

重烷基苯磺酸钠微乳体系及 超低界面张力性质

崔正刚 孙静梅 张天林 邹文华 张德根
(无锡轻工大学化工系,无锡 214036)

摘要 用发烟硫酸磺化烷基苯厂的副产物重烷基苯,得到了平均摩尔质量406的重烷基苯磺酸钠,其 cmc 和 γ_{cmc} 分别为 $5.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 和 31.50 mN/m 。以 $W(\text{仲醇}):W(\text{HABS})=3:1$, $W(\text{油}):W(\text{盐水})=1$: 配制 HABS 仲醇正辛烷盐水微乳体系,在较宽的盐度范围内可以得到中相微乳液,最佳盐度为 $1.6\% \text{ NaCl}$,最佳配方时油水界面张力可达 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mN/m}$ 数量级。在无醇条件下,无论是使用提纯 HABS 或未提纯 HABS 单体,经过适当的配方, $0.2\% \text{ HABS}$ 可使大庆原油油水界面张力降至 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ mN/m}$ 数量级。来源方便、价格低廉的 HABS 可望成为适合大庆油田的三次采油用表面活性剂。

关键词 重烷基苯磺酸钠;微乳液;超低界面张力;三次采油

中图分类号 O625.751;O648.23

0 前 言

我国的大庆油田经过几十年的开采,已进入高含水期,单井产量日趋下降。为了稳定原油产量,大庆油田已着手采用三次采油技术,其中表面活性剂-碱-聚合物三元复合趋尤为有效^[1]。我国胜利油田以及其它一些开采时间较长的中小油田也将相继进入三次采油阶段,仅大庆油田预计下世纪初表面活性剂的年消耗量将达到 1.5 万 t ,到 200 年将猛增到 14 万 t 。

石油磺酸盐由于性能优良,价格低廉,曾是广泛研究的一类三次采油用表面活性剂。然而因我国的原油芳烃含量低,石油磺酸盐较为匮乏。高摩尔质量的烷基芳基磺酸盐也适用于三次采油,而重烷基苯磺酸盐(HABS)的成分即为烷基芳基磺酸盐,其原料重烷基苯(HAB)恰恰是洗涤剂原料工厂的副产物,约占粗烷基苯产量的 10% ,目前年产量达 $2 \sim 3 \text{ 万 t}$ 。除少量 HAB 用于增塑剂、变压器油、导热油、冷冻机油、润滑油添加剂等产品外,将其作为表面活性剂原料,开发其潜在的应用价值,尤其是在三次采油中的应用,在我国几乎仍是空白。因此开发 HABS 在三次采油中的应用,不仅可望解决近期油田对表面活性剂的需求,替代昂贵的进口产品,而且将解决烷基苯厂副产品的升值利用问题。

收稿日期: 1997-09-03

第一作者:崔正刚,男,1958年4月生,工学硕士,副教授

1 材料与方 法

1.1 实验材料

HAB 南京烷基苯厂副产物; 20% 发烟硫酸: AR, 上海振兴化工厂; NaOH AR, 宜兴市第二化学试剂厂; 无水乙醇: AR, 安徽特级酒精厂; 石油醚 (30~ 60℃): AR, 宜兴市第二化学试剂厂; 正己烷: AR, 上海试剂一厂; 正庚烷: AR, 苏州正兴化工研究所; 正辛烷: AR, 宜兴市第二化学试剂厂; 正癸烷: AR, 上海试剂一厂; 正十一烷: AR, 上海化学试剂采购供应站试剂厂; 仲丁醇: CR, 上海警后制药厂; NaCl AR, 宜兴市第二化学试剂厂; 十六烷基三甲基溴化铵 (CTABr): Aldrich 产品, 纯度 99. 8% (SDS 标准样两相滴定法^[2]); 大庆原油: 大庆采油四厂, 40℃ 时密度为 0. 847 7 (比重瓶法)

1.2 HABS 的制取

1.2.1 HABS 的合成 在四颈烧瓶中于 40~ 45℃ 下用 20% 发烟硫酸磺化 HAB, 于 50~ 55℃ 加水分酸, 取上层磺酸用 NaOH 水溶液中中和得到 HABS 单体. 有关参数为: $W(\text{酸}): W(\text{烃}) = 0. 98: 1. 0$; $W(\text{混酸}): W(\text{水}) = 85: 15$; NaOH 浓度 15% .

