

胜利馏分油族组分分离及磺化

黄述州, 牛金平*, 李秋小

(中国日用化学工业研究院, 山西 太原 030001)

摘要:通过柱层析法将胜利馏分油分离为4个族组分,采用紫外光谱、红外光谱表征各组分的结构,结果表明:族组分a是不同链长的烷烃类,族组分b、c是芳烃,族组分d是以3~4芳香片线性排列的芳烃。用¹HNMR、元素分析法鉴定了族组分b、c磺酸盐的平均分子结构,推测出:族组分b分子中平均含有1~2个芳环,侧链平均含有15~16个C原子,族组分c分子中平均含有2~3个芳环,侧链平均含有19~21个C原子。用发烟硫酸进行磺化的优化条件为:组分b和组分c的磺化温度分别是40、50℃;馏分油的磺化温度可确定为45℃,优化的酸油质量比为1:1。组分b、c及馏分油的磺化产物的表面张力相差不大,胜利石油磺酸盐(SLS)有良好的界面活性。3种磺化产物的HLB值介于11~14,具有优良的乳化性能。

关键词:石油磺酸盐;族组分;磺化;油田化学品;油品添加剂

中图分类号:0658.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5214(2010)05-0491-05

On Petroleum Sulfonates Produced by Group-types of Shengli Distillate Oil

HUANG Shu-zhou, NIU Jin-ping*, LI Qiu-xiao

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

Abstract: The Shengli distillate oil was separated into four group-types by silica gel column chromatography, and the molecular structures of the four group-types were analyzed by UV-spectrometer and Infrared Spectrometer. The analysis results of spectrograms showed that the group-type named "a" is *n*-alkane paraffins, the group-types named "b" and "c" are aromatic hydrocarbon, and the group-type named "d" consists of three aromatic rings, whose connection is linear order. The molecular structure of sulfonates of b and c were analyzed by ¹HNMR and the elementary analysis. The molecular structure of sulfonates of b and c further indicate that in each molecule of group-type "b" containing 1~2 aromatic rings, and its side chains included 15~16 atoms of C, in each molecule of group-type "c" containing 2~3 aromatic rings, and its side chains including 19~21 atoms of C. The optimized conditions of sulfonation with oleum are as follows: the temperature for b and c are 40℃ and 50℃ respectively; the temperature for the distillate can be determined as 45℃, and the optimized mass ratio of acid to oil is 1:1. There are no obvious differences among the sulfonates from b, c for the surface tension, but SLS shows a better interfacial activity. The HLB of SLS and the sulfonates of b, c are 11~14, and all of the three sulfonates have a good emulsifying power.

Key words: petroleum sulfonates; type-groups; sulfonation; oil field chemicals; petroleum additives

石油磺酸盐的原料来源广,产于油,用于油,与原油配伍性好,生产工艺较简单,原料易得,成本低,竞争力强,是一种比较理想的驱油用表面活性剂^[1]。但是此表面活性剂的原料成分复杂,原料馏

分油中含有几百甚至上千种有机化合物,从而导致不同批次产品驱油效果差异很大,所以在对石油磺酸盐的研究中常引入“族组分”的概念来表示一类物质^[2]。张越、张高勇^[3]等采用柱层析的方法将重

收稿日期:2009-08-06;定用日期:2010-02-04

作者简介:黄述州(1983-),男,陕西汉中,硕士研究生,师从李秋小教授,研究方向为三次采油用表面活性剂的合成及性能评价, E-mail: huangshuzhou2007@126.com。

联系人:牛金平(1966-),女,高级工程师,主要研究方向:有机原料的磺化和硫酸化,电话:13934600439, E-mail: njphym@sina.com。

烷基苯分离成 6 个族组分,并对其中的二烷基苯、单烷基苯、烷基萘和多苯烷进行磺化,中和提纯后对各族组分磺酸盐进行了界面张力测定。于芳、范玉维^[4]等采用多级溶剂萃取法将磺酸盐分离为不同极性的组分,并测定了组分磺酸盐结构与性能的关系。前人^[5-7]以馏分油为原料,研究了磺化温度、磺化次数对石油磺酸盐产率的影响,但是对馏分油的族组成与磺化温度和界面性能之间的关系缺乏深入的研究。

