

文章编号: 1009-038X(2000)06-0604-06

用普通 SO_3 膜式磺化器磺化重烷基苯

邹文华, 刘世霞, 张天林, 崔正刚
(无锡轻工大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 研究了普通 SO_3 膜式磺化器磺化重烷基苯的工艺. 结果表明, SO_3 /重烷基苯摩尔比、反应温度以及 SO_3 平均体积分数(气浓)是影响磺化率的主要因素. 磺酸中和值与磺化率线性相关, 可作为磺化反应的控制指标. 通过分析未磺化物的成分及其与磺化工艺的关系, 研究了进一步提高磺化率的可能性及其措施. 深度磺化(SO_3 /重烷基苯摩尔比为 1.1~1.2)可以获得较为理想的磺化率(75%左右), 但易导致副反应, 而通过加入稀释剂则在较低的磺化深度下即可使磺化率提高到 80%.

关键词: 驱油剂; 磺化; 重烷基苯; 重烷基苯磺酸盐; 组成分析
中图分类号: TE357.46 文献标识码: A

Sulfonation of Heavy Alkylbenzene with Ordinary SO_3 Film Sulfonator

ZOU Wen-hua, LIU Shi-xia, ZHANG Tian-lin, CUI Zheng-gang
(School of Chemical and Material Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Abstract: The sulfonation technology of heavy alkylbenzene and by-product in producing dodecyl alkylbenzene in ordinary SO_3 film sulfonator was studied. The results show that the SO_3 /HAB mole ratio, sulfonation temperature, and mean volume fraction of SO_3 in SO_3 /air mixture are important factors affecting sulfonation rate. The neutralization number of sulfonic acid, which is found to relate linearly with sulfonation rate, can be taken as a controlling parameter during sulfonation. By analyzing the composition of unsulfonated product and its dependence on sulfonation technology, the possibility and possible technical means to enhance sulfonation rate were studied. With severe sulfonation (mole ratio of SO_3 /HAB is 1.1~1.2), the sulfonation rate could reach as high as 75%, but by-reaction is easily taken place. By adding some dilution agent, however, the sulfonation rate could reach about 80% with relatively mild sulfonation.

Key words: surfactant for EOR; sulfonation; heavy alkylbenzene; heavy alkylbenzene sulfonate; composition analysis

碱-表面活性剂-聚合物三元复合驱提高石油采收率具有成本低、采收率高等优点, 适合我国大部

收稿日期: 2000-02-25; 修订日期: 2000-09-22.

作者简介: 邹文华(1966-), 男, 江苏吴县人, 工学硕士, 讲师.

分油田, 尤其是大庆油田^[1]. 然而迄今国内尚未形成驱油用表面活性剂的大规模工业化生产. 重烷基苯(HAB)是十二烷基苯生产过程中的副产物, 国内有较丰富的来源, 因而价格低廉. 近年来的研究表明, 重烷基苯磺酸盐(HABS)是优良的驱油用表面活性剂^[2~3]. HAB的组成较为复杂. 除了含有部分单烷基苯外, 还含有二(多)烷基苯、二苯烷、茛蒎、萘蒎、烷基萘以及聚烯烃和少量极性物质^[6, 7], 其中各种烷基苯占70%以上^[8]. 由于原料粘度较大, 对二烷基苯较难磺化^[9]以及磺化产物的粘度很高, 因而HAB的磺化率较低. 本研究用普通SO₃降膜式磺化反应器磺化HAB的工艺, 合成出适用于三元复合驱的HABS, 并已在1000 t/年中试装置上生产出数十吨产品^[3]. 作者将介绍有关重烷基苯磺化工艺方面的研究结果.