1.2.2 HABS 的提纯 将 HABS 单体于 105℃ 下干燥脱水, 用无水乙醇溶解, 真空抽滤除去乙醇不溶物 (无机盐). 向滤液中加入适量水, 用石油醚萃取除去未磺化油, 蒸去乙醇和大部分水, 得到的粘稠物在 105℃ 下干燥, 即得到棕色的纯 (脱盐脱油) HABS

1.3 单体未磺化物含量、含盐量及 HABS 平均摩尔质量的测定

精确称取 10 g 单体, 干燥脱水, 用无水乙醇溶解, 真空抽滤分出乙醇不溶物, 洗涤干燥后称量, 结果用于计算单体无机盐含量. 向滤液中加入适量水, 用石油醚 (每次 50 ml) 萃取 3 次. 蒸去石油醚的剩余物, 于 105℃ 下干燥至恒重, 结果用于计算未磺化物含量. 将上述脱除乙醇不溶物和未磺化物的 HABS 水-乙醇溶液干燥至恒重, 准确计量后加水溶解, 用两相滴定法 (亚甲基蓝指示剂, 标准 CTABr 溶液) 测定平均摩尔质量

1.4 微乳液的配制

以正辛烷为油相, 仲丁醇为助表面活性剂, 按 $V(\text{盐水}): V(\text{油}) = 1: 1$, $W(\text{仲丁醇}): W(\text{HABS}) = 3$ 配制微乳液. 表面活性剂浓度以体系总量 (5 g) 为基准. 例如配制表面活性剂浓度为 2% 的微乳液, 称取 HABS $5 \text{ g} \times 2\% = 0. 1 \text{ g}$, 仲丁醇 0. 3 g (0. 373 ml), 油、盐水各 $(5 - 0. 4) / (\rho_{\text{水}} + \rho_{\text{油}}) = 2. 7 \text{ ml}$. 将各物质置于 15 ml 具塞试管中混合, 在 40℃ 的恒温水浴中放置 24 h 以达到平衡, 观察各相的体积, 制作相态图

1.5 表界面张力测定

采用 Du Nouy 环法测定表面张力, 分辨率为 0. 01 mN / m. 测定温度 (25± 0. 1)℃. 采用 SITE-04 型旋转液滴界面张力仪测油-水界面张力, 测定温度 (40± 0. 1)℃, 转速 3 000 r / min, 达到平衡通常需 30~ 60 min. 实验用水为二次蒸馏水.

2 结果和讨论

2.1 HABS 的基本性质

按本文所述磺化条件所得磺酸的中和值为 128. 3; HABS 单体活性物为 33. 07%; 总固体物中含无机盐 16. 7%, 未磺化物 13. 80%; HABS 平均摩尔质量为 406; 由此计算出 HAB 的磺化率为 79%. 应当指出, 合成部分旨在获得一些 HABS 纯样品, 因此借鉴了用相同工艺磺化十二烷基苯的磺化条件而未进行最优化研究. 所得 HABS 的 $\gamma - \log c$ 曲线见图 1, 由

图中曲线可得 HABS的 cmc 为 $5.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, V_{cmc} 为 31.50 mN/m ; 当体系中加入 0.1 mol/L NaCl 时, $V - \lg C$ 曲线向左下方移动, cmc 下降至 $1.45 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 而 V_{cmc} 几乎不变, 表明 HABS 具有很高的表面活性

3.2 HABS-仲丁醇-正辛烷-盐水微乳体系的相行为

使用表面活性剂驱油时, 无论是混相驱油或非混相驱油, 油水界面张力达到超低都是必要条件^[3,4]。当微乳体系处于最佳状态时, 油水界面张力最低^[5,6], 因此通过研究微乳体系的相行为, 可以容易地获得产生超低界面张力的表面活性剂配方。由于原油组分的复杂性, 在基础研究中往往应用 EACN (等效碳原子数)^[7] 概念, 用正构烷烃代替原油。一般原油的 EACN 为 $7 \sim 9$ ^[8], 为此采用正辛烷作油相

使用阴离子表面活性剂制备微乳液, 醇是不可缺少的组分^[9]。要得到中相微乳液, 即获得 Winsor I \rightarrow Winsor III \rightarrow Winsor II 连续转换, 通常需采用低相对分子质量醇^[9]。试验表明, 仲丁醇对本体系较为适合。

图是在 40°C 下, 按 $V(\text{盐水}):V(\text{油}) = 1:1$, $W(\text{醇}):W(\text{表面活性剂}) = 3:1$, 改变盐度时微乳体系的相态图。结果表明, 对表面活性剂浓度一定的体系, 增加盐度可导致微乳类型的 Winsor I \rightarrow Winsor III \rightarrow Winsor II 连续转换, 而形成 Winsor III 型体系的盐度范围亦较宽。

