

癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂合成及性能研究

赵忠奎*, 李宗石, 乔卫红, 程侣柏

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 以甲基萘和溴代癸烷为原料, 合成癸基甲基萘中间体, 经磺化、提纯, 得到高纯度的癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂. 采用 HPLC 测定了表面活性剂的纯度, 为 97%. 利用 IR、UV 及 ESI-MS 对其结构进行了表征. 研究了癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂的表面活性和油水界面性能, 讨论了表面活性剂质量分数、氢氧化钠质量分数对表面活性剂水溶液/山东胜利油田原油界面张力的影响. 结果表明, 癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂具有很高的降低溶液表面张力和油/水界面张力的能力和效率; 临界胶束浓度为 $0.26 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 该浓度下的表面张力为 $31.61 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 动态界面张力最低值达到 $2.59 \times 10^{-6} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. 癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂有望成为较理想的三次采油用表面活性剂.

关键词: 癸基甲基萘磺酸盐; 表面张力; 界面张力; 三次采油

中图分类号: O621.3; O625.15; TQ423.1 **文献标志码:** A

0 引言

随着人们生活水平的日益提高, 人均能耗不断加大. 各种能源中, 原油发挥着重要的作用. 世界各国竞相控制原油资源的加剧, 不仅造成了国际石油价格不断攀升, 而且已成为国际局势动荡不安的根源之一. 原油属非再生资源, 储量逐年减少, 提高原油采收率的重要性不言而喻. 常规的一、二次采油(POR 和 SOR)总采出率不是很高, 一般仅能达到 30%~50%, 还有 50%~70% 的原油未能采出, 这些残存的原油以油滴或斑块的形式存在于岩石孔缝中, 受毛细管力的作用而被束缚, 难以流动. 三次采油(EOR)成为一种继一、二次采油之后, 有效提高采出率的重要技术. 目前, 我国的三次采油研究得到了人们的普遍重视, 而表面活性剂驱油表现出明显的优越性^[1,2]. 向油井中注入表面活性剂溶液, 使油水界面张力达到超低($10^{-3} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$), 油滴被启动、聚结, 形成富油带(oil band)而被采出. 表面活性剂驱油体系与原油间能否形成超低界面张力是评价复合驱油用表面活性剂的重要指标^[3]. 阴离子型表面活性剂可用于表面活性剂驱油, 在三次采油中应用最为

普遍, 其中以磺酸盐型最多. 重烷基苯磺酸盐(HABS)是一种适合驱油用的廉价表面活性剂. 利用烷基苯生产中的副产物重烷基苯(HAB)开发出 HABS 并成功地进行了中试. HAB 含有长链单烷基苯、二烷基苯、二苯烷、茛满、萘满以及聚烯烃和微量极性物质等成分^[4,5]. 考虑到烷基甲基萘与萘满的结构相似性, 以及我国裂解柴油、煤焦油洗油中富含甲基萘馏分, 迫切需要下游产品的开发. 本文采用廉价的甲基萘为原料, 经烷基化、磺化、中和、提纯得到高纯度的癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂, 并研究其表面性能及其与山东胜利油田原油的油/水界面性能.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

HP6890 型气相色谱仪, HP6890GC/5973 MSD 型气质联用仪(惠普公司); HP1050 型高效液相色谱仪, 配有 HP-1040DAD 紫外检测器及自动进样器; HP1100 高效液相色谱/质谱联用系统(美国安捷伦公司), 包括双高压梯度泵、自动进样器、二极管阵列检测器及台式质谱检测器, 配有大

收稿日期: 2006-03-04; 修回日期: 2008-01-04.

基金项目: 国家“九七三”重点基础研究发展规划资助项目(G1999022501).

作者简介: 赵忠奎* (1977-), 男, 博士; 李宗石(1936-), 男, 教授; 程侣柏(1933-), 男, 教授, 博士生导师.

