

基于反气相色谱技术研究原油表面性质*

胡定凯¹, 马国锐², 徐燕东², 王强^{1†}

(1. 新疆大学 化工学院, 煤炭清洁转化与化工过程新疆重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046;

2. 中国石化西北油田分公司 石油工程技术研究院, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要: 在温度333.15 K~373.15 K条件下, 采用反气相色谱技术表征了原油表面性质, 探究了原油表面的探针保留行为和吸附焓 ΔH_a^s . 分别采用Schultz和Dorris-Gray法得到了原油表面色散自由能(γ_s^d), 并获得其表面Lewis酸碱常数. 结果表明: 在实验温度范围内, 原油表面色散自由能的值随温度升高而呈线性增大. 原油表面Lewis酸常数(K_A)为0.35, 碱常数(K_B)为2.70, 酸碱常数综合表现 $K_B/K_A=7.71$, 其表面整体呈现两性偏碱性特点. 研究结果可为原油界面相研究提供参考.

关键词: 原油; 反气相色谱; 表面色散自由能; Lewis酸碱常数

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.651316.2020.10.31.0001

中图分类号: O657.7⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2021)04-0431-08

引文格式: 胡定凯, 马国锐, 徐燕东, 等. 基于反气相色谱技术研究原油表面性质[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2021, 38(4): 431-438.

英文引文格式: HU D K, MA G R, XU Y D, et al. Inverse gas chromatography study on surface peoperties of crude oil[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2021, 38(4): 431-438.

Inverse Gas Chromatography Study on Surface Peoperties of Crude Oil

HU Dingkai¹, MA Guorui², XU Yandong², WANG Qiang¹

(1. Key Laboratory of Coal Cleaning Conversion and Chemical Engineering Process of Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830046; China;

2. Research Institute of Petroleum Engineering Northwest Oilfield Company, Urumqi Xinjiang 830011 China)

Abstract: Inverse gas chromatography was used to study surface properties of crude oil at 333.15 K~373.15 K. Probe retention behavior and adsorption enthalpy (ΔH_a^s) of crude oil surface were investigated based on net retention volume (V_N). Schultz method and Dorris-Gray method were used to calculate dispersive component of surface energy (γ_s^d) of crude oil, and the acid-base parameters on the surface of crude oil were also calculated. The results indicate that the probes were all exothermic adsorption on the surface of crude oil, and the adsorption enthalpy ranged from 53 to 90 kJ · mol⁻¹. γ_s^d increased linearly with the increase of temperature in the experimental temperature range, and was calculated by Dorris-Gray method is slightly higher than the Schultz method. The characteristic adsorption free energy (ΔG_a^{SP}) and characteristic adsorption enthalpy (ΔH_a^{SP}) of the polar probe are calculated, and the Lewis acid constant (K_A) is 0.35, the base constant (K_B) is 2.70, $K_B/K_A = 7.71$, suggesting that the surfaces of crude oil was considered as amphoteric with a predominantly basic character. It is confirmed that IGC was useful for surface characterization and can provide reference for the research of crude oil interfacial phase.

Key words: crudeoil; inverse gas chromatography; dispersive component of surface free energy; Lewis acid-base parameters

0 前言

在油田开采中后期, 随着原油生产难度增加, 包括聚合物驱、表面活性剂驱、碱驱、复合驱、分子膜驱、微

* 收稿日期: 2020-10-31

基金项目: 国家重大专项(2016ZX05053); 中石化重大专项(ZDP17004).

作者简介: 胡定凯(1997-), 男, 硕士生, 主要从事石油化工方向的研究, E-mail: 1535727121@qq.com.

† 通讯作者: 王强(1974-), 男, 博士, 正高级工程师, 主要从事热力学研究, E-mail: xjuwq@sina.com.

生物驱等驱油技术在提高原油采收率方面均得到了普遍使用^[1-2]。而在原油运输过程中,为了防止其堵塞管道,常需要加入降凝剂来改善原油低温流动性。此外,高含水原油极易形成油包水型乳液,需加入破乳剂进行破乳^[3-4]。这些现场工作的开展,均需调整原油与材料界面相作用,而如何快捷准确获得原油界面相信息,则成为原油开采、存储、开发过程中亟待解决的问题^[5]。反气相色谱(Inverse Gas Chromatography, IGC)技术通过测量一系列已知有机小分子化合物(探针)在固定相填充柱保留时间,经模拟计算获得材料的表面色散自由能、Lewis酸碱参数等表面性质^[6-8]。其中,表面自由能用于衡量物质间相互作用力大小^[9-10], Lewis酸碱性则反映了材料本身具有的电子供、受能力^[11-14]。由于不受时间、表面分布等条件影响,而使得IGC技术较接触角法和滴定法等传统界面表征方法更具优势^[15-16],目前已成功应用于聚合物、离子液体、氧化物、复合材料等领域^[17-19]。然而IGC表征原油表面性质的相关研究尚未深入。