从图 2 可见, 使中相微乳液增溶等体积油和水时的 NaCl 浓度, 即所谓的最佳盐度 c^* (S) 为 1.6% , 几乎不随表面活性剂浓度而变化, 这与体系中使用了仲丁醇有关。仲丁醇的亲水性略大于正丁醇, 其亲水性和亲油性较为接近, 而不加醇或加入亲水性和亲油性相等的醇的微乳体系, 最佳盐度不随表面活性剂浓度而变化^[10]。

随着表面活性剂浓度的增加, 三相区中相微乳液 (M) 的体积分数不断扩大, 而过量水相 (W) 和过量油相 (O) 的体积分数逐渐减小。若保持最佳盐度, 则随着表面活性剂浓度增加, 过量水相和过量油相被耗光, 体系转为单相微乳, 即 Winsor IV 型体系。图 3 为以盐度和表

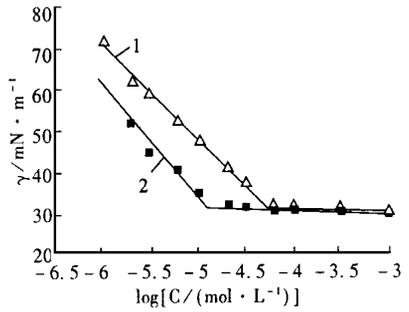


图 1 HABS 水溶液的表面张力随浓度的变化

1- HABS; 2- HABS+ 0.1 mol/L NaCl

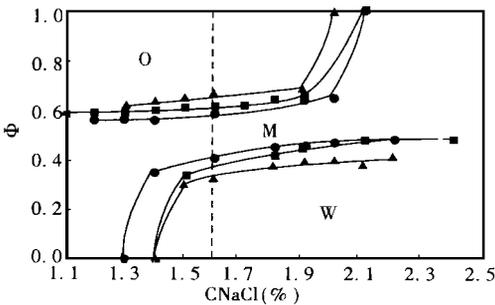


图 2 微乳体系各平衡相的体积分数随盐度的变化
 1- 1.5%; 2- 2.0%; 3- 3.0%
 $V(W):V(O) = 1:1$, $W(A):W(S) = 3:1$
 总体积 5.8 ml , 40°C , 最佳盐度 1.6%

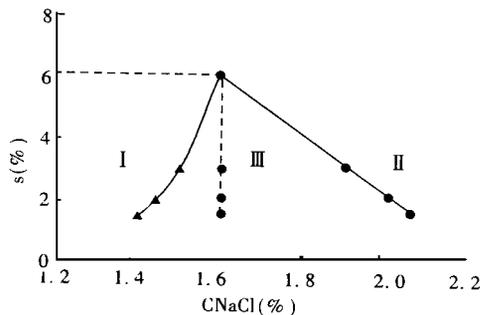


图 3 HABS-仲丁醇-正辛烷-盐水体系的相图
 1- I III 边界线; 2- 最佳盐度线;
 3- III II 边界线
 $V(W):V(O) = 1:1$, $W(A):W(S) = 3:1$; 40°C

面活性剂浓度作为变量的微乳体系相图,从图中可见,形成单相微乳所需的最低表面活性剂浓度 $c^*(S)$ 为 6%,即最低双亲物浓度 $c^*(S+A)$ 为 24%。

3.3 HABS油-水体系界面张力特性

3.3.1 烃/水界面张力 根据 R比理论,对一定的表面活性剂,烃/水界面张力降低的程度与烃的碳原子数 (ACN) 有关^[13]。在标准条件 (无醇, 10 g/L NaCl) 下对正构烷烃的 ACN 进行扫描时,可以获得一个界面张力最低点,所对应的烷烃碳原子数称为油相的适宜碳数 N_{min} ^[4,11]。从图 4 可见对庚烷以上的正构烷烃 (ACN= 9 为 50/50 的正辛烷/正癸烷混合物), 界面张力都可降至 10^{-3} mN/m 数量级,油相的适宜碳数为 9 左右。考虑到原油的 EACN 为 7~9, 预计 HABS 将能有效地将低原油/水界面张力。

图 5 为采用微乳体系的最佳组成时烃/水界面张力随表面活性剂浓度的变化。从图中可见,在所考察的浓度范围内,界面张力随 HABS 浓度增加单调下降。当 HABS 浓度大于 0.2% 时,界面张力即降至 10^{-3} mN/m 数量级,当浓度增加到 1.0% 时,界面张力降至 10^{-4} mN/m 数量级。比较图 4 和图 5 可见,在试验条件下醇的存在对界面张力的大小似乎并无显著的影响,但实验中发现,醇的存在使界面张力下降的速度加快,即达到平衡所需的时间大大缩短。

