

油溶性清蜡剂中二硫化碳的测定方法

刘向军^{1,2},葛际江³,毛源²,唐存知²

(1.中国科学院广州地球化学研究所,广东广州 510640; 2.中国石化胜利油田分公司 河口采油厂,山东 东营 257200; 3.中国石油大学(华东)石油工程学院,山东 青岛 266555)

摘要:清蜡剂中加入二硫化碳虽能提高清蜡效率,但会严重腐蚀金属设备。为此,研究了简单易行的测定清蜡剂中二硫化碳含量的方法。该方法是将油基清蜡剂中的二硫化碳用氮气吹出后,用吸收剂吸收,通过测定二硫化碳和吸收剂反应产物来确定清蜡剂中二硫化碳含量。为提高二硫化碳的吸收效率,设计了新型吸收装置,在此基础上对比分析了不同二硫化碳吸收剂的效果。结果表明,用二乙胺-乙酸铜的乙醇溶液作为吸收剂,由于 Cu^{2+} 过量时会对标准曲线产生干扰,从而影响二硫化碳含量的测定;氢氧化钾的甲醇溶液作吸收剂对二硫化碳的吸收速度比二乙胺的乙醇溶液快,吸收效率最高可达98.9%,且二硫化碳与氢氧化钾反应产物的吸光度在120 min内保持稳定。

关键词:二硫化碳 清蜡剂 吸收剂 吸收效率 含量测定

中图分类号:TE624

文献标识码:A

文章编号:1009-9603(2013)02-0099-04

在石油开采过程中,当原油从油层进入到井底时,由于温度和压力降低,原油中的蜡、沥青质等成分析出,沉降在近井孔隙表面或油管 and 抽油杆表面,影响原油生产^[1-2]。可用清蜡剂清出井筒中的结蜡。清蜡剂主要分为油基清蜡剂和水基清蜡剂。水基清蜡剂使用安全,但清蜡速率低,效果差,因此目前油田使用的主要是油基清蜡剂。二硫化碳是一种高效的油基清蜡剂,但由于其溶于原油后在炼制过程中会造成设备腐蚀和催化剂中毒,20世纪90年代以来在中国已禁止使用,不过部分油田化学品生产厂家为了提高清蜡剂的密度和溶蜡速率,仍在油基溶剂中添加少量二硫化碳。通常用气相色谱可以监测二硫化碳含量,但设备投资较大^[3-4]。分光光度法操作方便,更适宜在油田广泛应用。该方法测定使用的吸收剂多为二乙胺-乙酸铜的乙醇溶液,部分文献报道吸收效率较高^[5-6],然而,笔者在实验中发现由于 Cu^{2+} 的干扰,使测量精度变差。另外,通过多种吸收剂体系对比,选出了二硫化碳的最佳吸收剂体系,提高了化学监测方法的效率。

咯烷、哌啶、吗啉、无水乙醇、乙酸铜、二硫化碳等,皆为分析纯。所用的仪器包括722型紫外可见分光光度计等。

实验方法 所设计的吸收装置包括氮气瓶、压力表、样品池、恒温水浴、内装棉团的玻璃管、二硫化碳吸收器等(图1)。其中,样品池是对大气采样器进行的改进,即在设备的右下部安装了多孔陶瓷,这样从底部进入的氮气经过多孔陶瓷后被分成碎气泡,可以将反应过程中分离出来的二硫化碳迅速吹出。二硫化碳吸收器中多孔陶瓷的设计同样提高了二硫化碳与吸收剂的接触面积,加快了反应速度,提高了吸收效率。

