

引用格式: 孙砚泽, 彭晓波, 文志刚, 等, 2022. 烷基酚的油水分分配系数影响因素研究 [J]. 地质力学学报, 28 (2): 217-225. DOI: 10.12090/j.issn.1006-6616.2021176

Citation: SUN Y Z, PENG X B, WEN Z G, et al., 2022. Study on influencing factors of oil-water partition coefficient of phenolic compounds [J]. Journal of Geomechanics, 28 (2): 217-225. DOI: 10.12090/j.issn.1006-6616.2021176

## 烷基酚的油水分分配系数影响因素研究

孙砚泽<sup>1,2</sup>, 彭晓波<sup>1,2</sup>, 文志刚<sup>1,2</sup>, 何文祥<sup>1,2</sup>, 严刚<sup>1,2</sup>, 刘栩<sup>1,2</sup>, 钟鸣<sup>1,2</sup>,  
田伟超<sup>1,2</sup>

SUN Yanze<sup>1,2</sup>, PENG Xiaobo<sup>1,2</sup>, WEN Zhigang<sup>1,2</sup>, HE Wenxiang<sup>1,2</sup>, YAN Gang<sup>1,2</sup>, LIU Xu<sup>1,2</sup>, ZHONG Ming<sup>1,2</sup>,  
TIAN Weichao<sup>1,2</sup>

1. 油气资源与勘探技术教育部重点实验室 (长江大学), 湖北 武汉 434100;

2. 油气地球化学与环境湖北省重点实验室 (长江大学), 湖北 武汉 434100

1. Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resources, Yangtze University, Ministry of Education, Wuhan 434100, Hubei, China;

2. Hubei Key Laboratory of Petroleum Geochemistry and Environment, Yangtze University, Wuhan 434100, Hubei, China

### Study on influencing factors of oil-water partition coefficient of phenolic compounds

**Abstract:** Alkylphenols are a kind of compounds produced by alkylation of phenolic compounds. Compared with other non-hydrocarbon compounds, alkylphenols are more soluble in water. In this paper, through three groups of oil-water distribution experiments at different temperatures (25 °C, 45 °C and 65 °C), different brine concentrations (4000 mg/L, 6000 mg/L and 8000 mg/L) and different crude oil types (X37, X45 and X61), the distribution characteristics of alkylphenols between oil and water were studied, and the variation law of alkylphenol distribution coefficient was determined. The results show that the oil-water partition coefficient increases with the increase of alkyl molecular weight of homologues; The oil-water partition coefficient of alkylphenols decreases with the increase of temperature, and alkyl homologues with higher molecular weights are more sensitive to temperature; The partition coefficient of alkylphenol in oil-water system increases with the increase of water salinity. According to the experimental results, temperature and salinity of water phase will cause the difference of oil-water partition coefficient of alkylphenol, and the influence of temperature is greater than that of salinity. The distribution behavior of alkylphenols between oil and water can provide more reference for the secondary migration of crude oil and the direction of water drive front in reservoir development.

**Key words:** alkylphenol; oil-water partition coefficient; oil-water ratio; moisture content

**摘要:** 烷基酚是一类由酚类化合物烷基化后产生的化合物, 与其他非烃化合物相比, 更易溶于水。文章通过不同温度 (25 °C、45 °C 和 65 °C)、不同盐水浓度 (4000 mg/L、6000 mg/L 和 8000 mg/L) 和不同原油类型 (X37、X45 和 X61) 的三组油水分分配实验, 研究了烷基酚在油水两相间的分配特征, 确定了烷基酚分配系数的变化规律。研究结果表明: 随着同系物烷基分子量的增加, 油水分分配系数也随之增加; 烷基酚的油水分分配系数随着温度的增加而减小, 同系物烷基分子量大的对温度更加敏感; 烷基酚在油水体系中的分配系数随着水相盐度的增加而升高。从实验结果来看, 温度和水相的盐度均会造成烷基酚油

**基金项目:** 国家自然科学基金 (41872144); 中国石油科技创新基金 (2020D-5007-0101)

This research is financially supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41872144), and the CNPC Innovation Foundation (No. 2020D-5007-0101)

**第一作者简介:** 孙砚泽 (1993—), 男, 在读博士, 主要从事油气地球化学研究。E-mail: 632885418@qq.com

**通讯作者:** 彭晓波 (1976—), 男, 副教授, 主要从事石油地质与勘探研究、教学工作。E-mail: pxben@126.com

**收稿日期:** 2021-07-27; **修回日期:** 2021-12-24; **责任编辑:** 范二平

水分配系数差异,且温度的影响要大于盐度。烷基酚在油水两相间的分配行为可以为原油的二次运移和油藏开发的水驱前缘方向判断提供更多依据。

**关键词:** 烷基酚; 油水分配系数; 油水配比; 含水率

**中图分类号:** TE19; P618.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-6616 (2022) 02-0217-09

**DOI:** 10.12090/j.issn.1006-6616.2021176

## 0 引言

分离、鉴定原油和水中的酚类是进行酚类化合物地球化学研究的基础。许多学者利用碳  $C_{18}$  固相萃取柱,可以确保将酚类化合物从原油中进行分离并鉴定 (Li et al., 1992; 包建平和马安来, 1998; Peters et al., 2018)。烷基酚是一类由酚类烷基化后产生的化合物,亲水力强。对石油系统中咪唑和烷基酚的研究表明,它们在原油中的浓度和分布可能会与地下水接触发生油水分配作用而改变 (Larter and Aplin, 1995; Li et al., 1995)。存在于储层孔隙中或与储层接触的地下水也可能选择性地从原油中去除水溶性物质。由于烷基酚具有高水溶性且分配系数低 (分配系数定义为油中的溶解度  $C_{油}$ /水中的溶解度  $C_{水}$ , 其中  $C_{油}$  和  $C_{水}$  是给定溶质在油和共存水中的平衡浓度), 它们的分配行为对地下油/水相互作用非常敏感,一些迹象表明,如果这些相互作用更好地量化,可能会为原油的二次运移提供更详细描述 (Larter and Aplin, 1995; Taylor et al., 1997)。相关学者已在原油 (Ioppolo et al., 1992; Taylor et al., 1997)、油田地层水和油田生产水中 (Dale et al., 1997) 测定了低分子 ( $C_0-C_3$ ) 烷基酚 (其中  $C_0-C_3$  表示连接到苯环上的碳原子数) 的分布和浓度。水样中以苯酚 ( $C_0$ ) 和甲酚 ( $C_1$ ) 为主,进一步烷基化的  $C_2$  (二甲基苯酚和乙基苯酚) 和  $C_3$  化合物的浓度相对较低。相反,与苯酚相比相关原油中  $C_2-C_3$  烷基酚的含量相对较高,苯酚和甲酚的油水分分配系数低于  $C_2-C_3$  烷基苯酚。