本研究拟采用IGC技术表征原油的表面性质参数,包括原油的吸附焓、表面色散自由能和Lewis酸碱参数,成果可为原油的开采、存储、运输等研究提供参考。

1 实验及理论

1.1 原料与试剂

实验选择正己烷($n\text{-C}_6$)、正庚烷($n\text{-C}_7$)、正辛烷($n\text{-C}_8$)和正壬烷($n\text{-C}_9$)作为非极性探针溶剂,二氯甲烷(DCM)、三氯甲烷(TCM)、乙酸乙酯(EtAc)和四氢呋喃(THF)作为极性探针溶剂,试剂购于天津博迪化工有限公司,均为分析纯。102白色硅烷化担体(色谱用)购于上海试剂一厂,实验用原油由新疆某油田提供。

1.2 仪器与实验方法

本实验采用配备氢火焰离子化检测器的安捷伦HP6890型气相色谱仪,以高纯氮气为载气,设定流速为30 mL·min⁻¹,用泡沫流量计校准。采用甲烷标定色谱死时间,气化室与检测器温度均为523.15 K。测试温度分别为333.15 K、343.15 K、353.15 K、363.15 K和373.15 K,进样量为0.1 μL,重复进样3次,取其平均值用于计算。

称取适量原油用正己烷充分溶解,加入粒径为186~250 μm的102白色硅烷化担体,利用旋转蒸发仪慢速旋转使原油均匀涂渍于担体表面上得到固定相,经多次重复实验,涂布量为30%,采用抽吸法将固定相装入规格为1 200×2 mm的不锈钢柱。采用布鲁克公司的VERTEX型傅里叶变换红外光谱仪进行FT-IR分析。将原油样品均匀涂至KBr粉末制成的空白薄片上进行测试,测试范围为4 000~400 cm⁻¹。

1.3 理论背景

1.3.1 吸附焓

在IGC技术中,测定探针分子在不同温度下经过色谱柱保留时间,通过式(1)和(2)可得到净保留体积(V_n)和比保留体积(V_g^0):

$$V_n = F \frac{P_0 - P_w}{P_0} (t_r - t_0) \frac{3}{2} \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \left(\frac{T}{T_a} \right) \quad (1)$$

$$V_g^0 = \frac{273V_n}{W_s T} \quad (2)$$

式中: F 是载气流速,单位为mL·min⁻¹; t_r 是探针分子的保留时间, t_0 是死时间,单位为min; P_w 是室温下水的饱和蒸汽压, P_0 是大气压强, P_i 是色谱柱进口压力,单位为MPa; T 是柱箱温度, T_a 是室内环境温度,单位为K; W_s 是样品涂渍量。

ΔH_a^s 表示探针分子的吸附焓,可以根据式(3),利用 $\ln V_g^0$ 对 $1/T$ 作图,由拟合直线斜率计算得出:

$$\Delta H_a^s = -R \frac{\partial (\ln V_g^0)}{\partial (1/T)} \quad (3)$$

1.3.2 表面色散自由能

用非极性的正构烷烃类探针测试时,固定相与探针溶剂间仅存在色散力^[20],且色散自由能和吸附功之间有式(4)成立:

$$-\Delta G_a = N a W_a \quad (4)$$

式中: W_a 是吸附功, N 是阿伏加德罗常数, a 是探针分子的表面积。

吸附功可由式(5)求得,固定相间的吸附自由能可由式(6)求得

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} + K \quad (5)$$

$$\Delta G_a = -RT \ln V_n + K \quad (6)$$

结合式(4),(5),(6)可得式(7):

$$RT \ln V_n = 2Na(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} + K \quad (7)$$

Schultz等^[21]应用上述公式,通过 $RT \ln V_n$ 对 $2Na(\gamma_l^d)^{0.5}$ 作图,所得拟合直线斜率的平方即为待测固定相的表面色散自由能(γ_s^d).