作者采用柱层析法将胜利馏分油分离成 4 个族组分,运用红外、紫外光谱分析确定各个族组分的组成,初步探索胜利馏分油中 4 个族组分各自适合的磺化温度,以便为胜利馏分油磺化工艺的选择及工艺参数的调整提供参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

胜利馏分油(胜利油田);发烟硫酸, $w(\text{游离 SO}_3) = 20\%$ (北京化工厂);JJ2000A 型超低界面张力仪(上海中晨仪器有限公司);K-12 型表面张力仪(德国 Kruss 公司);Hitachi 7300 型红外光谱仪(日本 Hitachi 分析仪器公司);UV-1600 型紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司);VARIO EL III 型元素分析仪(德国 Element 公司);JNM-ECS400 型核磁共振波谱仪(日本 JEOL 公司)。

1.2 胜利馏分油族组分的分离及磺化

胜利馏分油的柱层析方法^[8]:在 $\Phi 25 \text{ mm} \times 2400 \text{ mm}$ 层析柱内填充层析硅胶,以石油醚-甲苯-乙酸乙酯-无水乙醇溶剂进行梯度洗脱:石油醚 600 mL;20 mL 甲苯 + 380 mL 石油醚;55 mL 乙酸乙酯 + 345 mL 石油醚;无水乙醇 400 mL。每 50 mL 收集 1 杯,在水浴锅上蒸去溶剂,并称重,以杯中样品质量占层析柱中馏分油进样总质量的百分比为纵坐标,以流出体积为横坐标,绘制流出曲线。图 1 中 a 为石油醚洗脱的组分,b 为甲苯-石油醚洗脱的组分,c 为乙酸乙酯-石油醚洗脱的组分,d 为无水乙醇洗脱的组分。此溶剂体系与石油勘探院采用的溶剂体系相比,甲苯用量大大降低,分离效果较好,减弱了甲苯对操作人员健康的危害。

在装有搅拌器、温度计、冷凝管和恒压滴液漏斗的 100 mL 四口瓶中,加入二氯乙烷 30 mL,加入 10 g 待磺化的族组分,待油温低于反应温度 2°C 时,均匀滴加 4 g 发烟硫酸,反应 30 min,老化约 30 min,用质量分数 30% 的 NaOH 中和至 pH 为 7~8。得到的磺化产物中除活性物外,还含有游离油、无机盐、水及少量副产物。采用无水乙醇、石油醚交替热过滤除无机盐,用两相萃取法除去未反应的游离油。本文采用 A 表示制得的磺酸盐质量,O 表示原料油

的质量,A/O 值表示磺酸盐产率。

1.3 产物分析及性能测定方法

参照 GB/T 173—1995,采用直接两相滴定法测定石油磺酸盐的摩尔质量;参照 QB/T 323—1991,测定临界胶束浓度(CMC)和表面张力(γ_{CMC}),测定温度 $[(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}]$;参照 GB1983—89,采用浸没法测润湿性;参照 GB/T 462—94,采用改进的 Ross-Miles 法测定磺酸盐在 150 mg/L 硬水中的泡沫性能;采用量筒法测乳化性(以液体石蜡为介质)。

2 结果与讨论

2.1 胜利馏分油族组分的分离结果

胜利馏分油的柱层析分离结果见图 1,由图可知:族组分 a、b、c、d 的质量分数分别是图 1 中 0~600 mL,650~1000 mL,1050~1600 mL,1650~1800 mL 各个数据点质量分数加和值,依次为:49.51%、18.63%、15.08%、9.21%。