用于确定油水分分配系数的常规方法使用摇瓶法 (Ioppolo-Armanios et al., 1995; Taylor et al., 1997), 但是不能立即将实验数据用于地下的真实条件。Taylor et al. (1997) 在室温和  $80\text{ }^\circ\text{C}$  条件下,用分离漏斗进行原油/盐水 (海水盐度的一半) 的油水分分配实验。通过将油中各组分的平衡浓度除以它们在水中的浓度来计算烷基酚的分

配系数,结果表明,随着温度的升高,烷基酚的分配系数减小,并报道了 20 种  $C_0-C_3$  烷基酚的分配系数数据,揭示了烷基取代程度和位置对烷基酚的影响。较多烷基化的酚类和具有邻位取代的酚类比同分异构体或较少的烷基化同系物具有更高的分配系数。然而,以这种方式获得的分配系数数据可能与复杂的地下条件相关性不够紧密。为了了解地下条件下的分配行为,有必要在不同的温度下和适当盐度的水中进行分配系数测量。在本研究中,根据温度、盐水浓度和原油类型的变化,计算了自然浓度水平下的烷基酚分配系数;讨论了温度、盐水浓度和原油类型对烷基酚分配系数的影响。

## 1 原油样品信息

绥中 36-1 油田位于辽东湾海域,辽东湾海域地处渤海海域的东北部,是渤海湾盆地的一个次级构造单元。全区由五个呈北东—南西向展布的次级构造单元组成,自西向东分别为辽西凹陷、辽西凸起、辽中凹陷、辽东凸起和辽东凹陷。绥中 36-1 油田位于辽西凸起的中间段,构造形态为北东走向的断裂背斜,东侧与辽中凹陷相邻,西侧为辽西凹陷 (图 1),是一个古潜山背斜油气藏 (李德江等, 2007; 王祥等, 2011; Cheng et al., 2016; 胡洪瑾等, 2019)。绥中 36-1 油田具有层状分布的油层,且储层分布较为稳定,自上而下钻遇的地层有:明化镇组 (Nm)、馆陶组 (Ng)、东营组 (Ed) 和沙河街组 (Es) (图 1)。东营组分为三段,油田主要含油层段为东营组东二下段,埋深海拔为  $-1175\text{ m} \sim -1605\text{ m}$ 。(殷秀兰等, 2006; 蔡盼盼, 2017; 张雪芳等, 2018; 薛永安等, 2021)。

Cheng et al. (2016) 对绥中 36-1 油田中的部分原油研究发现,该地区原油大部分正构烷烃被降解程度高,部分藿烷被降解程度同样较高,甾烷、重排甾烷及三环萜烷类化合物的降解程度较低。文中三个绥中 36-1 油田东二段的原油样品均

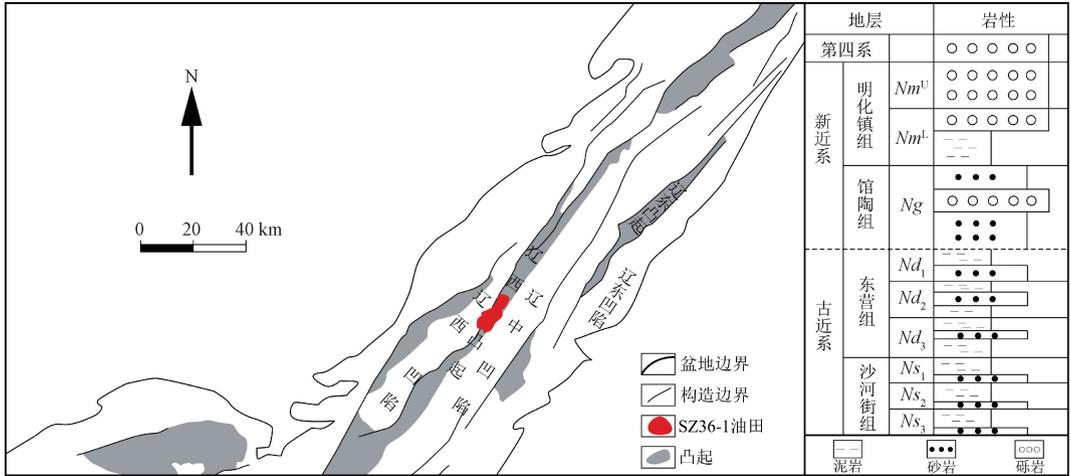


图 1 辽东湾拗陷缓中 36-1 油田位置及地层信息图

Fig. 1 Location and stratigraphic information of the Suizhong 36-1 Oilfield in the Liaodong Bay depression

来自 X 区块, 分别是 X37、X45 和 X61 (非烃组分的占比分别为 37%、45% 和 61%)。三个原油样品经历过不同程度的生物降解作用 (图 2), 正构烷烃及类异戊二烯烃基本上被降解消失, 但仍然存在类异戊二烯烃的痕迹, 藿烷轻微降解, 大部分藿烷系列化合物的保存完整; 三萜类化合物及甾烷系列化合物的保存完整。25-降藿烷是原油经过

微生物作用使得其藿烷脱去甲基形成, 通常出现在经历过严重降解程度的原油中 (李素梅等, 2008; 王丹丹等, 2017; 冯伟平等, 2020; 方朋等, 2021; 李二庭等, 2021; 吕心婷等, 2021)。在 3 个原油样品中均检测到 25-降藿烷的存在, 表明这 3 个原油的生物降解程度较为严重, X37 原油的 25-降藿烷的相对峰值最低。

