱仪为 HP-5977 质谱仪,电离方式 EI,电离能量 70 eV;采用多离子方式检测。

2.2 原油中分离烷基酚

本实验所用分离柱为安捷伦公司生产的 3 mL C₁₈ 固相萃取柱,内填有 C₁₈ 非极性吸附剂,实验用 化学试剂为色谱级的正己烷和二氯甲烷。分离实验 综合前人的研究方法(Li Maowen et al., 1992; 包建 平等, 1998; Peters et al., 2018)并结合实际情况加以改进,具体步骤为:①除沥青质:

以改进,具体步骤为:①除沥青质: 称取原油样品 100 mg,加入正己烷 5 mL 溶解,同时加入内标(苯酚d₆)1 μg,静止过夜以沉淀沥青质。 利用脱脂棉过滤掉沥青质,并将滤 液转移进行下一步。②固相萃取: 使用 3 mL 正己烷润湿 C18 小柱,再 将油样转移入 C₁₈ 小柱中,使用 5 mL 正己烷冲洗,此过程中饱和烃、 芳香烃和其他一些非烃化合物(非 烷基酚)被正己烷洗脱下来,再使 用 5 mL 的二氯甲烷洗脱烷基酚类 化合物,将滤液接入样品瓶中,使用 氮吹仪浓缩至 0.5 mL 后转移至 1.5 mL 的 GC—MS 分析瓶中。③ 样品硅烷化:向烷基酚样品中加入 100 μL的 BSTFA (含 1% TMCS) 试 剂,再将样品放入60℃恒温箱中静 置 2 h, 使其充分反应。

2.3 水中分离烷基酚

笔者等参考前人的方法

(Taylor et al., 1997) 并对该方法进行了改进,其具 体步骤如下:①样品酸化:称取水样 10 g 并记录样 品编号,加入20%磷酸将水pH调至2,随后加入内 标(苯酚-d₆)1 μg。②液液萃取:使用二氯甲烷:乙 酸乙酯=2:1混合作为萃取溶剂,将水样转移到分 液漏斗中,分3次加入萃取剂共15~20 mL,每次加 入之后振荡分液漏斗并及时打开玻璃塞放气,经过 3次萃取后水相中的烷基酚大部分被萃取到有机相 中,由于萃取剂的密度大于水,因此有机相在下层, 直接打开漏斗阀门,使用烧瓶接住有机相溶液。③ 除水浓缩:将装有分离有机相溶液的烧瓶连接旋转 蒸发器,使用 47℃水温进行旋蒸至 2 mL,加入约 200 mg 的无水硫酸镁试剂除去残留水,之后将浓缩 液转移至5 mL 样品瓶中,使用二氯甲烷冲洗三次烧 瓶并将冲洗液转移至样品瓶,最后使用氮吹仪器进 行浓缩,再将浓缩液转移至1.5 mL的 GC-MS 分析 瓶中并加入 BSTFA 进行硅烷化。

3 结果与讨论

3.1 烷基酚变化特征

笔者等使用 C₁₈ 小柱对 D34 原油中的烷基酚进行了固相萃取,成功的检测出来 20 种烷基酚,原油样品的烷基酚类化合物的含量及编号信息如表 1 所

表 1 D34 原油样品烷基酚含量(µg/g)