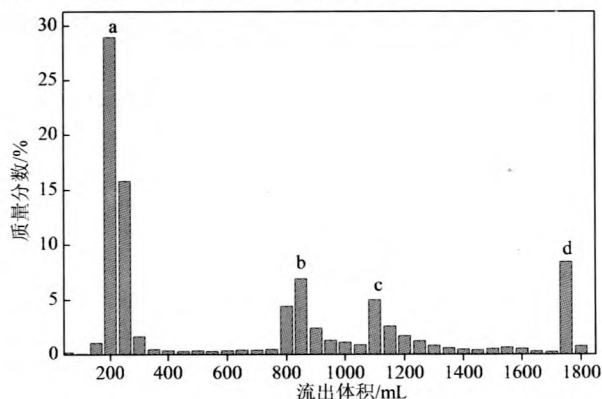


图 1 胜利馏分油柱层析流出曲线

Fig. 1 Curve of Shengli distillate oil separated by silica gel column chromatography

2.2 族组分及磺化产物的结构鉴定

4 个族组分(a、b、c、d)的红外光谱见图 2,紫外光谱见图 3。

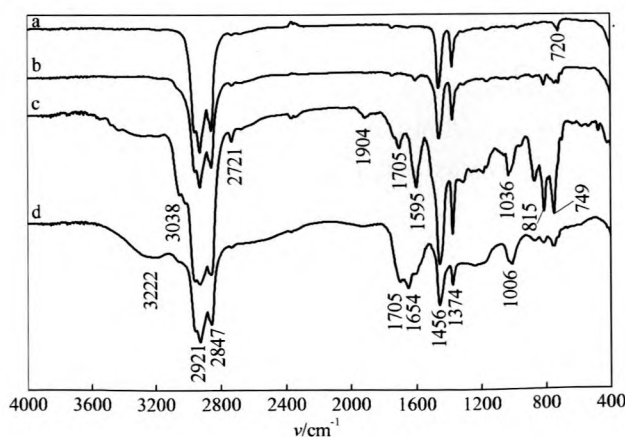


图 2 胜利馏分油 4 个族组分的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of four group-types from Shengli distillate oil

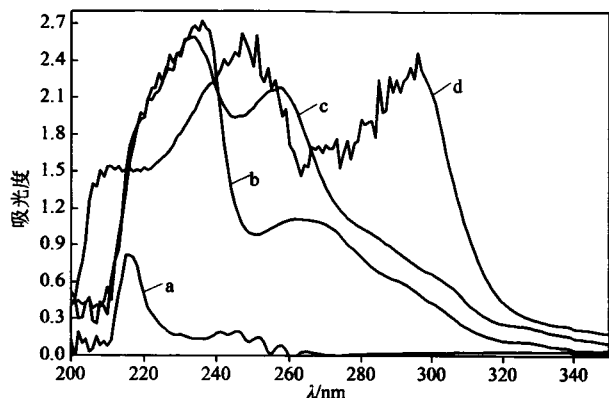


图3 4个族组分的紫外光谱图

Fig.3 UV spectra of four group-types from Shengli distillate oil

根据4个组分的磺化结果(见2.3.1节),组分a及d的磺化产率分别只有5%及18%,产物没有应用价值。因此,只选磺化产率较高的b、c两种组分的磺化产物进行了¹HNMR的分析,并用燃烧色谱法对两种磺化产物进行了C、H、S元素分析。组分b、c的核磁共振氢谱分别见图4、5。

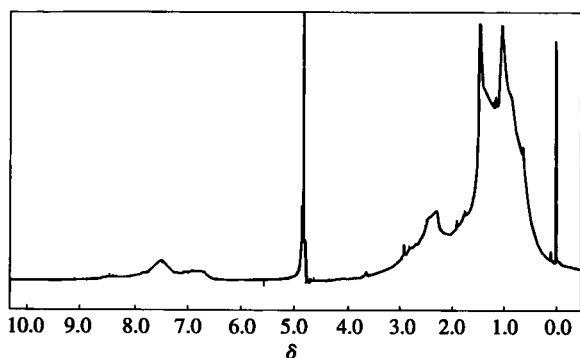


图4 族组分b磺酸盐的¹HNMR

Fig.4 ¹HNMR of petroleum sulfonate from group-type "b"