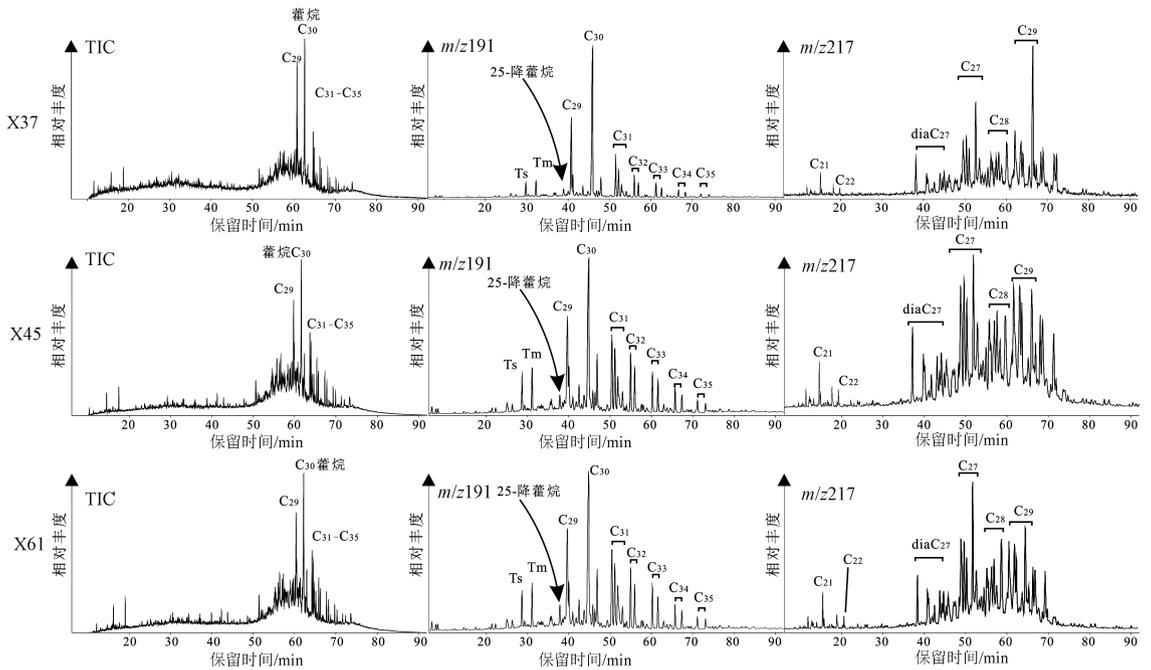


图 2 缓中 36-1 油田 X37、X45 和 X61 原油质量色谱图

Fig. 2 Mass chromatograms of X37, X45 and X61 crude oil from the Suizhong 36-1 Oilfield

## 2 实验步骤

### 2.1 油水平衡实验和 GC-MS 条件

在实验中,分别设置了 25 °C、45 °C、65 °C 三个温度值,探索原油中 C<sub>0</sub>—C<sub>3</sub> 烷基酚在不同温度下的分配差异;同时分别设置了 4000 mg/L、6000 mg/L 和 8000 mg/L 三种盐度的盐水,探索烷基酚不同盐水浓度下的分配差异;最后选取 X37、X45 和 X61 原油进行等条件的油水配比实验,分析不同非烃组分含量的原油对烷基酚分配的影响。实验步骤如下:

(1) 分别使用 X37 原油和盐水 (4000 mg/L) 各 20 g 放入 100 mL 顶空螺口瓶中,共配置三个相同油水质量比的混合溶液,将三个油水混合溶液放入超声波振荡器中分别以 25 °C、45 °C、65 °C 超声振荡 2 小时,随后在同等温度条件下使用旋转机混合摇动 3 天,再放入同等温度条件下的恒温箱中,静置 7 天,使得原油和水充分混合达到平衡;

(2) 使用 X37 原油分别和 4000 mg/L、6000 mg/L 和 8000 mg/L 浓度的盐水进行混合,原油和盐水质量均为 20 g,在温度为 65 °C 条件下重复 (1) 中的混合平衡步骤;

(3) 分别使用 X37、X45 和 X61 三种原油与 4000 mg/L 的盐水进行等比例混合,在温度为 65 °C 条件下重复 (1) 中的混合平衡步骤。

色谱条件:色谱仪为 HP-7890B 气相色谱仪;升温程序为 35 °C 保持 5 min,之后以 2 °C/min 升至 120 °C,然后再以 4 °C/min 升至 310 °C,310 °C 恒温 13 min。质谱条件:质谱仪为 HP-5977 质谱仪;采用多离子方式检测。

### 2.2 原油中烷基酚的分离

实验中所用分离柱为安捷伦公司生产的 3 mL C<sub>18</sub> 固相萃取柱,内填有 C<sub>18</sub> 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 (楼蔓藤和商振华,1998;赵美萍等,2003;李存法和何金环,2005)。分离实验是综合已有的研究方法并结合实际情况加以改进的,具体步骤如下:

(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 C<sub>18</sub> 小

柱,再将油样转移入 C<sub>18</sub> 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) 样品衍生化,加入 100 μL 的 BSTFA (含 1%TMCS) 试剂,再将样品放入 60 °C 恒温箱中静置 2 小时,使其充分反应。

### 2.3 水样中烷基酚的分离

文中参考 Taylor et al. (1997) 使用的方法并对该方法进行了改进,其具体步骤如下:

(1) 样品酸化,称取油水平衡实验的下层水样 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,分三次加入萃取剂共 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,经过三次萃取后水相中的烷基酚大部分被萃取到有机相中;

(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 °C 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 进行衍生化。