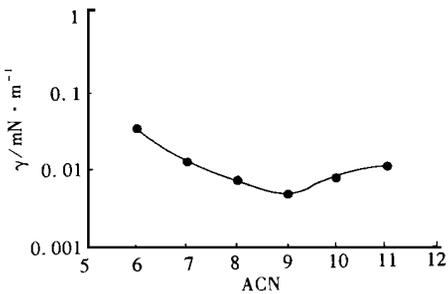


图 4 0.2% HABS 水溶液与正构烷烃的界面张力 (40 °C)
标准条件: 无醇, 10 g/L NaCl

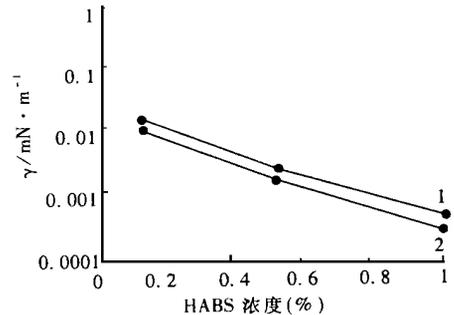


图 5 HABS 浓度对油/水界面张力的影响
1—正辛烷; 2—50/50 的正辛烷/正癸烷
1.0% NaCl; W(A): W(S) = 3:1; 40 °C

3.3.2 原油/水界面张力 以 HABS 为表面活性剂,测得不同水相组成时大庆原油与水的界面张力如表 1 所示。从表 1 中可见,相应于微乳体系的最佳水相组成,原油/水界面张力随表面活性剂浓度增加而下降,但要使界面张力降至 10^{-3} mN/m 数量级,需要较大的 HABS 浓度。而加入适当的碱,如碳酸钠,当 HABS 浓度为 0.5% 时,即可使原油/水界面张力降至 10^{-3} mN/m 数量级。在所谓的标准条例下并加入碱,0.2% HABS 即可使原油/水界面张力降至接近 10^{-3} mN/m 数量级。

由于在合成 HABS 时未进行工艺条件的优化,而 HABS 的性能可能与合成工艺条件有关。为避免结果的偶然性,重复合成了 3 个样品,并且在不提纯的情况下直接考察其降低原油/水界面张力的性质,结果如表 2 所示。在活性物浓度较低 (0.2%) 并且不加醇的条件下,直接使用 HABS 单体可使大庆原油与水的界面张力降至 10^{-2} ~ 10^{-3} mN/m。因此有理由相信,经过适当配方, HABS 可以使大庆原油与水的界面张力稳定地降至 10^{-3} mN/m。

当前工业上大都采用 SO_3 气体膜式磺化技术生产磺酸盐,这一技术相对于发烟硫酸磺

化具有效率高、污染少,产品质量高等优点。有关 HAB 的 SO_3 气体膜式磺化工艺及产品性能的研究正在进行之中。

表 1 不同水相组成时原油/水界面张力 (40°C)

HABS(%)	$W(\text{A}):$ $W(\text{S})$	NaCl (%)	Na_2CO_3 (%)	$\gamma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
0.1	3	1.6	0	3.84×10^{-2}
0.2	0	1.0	1.2	1.10×10^{-2}
0.5	3	1.6	1.2	6.45×10^{-3}
1.0	3	1.6	0	3.25×10^{-2}
2.0	3	1.6	0	1.86×10^{-2}
2.8	3	1.6	0	3.80×10^{-3}

表 2 使用重复合成的未提纯 HABS 单体时的原油/水界面张力(无醇)

样品	HABS/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	NaCl (%)	Na_2CO_3 (%)	$\gamma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
1	5×10^{-3}	0	0.5	3.90×10^{-3}
2	5×10^{-3}	0	0.5	8.80×10^{-3}
3	5×10^{-3}	0.5	0.5	7.64×10^{-3}

3 结 论

1) 用发烟硫酸磺化 HAB, 在 $W(\text{酸}):W(\text{烃}) = 0.98:1$ 磺化温度 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 、 $W(\text{混酸}):W(\text{水}) = 85:15$ 的条件下, 磺化率接近 80%。

2) 脱盐脱油的 HABS 平均摩尔质量为 406, cmc 为 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, V_{cmc} 为 31.5 mN/m , 具有较高的表面活性。