气压电喷雾离子源和大气压化学离子源; HP-8453型紫外光谱仪;日本分光FT-IR430型红外光谱仪;KÜSS K12表面张力仪;ZXD-Ⅲ型全量程界面张力/接触角测量仪。

β -甲基萘,化学纯,鞍钢焦化厂;环己烷,分析纯,沈阳市试剂三厂;溴代癸烷,分析纯,宜兴方桥东方化工厂;20%发烟硫酸,分析纯;无水乙醇,分析纯;浓盐酸,分析纯,沈阳市新华试剂厂;氢氧化钠,分析纯,沈阳医药股份有限公司化玻公司;原油,山东胜利油田。

1.2 癸基甲基萘磺酸盐的合成和表征

在250 mL三口烧瓶中加入适量甲基萘和规定量的环己烷,快速加入预定量的三氯化铝,用滴液漏斗缓慢加入规定量的溴代癸烷进行F-C反应,反应后的物料经常压蒸馏、多次减压蒸馏得到癸基甲基萘中间体。把适量癸基甲基萘中间体加入250 mL三口烧瓶中,冰水浴冷却,搅拌下缓慢滴加20%发烟硫酸,滴加完后,在室温下搅拌约0.5 h,升温至40~50℃反应1.5 h。在搅拌下向烧瓶中滴加一定量水进行分酸,得到的油层即为癸基甲基萘磺酸粗品;采用适当浓度盐酸溶液,调整溶液酸度,实现对单、双磺酸的分离,得到高纯度的癸基甲基萘单磺酸;中和、除盐得到癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂。产品采用HPLC、ESI-MS、UV及IR进行分析和表征。

1.3 表面张力测定

使用KÜSS K12表面张力仪,采用吊片法^[6]测定系列产品不同浓度下水溶液的表面张力。KÜSS K12表面张力仪25℃恒温1.0 h,将所配溶液装入KÜSS表面张力仪的样品槽中,设置好参数,进行测量。温度控制在(25±0.1)℃。

1.4 油/水界面张力测定

采用旋转滴法测定油/水动态界面张力,测定温度70℃,油相为山东胜利油田原油,配制水根据山东胜利油田矿化水的矿化度配制。

2 结果与讨论

2.1 癸基甲基萘单磺酸盐的合成、提纯及表征

本文采用甲基萘先烷基化再磺化的路线合成系列癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂,其合成过程见图1。

以气相色谱(GC)、气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术作为烷基化工艺的评价手段,优化烷基

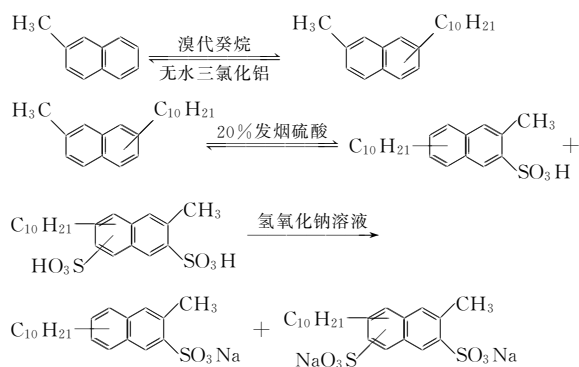


图1 癸基甲基萘磺酸盐合成路线

Fig. 1 The route for synthesis of decyl methyl naphthalene sulfonate

化反应条件,合成癸基甲基萘中间体^[7~10],纯度达到99.3%。中间体采用发烟硫酸磺化,分酸后,采用稀盐酸洗涤法对癸基甲基萘单、双磺酸进行分离。采用高效液相色谱(HPLC)、电喷雾质谱(ESI)对单、双磺酸的分离效果进行评价,找到合适的盐酸浓度分离单磺酸和双磺酸。本文目标产物是癸基甲基萘单磺酸盐,以下研究的癸基甲基萘磺酸盐均指单磺酸盐。癸基甲基萘单磺酸经氢氧化钠溶液中和、无水乙醇多次除盐、活性炭脱色得到了癸基甲基萘单磺酸盐(DMNS)表面活性剂,对其进行HPLC分析,采用面积归一化法,得到样品中癸基甲基萘单磺酸钠表面活性剂的质量分数为97%。图2给出了DMNS的HPLC图。采用ESI-MS对DMNS样品进行表征,见图3。ESI-MS给出了分子量信息,很少产生碎片峰,只能呈现样品中各组分的分子离子峰,DMNS产品在分子量水平上得以确证。另外本文采用IR、UV对产品结构作进一步表征,图4和图5分别给出了DMNS样品的红外和紫外谱图。