## 3 实验结果

### 3.1 烷基酚的鉴定

因为酚是一种含羟基的极性化合物,如果这种带有极性官能团的化合物不经处理直接进入毛细色谱柱将会对色谱柱的柱效产生严重影响 (Bowler et al., 1997; 史权等, 1999)。因此在对酚类馏分进行 GC-MS 分析之前,对其进行衍生化操作。加入衍生化试剂 BSTFA+1%TMCS 后,酚类化合物发生硅烷化作用生成酚的硅烷化衍生物 (图 3),这种物质更稳定,有利于质谱分析 (张渠等, 2009)。烷基酚经过硅烷化后可用  $m/z$  166、 $m/z$  180、 $m/z$  194 和  $m/z$  208 (图 4) 检测 C<sub>0</sub>—C<sub>3</sub> 取代

的硅烷化酚类系列; 在硅烷化的烷基酚化合物的质谱图中的  $M^+ - 15$  碎片离子丰度较高且常是基峰, 所以用  $m/z$  151、 $m/z$  165、 $m/z$  179 和  $m/z$  193 也可以检测  $C_0 - C_3$  取代的硅烷化酚类衍生物; 烷基酚的质谱图中普遍出现  $m/z$  73 优势峰,  $m/z$  73 是由于硅烷基离子断开导致的。依据烷基酚的保留时间对原油样品中的烷基酚进行定性识别, 原油中 20 种烷基酚的异构体名称、化学式及对应编号详情见表 1。

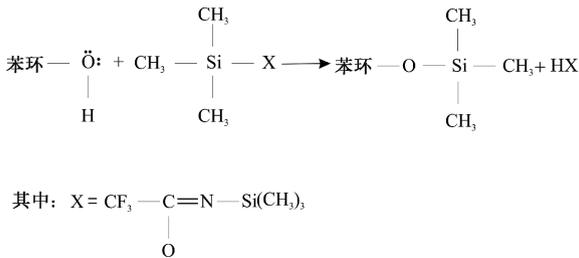


图 3 酚类化合物硅烷化的反应机理 (张渠等, 2009)  
Figure. 3 Reaction formula of alkylphenol and BSTFA (Zhang et al., 2009)

表 1 20 种酚类化合物的峰号、分子式、分子量与中英文名称及简写

Table 1 Information table of 20 phenolic compounds (peak number, molecular formula, molecular weight, Chinese and English names and abbreviations)

峰号	分子式	分子量	中文名称	英文名称及简写
1	$C_6H_6O$	94	苯酚	Phenol (Ph)
2	$C_7H_{10}O$	108	2-甲基酚	2-Methylphenol/2-Cresol (2-MPh)
3	$C_7H_{10}O$	108	3-甲基酚	3-Methylphenol (3-MPh)
4	$C_7H_{10}O$	108	4-甲基酚	4-Methylphenol (4-MPh)
5	$C_8H_{14}O$	122	2-乙基酚	2-Ethylphenol (2-EPh)
6	$C_8H_{14}O$	122	2, 5-二甲基酚	2, 5-Dimethylpheno (2, 5-DMPh)
7	$C_8H_{14}O$	122	2, 4-二甲基酚	2, 4-Dimethylphenol (2, 4-DMPh)
8	$C_8H_{14}O$	122	3, 5-二甲基酚	3, 5-Dimethylphenol (3, 5-DMPh)
9	$C_8H_{14}O$	122	2, 6-二甲基酚	2, 6-Dimethylphenol (2, 6-DMPh)
10	$C_8H_{14}O$	122	4-乙基酚	4-Ethylphenol (4-EPh)
11	$C_9H_{18}O$	136	2-异丙基酚	2-Isopropylphenol (2-IPPh)
12	$C_8H_{14}O$	122	2, 3-二甲基酚	2, 3-Dimethylphenol (2, 3-DMPh)
13	$C_8H_{14}O$	122	3, 4-二甲基酚	3, 4-Dimethylphenol (3, 4-DMPh)
14	$C_9H_{18}O$	136	2-丙基酚	2-Propylphenol (2-PPh)
15	$C_9H_{18}O$	136	3-异丙基酚	3-Isopropylphenol (3-IPPh)
16	$C_9H_{18}O$	136	4-异丙基酚	4-Isopropylphenol (4-IPPh)
17+18	$C_9H_{18}O$	136	2, 4, 6-三甲基酚+ 2, 3, 5-三甲基酚	2, 4, 6-Trimethylphenol (2, 4, 6-TMPh) + 2, 3, 5-Trimethylphenol (2, 3, 5-TMPh)
19	$C_9H_{18}O$	136	2, 3, 6-三甲基酚	2, 3, 6-Trimethylphenol (2, 3, 6-TMPh)
20	$C_9H_{18}O$	136	3, 4, 5-三甲基酚	3, 4, 5-Trimethylphenol (3, 4, 5-TMPh)

烷基酚的油水分配系数可以描述烷基酚在油水中的分布状况。对于不同油水分配系数的烷基酚异构体而言, 其在同一条件下从油相中分配到水相中的能力是不同的。烷基酚的油水分配系数

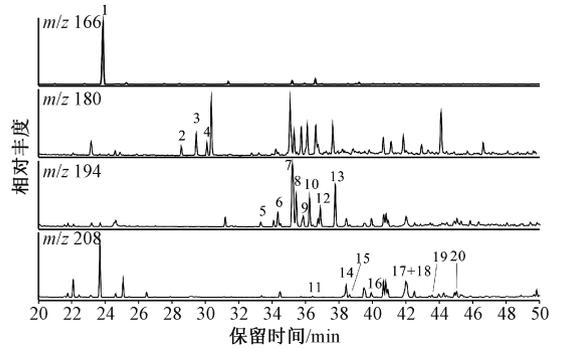


图 4 X37 原油烷基酚质量色谱图 (峰号见表 1)  
Fig. 4 Mass chromatogram of phenolic compounds after silanization (peak number is shown in Table 1)

### 3.2 油水分配系数

烷基酚的油水分配系数指油水平衡后, 烷基酚在原油中的浓度与水中的浓度之比, 即公式 (1):

$$P = C_{\text{油}} / C_{\text{水}} \quad (1)$$

公式中  $P$ —油和水之间的分配系数;  $C_{\text{油}}$ —水洗后原油中烷基酚组分浓度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $C_{\text{水}}$ —水中烷基酚组分浓度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ 。