Dorris和Gray^[22]利用式(8)通过非极性探针的 $RT \ln V_n$ 对探针溶剂碳原子数 n 作图,由直线斜率得到吸附自由能的增量 ΔG_{CH_2} ,再利用式(9)计算固定相的 γ_s^d .

$$\Delta G_{CH_2} = -RT \ln \left(\frac{V_{n,n}}{V_{n,n+1}} \right) \quad (8)$$

$$\gamma_s^d = \frac{1}{\gamma_{CH_2}} \left(\frac{\Delta G_{CH_2}}{2Na_{CH_2}} \right)^{0.5} \quad (9)$$

式中: $V_{n,n}$ 和 $V_{n,n+1}$ 分别代表有 n 和 $n+1$ 个碳原子数烷烃的净保留体积, a_{CH_2} 是一个亚甲基的横截面积, γ_{CH_2} 是一个亚甲基官能团的表面能, γ_{CH_2} 和温度的关系如式(10)所示:

$$\gamma_{CH_2} = 35.6 - 0.058t \quad (10)$$

1.3.3 Lewis酸碱常数

固定相表面的Lewis酸常数反映固定相表面接受电子能力,一般用 K_A 表示;Lewis碱常数则用 K_B 表示,反映固定相表面给电子能力.固定相表面的最终酸碱性是由 K_B/K_A 的值决定的,当 $K_B/K_A > 1$ 时,固定相表面显碱性; $K_B/K_A < 1$ 时,固定相表面显酸性, $K_A + K_B$ 则表示固定相总酸碱作用能力^[23].Schultz法是计算极性探针特征吸附自由能的常用方法,再间接求得固定相的 K_B 与 K_A .

当极性探针注入色谱柱时,其特征吸附自由能(ΔG_a^{SP})和特征吸附焓(ΔH_a^{SP})存在下列关系:

$$\frac{\Delta G_a^{SP}}{T} = \frac{\Delta H_a^{SP}}{T} - \Delta S_a^{SP} \quad (11)$$

通过 $\Delta G_a^{SP}/T$ 对 $1/T$ 作图,得到的拟合曲线的斜率即为固定相极性探针的 ΔH_a^{SP} .

原油的酸碱常数 K_A 和 K_B 可根据式(12)得到:

$$-\Delta H_a^{SP} = K_A \times DN + K_B \times AN^* \quad (12)$$

式中: DN 和 AN^* 分别是极性探针的电子给予数和电子接受数(实验选取的八种探针溶剂的性质见表1).以 ΔH_a^{SP} 对 DN/AN^* 作图, K_A 和 K_B 可分别从拟合直线的斜率和截距得到.

表 1 探针溶剂的性质
Tab 1 The properties of the probe solvents

探针	$a \times 10^{19} (\text{m}^2)$	$\gamma_l^d (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	$a(\gamma_l^d)^{0.5} \times 10^{21} (\text{m}^2 / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})^{0.5})$	$AN^* (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$DN (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
<i>n</i> -C ₆	5.15	18.40	2 210	-	-
<i>n</i> -C ₇	5.70	20.30	2 568	-	-
<i>n</i> -C ₈	6.30	21.30	2 908	-	-
<i>n</i> -C ₉	6.90	22.70	3 287	-	-
DCM	3.15	27.60	1 655	16.30	0
TCM	4.40	25.90	2 239	22.70	0
EtAc	4.80	19.60	2 125	6.30	71.10
THF	4.50	22.50	2 135	2.10	84.40

2 结果与讨论

2.1 吸附焓

由式(1)计算了 V_n . 通过将 $\ln V_n$ 绘制为 $1/T$ 的函数, 对保留行为进行了深入分析. 作图可知, $\ln V_n$ 随 $1/T$ 线性变化, 如图1. 这表明固定相在实验温度范围内未发生相变, 避免了对保留行为的动力学影响, 也表明实验测量的 V_n 是适用于热力学研究的. 此外, 不同类型的探针在被测材料表面上的保持行为具有相同的变化趋势, 即随着温度的升高而降低的趋势.

V_n 可用来描述探针在固定相表面上的吸附-脱附行为, 观察到的线性关系表明在探针和原油表面之间建立了吸附-脱附平衡^[24]. 极性探针和非极性探针的 V_n 在原油表面的变化范围接近, 表明极性探针和非极性探针在原油表面具有相似的吸附-脱附行为.