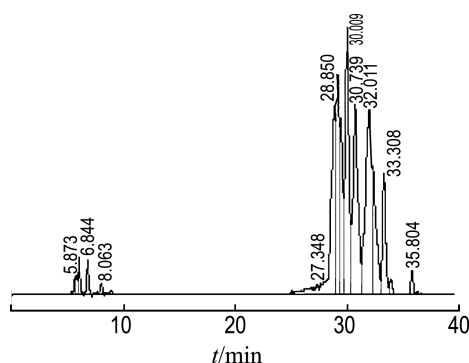


图2 癸基甲基萘磺酸盐高效液相色谱图

Fig. 2 HPLC of decyl methyl naphthalene sulfonate

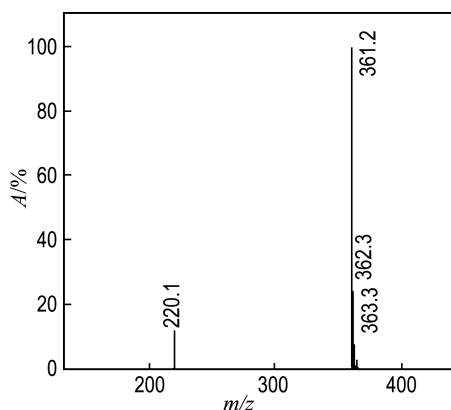


图3 癸基甲基萘磺酸盐质谱图

Fig. 3 The MS of decyl methylnaphthalene sulfonate

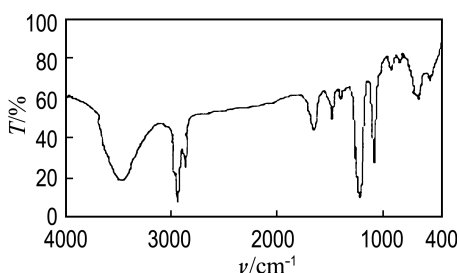


图4 癸基甲基萘磺酸盐红外谱图

Fig. 4 IR spectrum of decyl methylnaphthalene sulfonate

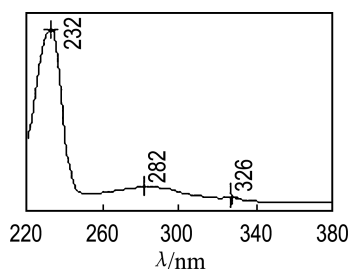


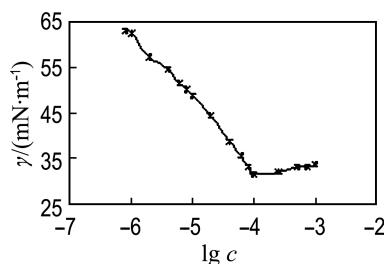
图5 癸基甲基萘磺酸盐紫外谱图

Fig. 5 UV spectrum of decyl methylnaphthalene sulfonate

红外谱图中, $2\,925\text{ cm}^{-1}$ 是 $-\text{CH}_2-$ 的不对称伸缩振动峰 ν_{as} , $2\,854\text{ cm}^{-1}$ 是 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动峰 ν_{s} , 可以证明长链烷基的存在. $1\,376$ 、 $1\,461$ 、 $1\,502$ 、 $1\,631\text{ cm}^{-1}$ 为芳环骨架伸缩振动峰, 518 、 626 、 815 、 892 cm^{-1} 为 $\text{Ar}-\text{H}$ 面外弯曲振动峰, 从而确定芳环的存在. $1\,191\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{S}=\text{O}$ 不对称伸缩振动峰, 在 $1\,052\text{ cm}^{-1}$ 出现了 $-\text{S}=\text{O}$ 对称伸缩振动峰, 从而证明磺酸根的存在. 由紫外谱图分析, 产品在 230 nm 有强吸收峰, 证明芳环的存在, 从而进一步对癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂分子进行确证.