受到所处环境和原油流体组分的影响。烷基酚的油水分配系数在不同温度状态下的大小如图 5 所示。苯酚的油水分配系数为 2.4~3.2,  $C_1$  烷基酚的油水分配系数为 2.3~9.2,  $C_2$  烷基酚的油水分

配系数为 11.6~46.8,  $C_3$  烷基酚的油水分配系数为 31.4~104.2。烷基酚的油水分配系数随着烷基酚的分子质量增加而增大, 这一特征在不同温度状态下仍然保持。而同一烷基酚的油水分配系数随着温度的增加而减小, 表明温度增大时有利于烷基酚从油相中分配到水相中。不同烷基酚异构体受温度的影响程度不同, 苯酚和邻甲基酚在

25 °C 和 65 °C 时的油水分配系数变化不大,  $C_2$  和  $C_3$  烷基酚的油水分配系数变化较大。整体来看烷基酚在油水体系中的分配系数随着温度的增加而减小, 并且相对低分子量的  $C_0$  和  $C_1$  烷基酚对温度的敏感程度弱于  $C_2$  和  $C_3$ , 该实验结果与 Bennett and Larter (1997) 实验观察到的结果具有一致性。

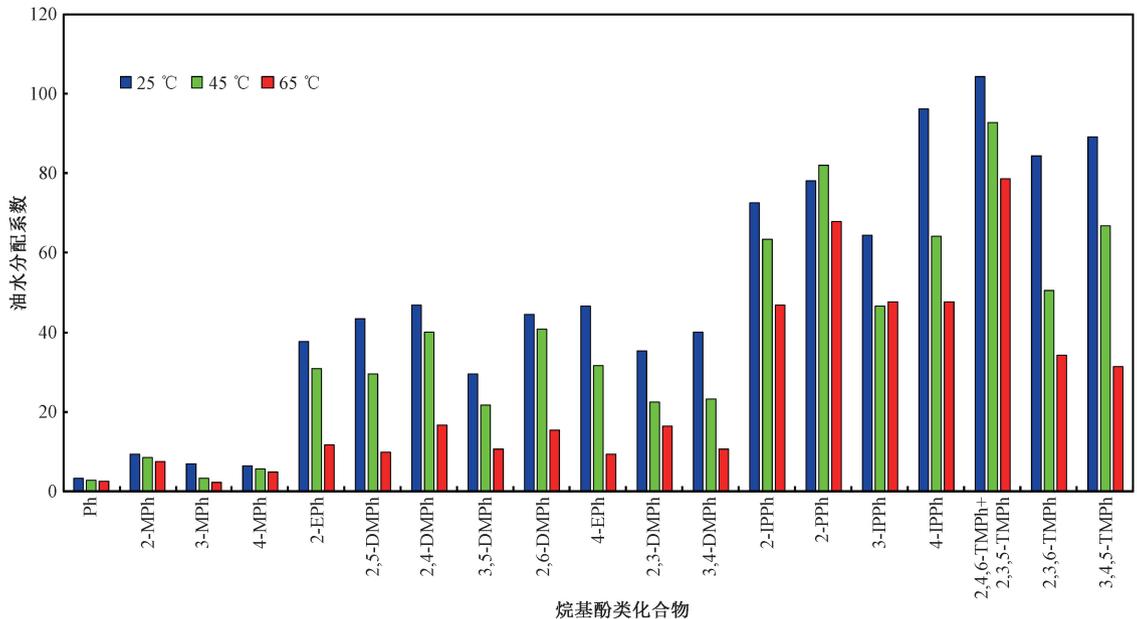


图 5 X37 原油在不同温度下的烷基酚油水分配系数大小 (水的盐度为 4000 mg/L)

Fig. 5 Oil-water partition coefficients of alkylphenols under different temperatures (The water salinity is 4000 mg/L)

使用不同盐度的水与原油混合平衡后, 烷基酚的油水分配系数的大小情况如图 6 所示。三种盐度下原油中的烷基酚的分布特征与原始特征保持一致, 没有见到烷基酚异构体之间的相对丰度变化。低油水分配系数的烷基酚异构体对盐度的敏感程度较低, 油水分配系数值的变化十分接近, 如苯酚和甲基酚。而高油水分配系数的烷基酚异构体, 对盐度的敏感程度较高, 随着盐度的增加, 其油水分配系数的变化十分明显, 如 2, 6-二甲基酚和 2, 4, 6-三甲基酚。观察实验结果可以得出, 烷基酚在油水体系中的分配系数随着水相盐度的增加而升高; 通过对比图 5 与图 6 发现, 图 6 的变化幅度更小, 说明盐度的影响相对温度影响较弱。

X37 原油非烃组分含量相对较低, 仅为 37%, X45 原油和 X61 原油非烃组分含量相对较高, 分别为 45% 和 61%。X37 原油、X45 原油和 X61 原油在同一温度条件下与同一盐度的水混合平衡后, 计算得到烷基酚在不同原油和水中的分配系数变化如图 7 所示, 三种原油  $C_0$ — $C_1$  烷基酚的油水分

配系数差异不如  $C_2$ — $C_3$  显著, 而且并未随着原油非烃组分升高而呈现出规律性的变化。

## 4 讨论

随着温度的升高, 烷基酚在油水中的分配表现为分配系数值的规律性降低。然而, 这种现象在油与盐水的体系中并不普遍。例如, Carlisle and Kapoor (1982) 和 Knaepen et al. (1990) 在储层压力和温度下研究了乙酸乙酯在油与盐水系统中的分配行为。两项研究均得出乙酸乙酯的分配系数随温度的增加而增加, 表现出与烷基酚相反的趋势。Leo et al. (1971) 研究了不同溶剂系统之间许多溶质的分配系数, 并表明分配系数的变化与温度正相关或负相关, 具体取决于所用的溶剂系统。因此, 在实验室条件下进行的油水平衡实验测量所获得的分配系数数据来预测地下条件准确性可能还有待提高。