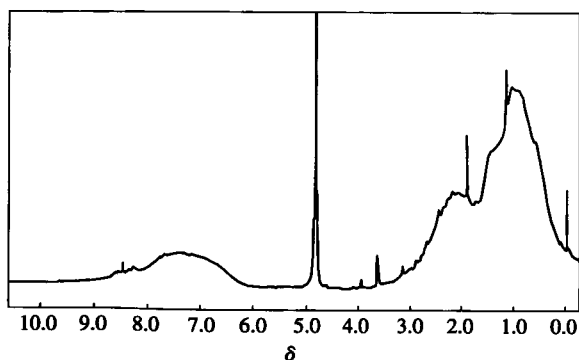


图5 族组分c磺酸盐的¹HNMR

Fig.5 ¹HNMR of petroleum sulfonate from group-type "c"

图4、5的结构信息及元素分析数据见表1。表1中H_A、H_α、H_β、H_γ分别代表芳环氢及与芳环相连的α、β、γ位氢的比例(对应于¹HNMR谱图中化学

位移分别为6.0~9.0、2.0~4.0、1.0~2.0、0.5~1.0处曲线积分面积与化学位移0~9.0处曲线总面积之比)。参照研究石油平均结构的方法^[4],计算族组分b磺酸盐、族组分c磺酸盐的芳碳率(*f_A*),结合平均相对分子质量推算出平均碳数(*C_T*)、平均饱和碳数(*C_S*)、平均芳碳数(*C_A*),结果列于表2。

表1 族组分b磺酸盐、族组分c磺酸盐的元素组成和¹HNMR测定数据

Table1 Element composition and ¹HNMR of petroleum sulfonates from group-type "b" and group-type "c"

Sample	w(H) /%	w(C) /%	w(S) /%	n(C) /n(H)	H _A	H _α	H _β	H _γ
组分b磺酸盐	7.58	69.47	9.98	0.76	0.01	0.15	0.48	0.28
组分c磺酸盐	8.15	64.32	7.63	0.66	0.10	0.15	0.36	0.27

注:n(C)/n(H)为碳氢原子摩尔比;H_A、H_α、H_β、H_γ对应于¹HNMR(图4、5)化学位移分别为6.0~9.0、2.0~4.0、1.0~2.0、0.5~1.0处曲线积分面积与化学位移为0~9.0处曲线总面积之比。

表2 族组分b磺酸盐、族组分c磺酸盐的平均结构参数

Table 2 Average structure parameter of petroleum sulfonates from group-type "b" and group-type "c"

Sample	M	<i>f_A</i>	<i>C_T</i>	<i>C_S</i>	<i>C_A</i>	N _{SO₃}
组分b磺酸盐	459	0.40	25.4~27.4	15.2~16.4	10.2~11.0	1.36
组分c磺酸盐	564	0.41	32.9~35.5	19.4~21.0	13.5~14.5	1.29

注:*f_A*=[n(C)/n(H) - (H_α + H_β + H_γ)/2]/[n(C)/n(H)];*C_{T,max}*=(M-103)/13;*C_{T,min}*=(M-103)/14;*C_A*=*C_T*×*f_A*;*C_S*=*C_T*-*C_A*;N_{SO₃}=(M-22)×w(S)/32。

结合上述图表内容,可以得出各族组分及其磺化产物的信息。

(1)族组分a的红外光谱(图2)表明,族组分a含有不同链长的烷烃;族组分a的最大紫外吸光度在218、250 nm(图3)表明,族组分a中含有芳烃,但是根据磺化结果(见2.3.1节)族组分a的磺化产率仅为5%,可知,族组分a含有的芳烃很少,主要成分是烷烃。

(2)族组分b、c的红外光谱(图2)均有芳烃的特征吸收峰:芳基的C=C伸缩振动1595 cm⁻¹,芳基的—C—H伸缩振动3038 cm⁻¹,表明族组分b、c主要成分是芳烃。由表2可知,族组分b磺酸盐分子中平均含有1~2个芳环,侧链平均含有15~16个C原子,主要是单磺酸盐,还含有少量双磺酸盐;族组分c磺酸盐分子中平均含有2~3个芳环,侧链平均含有19~21个C原子,主要是单磺酸盐,还含有少量双磺酸盐。根据族组分b磺酸盐、族组