2.2 表面性能研究

临界胶团浓度(cmc)是表面活性剂的主要性能参数之一, 是表面活性剂开始大量形成胶团时的浓度^[6]. 测定表面活性剂不同浓度水溶液的表面张力, 作浓度对数与表面张力的关系图(图6), 曲线转折点相应的浓度即为 cmc. 以表面活性剂在 cmc 时的表面张力 γ_{cmc} 表示表面活性剂降低表面张力 γ 的能力; 用临界胶团浓度表示表面活性剂降低溶液表面张力的效率. 由图6可计算出临界胶团浓度值为 $0.26\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 对应的 γ_{cmc} 为 $31.61\text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. 说明癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂具有很高的降低水溶液表面张力的能力和效率.

图6 癸基甲基萘磺酸盐的 γ -lg c 曲线Fig. 6 γ -lg c for decyl methylnaphthalene sulfonate

2.3 界面性能研究

在表面活性剂驱油中, 油/水两相间的界面张力是评价表面活性剂的重要指标, 要获得良好的驱油效果, 一般要求油/水界面张力降到 10^{-3} mN/m . 表面活性剂驱油过程, 实质上是残留在岩缝中的油脉被启动、聚结形成富油带的过程. 因此, 动态油水界面张力的研究非常重要, 动态界面张力的最低值 $\gamma_{\text{dit, min}}$ (测定时间内的最小值) 和达到 $\gamma_{\text{dit, min}}$ 所需要的时间 t_{min} 是评价驱油体系的重要参数. 本文研究了癸基甲基萘磺酸盐(DMNS)表面活性剂驱油体系与胜利油田原油间的动态界面张力行为, 探讨了表面活性剂浓度、碱浓度对动态界面张力、动态界面张力最低值的影响.

2.3.1 氢氧化钠质量分数对动态界面张力的影响 图7给出了不同氢氧化钠质量分数的表面活性剂驱油体系与原油间动态界面张力曲线.

从图中可以看出, 在氢氧化钠的质量分数小于 0.2% 时, 不能产生超低界面张力. 增加碱度, 一方面, 胜利油田酸值较高, 碱与酸性成分反应生成石油酸皂, 石油酸皂与 DMNS 产生有利的协同作用; 另一方面, 氢氧化钠加入到离子型表面活性剂溶液中, 可以屏蔽离子头的电荷, 并破坏亲水基

团周围的水化膜,增强活性剂的疏水性,有利于表面活性剂在界面的吸附.作用的结果,使界面张力下降.另外,可以看出,界面张力的时间效应非常明显.随着碱质量分数的增加,达到 $\gamma_{\text{dit,min}}$ 的时间 t_{min} 增大.原因在于界面上石油酸皂浓度的增大,抑制表面活性剂分子在界面的吸附,表面活性剂分子向界面的扩散速度减慢^[5].另外,由于表面活性剂与石油酸皂在界面上的竞争吸附,动态界面张力先降低,达到最低值后又升高,一定时间后,表面活性剂和石油酸皂在界面的吸附、脱附达到动态平衡,动态界面张力达到平衡值.从图中可以看出,达到动态界面张力最小值的时间很短,为 7~25 min,说明表面活性剂向界面扩散的速度很快.这有利于残留原油从岩石上启动.