Table 1 Concentration of alkylphenol in the crude oil sample D34

, r				
峰号	名称	分子量	英文名称(简写)	含量(µg/g)
1	苯酚	94	Phenol(Ph)	1.76
2	2-甲基酚(邻甲基酚)	108	2-Methylphenol(2-MPh)	0.04
3	3-甲基酚(间甲基酚)	108	3-Methylphenol(3-MPh)	0.09
4	4-甲基酚(对甲基酚)	108	4-Methylphenol (4-MPh)	0.04
5	2-乙基苯酚	122	2-Ethylphenol (2-EPh)	0.05
6	2,5-二甲基苯酚	122	2,5-Dimethylpheno(2,5-DMPh)	0.11
7	2,4-二甲基苯酚	122	2,4-Dimethylphenol(2,4-DMPh)	0.80
8	3,5-二甲基苯酚	122	3,5-Dimethylphenol(3,5-DMPh)	0. 22
9	2,6-二甲基苯酚	122	2,6-Dimethylphenol(2,6-DMPh)	0.13
10	4,乙基苯酚	122	4-Ethylphenol (4-EPh)	0. 25
11	2-异丙基苯酚	136	2-Isopropylphenol (2-IPPh)	0.03
12	2,3-二甲基苯酚	122	2,3-Dimethylphenol(2,3-DMPh)	0.14
13	3,4-二甲基苯酚	122	3,4-Dimethylphenol(3,4-DMPh)	0.38
11	2-异丙基苯酚	136	2-Isopropylphenol (2-IPPh)	0.03
14	2-丙基苯酚	136	2-Propylphenol (2-PPh)	0. 26
15	3-异丙基苯酚	136	3-Isopropylphenol(3-IPPh)	0.04
16	4-异丙基苯酚	136	4-Isopropylphenol (4-IPPh)	0.10
17+18	2,4,6-三甲基苯酚+	136	2,4,6-Trimethylphenol(2,4,6-TMPh)+	0.77
	2,3,5-三甲基苯酚		2,3,5-Trimethylphenol(2,3,5-TMPh)	
19	2,3,6-三甲基苯酚	136	2,3,6-Trimethylphenol(2,3,6-TMPh)	0.04
20	3,4,5-三甲基苯酚	136	3,4,5-Trimethylphenol(3,4,5-TMPh)	0.04

示。由于 D34 原油中的苯酚的相对丰度太大,随着 含水率的增加,苯酚与其他烷基酚之间的相对丰度 变化并不明显,因此暂不考虑苯酚和其他烷基酚丰 度的相关性。图 2 通过对实验样品中的烷基酚的质 量色谱图对比发现随着含水率的增加,邻甲基酚的 相对丰度始终小于其他两个甲基酚,但是它们之间 的丰度差逐渐减小。间甲基酚和对甲基酚的相对丰 度大小与含水率具有明显的相关性,在初始原油中, 间甲基酚的丰度远高于对甲基酚,随着含水率的逐 渐增加,间甲基酚和对甲基酚的相对丰度差逐渐减 小,并在含水率到达80%时发生峰优势倒转。在含 水率 80%和 90%时, 对甲基酚的相对丰度要高于间 甲基酚。在 C, 烷基酚中, 屏蔽型(羟基邻位各有一 个烷基) 异构体 2, 6-二甲基酚与暴露型(羟基邻位 没有烷基) 异构体 3,5-二甲基酚之间的相对丰度并 没有表现出明显的变化,其他异构体之间的相对丰 度与含水率也无明显的相关性。随着含水率的增 加,C3烷基酚的分布基本上保持不变。从图中知, 随着含水率不断升高间甲基酚和对甲基酚的相对丰 度变化最为明显。

3.2 烷基酚油—水分配系数变化特征

在运动的流体(运移石油)、其他活动的流体

(水)和岩石表面(矿物或干酪根和沥青)之间,溶质的分布可用不同方程式的复合方程组来描述,可能包含除了对流以外的扩散和分配过程的非平衡状态描述(Bear et al., 1991; Luckner et al., 1991)。考虑到这种复杂性,Larter等(1995)提出一个简化的平衡状态分配模式,用以说明一项平衡状态三项分配过程所包含的主要因素。

根据质量守恒定律,假定油和水以及水和岩石(即一种简化的水湿性孔隙介质)间的平衡状态,在该系统内一种组分的物质平衡和分配为:

$$\rho_{\scriptscriptstyle o} V_{\scriptscriptstyle o} + \rho_{\scriptscriptstyle w} V_{\scriptscriptstyle w} + w_{\scriptscriptstyle r} m_{\scriptscriptstyle r} = \rho_{\scriptscriptstyle i} V_{\scriptscriptstyle o} \tag{1}$$

$$K_{\text{o-w}} = \frac{\rho_{\text{o}}}{\rho} \tag{2}$$

$$K_{\rm r-w} = \frac{w_{\rm r}}{\rho_{\rm r}} \tag{3}$$

式中: ρ_i —初始原油中烷基酚组分质量浓度, kg/m^3 ; ρ_o —水洗后原油中烷基酚组分质量浓度, kg/m^3 ; w_r —岩石吸附的烷基酚组分质量分数,kg/kg; ρ_w —水中烷基酚组分质量浓度, kg/m^3 ; V_w —水的体积, m^3 ; V_o —原油体积, m^3 ; V_o —间油体积, m^3 ; V_o —间油体积, m^3 ; V_o —一油和水之间的分配系数: V_w —岩石质