分 c 磺酸盐的结构可推测出:族组分 b 分子中平均含有 1~2 个芳环,侧链平均含有 15~16 个 C 原子;族组分 c 分子中平均含有 2~3 个芳环,侧链平均含有 19~21 个 C 原子。

(3) 族组分 d 的红外光谱(图 2)表明,族组分 d 是含有羟基、胺基、羰基的芳烃;族组分 d 的最大紫外吸光度在 230、260、290 nm 附近,随波长的增加,吸光度逐渐减小。而紫外吸收峰位大于 340 nm 时,才出现“面性排列”的位缩合^[9]。可见族组分 d 是 3~4 个芳香环“线性”排列的稠环芳烃。

2.3 工艺参数的确定

2.3.1 胜利馏分油及族组分 a、b、c、d 的磺化温度

磺化温度对族组分 a、b、c、d 的磺酸盐产率(A/O)的影响如图 6 所示。

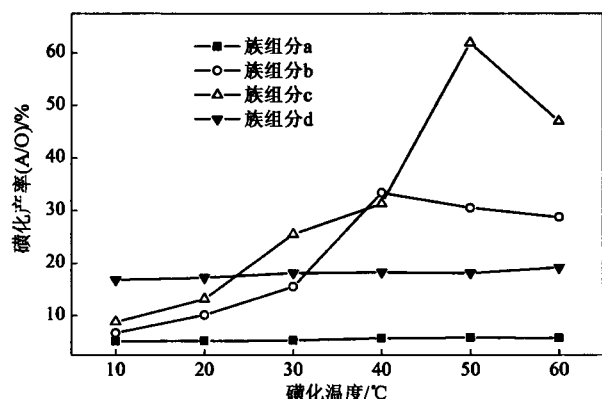


图 6 磺化温度对族组分 a、b、c、d 磺酸盐产率(A/O)的影响
Fig. 6 Product yields of group-types a、b、c、d in a series of temperature

可以看出,组分 a 在不同的磺化温度下的磺酸盐产率变化不大,A/O 值为 5%,组分 a 中发生磺化的是组分 a 少量的芳烃;组分 b 在低温下,磺化产率随温度的升高而升高,磺化温度升高到 40 °C 后,产率逐渐降低,可见组分 b 适宜的磺化温度在 40 °C 左右;组分 c 在 10~40 °C 产率随温度变化较慢,在 40~60 °C 产率随温度的变化较大,且在 50 °C 磺化产率最大,可见组分 c 适宜的磺化温度在 50 °C 左右;组分 d 在 10~60 °C,磺化产率变化不大,且组分 d 在低温 10 °C、高温 60 °C 磺化反应的过程中均有黑色胶粒的出现,且黑色胶粒迅速聚集成团状物,这是胜利馏分油在降膜式磺化设备中引起设备结焦^[7]的原因。胜利馏分油的磺化温度取决于组分 b、c,因此胜利馏分油适宜的磺化温度介于 40~50 °C。

2.3.2 胜利馏分油磺化的酸油质量比

磺化反应是一个可逆反应,为使反应向正方向进行,反应物硫酸的量必须维持在一定范围内。将实验条件设定为反应温度 45 °C、反应时间 30 min,

考察酸油质量比对胜利石油磺酸盐产品收率的影响,结果见图 7。可以看出,酸油质量比对磺化产率有很大影响。酸油质量比太小,原料得不到完全反应,转化率低;酸油质量比太大,不但耗酸量增大,而且中和时耗碱量大。因此,酸油质量比太大或太小都是不合适的,最佳酸油质量比为 1:1。