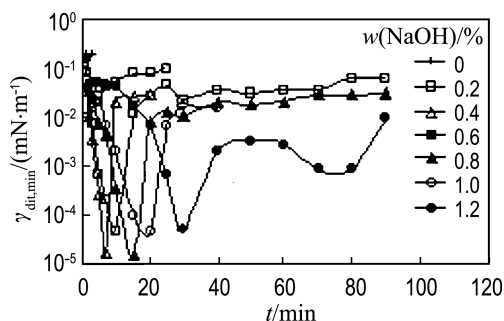


图7 NaOH 质量分数对动态界面张力的影响 (DMNS 质量分数为 0.006%)

Fig. 7 Effect of $w(\text{NaOH})$ on the dynamic interfacial tension ($w(\text{DMNS})=0.006\%$)

2.3.2 表面活性剂质量分数对动态界面张力的影响 固定 NaOH 的质量分数为 0.8%, 研究 DMNS 表面活性剂质量分数对动态界面张力的影响,见图 8.

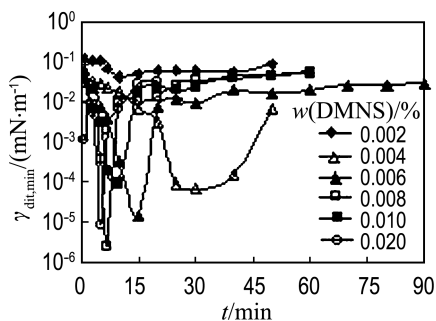


图8 DMNS 质量分数对动态界面张力的影响 (NaOH 质量分数为 0.8%)

Fig. 8 Effect of $w(\text{DMNS})$ on the dynamic interfacial tension ($w(\text{NaOH})=0.8\%$)

图 8 表明,随着 $w(\text{DMNS})$ 的增大,达到 $\gamma_{\text{dit,min}}$ 的时间 t_{min} 减小,这与表面活性剂在溶液表面的吸附速率规律相同^[6]. 吸附速率主要取决于活性剂分子自溶液体相向界面的扩散,溶液浓度越大,溶液内部与界面间活性剂的浓度梯度就越大,则活性剂分子向界面的扩散就越快,表现为动态界面张力达到最低值的时间减小.

2.3.3 氢氧化钠质量分数对动态界面张力最低值的影响 图 9 给出了驱油体系中不同表面活性剂质量分数下氢氧化钠质量分数对 $\gamma_{\text{dit,min}}$ 的影响. 碱的加入,扮演了双重角色,其一,碱与石油酸生成石油酸皂,其与 DMNS 在界面上发生竞争吸附,产生有利的协同作用,使 $\gamma_{\text{dit,min}}$ 随着碱浓度的增加而波浪式降低;另一方面,氢氧化钠起到盐的作用,增加了表面活性剂反离子的浓度,压缩了界面上的双电层,有利于表面活性剂分子在界面上的紧密排列,从而使 $\gamma_{\text{dit,min}}$ 降低. 另外,界面张力的降低不仅与界面上活性物质的浓度有关,当界面上活性物质不止一种时,还与其种类和比值有关,因此,随着碱的增大, $\gamma_{\text{dit,min}}$ 并非一直降低. 在 0.8% 碱质量分数和 0.008% 表面活性剂质量分数下, $\gamma_{\text{dit,min}}$ 达到 $2.59 \times 10^{-6} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. 当表面活性剂质量分数太低时 (0.002%), 即使加入碱,在油/水界面也不能产生超低界面张力,这说明表面活性剂起着决定性作用. 表面活性剂质量分数在 0.004%~0.010%, 浓度变化对 $\gamma_{\text{dit,min}}$ 影响不大.

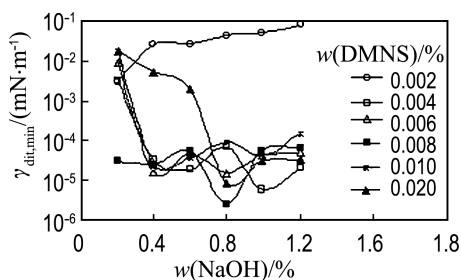


图9 氢氧化钠质量分数对动态界面张力最低值的影响

Fig. 9 Effect of $w(\text{NaOH})$ on the $\gamma_{\text{dit,min}}$

综合以上分析结果,癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂驱油体系在较宽的表面活性剂浓度 (质量分数 0.004%~0.010%) 和碱浓度 (质量分数 0.2%~1.2%) 内可与胜利油田原油产生超低界面张力,动态界面张力的最低值能够达到 10^{-4} ~ $10^{-6} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

3 结 论

(1) 甲基萘经烷基化、磺化合成癸基甲基萘磺酸, 采用适当浓度盐酸萃取法实现单、双磺酸的分离. 中和、除盐得到癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂, 纯度 97%. 产品采用 HPLC、ESI-MS、IR 及 UV 进行分析和表征.