1 材料与方法

1.1 材料

HAB 金桐石油化工有限公司提供, 质量指标

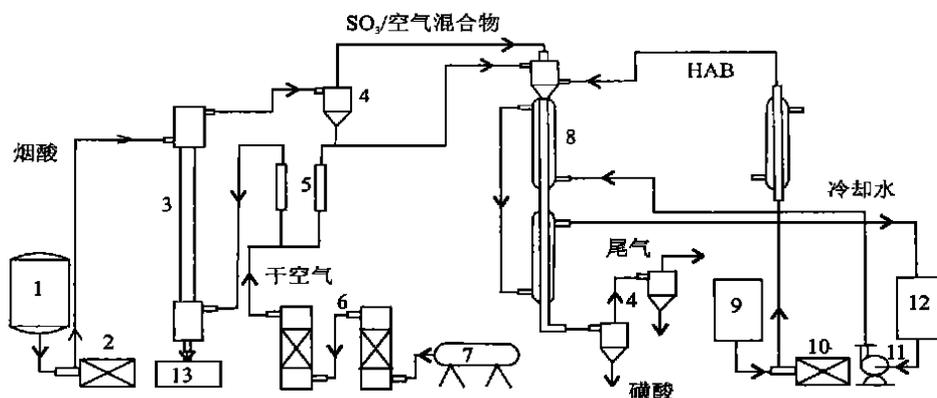


图1 重烷基苯磺化装置示意图

Fig. 1 Apparatus for sulfonating heavy alkylbenzene

表1 HAB的质量指标

Tab. 1 Specification of HAB

密度/ (g/cm ³)	蒸馏温度/°C		运动粘度(50 °C)/ (mm ² /s)	色泽/ Klett
	5%	95%		
0.87~0.89	≥330	≤485	18	3.5

1.2.2 HABs的分析 以海明1622作阳离子滴定剂, 用混合指示剂两相滴定法^[11]测定中和所得单体的活性物质量分数 w_{AM} , 用石油醚萃取法^[10]测定未磺化油含量 w_U (单体中未磺化HAB的质量分数), 都折算到以干燥物为基准, 即可计算磺化率 S_R :

$$S_R = \frac{w_{AM}(M-102)}{w_{AM}(M-102) + w_U M}$$

式中 M 为HABS的平均摩尔质量, $(M-102)$ 为相

见表1; 20%发烟硫酸 工业级, 无锡硫酸厂生产; 氢氧化钠, 无水乙醇, 石油醚(60~90 °C), 三氯甲烷, 海明1622以及混合指示剂等, 皆为分析纯; 强碱性阴离子交换树脂717 上海化学试剂采购供应站提供; 硅胶G(柱层析用) 粒度60~100目, 上海五四化学试剂厂生产; D 20 mm×400 mm 离子交换柱(聚四氟乙烯活塞), D 15 mm×1000 mm 层析柱(聚四氟乙烯活塞).

1.2 研究方法

1.2.1 HAB的磺化 在一个长2.2 m的单管玻璃降膜磺化反应器中, 用SO₃与干空气混合物磺化HAB. SO₃由发烟硫酸气提获取, 干空气由空压机产生经硅胶干燥得到. 通过调节冷却水温控制反应温度, 调节HAB和发烟硫酸定量泵控制SO₃/HAB摩尔比, 调节一次风和二次风的比例控制SO₃气浓. 所得磺酸经气/液分离、老化、水解后, 测定中和值 N (即中和1 g磺酸所需NaOH毫克数)^[10], 用质量分数0.4的NaOH溶液中和即得到HABS单体, 反应装置如图1所示.

应的HAB的平均摩尔质量. 由于石油醚萃取物中含有高摩尔质量的油溶性HABS, 需对未磺化油含量作修正. 方法是对石油醚萃取物进行两相滴定, 按对提纯物测得的平均摩尔量估算出萃取物中活性物含量予以扣除. 单体中少量无机盐对产品的性能不会带来大的影响, 因此无机盐含量不作为考察指示. 中和产物经除去无机盐(乙醇不溶物)和未磺化油并充分干燥后, 用两相滴定法确定平均摩尔质量^[11]; 用英国产VG Quattro分析仪(上海有机所)通过ESI(Electric Spray Ionization)质谱测定摩尔质量分布, 溶剂为甲醇+水(质量比为1:1)+乙酸(质量分数为0.1%).

1.2.3 未磺化油含量测定和成分分析 对十二烷基苯磺酸盐, 通过石油醚萃取可以定量测定未磺化油含

量^[10].但 HABS 含有高摩尔质量的磺酸盐,它们在萃取过程中进入石油醚相,导致实测的未磺化油含量偏高.通过对石油醚萃取物进行两相滴定,证实其中含有活性物,但由于不能精确确定油溶性成分的摩尔质量,因此仍难以定量.为此对石油醚萃取物再用离子交换法分离出未磺化油并进行定量测定^[12].用硅胶柱进一步层析分离经离子交换柱分离出的未磺化油.以不同极性的溶剂洗提、干燥、恒重后作流出曲线,适当合并相关馏分后作 GC-MC 分析并辅以红外光谱分析,鉴定出未磺化油的组成^[13].通过分析不同磺化条件下所得 HABS 中未磺化油的含量及组成,即可考察磺化率与磺化工艺的关系.