利用式(2)计算出了 V_g^0 , 作图发现 $\ln V_g^0$ 与 $1/T$ 也具有好的线性关系. 通过式(3)计算出了探针对原油表面的 ΔH_a^s , 结果如表2所示. 通过比较, 发现探针的液化焓 $-\Delta H_{liq}$ 始终小于 ΔH_a^s 值. 因此, 在初始实验条件下, 探针与原油之间的相互作用占优势, 探针与探针之间的相互作用可以忽略不计. 同时, 一般认为 ΔH_a^s 近似于汽化热(一般小于 $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)则分子间存在物理吸附, 而其值近似于化学反应热(约在 $80\sim 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)则可判断为化学吸附^[25]. 各探针对原油的 ΔH_a^s 绝对值都在 $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右, 可以判断探针在原油表面主要以物理吸附为主.

表 2 探针对原油样品的吸附焓值

Tab 2 Adsorption enthalpy of eight probes for crude oil sample

探针	$-\Delta H_{liq}^{[26]}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$-\Delta H_a^s$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	相关系数(R^2)
<i>n</i> -C ₆	31.54	47.90	1
<i>n</i> -C ₇	36.63	49.24	0.999
<i>n</i> -C ₈	41.46	50.54	1
<i>n</i> -C ₉	46.17	52.27	0.998
DCM	29.22	82.74	0.962
TCM	31.30	44.20	1
EtAC	35.66	53.94	1
THF	31.97	45.70	1

偏差值: $u(-\Delta H_{liq})=0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $u(-\Delta H_a^s)=0.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

当探针为正构烷烃时, ΔH_a^s 随碳原子数的增加而增加, 这说明随着探针分子中 $-\text{CH}_2-$ 链的增长, 原油与正构烷烃探针之间的色散力增强. 与正构烷烃相比, 极性探针所得到的 ΔH_a^s 没有明显的规律. 这是由于一些分子之间特定的相互作用所引起的, 如极性分子之间的偶极矩相互作用或极性探针与原油之间的氢键作用.

2.2 原油的表面色散自由能

在微观层面上, 表面自由能是探索ILs与其它分子之间相互作用机制的有力手段^[27]. 分别使用了Schultz方法和Dorris-Gray方法对原油样品的 γ_s^d 进行了计算, 通过利用等式(4)~(10)作图, 其结果见图2. 在实验温度范围内, 两种方法均可用于 γ_s^d 的计算.

图3展示了使用两种方法所得到的 γ_s^d 的结果比较, 可以发现Dorris-Gray方法结果更高. 这是因为两种方法所用的纵坐标相同, 而Schultz方法的横坐标需要探针分子及横截面积的信息, Dorris-Gray方法的横坐标仅为非极性正构烷烃探针分子的碳原子数, 由于舍入误差的影响, Dorris-Gray方法较Schultz方法具有更高的准确性. 同时, 在相同的纵坐标条件下, Dorris-Gray方法的横坐标相比Schultz方法偏小, 故Dorris-Gray方法得出的 γ_s^d 更高, 这与文献^[28]中的结果一致.