(2) 癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂具有高的降低水溶液表面张力和油/水界面张力的能力和效率. 临界胶束浓度为 $0.26 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 该浓度下溶液的表面张力为 $31.61 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. 表面活性剂驱油体系在表面活性剂质量分数 $0.004\% \sim 0.010\%$, 氢氧化钠质量分数 $0.2\% \sim 1.2\%$ 下, 与山东胜利油田原油间的动态界面张力最小值达到 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. 癸基甲基萘磺酸盐表面活性剂可以作为廉价、高效的驱油表面活性剂用于三次采油.

参考文献:

- [1] 李干佐. 表面活性剂在能源和选矿工业中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002
- [2] 韩冬, 沈平平. 表面活性剂驱油原理及应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001
- [3] 彭朴. 采油用表面活性剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [4] 崔正刚, 孙静梅, 张天林, 等. 重烷基苯磺酸钠微乳体系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
- [5] 崔正刚, 邹文华, 张天林, 等. 重烷基苯磺酸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
- [6] 赵国玺, 朱步瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003
- [7] 赵忠奎, 乔卫红, 李化民, 等. β -甲基萘长链烯烃烷基化的研究[J]. 大连理工大学学报, 2004, **44**(1): 39-43
(ZHAO Zhong-kui, QIAO Wei-hong, LI Hua-min, et al. Study of long-chain alkylation of β -methylnaphthalene with olefins [J]. Journal of Dalian University of Technology, 2004, **44**(1): 39-43)
- [8] 赵忠奎, 乔卫红, 王秀娜, 等. 气相色谱-质谱联用研究 β -甲基萘的长链烷基化[J]. 分析化学, 2003, **31**(11): 1300-1306
- [9] 赵忠奎, 乔卫红, 王秀娜, 等. β -甲基萘的长链烷基化产物的毛细管气相色谱-质谱分析[J]. 分析测试学报, 2003, **22**(6): 74-77
- [10] ZHAO Zhong-kui, LI Zong-shi, QIAO Wei-hong, et al. Study on the synthesis and properties of novel alkyl methyl naphthalene sulfonate surfactants. Part 1 Synthesis of monoalkylated methylnaphthalene intermediates for surfactants [J]. Tenside Surface Determination, 2004, **41**(2): 67-71

Study of synthesis and properties of decyl methylnaphthalene sulfonate surfactant

ZHAO Zhong-kui*, LI Zong-shi, QIAO Wei-hong, CHENG Lü-bai

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The high purity decyl methylnaphthalene sulfonate (DMNS) surfactant was prepared through sulfonation and purification of decyl methylnaphthalene intermediate, which was obtained by the alkylation of methylnaphthalene with n-bromodecane. The purity of DMNS (97%) was determined by HPLC, the structure of DMNS was characterized by IR, UV and ESI-MS. The surface and interfacial properties of DMNS were studied. The effects of mass fractions of surfactant and sodium hydroxide on the dynamic interfacial tension (γ_{dit}) between the solutions of product and the Shengli crude oil were discussed. The results indicate that the DMNS surfactant prepared exhibits good capability and efficiency to lower the surface tension and the interfacial tension between oil and water. The critical micelle concentration is $0.26 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, and γ_{cmc} is $31.61 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. The minimum of γ_{dit} has reached $2.59 \times 10^{-6} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. The DMNS surfactant has a good interfacial activity and can be used as a surfactant for enhanced oil recovery.

Key words: decyl methylnaphthalene sulfonate; surface tension; interfacial tension; enhanced oil recovery