2 结果与讨论

2.1 影响 HAB 磺化率的主要因素

用发烟硫酸磺化 HAB 已有报导^[2,9],但由于该工艺产生大量废酸,在工业上已趋于淘汰.气体 SO₃磺化工艺无污染且又经济,已成为主要的工业磺化技术路线,但应用于 HAB 的磺化国内仅有个别不详尽的公开报道^[13].为了能直接为大生产提供可靠的工艺参数,本研究采用了图 1 所示的 SO₃膜式磺化装置.单因素试验表明,SO₃/HAB 摩尔比(r)、冷却水温度(T)和 SO₃ 平均体积分数(φ)对磺化率有较大影响^[3,14].当其它因素不变时,磺酸中和值和单体活性物含量随 r 升高而显著增加,未磺化油含量明显下降,磺化率稳步提高.但当 r 增加到 1.1 以上时,磺化率的增加趋缓,因此 r 不宜超过 1.2.

当 r 固定时, φ 从 0.0409 上升到 0.0487,磺化转化率明显提高,但 φ 过高反而导致磺化率下降.当保持适当的 r 和 φ 时,降低冷却水温度 T 有利于提高磺化率.这是由于磺化是放热反应,低温有利于提高磺化转化率.由于冷却水温不等于反应温度,实际反应温度要高得多.当然温度过低,反应速度将大大降低,特别是产物粘度增加,流动性变差,对反应也是不利的.

2.2 最佳磺化工艺条件的确定

对 r , T 和 φ 三因素各取三个水平,应用 L₉(3⁴) 正交表作正交试验,试验结果和极差分析结果见表 2~3.从这些结果可见,三因素对磺化率的影响程度为 $r > T > \varphi$,且前两者的影响比较显著.在所考察的工艺参数水平范围内,最佳工艺条件为: $r=1.2$, $\varphi=0.0487$, $T=20$ °C 左右.在这一条件下重复试验,中和值为 131.6,磺化率为 79.45%.用两相滴定法测得 HABS 平均摩尔质量为 440 g/mol,摩尔质量分布 (ESI 图谱)如图 2 所示.

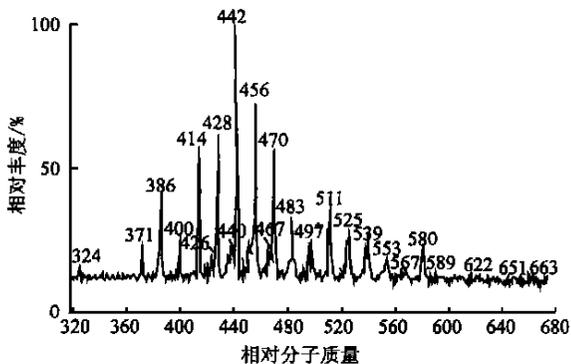


图 2 HABS 的 ESI 质谱图

Fig. 2 Electric spray ionization mass spectrum of HABS

表 2 正交试验的工艺参数和结果

Tab. 2 Technical parameters used and results in orthogonal experiments

试验号	$T/$ °C	φ	r	$N/$ (mg/g)	w_{AM}	w_U	$S_R/$ %
1	20	0.0409	1.0	110.4	0.6609	0.2972	63.08
2	20	0.0487	1.1	126.0	0.7321	0.1785	75.91
3	20	0.0601	1.2	126.3	0.7293	0.1838	75.30
4	30	0.0409	1.1	112.4	0.6930	0.2619	67.03
5	30	0.0487	1.2	124.6	0.7241	0.2170	71.94
6	30	0.0601	1.0	110.2	0.6567	0.3032	62.46
7	40	0.0409	1.2	123.5	0.6933	0.2574	67.42
8	40	0.0487	1.0	100.0	0.6092	0.3414	57.82
9	40	0.0601	1.1	110.9	0.6618	0.2952	63.27

2.3 磺化 HAB 的工艺控制参数

将以上实验结果中的磺化率对磺酸中和值作图

(舍去一点 $S_R=67.42$, $N=123.5$),得到图 3.从图 3 可见,不论反应条件如何变化,磺化率几乎随磺酸中

和值的增加呈线性增加(相关系数 $R=0.9808$), 因此磺酸中和值不失为一个有效的工艺控制参数。

表 3 正交试验的级差 (R)