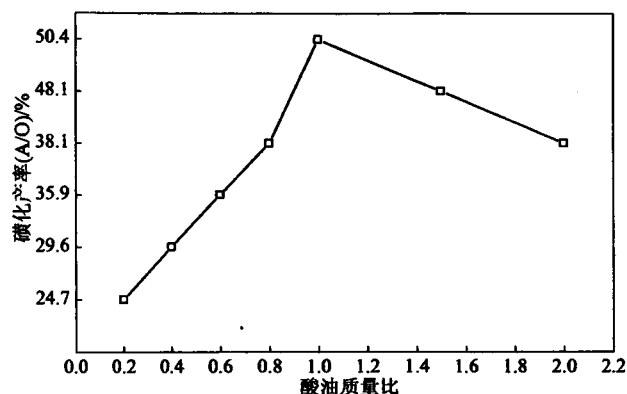


图 7 酸油质量比对胜利石油磺酸盐收率的影响

Fig. 7 The product yields of Shengli distillate oil in series rate of fuming sulfuric to Shengli distillate oil

2.4 族组分 b、c 磺酸盐及胜利石油磺酸盐(SLS)的性能评价

SLS、族组分 b、c 磺酸盐的表面性能的测定结果见表 3。

表 3 SLS、族组分 b 磺酸盐、族组分 c 磺酸盐的性能

Table 3 Performance of SLS、group-type b and group-type c

性能	SLS	族组分 b 磺酸盐	族组分 c 磺酸盐
$\gamma_{cmc}/(\text{mN/m})$	37.20	36.26	38.84
CMC/(mg/L)	29.42	16.51	23.06
质量分数 2.5% 的磺酸盐水溶液-石蜡界面张力/(mN/m)	0.99	2.12	3.53
润湿性/min	18.43	16.45	24.10
HLB 值	12.5	13.57	12.5
乳化性(液体石蜡)/min	2.48	1.34	1.37
发泡性/mL	210	230	260
稳泡性 ^①	0.78	0.54	0.67

①按照 GB/T 462—94,用 Ross-Miles 法测定的 $t=5$ min 时泡沫高度与 $t=0.5$ min 时泡沫高度的比值。

组分 b、c 磺酸盐水溶液的表面张力相差不大,这是因为组分 b、c 磺酸盐具有相同的亲水基,结构相近的疏水基,疏水链长度相差不大。SLS 是组分 b 磺酸盐和组分 c 磺酸盐组成的混合物,SLS 水溶液与石蜡的界面张力比组分 b 磺酸盐、组分 c 磺酸盐水溶液与石蜡的界面张力低,这是因为组分 b 磺酸盐、组分 c 磺酸盐在油水界面交替吸附使油-水界面膜更为紧密。SLS、族组分 b 磺酸盐、族组分 c 磺酸盐亲水基相同,疏水基结构相差不大,所以 HLB

值相差不大,它们的HLB值介于11~14,因此,它们具有优异的乳化性能。

3 结论

(1)采用IR、UV测定了胜利馏分油的4个族组分的结构:族组分a是链长不同的烷烃,并含有少量芳烃;族组分b、族组分c是芳烃;族组分d是以3~4芳香片线性排列的稠环芳烃。采用元素分析、¹H NMR相结合的方法测定族组分b磺酸盐、族组分c磺酸盐的平均分子结构,推测出:族组分b分子中平均含有1~2个芳环,侧链平均含有15~16个C原子,族组分c分子中平均含有2~3个芳环,侧链平均含有19~21个C原子。

(2)筛选出了各个族组分适宜的磺化温度:族组分a、族组分d的磺化产率随反应温度的变化不大;族组分b优化的磺化温度为40℃;族组分c优化的磺化温度为50℃。胜利馏分油优化的反应条件:磺化温度为45℃,酸油质量比1:1,反应时间为30 min,老化时间30 min。

(3)族组分b磺酸盐、族组分c磺酸盐及SLS的表面张力相差不大,SLS有良好的界面活性。族

组分b磺酸盐、族组分c磺酸盐及SLS的HLB值介于11~14,具有优良的乳化性能。

参考文献:

- [1] 王凤清,王玉斗,吴应湘,等. 驱油用石油磺酸盐的合成与性能评价[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2007,32(2):138-141.
- [2] 王惠敬,王佩维,关景才,等. 高效液相色谱法和质谱法分析重烷基苯磺酸钠的族组成[J]. 日用化学工业,2008,38(5):336-340.
- [3] 张越,张高勇,王佩维,等. 重烷基苯磺酸盐的界面性质和驱油机理[J]. 物理化学学报,2005,21(2):161-165.
- [4] 于芳,范玉维,南国枝,等. 石油磺酸盐组分的结构与性能的关系[J]. 石油学报,2008,24(2):204-210.
- [5] 李莎莎,黄志宇,吕玲. 石油磺酸钠的合成及性能研究[J]. 精细石油化工进展,2006,7(7):47-51.
- [6] 王凤清,王玉斗,吴应湘,等. 驱油用石油磺酸盐的合成与性能评价[J]. 中国石油大学学报,2008,32(2):138-141.
- [7] 李文秀,张鸿力. 石油磺酸盐生产中分次磺化过程的研究[J]. 宁夏石油化工,1999,10(1):3-6.
- [8] 岳晓云. 石油磺酸盐组成表征与界面性质的研究[D]. 北京:中国石油勘探开发研究院,2005.
- [9] 关润伶,朱红. 胜利油田稠油组分的光谱法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(11):2270-2274.

(上接第470页)

3 结论

以香兰素(I)为起始原料,经过溴代、还原、氧化、傅克酰基化、光卤代及亲核取代等反应,成功地合成了化合物[2'-溴-6'-(乙氧基甲基)-3',4'-二甲氧基-苯基]-(2,3-二溴-4,5-二甲氧基-苯基)-甲酮(VIII),总收率为21.9%,为此类溴化物的合成提供了一条简便可靠的途径。通过¹H NMR、¹³C NMR、IR等方法对目标产物进行了结构表征。通过比色法对化合物VIII进行了PTP1B酶抑制活性测定,结果显示化合物质量浓度为20 mg/L时,PTP1B酶抑制率为73.83%,表明此化合物有一定的PTP1B酶抑制活性。

参考文献:

- [1] Kathleen A K, Ezenta Anyanwu, Jerrold M Olefsky, et al. Protein-tyrosine phosphatase 1B is a negative regulator of insulin- and insulin-like growth factor-I-stimulated signaling[J]. J Biol Chem, 1996,271(33):19810-19816.
- [2] Barry J G, Anna Bittner-Kowalczyk, Morris F W, et al. Tyrosine dephosphorylation and deactivation of insulin receptor substrate-1 by protein-tyrosine phosphatase 1B: possible facilitation by the formation of a ternary complex with the GRB2 adaptor protein[J]. J Biol Chem,2000,275(6):4283-4289.
- [3] Saltiel A R, Kahn C R. Insulin signalling and the regulation of glucose and lipid metabolism[J]. Nature,2001,414(6865):799-806.
- [4] Shi D Y, Xu F, He J, et al. Inhibition of bromophenols against PTP1B and anti-hyperglycemic effect of rhodomela confervoides extract in diabetic rats[J]. Chin Sci Bull,2008,53(16):2476-2479.
- [5] Li J, Guo S J, Su H, et al. Total synthesis of bis-(2,3-dibromo-4,5-dihydroxy phenyl)-methane as potent PTP1B inhibitor[J]. Chin Chem Lett,2008,19(11):1290-1292.
- [6] Furstner A, Stelzer F, Rumbo A, et al. Total synthesis of the turrianes and evaluation of their DNA-cleaving properties[J]. Chem Eur J,2002,8(8):1856-1871.
- [7] Yang L, Williams D E, Mui A, et al. Synthesis of pelorol and analogues: activators of the inositol 5-phosphatase SHIP[J]. Org Lett,2005,7(6):1073-1076.
- [8] Ford P W, Davidson B S. Synthesis of varacin, a cytotoxic naturally occurring benzopentathiepin isolated from a marine ascidian[J]. J Org Chem,1993,58(17):4522-4523.
- [9] Wittmer Franklin B, Raiford L Chas. Oxidation of 3,4-dimethoxycinnamic acid and substitution products with alkaline potassium permanganate solution[J]. J Org Chem,1945,10(6):527-532.