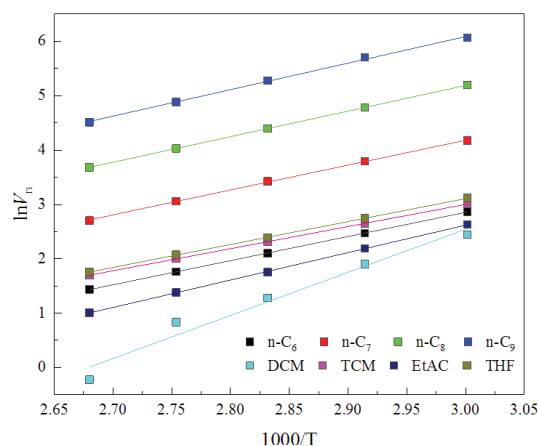


图 1 $\ln V_n$ 与 $1/T$ 的线性关系图

Fig 1 Linear relationship between $\ln V_n$ and $1/T$

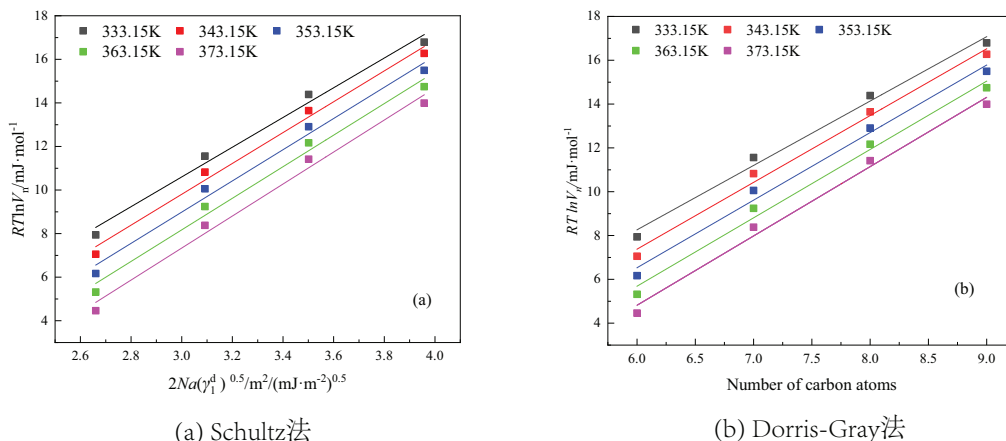


图 2 计算原油样品表面色散自由能的两种方法

Fig 2 Two methods for calculating the dispersive component of surface free energy of crude oil sample

两种方法计算的原油的 γ_s^d 均随着温度的升高, 呈线性升高的趋势. 这可能由于极性力分量在原油表面能组成中起主要作用, 随着温度的升高, 由于受热膨胀的影响, 极性力分量比例升高导致 γ_s^d 升高. 最后, 给出两种方法计算得出的具体数值见表3. 通过外推法得到原油样品在298.15 K下的 γ_s^d 分别为41.43 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 和42.65 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. 而几乎所有油类的表面张力典型值都在18~50 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ [29], Udeagbara等[30]利用表面张力计在29 °C测定了尼日利亚四个油田原油的表面张力, 其值在25.8 ~ 31.2 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, Maini[31]也通过埃氏张力计验证了不同流量下 CO_2 饱和矿物油的表面张力, 其值在35 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 左右波动, 这与本文的结果相近.

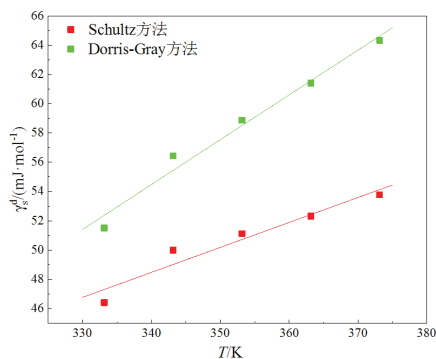


图 3 Schultz法和Dorris-Gray法计算得到的原油样品表面色散自由能比较

Fig 3 Comparison of the dispersive component of surface free energy calculated by Schultz method and Dorris-Gray method

表 3 Schultz法和Dorris-Gray法计算得到的原油样品表面色散自由能

Tab 3 Dispersive component of surface free energy of crude oil sample calculated by Schultz method and Dorris-Gray method

T(K)	Schultz法		Dorris-Gray法	
	$\gamma_s^d(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	相关系数(R^2)	$\gamma_s^d(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	相关系数(R^2)
333.15	46.55	0.983	51.49	0.987
343.15	50.14	0.986	56.44	0.989
353.15	51.31	0.98	58.85	0.986
363.15	52.51	0.982	61.39	0.986
373.15	53.97	0.983	64.34	0.986
298.15	41.43	0.967	42.65	0.989

偏差值: $u(\gamma_s^d)=0.3 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, $u(T)=0.5 \text{ K}$.

2.3 原油Lewis酸碱常数

原油表面对极性探针溶剂既有色散相互作用又有酸碱相互作用, 当用极性探针进行测试时, 原油对极性探针的表面色散自由能就等于对非极性探针的特征吸附自由能. 利用相同测试温度下非极性探针正烷烃的 $RT\ln V_n$ 对 $2Na(\gamma_t^d)^{0.5}$ 作图, 从极性探针与拟合直线在Y轴上的差求得 ΔG_a^{sp} (见图4). 根据等式(11), 估算得到 ΔH_a^{sp} , 表4给出了在实验温度下极性探针在原油表面的 ΔG_a^{sp} 和 ΔH_a^{sp} .