随着盐水浓度的增加, 烷基酚的分配系数明

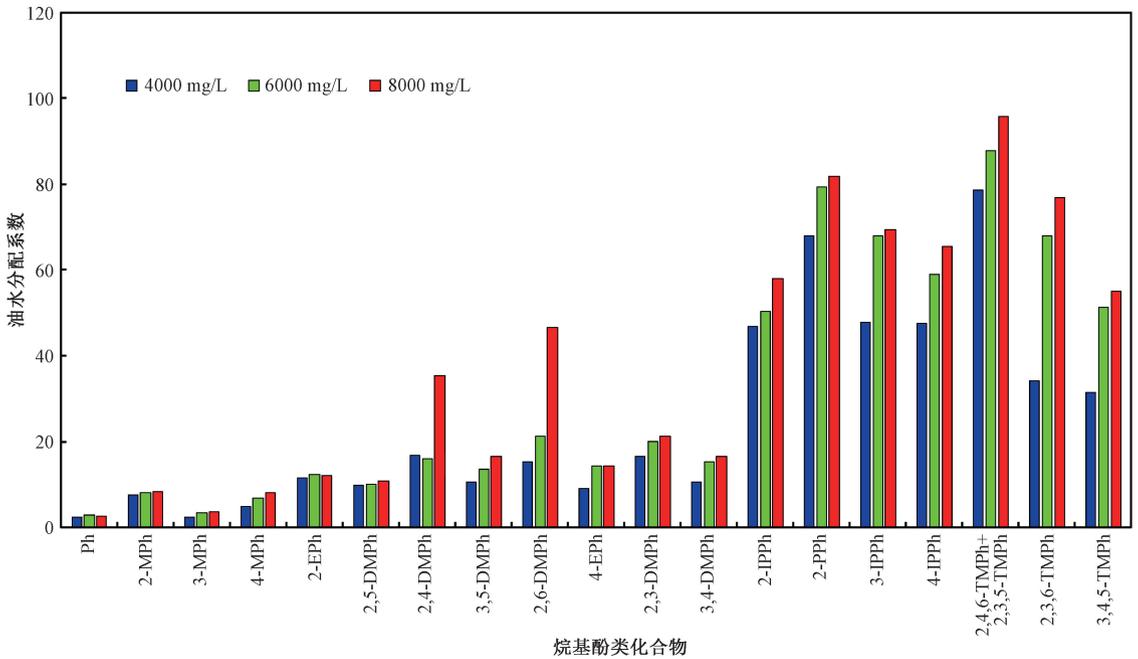


图 6 X37 原油在不同盐水浓度下的烷基酚油水分配系数大小 (温度为 65 °C)

Fig. 6 Oil-water partition coefficients of alkylphenols under different salinities (The temperature is 65 °C)

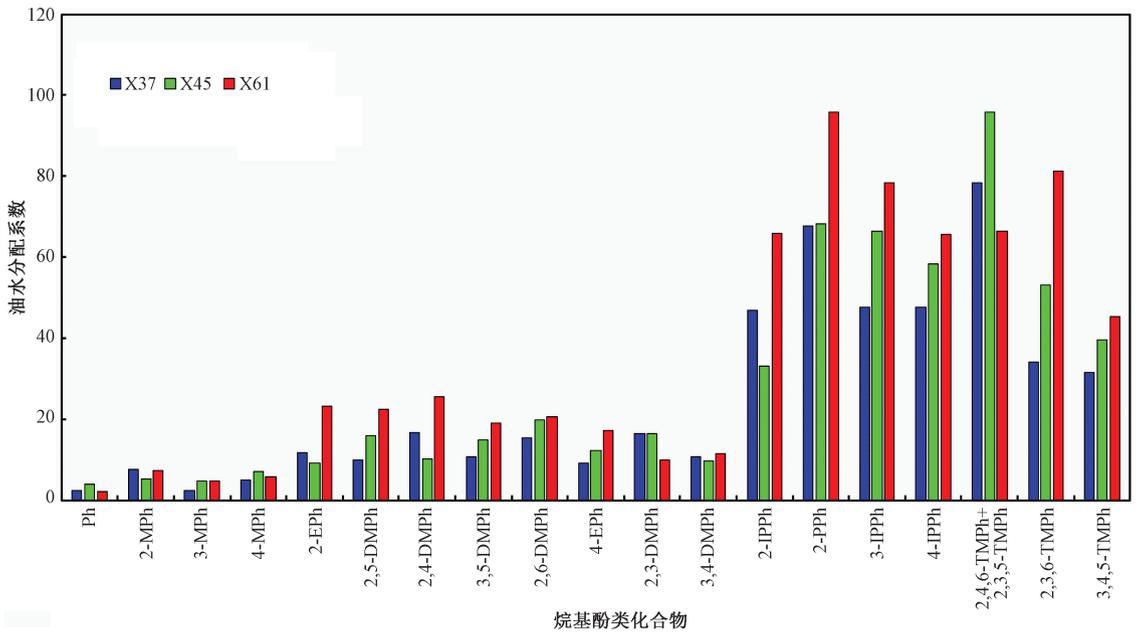


图 7 不同非烃含量的原油与水混合平衡后烷基酚的油水分配系数大小 (温度为 65 °C, 水的盐度为 4000 mg/L)

Fig. 7 Oil-water partition coefficients of alkylphenols from crude oil with different contents of non-hydrocarbon (The temperature is 65 °C, and the water salinity is 4000 mg/L)

显增加, 表明在更高的盐水盐度下, 烷基酚大多更倾向于留在油相中, 这与温度升高的影响相反。许多盆地的温度和盐度都会随着深度增加而升高, 但两者对分配系数的影响有着相反的作用, 因此温度和盐度存在相互抵消的可能。原油与盐水系统中的乙酸乙酯也观察到了这种与盐度相关的行

为 (Carlisle and Kapoor, 1982; Knaepen et al., 1990)。Price (1976) 研究了烃类在盐度不同、总氯化钠含量高达 350000 mg/L 的盐水中的水溶性变化, 烃类的水溶性随着盐水盐度的增加而降低。烷基酚的分配行为可能也反映了水相的这种盐析效应 (Bennett and Larter, 1997)。总之, 结合已有