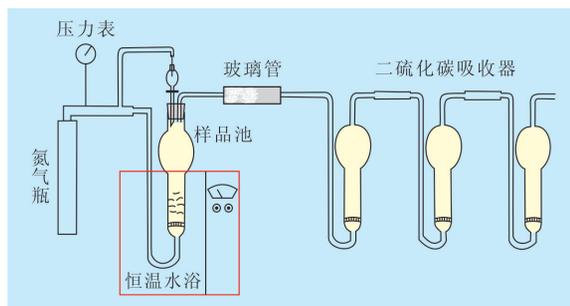


图1 二硫化碳吸收装置

1 实验部分

实验材料 所用药品包括二乙胺、乙二胺、吡

实验步骤如下:首先在吹扫容器中加入清蜡剂,吸收容器中加入吸收剂,然后按照图1连接好装

收稿日期:2013-01-07。

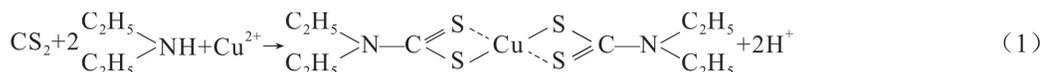
作者简介:刘向军,男,高级工程师,在读博士研究生,从事油气田开发工程研究和管理工作。联系电话:(0546)8661789,E-mail:liuxiangjun.slyt@sinopec.com。

基金项目:山东省自然科学基金“具有边界层和体相水流流动状态调控作用的低渗透油藏降压增注技术研究”(ZR2012EM007)。

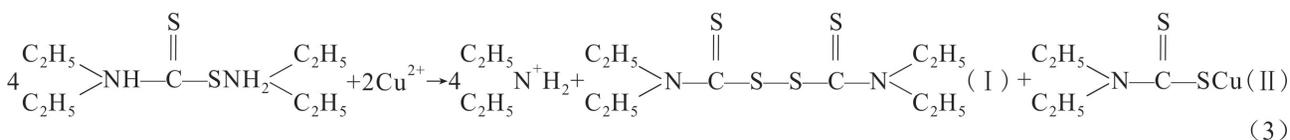
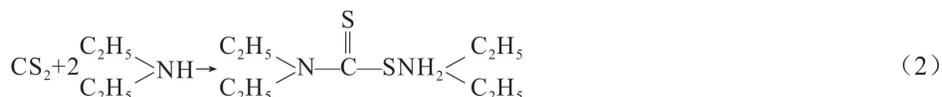
置。调节氮气流量,吹气1 h后,将吸收容器中的液体转移到容量瓶中定容,然后通过分光光度法测定溶液中二硫化碳与吸收剂反应产物的浓度,并由此计算清蜡剂中二硫化碳的吸收效率。

2 实验结果与分析

选择合适的吸收剂是提高二硫化碳吸收效率



在非水介质中, Cu^{2+} 是强氧化剂^[11],因此,其与二硫代氨基甲酸盐会发生氧化还原反应,即



式(3)中产物 I 为无色,产物 II 为黄色且在紫外光波长为 450 nm 处有最大吸收。产物 II 可被过量的 Cu^{2+} 氧化为产物 I,且颜色变浅。

为研究 Cu^{2+} 对吸收二硫化碳的影响,在 50 mL 容量瓶中加入不同体积的二硫化碳标准液(浓度为 1.4×10^{-6} mol/mL),用含不同浓度 Cu^{2+} 的吸收剂定容后,测量溶液在紫外光波长为 450 nm 处的吸光度。由结果(图2)可以看出,当吸收剂中 Cu^{2+} 浓度为 2.6×10^{-8} mol/mL 时,若二硫化碳标准液体积为 0.25 ~ 2 mL,产物 II 的吸光度与二硫化碳标准液体积有较好的线性关系;若二硫化碳标准液体积大于 2 mL 时,产物 II 的吸光度与二硫化碳标准液体积则不成比例。这是因为二硫化碳、二乙胺、乙酸铜无论是按照式(1)还是式(2)或式(3)发生反应,二硫化碳和 Cu^{2+} 反应的物质的量比皆为 2:1,据此可计算出在 50 mL 吸收剂中与不同物质的量二硫化碳发生反应所需 Cu^{2+} 的物质的量。由表 1 可以看出,当在吸收剂中加入二硫化碳标准液的体积大于 2 mL 时,因为