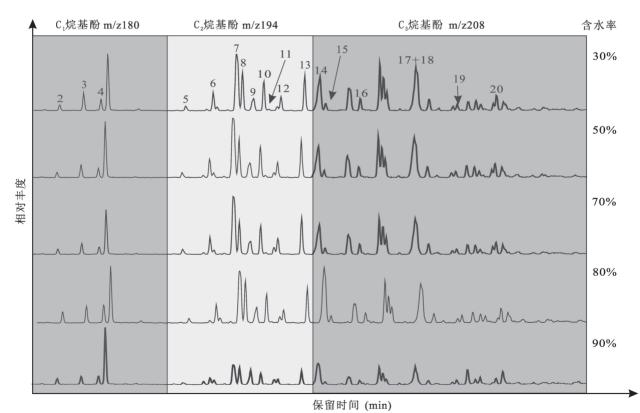


图 2 D34 原油样品在不同含水率下 C1-C3 烷基酚的分布特征

Fig. 2 Distribution characteristics of C₁—C₃ alkylphenol in the crude oil sample D34 at different water content

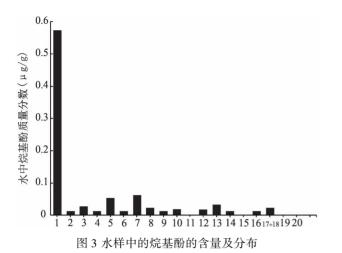


Fig. 3 Concentration and distribution of alkylphenols in water samples (moisture content is 50%, peak number is shown in Table 1)

(含水率为50%,峰号见表1)

量,kg;解 ρ_{o} 、 ρ_{w} 、 w_{r} ,得到:

$$\rho_{w} = \frac{\rho_{i} V_{o}}{K_{r-w} m_{r} + K_{o-w} V_{o} + V_{w}}$$

$$\rho_{o} = \frac{\rho_{i} K_{o-w} V_{o}}{K_{r-w} m_{r} + K_{o-w} V_{o} + V_{w}}$$

$$w_{r} = \frac{\rho_{i} K_{r-w} V_{o}}{K_{r-w} m_{r} + K_{o-w} V_{o} + V_{w}}$$

如果这里忽略岩石的吸附作用 $(K_{r-w}=0)$ 那么原油中烷基酚的组分含量表达式变为:

$$\rho_{o} = \frac{\rho_{i} K_{o-w} V_{o}}{K_{o-w} V_{o} + V_{w}}$$

$$= \frac{\rho_{i}}{\frac{V_{w}}{K_{o-w} V_{o}} + 1}$$
(4)

笔者等在 later 公式的基础上进行优化,引入油水比率 γ ,具体计算步骤如下所示:

依据质量守恒定律(仅考虑油、水两相):

$$\rho_{i}V_{o} = \rho_{o}V_{o} + \rho_{w}V_{w}$$
水/油比率 γ 为:

$$\gamma = \frac{V_{\rm w}}{V_{\rm o}} \tag{6}$$

解得.

$$\rho_{\rm w} = \frac{\rho_{\rm i} - \rho_{\rm o}}{\gamma} \tag{7}$$

代入(2)式得到:

$$K_{\scriptscriptstyle \text{o-w}} = \frac{\gamma \rho_{\scriptscriptstyle \text{o}}}{\rho_{\scriptscriptstyle \text{i}} - \rho_{\scriptscriptstyle \text{o}}} \tag{8}$$