Tab. 3 Maximum differences in orthogonal experiments

参数	k_1	k_2	k_3	R
T	71.43	67.15	62.84	8.59
φ	65.84	68.56	67.01	2.72
r	61.12	68.74	71.55	10.43

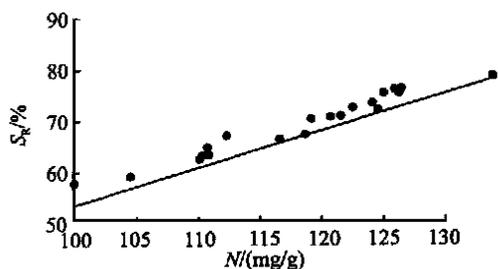


图 3 磺化转化率与磺酸中和值的关系

Fig. 3 Relationship between sulfonation rate and neutralization number of sulfonic acid

2.4 未磺化油的组成及提高磺化率的可能性和途径

以上结果表明, 用普通膜式磺化器磺化十二烷基苯, 在剧烈有条件 (r 达到 1.2 左右) 下, 才能获得较高的磺化率. 但这易导致形成副产物, 并使产物呈黑色粘稠状^[3, 9, 15]. 据 Chemithon 公司介绍, 应用新型的湍流管式磺化器可使磺化转化率提高到 80% 左右. 因此设法在比较温和的条件下提高 HAB 的磺化率将有利于改善产品的质量和进一步降低驱油剂的成本. 在下面的实验中, 设计了 3 种不同的工艺条件磺化 HAB. 1) 温和条件, 低中和值; 2) 温和条件, 加入适量稀释剂; 3) 剧烈条件, 高中和值. 通过对产物中未磺化油的含量和组成进行分析, 即可分析进一步提高磺化转化率的可能性和相应的途径.

表 4 列出了对三种产品的分析结果. 从中可以看出, 石油醚萃取物中含有相当数量的活性物. 表 5 表明, 通过离子交换^[12] 除去活性物后所得未磺化油基本不含活性物.

表 4 不同磺化条件下获得的 HABS 样品的分析结果

Tab. 4 Analysis results of HABS samples produced in different sulfonation conditions

中和值 (mg/g)	活性物质 量分数/%	石油醚萃取 物质量分数/%	石油醚萃取物中活 性物质量分数/%	石油醚萃取物中未 磺化油质量分数/%
104	37.7	33.3	18.1	81.9
119	46.6	21.2	26.1	73.1
124	45.3	24.7	23.8	76.2

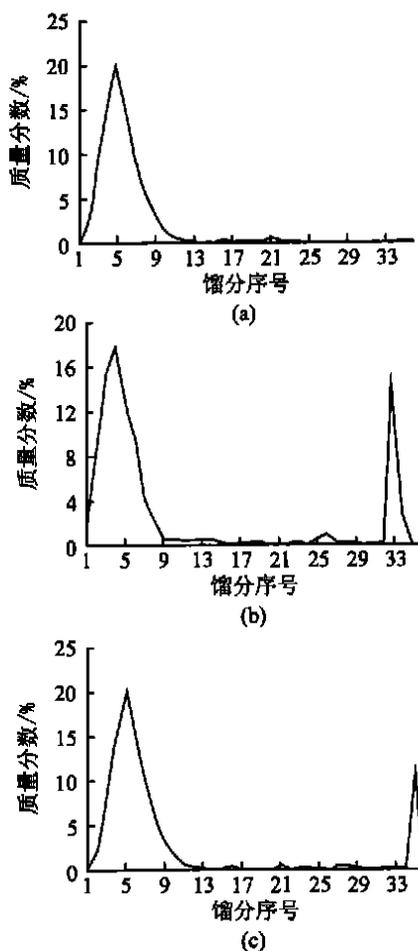
注: 磺化时加入少量稀释剂.

