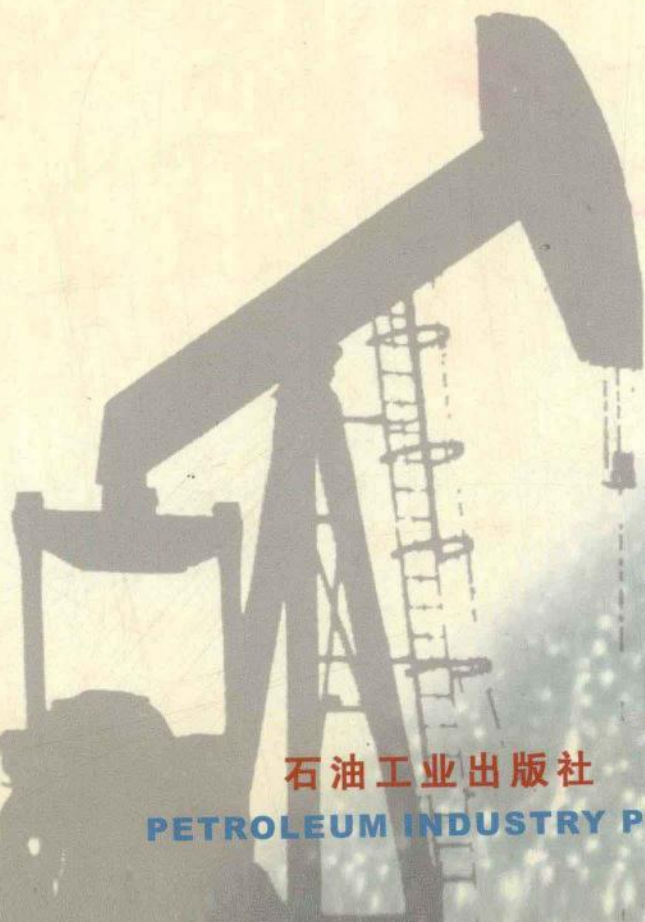




国外表面活性剂驱油配方 及其应用专利文集

苏树林 主编



石油工业出版社
PETROLEUM INDUSTRY PRESS

国外表面活性剂驱油配方 及其应用专利文集

主编 苏树林

石油工业出版社
一九九九年十月

内 容 提 要

本书收集了近二十年来国外三次采油用的重要表面活性剂发明专利共 19 篇,并将其译成中文,编译成此书,内容涉及不同油藏地质条件下的各种表面活性剂驱油配方。书中详细地介绍了烷基芳基磺酸盐、石油磺酸盐和木质素磺酸盐以及生物表面活性剂产品的制备方法并给出具体的应用实施例;在权利要求书中限定了发明技术方案的权利保护要求和范围,具有很强的技术经济价值和商业应用价值。

本书可供从事油田开发和石油化工等行业的科技人员和科研院所以及大专院校相关专业的研究人员、师生作为研究学习的参考书,也可作为油田开发和石油化工行业专利代理人的借鉴资料。

图书在版编目(CIP)数据

国外表面活性剂驱油配方及其应用专利文集/苏树林主编.
北京:石油工业出版社,1999.10

ISBN 7-5021-2844-1

I. 国…

II. 苏…

III. 注表面活性剂水-化学驱油-配方

IV. TE 357.46

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 67033 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

北京普莱斯特录入排版中心排版

石油工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 15.5 印张 385 千字 印 1—2000

1999 年 10 月北京第 1 版 1999 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-2844-1/TE·2223

定价:58.00 元

前 言

三次采油技术是我国近十几年来发展起来的一项高新技术,特别是化学驱中的表面活性剂驱油技术在大庆、胜利、新疆等油田都进行了矿场试验。随着油田注水开发过程的延续,一些高含水油田的采收率也只有30%左右,仍还有近70%的石油地质储量残留在油藏的岩石孔隙中,如何进一步提高油田的原油采收率,已成为影响石油工业发展亟待解决的研究课题。因此,以三次采油技术为主的科技攻关项目得到了广泛重视。目前,国内虽出版了不少有关三次采油方面的著作,但将发明专利文献介绍给从事油田开发和三次采油研究的科技工作者的书籍却寥寥无几。