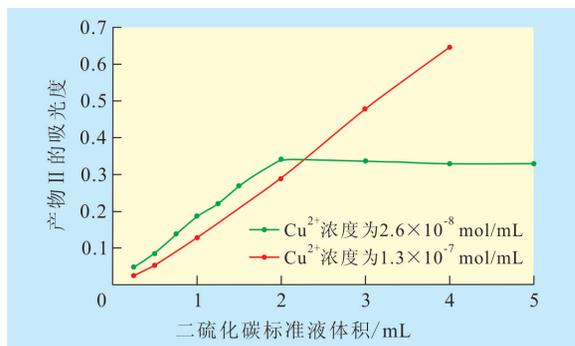


图2 Cu^{2+} 浓度对二硫化碳吸收的影响

的关键。目前测定方法中所用吸收剂多以乙醇或甲醇为溶剂,溶质为二乙胺-乙酸铜^[7]、氢氧化钾^[8-9]等。主要对这些吸收剂的实际应用效果进行了对比、分析。

2.1 二乙胺-乙酸铜的乙醇溶液作为吸收剂

在铜盐存在的条件下,二硫化碳与二乙胺发生反应,生成黄棕色的二乙基氨基二硫代甲酸铜^[10],反应式为

二硫化碳标准液体积/mL	二硫化碳的物质的量/ 10^{-6} mol	所需 Cu^{2+} 的物质的量/ 10^{-6} mol
0.25	0.34	0.17
0.50	0.70	0.35
0.75	1.05	0.525
1.00	1.40	0.70
1.25	1.75	0.875
1.50	2.10	1.05
2.00	2.80	1.40
3.00	4.20	2.10
4.00	5.6	2.80
5.00	7.00	3.50

50 mL 吸收剂中 Cu^{2+} 物质的量为 1.30×10^{-6} mol (Cu^{2+} 的浓度为 2.6×10^{-8} mol/mL), 溶液中没有足够的 Cu^{2+} 与所生成的二硫代氨基甲酸盐发生反应,因此吸光度不再增加。

另外,观察图 2 可以发现,当吸收剂中 Cu^{2+} 浓度为 1.3×10^{-7} mol/mL 时,所形成溶液的吸光度虽然与二硫化碳标准液体积有较好的线性关系(相关系数为 0.998 2),但当所加入的二硫化碳标准液体积小于 2 mL 时, Cu^{2+} 浓度为 1.3×10^{-7} mol/mL 的吸收剂与二硫化碳反应后的吸光度较 Cu^{2+} 浓度为 2.6×10^{-8} mol/mL 时的小,这可能是溶液中过量的 Cu^{2+} 起着氧化剂的作用,使得少量产物 II 转变为产物 I。

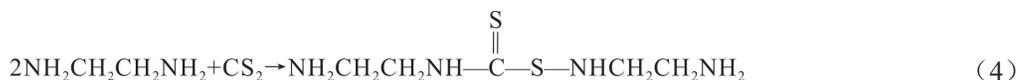
综合上述研究可以看出,当 Cu^{2+} 浓度低时,反应不完全;当 Cu^{2+} 过量时,会对标准曲线产生干扰,所

以二乙胺-乙酸铜的乙醇溶液不适宜作测定二硫化碳含量的吸收剂。

2.2 乙二胺的乙醇溶液与氢氧化钾的甲醇溶液作为吸收剂

以乙醇为参比液,比较相同浓度的乙二胺、哌

啉、吗啉、四氢吡咯的乙醇溶液紫外光吸收可知,在紫外光波长为280~300 nm时,以乙二胺的乙醇溶液的吸收最低,因此,主要对乙二胺的乙醇溶液和氢氧化钾的甲醇溶液吸收二硫化碳的情况进行了比较。这2种吸收剂与二硫化碳的反应式分别为



式(4)与式(5)中反应产物分别在紫外光波长为290和302 nm处有最大吸收峰。利用这些特征吸收峰可以定量分析二硫化碳含量。

吸收剂浓度对二硫化碳吸收的影响 二硫化碳与吸收剂的反应速度越快,反应产物越稳定,越有利于二硫化碳的吸收与测定。在含不同浓度乙二胺的乙醇溶液中,加入相同体积的二硫化碳标准液,测定混合后溶液在不同时间下的吸光度。从图3可见,乙二胺的浓度越高,达到最大吸光度的时间越短。当乙二胺的浓度大于 4×10^{-5} mol/mL时,20 min内就可达到最大吸光度。为了加快反应速度,同时尽量保持吸收过程中乙二胺过量,选择乙二胺浓度为 10×10^{-5} mol/mL的乙醇溶液作为吸收剂。