表 5 离子交换法分离石油醚萃取物结果

Tab. 5 Separation of petroleum ether extract by ion exchange

中和值 (mg/g)	石油醚萃取物中未 磺化油质量分数/%	未磺化油中活 性物质量分数/%
104	83.2	1.3
119	73.4	0.7
124	74.4	0.7

将经过离子交换分离得到的未磺化油通过硅胶柱层析分离^[12]. 洗提液依次为: 1) 石油醚 200 mL; 2) 石油醚/苯(49/1) 100 mL; 3) 石油醚/苯(19/1) 100 mL; 4) 石油醚/苯(49/1) 100 mL; 5) 苯 100 mL; 6) 乙醇 100 mL. 每收集 20 mL, 换一个接受瓶. 在水浴上蒸去溶剂, 恒重, 即可作出图 4 所示的流出曲线. 同时对 HAB 也进行硅胶柱层析, 流出曲线如图 5 所示.



a) 磺酸中和值为 104 mg/g; b) 磺酸中和值为 119 mg/g; c) 磺酸中和值为 124 mg/g

图 4 流出曲线

Fig. 4 Fraction distribution by silica gel column chromatograph

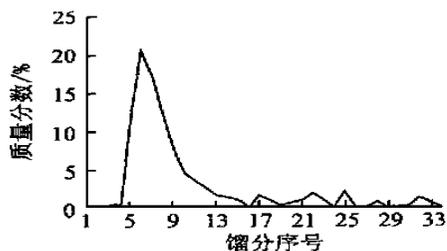


图5 HAB流出曲线

Fig. 5 Fraction distribution of HAB by silica gel column chromatograph

从HAB流出曲线可以看出:柱层析可将HAB分为6个馏分,即1~16、17~19、20~23、24~26、27~28、31~34。而经过磺化后,除第一个馏分有较大含量外,其余5个馏分基本消失,说明磺化过程中难反应的主要是第一个峰对应的物质。随着磺酸中和值的增加,第一个峰仍然保留,高度有所下降,但多出了一个极性成分峰,且峰强度随磺酸中和值增加而增加,流出曲线中每一个峰相当于一个同系组分,于是可以把相应于同一个峰的流出物收集在一起分析。现以中和值为104的流出物作为分析对象,按流出曲线将各馏分合并成4个样品,即1~11、12~22、23~29以及30~34,分别记为3号峰,17号峰,21号峰和28号峰,进行GC-MS分析,结果概述如下:

3号峰:总离子流程同 $m/z=91$ 的质量色谱图相似,判定其主要为单烷基苯和二烷基苯。再由 $m/z=91$ 的特征质量色谱图的相对分子质量,可计算出其碳链分布为 $C_{13} \sim C_{15}$,有15种同分异构体。

17号峰:总离子流图同 $m/z=145$ 的质量色谱图相似,还有 $m/z=91$ 的小峰型,因而判定其主要为萘满和茛满,并含有少量烷基苯。再由 $m/z=145$ 的特征质量色谱图的相对分子质量,可计算出其碳链分布为 $C_{17} \sim C_{20}$,有25种同分异构体。

21号峰:总离子流图同 $m/z=141, 155$ 的质量色谱图相似,还有 $m/z=167$ 的峰型,判定其主要为二环芳香化合物和二苯烷,再由 $m/z=167$ 的特征质量色谱图,可看出其同分异构体共有6种。

28号峰:由苯和乙醇冲洗出来的有一定极性的黑色焦油状物质,没有特征离子峰。其红外光谱表明在 $800 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 处没有吸收,说明该组分中不含有苯环,但红外光谱表明含有 $-O-SO_2-$ 结构,很可能是烯烃的磺化产物磺内酯(磺化产物未经碱性水解)。

由3条流出曲线看出:活性物含量越高,其最后峰型的强度越大,说明在反应条件加剧的情况下,副产物相对增多。脱氢法重烷基苯具有较高的溴价(12.3)^[9],GC-MS分析表明,其中含有较多(15.7%)的非极性物质聚烯烃^[9],且在柱层析过程中,这部分成分与烷基苯重叠。就烷基苯而言,除了对位的二烷基苯较难磺化外^[9],其余单烷基苯和二烷基苯是能够磺化的,所以第一个峰对应的物质应当视为主要是聚烯烃和对-二烷基苯。随着磺酸中和值的升高,即磺化深度的加大,一些聚烯烃可能被磺化生成磺内酯。

将以上分析结果汇总于表6。比较样品1与样品3,可见,提高磺化深度(磺酸中和值增加),未磺化油含量显著下降,即磺化率提高。其中的第一馏分下降了8.2%,第二和第三馏分也都有所下降。这表明单独采用提高 SO_3/HAB 摩尔比,即提高磺化深度对提高磺化率是有利的。但第四馏分(副产物)的相对量有所增加;样品2与样品3相比,加入了稀释剂但磺化深度较低,结果未磺化油含量进一步降低,其中第一馏分含量比样品1降低了12.3%,且产品色泽变浅。这表明加入稀释剂提高磺化率的作用更明显,使得难以磺化的成分发生了磺化反应。虽然未磺化油中第四组分的相对含量显著增加,但其绝对量在2%~3%之间,3种样品没有太大差异。