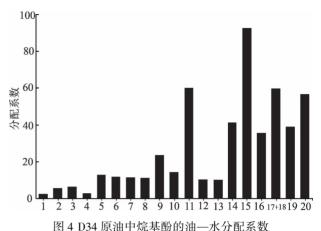


Fig. 4 D34 oil water partition coefficient of alkylphenols in crude oil (water content 50%, peak number is shown in Table 1)

(含水率 50%, 峰号见表 1)

将原油溶质归一化(ρ_i =1),则 ρ_o 方程式变为:

$$\rho_{o} = \frac{K_{o-w}}{\gamma + K_{o-w}} \tag{9}$$

对水/油比率1:1的样品混合平衡后的水样进 行烷基酚检测,得到的烷基酚的含量如图 3 所示。 水相中间甲基酚是 C₁ 烷基酚中的优势异构体,2, 4-二甲基酚和 3, 4-二甲基酚为 C, 烷基酚中的优势 异构体。根据图 3 水样中的烷基酚含量和油样中的 烷基酚的含量,使用公式(2)计算得到了 D34 原油 中烷基酚的油-水分配系数(图4)。苯酚的油-水 分配系数为1.98,是烷基酚异构体中油-水分配系 数最小的值。C, 烷基酚中,对甲基酚的油-水分配 系数的值(2.50)相对最小,间甲基酚的分配系数的 值(6.00)相对最大、C、烷基酚的平均油—水分配系 数大小为 4.60。C, 烷基酚中, 2, 6-二甲基酚的油— 水分配系数相对最大,为23.30,其次是4-乙基酚的 油-水分配系数 13.82, 而其他 C, 烷基酚的油-水 分配系数大小接近,C,烷基酚平均油-水分配系数 为12.82。C, 烷基酚中,油-水分配系数最小的是 4-异丙基酚,大小为35.26,油-水分配系数最高的 是 3-异丙基酚, 值为 92. 16, C。烷基酚油—水分配系 数变化较大,平均值为54.69。烷基酚的油-水分 配系数与烷基碳数有着显著的正相关性,即随着烷 基碳数的增加油—水分配系数增大。

3.3 烷基酚的油水分配模型

石油含有多种化合物,它们在油、水和矿物基质 之间的分配不同。在没有相变的情况下,储层石油

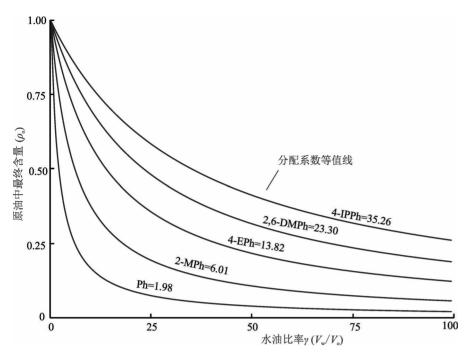


图 5 原油中烷基酚最终含量 ρ_0 和水/油比率 $\gamma(V_w/V_0)$ 函数 Fig. 5 Final concentration of alkylphenol ρ_a and water/oil ratio in crude oil γ Function of (V_w/V_o)

的成分是排出石油的成分加上沿运移路径分配到水 和固相引起的变化的函数。变化程度是运移量的一 种量度,因此可以通过确定储层石油和地层水中酚 类化合物的相对丰度来评估运移量(Larter et al., 1995)。为了验证这个理论 Later 曾提出过一种正 己烷和苯的分配模型,二者都不会被牢固的吸附在 矿物表面,但更多的苯大量分配于水中,因此沿着运 移路径,正己烷/苯值的变化将明显的为油水之间分 配作用所控制。烷基酚类化合物的油—水分配系数 要比咔唑类低得多,造成烷基酚类更容易溶于水,特 别是低分子量(Co-C3)烷基酚具有相对较强的亲 水性,同时也具有与沉积物表面作用的能力 (Isaacson et al., 1984; Laquer et al., 1987)。研究 发现油田水比石油包含了更丰富的酚和甲基苯酚, 而且高取代基比低取代基、邻位比其他位置具有更 高的油-水分配系数(Taylor et al., 1997)。低分子 量烷基酚在油-水-岩石之间的分配,有助于了解 盆地的流体。理论上接近剩余油的位置和驱油效果 好的路径上烷基酚的含量应该较高,该方法较地球 物理的方法进行剩余油位置的检测和动态检测方便 和经济,如 Rustamov (Rustamov, 1989)提出利用油 田水中的烷基酚的含量指导原油勘探。