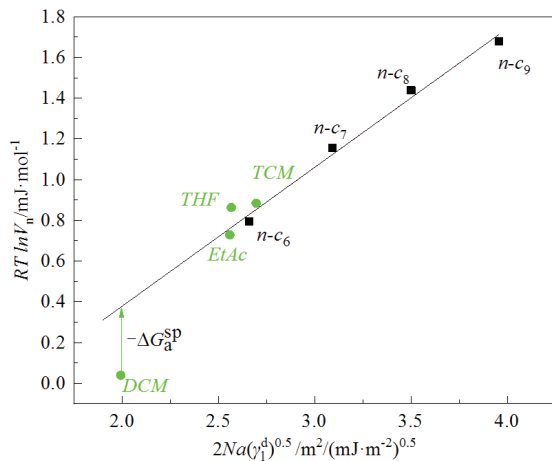


图4 极性探针在原油样品表面的的评定方法

Fig 4 Evaluation method of ΔG_a^{sp} of polar probe on the surface of crude oil sample

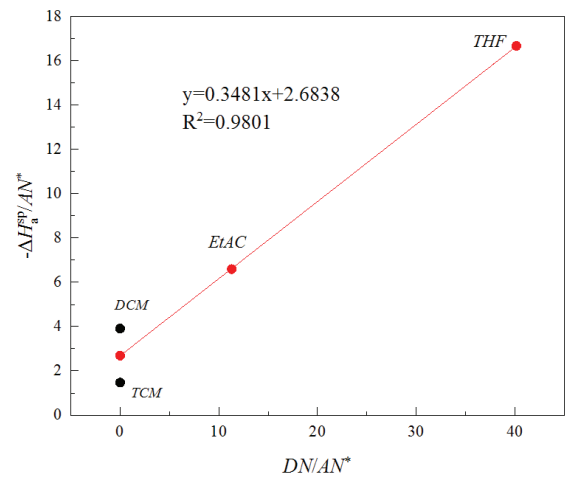
图5 极性探针在原油样品上的吸附- $\Delta H_a^{sp} / AN^*$ - DN/AN^* 图

Fig 5 Adsorption of polar probe on crude oil sample $-\Delta H_a^{sp} / AN^* - DN/AN^*$

表4 实验温度下四种极性探针在原油表面的特征吸附自由能和特征吸附焓

Tab 4 Adsorption specific free energy and adsorption specific enthalpy of four polar probes on crude oil sample surface at experimental temperature

探针	$-\Delta G_a^{sp} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$					$-\Delta H_a^{sp} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	相关系数 (R^2)
	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K		
DCM	3.34	3.79	4.73	5.29	7.48	63.97	0.998 1
TCM	0.19	0.10	0.04	-0.07	-0.16	33.77	0.989 1
EtAc	0.31	0.43	0.68	0.81	0.97	41.85	0.990 2
THF	-0.96	-1.06	-1.10	-1.19	-1.26	35.04	0.991 4

偏差值: $u(-\Delta G_a^{sp}) = 0.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $u(-\Delta H_a^{sp}) = 0.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

由表4可知,四种极性探针的 ΔG_a^{sp} 按顺序递减: $\text{DCM} > \text{EtAc} > \text{TCM} > \text{THF}$. 所选取的极性探针分子DCM、TCM为酸性, EtAc为中性, THF为碱性. DCM具有最大的 ΔH_a^{sp} , 说明原油表面具有较强的碱性活性点; THF和EtAc也具有较大的 ΔH_a^{sp} , 证明了原油表面酸性活性点和中性活性点的存在.

根据式(12),以 $-\Delta H_a^{sp} / AN^*$ 对 DN/AN^* 作图, K_A 和 K_B 的值可以分别从拟合直线的斜率和截距获得(直线的斜率值近似为 K_A , 截距值近似为 K_B). 如图5所示, DCM、TCM、EtAc和DCM分别为不同性质的探针, 而DCM与TCM均为酸性探针, 取 $\Delta H_a^{sp} / AN^*$ 的平均值用于计算, 得到原油的表面Lewis酸、碱常数 K_A 和 K_B 分别为0.35和2.70. 总酸碱作用能力($K_A + K_B$)为3.05, 酸碱常数综合表现 $K_B / K_A = 7.71 > 1$, 说明原油表面呈现两性偏碱性, 其表面接受电子能力大于其给予电子的能力.

为进一步验证表征结果, 对原油进行红外表征.

由图6可以看出, 原油表面主要特征峰包括: 在 $700 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 归属于苯环取代伸缩振动峰, 1377 cm^{-1} 处的脂肪链末端- CH_3 的对称弯曲伸缩振动峰, 1459 cm^{-1} 归属于- CH_3 和- CH_2 的不对称变形伸缩振动峰, 2924 cm^{-1} 附近归属于不对称- CH_2 伸缩振动峰. 1705 cm^{-1} 归属于羧酸的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 3419 cm^{-1} 归属于羟基伸缩振动峰. 其Lewis碱性位点被标记羧基与羟基, Lewis酸性位点被标识为甲基和亚甲基^[32]. 原油表面既有酸性官能团又有碱性官能团, 其表面是两性的, 这与IGC分析结果一致.