表6 未磺化油中各馏分分析结果汇总

Tab. 6 Summary of fraction analysis

样品 1		样品 2		样品 3		馏分类别
N=104 $S_R=67.2\%$, $w_U=0.273$		N=119 $S_R=80.8\%$, $w_U=0.154$		N=124 $S_R=77.54\%$, $w_U=0.182$		
馏分序号	百分率/%	馏分序号	百分率/%	馏分序号	百分率/%	
1~11	23.8	1~9	11.5	1~13	15.3	$C_{13} \sim C_{15}$ 烷基苯, 聚烯烃
12~22	0.71	10~23	0.80	14~19	0.22	$C_{17} \sim C_{20}$ 茛满奈满
23~29	0.71	24~30	0.39	20~21	0.35	二苯烷 多环芳烃
30~34	2.1	31~36	2.74	32~36	2.35	$C_{16} \sim C_{22}$ 磺内酯

3 结 论

1) 用普通 SO₃ 降膜磺化反应器磺化重烷基苯, SO₃ 与重烷基苯摩尔比、反应温度以及 SO₃ 平均气浓是影响磺化转化率的主要因素。

2) 磺酸中和值与磺化率线性相关, 可以作为磺化反应的控制指标。

3) HABS 的未磺化油中的主要成分是聚烯烃和难以磺化的烷基苯。

4) 提高 SO₃ 与 HAB 摩尔比, 即提高磺化深度有利于降低未磺化油的含量, 但有一定的限度并易导致副反应。

5) 加入稀释剂在较低的磺化深度下可使磺化率提高到 80%。与提高磺化深度相比, 可以避免副反应的发生, 改善产品色泽。

参考文献

- [1] 张景存. 三次采油 [M] . 北京: 石油工业出版社, 1995.
- [2] 崔正刚, 孙静梅, 张天林等. 重烷基苯磺酸钠微乳体膜和超低界面张力性质研究 [J] . 无锡轻工大学学报, 1998, 17(2): 50~55.
- [3] 崔正刚, 邹文华, 张天林等. 重烷基苯磺酸盐的合成及其在提高石油采收率中的应用 [J] . 华东理工大学学报, 1999, 25(4): 339~345.
- [4] 崔正刚, 邹文华, 孙雪芳等. 重烷基苯磺酸盐/碱/原油体系的界面张力 [J] . 油田化学, 1999, 16(2): 153~157.
- [5] 崔正刚, 邹文华, 张天林等. 重烷基苯磺酸盐微乳体系的相行为 [J] . 日用化学工业, 1999 (6): 15~19.
- [6] 郭俊量, 顾季寅, 肖安民. 重烷基苯中烃类型的研究 [J] . 日用化学工业, 1996 (1): 1~5.
- [7] 肖玉燕, 张佩芬. 重烷基苯的高效液相色谱分析 [J] . 日用化学工业, 1986 (4): 44~48.
- [8] 董云舟. 重烷基苯磺酸盐的合成及其在三次采油中的应用 [D] . 无锡: 无锡轻工大学, 1998.
- [9] BILSEN BESERGIL. Determination of sulfonation conditions of postdodecylbenzenes [J] . *Ind Eng Chem Res* 1990, 29: 667~669.
- [10] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析 [M] . 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [11] LONGMAN G E. The analysis of detergents and detergent products [M] . LONDON: J Wiley & Sons, 1975.
- [12] 刘世霞. 重烷基苯磺酸盐及其在三次采油中的应用研究 [D] . 无锡: 无锡轻工大学, 1999.
- [13] 李佩军. 重烷基苯磺酸的生产、性能和应用 [J] . 日用化学工业, 1998(5): 37~39.
- [14] 郝爱军. 重烷基苯磺酸盐的合成及其在三次采油中的应用 [D] . 无锡: 无锡轻工大学, 1998.
- [15] 邹文华. 重烷基苯磺酸盐的合成及其在三次采油中的应用 [D] . 无锡: 无锡轻工大学, 1999.

(责任编辑: 李春丽)