3) 随着盐度的增加, HABS-仲丁醇-正辛烷-盐水微乳体系可发生 $\text{winsor I} \rightarrow \text{winsor III} \rightarrow \text{winsor II}$ 连续转变, 在较宽的盐度范围内得到中相微乳液。最佳盐度为 1.6%, 不随 HABS 浓度变化。形成单相微乳所需的最低 HABS 浓度约为 6%。

4) 最佳配方时, 微乳体系的油/水界面张力随 HABS 浓度增加而下降; 在 $0.2 \sim 1.0\%$ HABS 浓度范围内, 正辛烷/水界面张力可降至 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mN/m}$ 数量级。

5) 在无醇 10 g/L NaCl 的标准条件下, 0.2% HABS 能使 $\text{C}_7 \sim \text{C}_8$ 的正构烷烃与水的界面张力降至 10^{-3} mN/m 数量级。HABS 的油相适宜碳数 N_{min} 为 9。

6) 按照微乳体系的最佳配方, 在较宽的 HABS 浓度范围内, 大庆原油/水界面张力可降至 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ mN/m}$ 数量级; 若加入适量碱较低浓度 ($0.2 \sim 0.5\%$) 时即可达到类似的界面张力下降。

7) 在无醇、添加碱和适量电解质的条件下, 0.2% 未提纯 HABS, 亦可使大庆原油/水界面张力降至 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ mN/m}$ 数量级。因此廉价的 HABS 可望成为适合大庆油田的三次采油用表面活性剂。

参 考 文 献

- 1 张景存. 三次采油. 北京: 石油工业出版社, 1995, 91
- 2 Longman G E. The Analysis of Detergents and Detergent Products. J Wiley & Sons, 1975
- 3 杨普华, 杨承志. 化学驱提高石油采收率. 北京: 石油工业出版社, 1988
- 4 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 5 Bourrel M, Schechter R S. Microemulsion and Related Systems: Formulations, Solvency, and Physical Properties. In: Surfactant Science Series (Vol 30, Chapter 4). New York and Basel: Marcel Dekker, 1988
- 6 李干佐, 郭荣. 微乳液理论及应用. 北京: 石油工业出版社, 1995
- 7 Cash L. Colloid Interface Sci. 1997, 59: 39

- 8 李干佐,宋淑娥,王秀文.化学物理学报, 1991, 4(4): 8
- 9 Leung R, Hou M J, Shah D O, Surfactant in Chemical/Process Engineering. In Wasan D T, Ginn M E, Shah D O. Surfactant Science Series (Vol 28). New York Marcel Dekker, 1998
- 10 Bourrel M, Schechter R S, Microemulsion and Related Systems: Formulations, Solvency, and Physical Properties. In Surfactant Science Series. (Vol 30, chapter 4 and 5) New York and Basel Marcel Dekker, 1988
- 11 Bourrel M, Schechter R S, Microemulsion and Related Systems: Formulations, Solvency, and Physical Properties. In Surfactant Science Series. (Vol 30, Chapter 6), New York and Basel Marcel Dekker, 1988

A Study on Microemulsion System and Ultra-Low Interfacial Tension Properties of Sodium Heavy Alkyl Benzene Sulfonate

Cui Zhenggang Sun Jingmei Zhang Tianlin Zhang Degen

(Department of Chemical Engineering, Wuxi University of Light Industry, WuXi 214036)

Abstract Sodium heavy alkyl benzene sulfonate (HABS) is synthesized by sulfonating with oleum heavy alkyl benzene, a by-product from Nanjin Alkyl Benzene Plant. The equivalent weight, cmc and V_{cmc} of the HABS are 406, 5.5×10^{-5} mol/L and 31.5 (mN/m), respectively. In a wide NaCl concentration range, middle phase microemulsion can be obtained in HABS-sec-butanol-octane-brine system with $WOR = 1(v/v)$, sec-butanol/HABS = 3/1(w/w). The optimum salinity of the system is 1.6% of NaCl which seems to be independent of concentration of HABS, and the oil/water interfacial tension at the optimum state can be as low as 10^{-3} mN/m. In the absence of alcohol but the presence of some alkalies, the Daqing crude oil/water interfacial tension can be reduced to $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mN/m at a HABS concentration of 0.2wt.% (about 5×10^{-3} mol/L), whether the HABS is purified or not. The HABS, which can be conveniently obtained and inexpensive, would be an important and effective surfactant for the tertiary recovery of Daqing crude oil.

Key words heavy alkyl benzene sulfonate; microemulsion; ultra-low interfacial tension; tertiary oil recovery

(责任编辑:陈 娇)