的研究与实验结果表明原油与盐水体系中烷基酚的分配系数随着盐水盐度的增加而升高。

随着原油非烃组分的增加,烷基酚的分配系数并无明显相关性。苯酚、甲基酚的油水分配系数在原油非烃组分不同时相差较小。有一部分烷基酚油水分配系数与原油的非烃组分呈现出正相关性,但并不是所有烷基酚均有这种规律。Bennett and Larter (1997) 实验室研究结果表明,烷基酚油水分配系数与原油中的非烃组分含量为正相关,并且相关性好。但此次实验并没有得到烷基酚的油水分配系数与非烃组分之间具有良好的正相关关系,这可能与原油流体的性质有关,因为 X37 和 X45 原油中的烷基酚的非烃组分的含量较为接近。

## 5 结论

(1) 温度、水相的盐度及原油中的非烃组分均会改变烷基酚的油水分配系数。烷基酚在油水体系中的分配系数随着温度的升高而减小,随着水相盐度的增加而增加,非烃组分的变化会影响烷基酚的油水分配系数,但在实验中未发现明显规律。

(2) 实验室条件下测量的分配系数数据虽然不能直接适用于预测地下条件下油和水之间烷基酚的分布,但可以提供一些原油性质相关的信息:温度对绥中 36-1 原油烷基酚分配系数的影响要大于盐水浓度,  $C_2-C_3$  烷基酚比低分子量的  $C_0-C_1$  烷基酚更容易受到温度变化的影响。

## References

- BAO J P, MA A L, 1998. Rapid separation and analysis of phenols and neutral nitrogen compounds in crude oil [J]. *Journal of Jiangnan Petroleum Institute*, 20 (2): 1-5. (in Chinese with English abstract)
- BENNETT B, LARTER S R, 1997. Partition behaviour of alkylphenols in crude oil/brine systems under subsurface conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (20): 4393-4402.
- BOWLER B F J, LARTER S R, CLEGG H, et al., 1997. Dimethylcarbazoles in crude oils: comment on "liquid chromatographic separation schemes for pyrrole and pyridine nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for rapid characterization of geochemical samples" [J]. *Analytical Chemistry*, 69 (15): 3128-3129.
- CAI P P, 2017. A study on Formation Mechanism and main controlling factors of the heavy oil reservoirs in Liaodong Bay Area [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China). (in Chinese with English abstract)
- CARLISLE C T, KAPOOR S, 1982. Development of a rapid and accurate method for determining partition coefficients of chemical tracers between oils and brines (for single well tracer tests). Final report (No. DOE/BC/10100-4). *Geochem Research, Inc.*, Houston, TX (USA).
- CHENG X, HOU D J, XU C G, et al., 2016. Biodegradation of tricyclic terpanes in crude oils from the Bohai Bay Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 101: 11-21.
- DALE J D, SHOCK E L, MACLEOD G, et al., 1997. Standard partial molal properties of aqueous alkylphenols at high pressures and temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (19): 4017-4024.
- FANG P, WU J, LI B T, et al., 2021. Comparison of different elution methods for separating asphaltene adsorbed hydrocarbons [J]. *Acta Petroli Sinica*, 42 (5): 623-633, 653. (in Chinese with English abstract)
- FENG W P, WANG F Y, WANG Z X, et al., 2020. Characteristics and origin of crude oils in the Wulanhua sag [J]. *Journal of Geomechanics*, 26 (6): 932-940. (in Chinese with English abstract)
- HU H J, JIANG Y L, LIU J D, et al., 2019. Dynamic accumulation process of coal-formed gas in Wenliu Area, Dongpu Depression [J]. *Journal of Geomechanics*, 25 (2): 215-222. (in Chinese with English abstract)
- IOPPOLO M, ALEXANDER R, KAGI R I, 1992. Identification and analysis of  $C_0-C_3$  phenols in some Australian crude oils [J]. *Organic Geochemistry*, 18 (5): 603-609.
- IOPPOLO-ARMANIOS, M., ALEXANDER, R., KAGI, R. I., 1995. Geosynthesis of organic compounds: I. Alkylphenols. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (14), 3017-3027.
- KNAEPEN W A I, TIJSSSEN R, VAN DEN BERGEN E A, 1990. Experimental aspects of partitioning tracer tests for residual oil saturation determination with FIA-based laboratory equipment [J]. *SPE Reservoir Engineering*, 5 (2): 239-244.
- LARTER S R, APLIN A C, 1995. Reservoir geochemistry: methods, applications and opportunities [J]. Geological Society, London, Special Publications, 86 (1): 5-32.
- LEO A, HANSCH C, ELKINS D, 1971. Partition coefficients and their uses. *Chemical reviews*, 71 (6), 525-616.
- LI C F, HE J H, 2005. Solid phase extraction technology and its application [J]. *Journal of Tianzhong*, 20 (5): 13-16. (in Chinese with English abstract)
- LI D J, ZHU X M, DONG Y L, et al., 2007. Sequence stratigraphy and depositional system of Paleogene Shahejie Formation in Liaodong Bay Depression [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 34 (6): 669-676. (in Chinese with English abstract)
- LI M W, LARTER S R, STODDART D, et al., 1992. Liquid chromatographic separation schemes for pyrrole and pyridine nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for rapid characterization of geochemical samples [J]. *Analytical Chemistry*, 64 (13): 1337-1344.