本书为从事油田开发和三次采油专业的科技工作者提供了国外三次采油方面最重要的发明创造,并有助于了解国外在这一技术领域研究的最新动态及发展方向,为科技攻关的目标确定、研究计划制定以及项目方案论证提供了技术上的支持和参照标准。同时,也可使他们尽快掌握发明专利的文体结构、撰写方式等方面的基础知识,强化科技人员的专利保护意识,及时发现和开发有价值的技术方案并将它转化成专利,运用专利策略促进企业的科技进步和发展。

本书收集了近二十年来国外表面活性剂在三次采油中应用的重要发明专利19篇,内容涉及不同油藏地质条件下的各种表面活性剂驱油配方。书中详细介绍了用于驱油的烷基芳基磺酸盐、石油磺酸盐和木质素磺酸盐以及生物表面活性剂产品的制备方法,并给出了具体的应用实施例;在权利要求书中限定了发明技术方案的权利保护要求和范围,具有很强的技术经济价值和商业应用价值。

本书在编译过程中,得到了国家知识产权局孙振铎教授、中国石油天然气集团公司知识产权保护办公室冬震寰、吴克强同志的帮助,在此一并表示感谢。由于发明专利文献同其他科技文献在编译方式上差别较大,而且质量要求很高,因此本书的缺点和问题在所难免,恳请广大读者批评指正。

编 者

1999.6.25

目 录

1. US4390474	(1)
发明名称:磺化的石油组合物	
摘 要	(1)
权利要求书	(2)
说明书	(6)
2. US4252192	(36)
发明名称:应用石油磺酸盐提高原油采收率的方法	
摘 要	(36)
权利要求书	(37)
说明书	(40)
3. US4706749	(61)
发明名称:一种提高原油采收率的方法	
摘 要	(62)
权利要求书	(63)
说明书	(65)
说明书附图	(68)
4. US3508611	(80)
发明名称:烃类分子量对胶束分散物质热稳定性的影响	
摘 要	(80)
权利要求书	(81)
说明书	(82)
说明书附图	(83)
5. US4501675	(86)
发明名称:一种提高原油采收率的方法	
摘 要	(86)
权利要求书	(87)
说明书	(88)
6. US4487703	(94)
发明名称:一种提高原油采收率的表面活性剂及其应用	
摘 要	(94)
权利要求书	(95)
说明书	(96)
7. US5068043	(102)
发明名称:一种优选的表面活性剂碱溶液驱	
摘 要	(103)
权利要求书	(104)

说明书.....	(106)
8. US5062970	(113)
发明名称:一种表面活性剂组合物	
摘 要.....	(113)
权利要求书.....	(114)
说明书.....	(115)
说明书附图.....	(117)
9. US4008165	(120)
发明名称:一种用于高温储层抗高浓度多价离子的表面活性剂采油方法	
摘 要.....	(120)
权利要求书.....	(121)
说明书.....	(122)
10. US4536301	(130)
发明名称:一种提高原油采收率的方法	
摘 要.....	(130)
权利要求书.....	(131)
说明书.....	(132)
11. US3981361	(138)
发明名称:提高原油采收率的一种微乳液方法	
摘 要.....	(138)
权利要求书.....	(139)
说明书.....	(141)
说明书附图.....	(143)
12. US4214999	(153)
发明名称:表面活性剂驱提高采收率方法	
摘 要.....	(153)
权利要求书.....	(154)
说明书.....	(155)
13. US4058467	(160)
发明名称:一种磺酸盐水驱添加剂及其使用方法	
摘 要.....	(160)
权利要求书.....	(161)
说明书.....	(162)
14. US4013569	(167)
发明名称:一种含有芳香醚聚磺酸盐的阴离子表面活性剂水溶液	
摘 要.....	(167)
权利要求书.....	(168)
说明书.....	(169)
说明书附图.....	(171)
15. US4703797	(177)