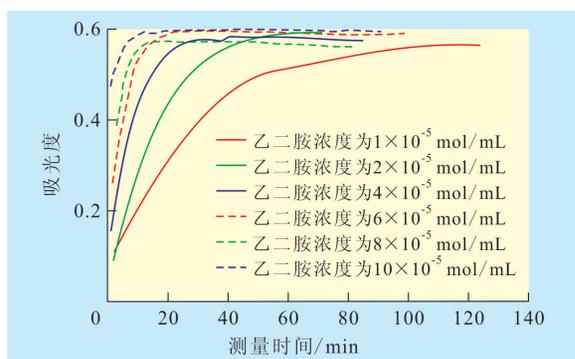


图3 乙二胺浓度对二硫化碳吸收的影响

按照类似的做法,取1 mL二硫化碳标准液,将以甲醇为溶剂配制的不同浓度的氢氧化钾溶液作为吸收剂,测量其不同时间下的吸光度。由结果(图4)可以看出,氢氧化钾的浓度对二硫化碳的吸收速率影响不大,且二硫化碳与氢氧化钾反应生成的黄原酸盐在120 min内有很好的稳定性。

标准曲线的绘制 在50 mL容量瓶中加入一定量的二硫化碳标准液,分别用乙二胺的乙醇溶液和氢氧化钾的甲醇溶液定容,40 min后分别测定上述2种体系不同二硫化碳质量浓度下特征波长处的吸光度,由结果(图5)可知,用乙二胺的乙醇溶液作

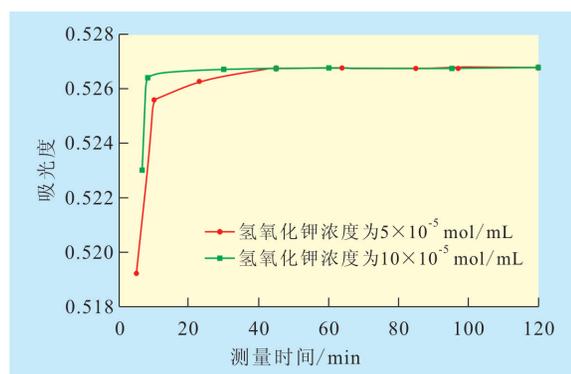


图4 氢氧化钾浓度对二硫化碳吸收的影响

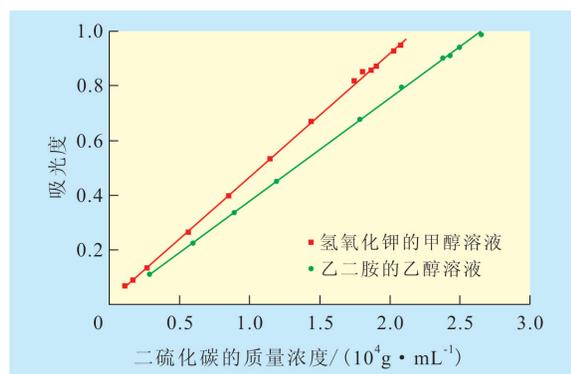


图5 2种吸收剂测定二硫化碳含量的标准曲线

吸收剂测定二硫化碳含量,标准曲线的回归方程为 $y=0.373x+0.0047$,回归系数为0.9990;而用氢氧化钾的甲醇溶液作为吸收剂测定二硫化碳含量,标准曲线的回归方程为 $y=0.4598x-0.003$,回归系数为0.9991。

对比乙二胺的乙醇溶液、氢氧化钾的甲醇溶液2种吸收剂对二硫化碳的吸收效果可以发现:①用氢氧化钾的甲醇溶液作吸收剂测定二硫化碳含量,有更高的灵敏度(其回归方程的斜率是用乙二胺的乙醇溶液作吸收剂回归方程斜率的1.23倍);②二硫化碳与吸收剂的反应速度越快,越有利于二硫化碳的吸收。比较图3和图4可以看出,用浓度为 10×10^{-5} mol/mL的乙二胺的乙醇溶液作吸收剂,吸光度