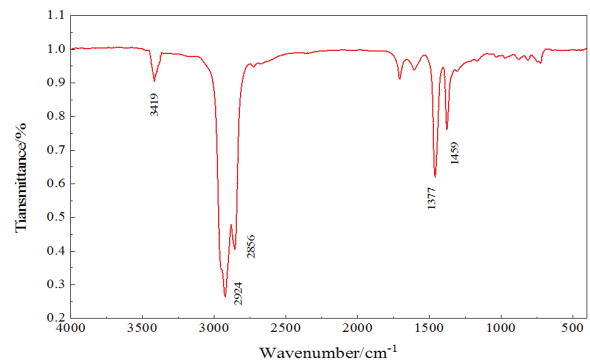


图6 原油样品的FT-IR光谱图

Fig 6 The FT-IR spectrum of crude oil sample

3 结论

IGC法为原油表面性质的表征提供了一种新的思路,并快速准确的测定了在较宽温度下原油的表面性质.选取非极性探针($n\text{-C}_6$ 、 $n\text{-C}_7$ 、 $n\text{-C}_8$ 、 $n\text{-C}_9$)和极性探针(DCM、TCM、EtAc、THF)对溶质-吸附剂体系进行了定量研究.实验测得了极性探针与非极性探针在该原油表面具有相似的保留行为,均为物理放热吸附,并得到 ΔH_a^s 值分别为57.62、59.22、60.79、62.87、99.52、53.16、64.88、54.97 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;Schultz方法计算得出原油样品的 γ_s^d 值分别为46.41、49.98、51.12、52.32、53.77 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$,其值小于对应温度下Dorris-Gray法计算得到原油样品的 γ_s^d 值:51.50、56.44、58.87、61.40、64.33 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$,且 γ_s^d 值均随着温度升高呈现增大的趋势,随温度变化结果差异增大;极性探针在原油表面具有较高的 ΔH_a^{SP} 值,并由此得到原油表面的 K_A 、 K_B 值,分别为0.35、2.70, $K_B/K_A=7.71>1$,证明了原油表面呈现两性偏碱性的特征.

参考文献:

- [1] QI Y B, ZHENG C G, LUN C Y, et al. Compatibility between weak gel and microorganisms in weak gel-assisted microbial enhanced oil recovery[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2018, 126(2): 234-240.
- [2] KE C Y, LU G M, LI Y B, et al. A pilot study on large-scale microbial enhanced oil recovery (MEOR) in Baolige Oilfield[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, 127: 247-253.
- [3] ADEYANJU O A, OYEKUNLE L O. Optimization of chemical demulsifications of water in crude oil emulsions[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2019, 28(4): 349-353.
- [4] KHAJEHESAMEDINI A, SADATSHOJAIE A, PARVASI P, et al. Experimental and theoretical study of crude oil pretreatment using low-frequency ultrasonic waves[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 48: 383-395.
- [5] TAN Y, GUO M. Using surface free energy method to study the cohesion and adhesion of asphalt mastic[J]. Construction and Building Materials, 2013, 47: 254-260.
- [6] CORDEIRO N, ORNELAS M, ASHORI A, et al. Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(4): 2367-2375.
- [7] HOLE B B, KELLER D S, BURRY W M, et al. Surface energetics of bone mineral and synthetic hydroxyapatite using inverse gas chromatography[J]. Journal of Chromatography B, 2011, 879(21): 1847-1850.
- [8] DURALLIU A, MATEJTSCHUK P, WILLIAMS D R. Measuring the specific surface area (SSA) of freeze-dried biologics using inverse gas chromatography[J]. Eur J Pharm Biopharm, 2019, 142: 216-221.
- [9] ALVAREZ A E, GOMEZ K L, GOMEZ D C, et al. Optimising the effect of natural filler on asphalt-aggregate interfaces based on surface free energy measurements[J]. Road Materials and Pavement Design, 2019, 20(7): 1548-1570.
- [10] PETROVA B, BUDINOVA T, EKINCI E, et al. Influence of pitch composition and surface properties of petroleum coke on their interaction during the preparation of carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2006, 45(4): 704-709.
- [11] BAN T, LI X P, LI C L, et al. Surface characterization of a series of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based ionic liquids by inverse gas chromatography[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(36): 12249-12253.
- [12] WIJAYA Y P, KRISTIANTO I, LEE H, et al. Production of renewable toluene from biomass-derived furans via Diels-Alder and dehydration reactions: A comparative study of Lewis acid catalysts[J]. Fuel, 2016, 182: 588-596.
- [13] BERNSKOETTER W H, HAZARI N. Reversible hydrogenation of carbon dioxide to formic acid and methanol: lewis acid enhancement of base metal catalysts[J]. Acc Chem Res, 2017, 50(4): 1049-1058.
- [14] HOLE B B, KELLER D S, BURRY W M, et al. Surface energetics of bone mineral and synthetic hydroxyapatite using inverse gas chromatography[J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2011, 879(21): 1847-1850.
- [15] G LICHAO T J M. Ionic liquids are useful contact angle probe fluids[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129: 3804-3805.
- [16] WANG Q, WANG W N, WANG Q, et al. Surface properties of ionic liquids: A study of different calculation methods in inverse gas chromatography[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 299: 1-7.
- [17] BAN T, LI X P, LI C L, et al. Measurements of the solubility parameter and enthalpies of vaporization in N-alkyl-pyridinium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide ([CnPY][NTF2], $n = 4, 6, 8$) ionic liquid[J]. Fluid Phase Equilibria, 2019, 485: 94-100.
- [18] BAN T, LI C L, WANG Q. Determination of the solubility parameter of allyl imidazolium-based ionic liquid using inverse gas chromatography and Hansen solubility parameter in practice[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 271: 265-273.
- [19] EVA O, PETR L, JAN L, et al. Surface properties of MoS₂ probed by inverse gas chromatography and their impact on electro-catalytic properties[J]. Nanoscale, 2017, 9(48): 19236-19244.