笔者等结合前人的研究建立了一种基于烷基酚

的油水分配模型(图 5)。图中 展示了分配系数与原油中部分 烷基酚类化合物的归一化关系 曲线(初始浓度为1),图中曲 线是由方程式9导出的油-水 分配系数的等值线,可以看出 水/油比率越小时,油-水分配 系数越低的示踪物越敏感,随 着水/油比率的不断增加各示 踪物的最终含量无限趋近于0。 可以通过一系列示踪物(图4) 来预测储层石油运移过程中的 水/油比率,当然这仅限于油水 两相间相互作用的理想情况。

4 结论

油水梯度配比实验表明, 原油中烷基酚的含量随着含水 率的增加而逐渐下降, D34 原 油中间甲基酚与对甲基酚与含 水率存在明显的相关性,具有 能够用于指示 D34 原油中的含

水率的潜在应用性。同时本实验也证实了烷基酚的 油-水分配系数与烷基碳数有着显著的相关性:烷 基酚的分子量增加,烷基酚的油-水分配系数逐渐 增大,并且屏蔽型异构体的油-水分配系数大于暴 露型和半屏蔽型(羟基邻位只有一个烷基)异构体 的油-水分配系数。笔者等结合前人研究建立了一 种烷基酚系列化合物的分配模型,该模型在仅限于 油水两相间相互作用的理想情况下,通过检测原油 中烷基酚最终含量和分配系数推算原油运移过程中 的水/油比率,能拓展油藏地球化学的研究领域,以 期在油田开发中后期估计剩余油的位置中发挥作 用。

文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

包建平,马安来. 1998. 原油中烷基苯酚和中性含氮化合物的快速 分离与分析. 江汉石油学院学报, 20(2): 1~5.

陈涛, 王秀红. 2021. 东营凹陷盆缘稠油油藏运移指标适用性评价. 地质论评, 67(S1): 222~224.

李德江,朱筱敏,董艳蕾,张小静,陈建庆,孙琦,熊作为. 2007. 辽东湾坳陷古近系沙河街组层序地层分析. 石油勘探与开发, $34(6):669\sim676.$