- LI M W, LARTER S R, STODDART D, et al., 1995. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters [J]. Geological Society, London, Special Publications, 86 (1): 103-123.
- LI E T, MI J L, ZHOU B, et al., 2021. Cretaceous biodegradation and reservoir forming geochemical characteristics in Mosuowan area, Junggar Basin [J]. Natural Gas Geoscience, 32 (9): 1384-1392. (in Chinese with English abstract)
- LI S M, JIANG Z X, DONG Y X, et al., 2008. Genetic type and distribution of the oils in the Nanpu Depression, Bohai Bay Basin [J]. Geoscience, 22 (5): 817-823. (in Chinese with English abstract)
- LOU M T, SHANG Z H, 1998. Development and applications of solid phase extraction techniques [J]. Analytical Instrumentation (1): 1-6. (in Chinese with English abstract)
- MA Z L, TAN J Q, ZHAO H, et al., 2020. Organic geochemistry and geological significance of oilseepage from the Devonian of Luquan area, Yunnan Province [J]. Journal of Geomechanics, 26 (6): 952-960. (in Chinese with English abstract)
- PETERS C A, HALLMANN C, GEORGE S C, 2018. Phenolic compounds in oil-bearing fluid inclusions: implications for water-washing and oil migration [J]. Organic Geochemistry, 118: 36-46.
- PRICE L C, 1976. Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration [J]. AAPG Bulletin, 60 (2): 213-244.
- SHI Q, LIAO Q L, LIANG Y M, 1999. Analysis of phenolic compounds in FCC diesel Oil by GC/MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 20 (2): 1-10. (in Chinese with English abstract)
- TAYLOR P, LARTER S, JONES M, et al., 1997. The effect of oil-water-rock partitioning on the occurrence of alkylphenols in petroleum systems [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (9): 1899-1910.
- WANG D D, ZHOU X G, LI S Z, et al., 2017. A study on the oil and gas source of Tonghua Basin, East Peripheral basin of Songliao: nwe evidence from Tongdi well 1 [J]. Journal of Geomechanics, 23 (3): 422-428. (in Chinese with English abstract)
- WANG X, WANG Y B, LÜ X X, et al., 2011. Hydrocarbon accumulation conditions and distribution patterns in the Liaodong Bay Depression, the Bohai Sea [J]. Oil & Gas Geology, 32 (3): 342-351. (in Chinese with English abstract)
- XUE Y A, GUO T, LIU Z B, et al., 2021. Accumulation conditions and key technologies of exploration and development in Suizhong 36-1 Oilfield [J]. Acta Petrolei Sinica, 42 (11): 1531-1542. (in Chinese with English abstract)
- YIN X L, ZHOU D S, LÜ J T, et al., 2006. Characteristics of fluid inclusions and their significance for research on oil accumulation in the central Bohai Depression [J]. Journal of Geomechanics, 12 (1): 84-90. (in Chinese with English abstract)
- ZHANG Q, YONG H, SONG X Y, et al., 2009. Separation and analysis of alkylphenol compound in crude oil [J]. Petroleum Geology & Experiment, 31 (3): 303-306. (in Chinese with English abstract)
- ZHANG X F, LIU Z B, YANG Z C, et al., 2018. Influence factors of reservoir properties and their changes after waterflooding [J]. Marine Geology Frontiers, 34 (10): 60-67. (in Chinese)
- ZHAO M P, LI Y Z, CHANG W B, 2003. The analysis of phenolic environmental estrogens [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 31 (1): 103-109. (in Chinese with English abstract)
- ### 附中中文参考文献
- 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 [J]. 江汉石油学院学报, 20 (2): 1-5.
- 蔡盼盼, 2017. 辽东湾地区稠油藏形成和主控因素研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东).
- 方朋, 吴嘉, 李勃天, 等, 2021. 不同洗脱法分离沥青质吸附烃的对比 [J]. 石油学报, 42 (5): 623-633, 653.
- 冯伟平, 王飞宇, 王宗秀, 等, 2020. 乌兰花凹陷原油特征及成因 [J]. 地质力学学报, 26 (6): 932-940.
- 胡洪瑾, 蒋有录, 刘景东, 等, 2019. 东濮凹陷文留地区煤成气运聚机理及成藏过程 [J]. 地质力学学报, 25 (2): 215-222.
- 李存法, 何金环, 2005. 固相萃取技术及其应用 [J]. 天中学刊, 20 (5): 13-16.
- 李德江, 朱筱敏, 董艳蕾, 等, 2007. 辽东湾拗陷古近系沙河街组层序地层分析 [J]. 石油勘探与开发, 34 (6): 669-676.
- 李二庭, 米巨磊, 周波, 等, 2021. 准噶尔盆地莫索湾地区白垩系生物降解与成藏地球化学特征 [J]. 天然气地球科学, 32 (9): 1384-1392.
- 李素梅, 姜振学, 董月霞, 等, 2008. 渤海湾盆地南堡凹陷原油成因类型及其分布规律 [J]. 现代地质, 22 (5): 817-823.
- 楼蔓藤, 商振华, 1998. 固相萃取技术的发展与应用 [J]. 分析仪器 (1): 1-6.
- 马中良, 谭静强, 赵晗, 等, 2020. 云南裸科地区泥盆系油苗地球化学特征及地质意义 [J]. 地质力学学报, 26 (6): 952-960.
- 史权, 廖启玲, 梁咏梅, 1999. GC/MS 分析催化裂化柴油中的酚类化合物 [J]. 质谱学报, 20 (2): 1-10.
- 王丹丹, 周新桂, 李世臻, 等, 2017. 松辽外围东部通化盆地油气来源研究: 来自通地 1 井的证据 [J]. 地质力学学报, 23 (3): 422-428.
- 王祥, 王应斌, 吕修祥, 等, 2011. 渤海海域辽东湾拗陷油气成藏条件与分布规律 [J]. 石油与天然气地质, 32 (3): 342-351.
- 薛永安, 郭涛, 刘宗斌, 等, 2021. 绥中 36-1 油田成藏条件及勘探开发关键技术 [J]. 石油学报, 42 (11): 1531-1542.
- 殷秀兰, 周东生, 吕杰堂, 等, 2006. 渤中拗陷流体包裹体特征及其对成藏研究的意义 [J]. 地质力学学报, 12 (1): 84-90.
- 张渠, 雍洪, 宋晓莹, 等, 2009. 原油中烷基酚类化合物的分离分析研究 [J]. 石油实验地质, 31 (3): 303-306.
- 张雪芳, 刘宗宾, 杨志成, 等, 2018. 储层物性影响因素及注水开发后的变化: 以辽东湾拗陷 Z 油田为例 [J]. 海洋地质前沿, 34 (10): 60-67.
- 赵美萍, 李元宗, 常文保, 2003. 酚类环境雌激素的分析研究进展 [J]. 分析化学, 31 (1): 103-109.