达到最大值至少需要 20 min, 而用浓度为 5×10^{-5} mol/mL 的氢氧化钾的甲醇溶液作吸收剂, 吸光度达到最大值仅需 10 min, 而且在 120 min 之内保持稳定。

2.3 吸收效率的测定

以氢氧化钾浓度为 5×10^{-5} mol/mL 的甲醇溶液作吸收剂, 向恒温水浴中的样品池(图 1)中加入一定体积的二硫化碳标准液, 以一定流速的氮气吹扫二硫化碳 60 min 后, 将二硫化碳吸收器(图 1)中的吸收剂转移到 100 mL 容量瓶中, 定容 40 min 后, 测其吸光度, 由结果(表 2)可以看出, 在所设计的装置中, 若以氢氧化钾的甲醇溶液作吸收剂, 则二硫化碳的吸收效率较高。

表 2 吸收效率的测定结果

二硫化碳标准液体积/mL	实测吸光度的平均值*	理论吸光度	吸收效率, %
1	0.226	0.230	98.3
2	0.457	0.462	98.9

注: “*”为 7 个平行样的平均测量值, 测量条件同标准曲线。

3 结束语

由于 Cu^{2+} 在非水介质中氧化能力较强, 干扰标准曲线的测定, 二乙胺乙酸铜-乙醇溶液不适宜用作测定二硫化碳含量的吸收剂。

比较乙二胺的乙醇溶液、氢氧化钾的甲醇溶液对二硫化碳的吸收效果发现, 氢氧化钾的甲醇溶液吸收速率快, 且吸收后体系稳定性好, 有利于测量结果的准确、快速、稳定。

通过设计和应用新型的吸收装置, 以氢氧化钾的甲醇溶液作为吸收剂, 可实现二硫化碳的快速高

效吸收。

参考文献:

- [1] 冀登武, 蓝强, 李公让. 地层伤害建模研究进展[J]. 油气地质与采收率, 2011, 18(3): 98-102.
- [2] 孙业恒. 沥青质伤害油藏数值模拟研究[J]. 油气地质与采收率, 2011, 18(2): 65-68.
- [3] 阮永道, 胡金轩. 二硫化碳气相色谱测定方法的研究[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 1989, 7(3): 162-164.
- [4] 李刚. 热解吸-气相色谱法测定空气中二硫化碳[J]. 干旱环境监测, 2009, 23(3): 152-155.
- [5] 舒高亭, 周化之, 郑文柱. 紫外分光光度法测定空气中二硫化碳的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 1999, 9(6): 430-431.
- [6] 王云清, 李淑芳, 杜红霞, 等. 二乙胺吸光光度法测定粘胶纤维废水中二硫化碳[J]. 理化检验: 化学分册, 1999, 35(10): 471-472.
- [7] Steven Nyanzia. Simultaneous UV-spectrophotometric determination of CS_2 and COS using the piperidine, pyrrolidine, ethylenediamine or morpholine reagent [J]. Journal of Analysis Chemistry, 1993, 345(3): 705-711.
- [8] Dubeg J K, Stan H J. Second-derivative UV-spectrophotometric determination of dithiocarbamate residues as methyl xanthate in apple and lamb's lettuce [J]. Journal of Food Science and Technology, 1998, 35(6): 482-485.
- [9] Ritu Kesari, Gupta V K. A sensitive spectrophotometric method for the determination of dithiocarbamate fungicide and its application in environmental samples [J]. Talanta, 1998, 45(6): 1 097-1 102.
- [10] 国家环境保护局. 空气和废气检测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 362-364.
- [11] Verma B C, Saroj Chauhan. Analytical applications of copper (II) and copper(I) in acetonitrile: potentiometric and spectrophotometric determination of dithiocarbamates [J]. Talanta, 1985, 32(2): 138-143.

编辑 刘北羿

欢迎订阅《油气地质与采收率》