- 刘鹏, 王永诗, 宋明水, 孟涛, 刘雅利, 张顺. 2021. 渤海湾盆地济阳坳陷断裂变形带微观特征. 地质论评, 67(S1): 61~62.
- 牛子铖,王学军,张学军,王秀红,王茹,王娟,刘会平. 2021. 东营南坡生物降解稠油中微量元素特征及其地质意义. 地质论评,67(S1):109~110.
- 王祥,王应斌,吕修祥,范秋海. 2011. 渤海海域辽东湾坳陷油气成藏条件与分布规律. 石油与天然气地质,32(3):342~351.
- 于英华, 陈达, 袁红旗, 张亚雄, 曹文瑞. 2021. 渤海湾盆地冀中坳陷大柳泉地区 F8 断裂不同时期输导油气能力对油气成藏贡献. 地质论评, 67(05): 1478~1486.
- 张雪芳, 刘宗宾, 杨志成, 张瑞. 2018. 储层物性影响因素及注水开发后的变化——以辽东湾坳陷 Z油田为例. 海洋地质前沿, 34 (10): 60~67.
- 赵晓东,时阳,文雯,李亮,张博明,林师瑶,陈刚强. 2021. 渤海湾盆地南堡凹陷南部深层沙一段优质碎屑岩储层特征及成因机制. 地质论评,67(5):1373~1388.
- Bao Jianping, Ma Anlai. 1998 &. Rapid separation and analysis of alkylphenol and neutral nitrogen compounds in crude oil. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 20 (2): 1~5.
- Bear J, Buchlin J M Eds. 1991. Modelling and Applications of Transport Phenomena in Porous Media (Vol. 5). MA: Kluwer Academic Publishers.
- Bennett B, Aplin A C, Larter S R. 2003. Measurement of partition coefficients of phenol and cresols in gas-charged crude oil/water systems. Organic Geochemistry, 34(12): 1581~1590.
- Chen Tao, Wang Xiuhong. 2021 &. Evaluation on the applicability of migration indicators for heavy oil reservoirs in the basin margin of Dongying Sag. Geological Review, 67(S1): 222~224.
- Cheng Xiong, Hou Dujie, Xu Changgui, Wang Feilong. 2016. Biodegradation of tricyclic terpanes in crude oils from the Bohai Bay basin. Organic Geochemistry, 101: 11~21.
- Dale J D, Shock E L, MacLeod G, Aplin A C, Larter S R. 1997. Standard partial molal properties of aqueous alkylphenols at high pressures and temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (19): 4017~4024.
- Isaacson P J, Frink C R. 1984. Nonreversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions; the role of sediment organic matter. Environmental Science & Technology, 18(1): 43~48.
- Lafargue E, Barker C. 1988. Effect of water washing on crude oil compositions. AAPG Bulletin, 72(3): 263~276.
- Laquer F C, Manahan S E. 1987. Solution factors affecting the adsorption of phenol onto a siltstone. Chemosphere, 16(7): $1431 \sim 1445$.
- Larter S R, Aplin A C. 1995. Reservoir geochemistry: methods, applications and opportunities. Geological Society London Special Publications, 86(1): 5~32.
- Li Dejiang, Zhu Xiaomin, Dong Yanlei, Zhang Xiaojing, Chen Jianqing, Sun Qi, Xiong Zuo. 2007&. Sequence stratigraphic analysis of the Paleogene Shahejie Formation in the Liaodong Bay Depression. Petroleum Exploration and Development, 34(6): 669~676.
- Li Maowen, Larter S R, Stoddart D, Bjoroy M. 1992. Practical liquid chromatographic separation schemes for pyrrolic and pyridinic nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for

- rapid characterisation of geochemical samples. Analytical Chemistry, 64: 1337~1344.
- Li Maowen, Larter S R, Stoddart D, Bjoroy M. 1995. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters. Geological Society London Special Publications, 86(1): 103~123.
- Liu Peng, Wang Yongshi, Song Mingshui, Meng Tao, Liu Yali, Zhang Shun. 2021&. Microscopic characteristics of fault deformation zone in Jiyang depression, Bohai Bay Basin. Geological Review, 67 (S1): 61~62.
- Luckner L, Schestakow W M, Migrationsprozesse G. 1991. Migration Processes in the Soil and Groundwater Zone. CRC Press.
- Niu Zicheng, Wang Xuejun, Zhang Xuejun, Wang Xiuhong, Wang Ru, Wang Juan, Liu Huiping. 2021 &. Characteristics and geological significance of trace elements in biodegradable heavy oil on the southern slope of Dongying. Geological Review, 67 (S1): 109 ~ 110.
- Peters C A, Hallmann C, George S C. 2018. Phenolic compounds in oil-bearing fluid inclusions; implications for water-washing and oil migration. Organic Geochemistry, 118; 36~46.
- Rustamov R I. 1989. Organic matter in formation waters of the Kurinsk Depression. Azerb Neft Khoz, 1: 5~10.
- Taylor P, Larter S, Jones M, Dale J, Horstad I. 1997. The effect of oil—water—rock partitioning on the occurrence of alkylphenols in petroleum systems. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (9): 1899~1910.
- Uddin M H, Nanzai B, Okitsu K. 2016. Effects of Na₂SO₄ or NaCl on sonochemical degradation of phenolic compounds in an aqueous solution under Ar: Positive and negative effects induced by the presence of salts. Ultrasonics Sonochemistry, 28: 144~149.
- Wang Shengbo, Shiau B, Harwell J H. 2018. Effect of reservoirs conditions on designing single-well chemical tracer tests under extreme brine conditions. Transport in Porous Media, 121(1): 1~ 13
- Wang Xiang, Wang Yingbin, Lv Xiuxiang, Fan Qiuhai. 2011&. Conditions of hydrocarbon accumulation and distribution in Liaodong Bay depression, Bohai Sea. Petroleum and Natural Gas Geology, 32 (3): 342~351.
- Yu Yinghua, Chen Da, Yuan Hongqi, Zhang Yaxiong, Cao Wenrui. 2021&. Contribution of oil and gas transport capacity of F8 fault in different periods to oil and gas accumulation in Daliuquan area, Jizhong depression, Bohai Bay basin. Geological Review, 67(5): 1478~1486.
- Zhang Xuefang, Liu Zongbin, Yang Zhicheng, Zhang Rui. 2018&. Influencing factors of reservoir physical properties and changes after water injection development: Taking Z oilfield in Liaodong Bay depression as an example. Frontiers in Marine Geology, 34(10): 60~67.
- Zhao Xiaodong, Shi Yang, Wen Wen, Li Liang, Zhang Boming, Lin Shiyao, Chen Gangqiang. 2021&. Characteristics and genetic mechanism of high-quality clastic rock reservoirs in the first member of Shahejie Formation in the deep south of Nanpu Sag, Bohai Bay basin. Geological Review, 67(5): 1373~1388.