- [20] 肖怀德, 王强. 反气相色谱法研究前沥青烯的表面性质[J]. 化工学报, 2018, 69(6): 2621-2626.
XIAO H D, WANG Q. Inverse gas chromatography study on the surface properties of pre-asphaltene[J]. CIESC Journal, 2018, 69(6): 2621-2626. (in Chinese)
- [21] SCHULTZ J, LAVIELLE L, MARTIN C. The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites[J]. The Journal of Adhesion, 1987, 23(1): 45-60.
- [22] DORRIS GILLES M, GRAY DEREK G. Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers[J]. Academic Press, 1980, 77(2): 1-6.
- [23] 肖怀德, 王强. 反气相色谱法研究煤直接液化残渣经分级提取前后的表面性质变化[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(7): 796-801.
XIAO H D, WANG Q. Study on surface property changes of coal direct liquefaction residue before and after fractionation extraction by reverse gas chromatography[J]. Journal of Fuel Chemistry, 2018, 46 (7): 796-801. (in Chinese)
- [24] SANTOS J M, GUTHRIE J T. Study of a core-shell type impact modifier by inverse gas chromatography[J]. J Chromatogr A, 2005, 1070(1/2): 147-154.
- [25] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
ZHAO Z G. Application Principle of Adsorption[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [26] LIDE D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics-80th edition 1999-2000[J]. Crc Press, 1999, 15(7): 504.
- [27] XU Z, JIAN T, YE Q, et al. Molar surface Gibbs energy of the aqueous solution of ionic liquid [C₄mim][OAc][J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2017, 33(5): 828-832.
- [28] PAPAPOPOULOU S K, PAPAICONOMOU N, BAUP S, et al. Surface characterization of 1-butyl-1-ethylpiperidinium bromide by inverse gas chromatography[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 287: 1-8.
- [29] FARSHCHI T H A A N. New methods to characterize the surface and interface acid-base properties of some hydrocarbons by inverse gas chromatography[J]. Chromatographia, 2020, 83: 615-629.
- [30] ISEHUNWA S O, UDEAGBARA S, AKPABIO J. Effect of temperature and contamination on the surface tension of Niger Delta crude oils [J]. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 2011, 5(5): 610-616.
- [31] MAINI B B B B. Measurements of Surface Tension for Mineral and Crude Oil Systems[J]. Defect and Diffusion Forum, 2019, 391(1662/9507): 106-113.
- [32] WANG Q, ZHANG Z F, TANG J, et al. Determination of surface characteristics of ionic liquid [1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate] by inverse gas chromatography[J]. J Chem Eng Data, 2013, 58: 2142-2146.

责任编辑: 赵新科