Study on alkylphenol distribution model in oil and water: Based on oil—water gradient ratio experiment

PENG Xiaobo^{1, 2)}, SUN Yanze^{1, 2)}, WEN Zhigang¹⁾, HE Wenxiang¹⁾, LIU Yan¹⁾, WANG Ning¹⁾, YAN Gang¹⁾, LIU Xu¹⁾, ZHONG Ming²⁾, GAO Yongliang³⁾

- 1) Hubei Key Laboratory of Petroleum Geochemistry and Environment, Yangtze University, Wuhan, 430100;
 - 2) Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resources, Yangtze University,
 Ministry of Education, Wuhan, 430100;
- 3) Exploration and Development Research Institute of Jidong Oilfield Company, PetroChina, Tangshan, Hebei, 063000

Objectives: Expand the research field of phenolic compounds in reservoir geochemistry in order to play an important role in oilfield water injection development.

Methods: To establish a separation and identification method for alkylphenol, the partition coefficient of phenolic compounds are calculated to establish the water oil ratio model.

Results: The oil / water partition coefficient of phenol is 1.98, and the average oil / water partition coefficient of C_1 alkylphenol is 4.60; The average oil / water partition coefficient of C_2 alkylphenol is 12.82; The average value of C_3 alkylphenol oil / water partition coefficient is 54.69.

Conclusions: The oil—water gradient ratio experiment shows that the concentration of alkylphenol in crude oil gradually decreases with the increase of water content, and the concentration of C₁ alkylphenol in D34 crude oil is low, which makes them more sensitive to water content than other alkylphenols, and there is an obvious correlation between m-cresol and p-cresol and water content, which has the potential application to indicate the water content in D34 crude oil. At the same time, this experiment also confirmed that there was a significant correlation between the oil / water partition coefficient of alkylphenol and the number of alkyl carbon; As the molecular weight of alkylphenol increases, the oil / water partition coefficient of alkylphenol increases gradually. Based on previous studies, a distribution model of alkylphenol series compounds was established. Under the ideal condition that the model is limited to the interaction between oil and water, the water oil ratio in the process of crude oil migration can be calculated by detecting the concentration and partition coefficient of alkylphenol.

Keywords: alkylphenol; water oil ratio; oil water partition coefficient; oil water gradient ratio

Acknowledgements: This study was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41872144)

First author: PENG Xiaobo, male, born in 1976, associate professor, mainly engaged in petroleum geology and exploration research and teaching; Email: pxbcn@ 126. com

Corresponding author: SUN Yanze, male, born in 1993, Ph. D., candidare, mainly engaged in geochemistry; Email: sunyz0316@ foxmail.com

Manuscript received on: 2022-02-06; Accepted on: 2022-03-29; Network published on: 2022-04-20

Doi: 10. 16509/j. georeview. 2022. 04. 081

Edited by: LIU Zhiqiang