发明名称:一种提高波及效率的 EOR 方法	
摘要	(177)
权利要求书	(178)
说明书	(182)
说明书附图	(184)
16. US5095985	(192)
发明名称:提高原油采收率木质素和烷基酚的油溶性磺酸盐表面活性剂	
摘要	(192)
权利要求书	(193)
说明书	(195)
17. US5094295	(201)
发明名称:提高原油采收率的烷基化/磺化/氧化的木质素表面活性剂	
摘要	(201)
权利要求书	(202)
说明书	(203)
18. US4971151	(213)
发明名称:从油藏中采油	
摘要	(213)
权利要求书	(214)
说明书	(216)
说明书附图	(218)
19. US4522261	(230)
发明名称:提高石油采收率的生物表面活性剂	
摘要	(231)
权利要求书	(232)
说明书	(233)
说明书附图	(237)

美国专利〔19〕

Nussbaum 等人

〔11〕专利号:US4390474

〔45〕授权日:1983年6月28日

〔54〕发明名称:磺化的石油组合物

〔75〕发明人:Nussbaum; Marvin L. (Skokie, IL); Knaggs; Edward A. (Deerfield, IL)

〔73〕申请人:Stepan 化学试剂公司(Northfield, IL)

〔21〕申请号:158985

〔22〕申请日:1980年6月12日

〔52〕美国分类号:Cl. ……260/505R;260/505S;252/8.55D

〔51〕国际分类号:Cl.³……C07C 143/24;C09K 003/00

〔58〕检索领域:260/505S, 505R

〔56〕参考文献:

美国专利文件

2285390	1942年6月	Brandt	260/505
2742435	1956年4月	Korpi 等人	260/505
2802866	1957年8月	Salzmann 等人	260/505
3007961	1961年11月	Conwell 等人	260/505
3042713	1962年7月	Schar	260/505
3215628	1965年11月	Peacock	260/505
3270038	1966年8月	Marshall 等人	260/505
3591498	1971年7月	Benbury 等人	260/505
3971815	1976年7月	Sagel 等人	260/505

主审人:Siegel 和 Alan

代理人、代理商或机构:Hill; Van Santen; Steadman; Chiara 和 Simpson

〔57〕摘要

本发明介绍了一项增加石油原料磺化反应产率的技术,尤其是能提高石油原料与三氧化硫磺化反应的程度。本发明提供了一种磺化石油原料的方法,包括:石油原料与有机添加剂形成的液体混合物,该混合物在反应区与三氧化硫进行接触,有机添加剂能改善磺化反应的连续性,得到均匀的磺化石油产物。本发明还包括石油磺酸盐及产品中和、蒸煮、提纯的工艺及其他改善产品性能的方法。

42 项权利保护,无图。

权利要求书

1. 在特定磺化反应条件下,生产的石油磺酸盐组合物中含有(有机物总量为 100% (wt)):

- (1) 一元磺化的碳氢化合物约 5% ~ 98% (wt);
- (2) 多元磺化的碳氢化合物约 0 ~ 50% (wt);
- (3) 非磺化的石油组分约 2% ~ 90% (wt)。

石油原料在 25 ~ 200℃ 条件下,由液态的碳氢混合物与气态的三氧化硫进行磺化反应。
所说的碳氢化合物重量百分数为 100%,其中:

- (1) 石油原料约 85% ~ 99.5% (wt);
- (2) 添加剂约 0.5% ~ 15% (wt)。

所说的石油原料:

- ① 在 15.6℃ 下,重度为 5 ~ 60° API;
- ② 沸点 - 29 ~ 760℃;
- ③ 含有可磺化组分约 10% ~ 95% (wt)。

所说的添加剂:

- ① 含有不可磺化的有机基团,其平均分子量为 55 ~ 6000;
- ② 沸点 100 ~ 500℃ (校正的大气压下);
- ③ 有机基团的大部分同至少一个能为磺酸根取代的质子以及同至少一个如下基团相连接,如芳环基团、碳碳双键、至少以一个键直接和碳原子连接的氧原子。

2. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,添加剂至少含有一个主链为 C₂ ~ C₃₀ 的碳氢化合物,其沸程 100 ~ 500℃。

3. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,添加剂为 C₄ ~ C₂₈ 的含氧化合物,其沸程 100 ~ 500℃。

4. 根据权利要求 3 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的含氧化合物是一种含羟基的化合物。

5. 根据权利要求 3 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的含氧化合物是一种含有羰基醇的釜底残液。

6. 根据权利要求 5 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的羰基醇釜底残液中含有 (wt): 2% ~ 20% 辛醇、4% ~ 40% 壬醇、25% ~ 90% 癸醇和沸点更高的物质以及 20% ~ 80% 酯组成的混合物。

7. 根据权利要求 5 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的羰基醇釜底残液含有 (wt): 5% 辛醇、10% 壬醇、35% 癸醇及高沸点物质 45% 酯和 5% 皂类组成的混合物。

8. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的添加剂分别为:含有羰基醇的釜底残液、C₄ ~ C₂₈ 脂肪醇、烷氧基酚、二乙烯基乙二醇单乙醚、烷氧基壬酚、烷氧基妥尔醇、2-丁氧基乙醇、二乙烯基乙二醇单乙醚乙酸酯、C₈ ~ C₁₀ 脂肪醇、C₈ ~ C₁₀ 脂肪酸甲酯、异丙基软脂酸盐、氢化的 C₁₂ ~ C₁₆ 脂肪酸甲酯、乙基乙二醇单丁基醚乙酸酯、C₈ ~ C₁₀ 脂肪酸、支链 C₁₅ 的烷基苯、支链的 C₁₂ 烷基苯、C₁₄ ~ C₁₈ 的 α-烯烃、米基氧化物、棕榈酸、乙基乙二醇单乙

醚的乙酸酯及上述化合物的混合物。

9. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的石油原料是分子量为 200~1000 的芳烃化合物。

10. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的添加剂选自不饱和的脂肪烃化合物、取代的和未取代的芳烃化合物、烯烃化合物、含氧化合物、羟基化合物、醚类化合物、酯类化合物、酯-醚类化合物、酮类化合物、脂肪酸化合物及它们的混合物。

11. 根据权利要求 4 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的含羟基化合物是一种 $C_6 \sim C_{28}$ 脂肪醇。

12. 根据权利要求 11 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的醇为己醇、辛醇、壬醇、癸醇、十八醇、十二醇、月桂醇(十二烷基醇)、十四烷基醇、十六烷基醇、十八烷基醇及它们的混合物。

13. 根据权利要求 3 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的含氧化合物是一种酚类化合物。

14. 根据权利要求 13 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的酚类化合物中含有酚基团、 $C_1 \sim C_{16}$ 烷基酚、 $C_1 \sim C_{16}$ 的烷基、 $C_1 \sim C_{200}$ 烷基酚及它们的混合物。

15. 根据权利要求 3 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的含氧化合物是一种乙二醇化合物。

16. 根据权利要求 3 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的含氧化合物是指每摩尔的烷氧基化合物中含有 1~200mol 的 $C_2 \sim C_4$ 氧化烯烃的烷氧基化合物。

17. 根据权利要求 3 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的含氧化合物是一种妥尔醇。

18. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的添加剂是沸点为 100~500℃ 的 $C_4 \sim C_{40}$ 烯烃。

19. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的添加剂是沸点为 100~500℃ 的 $C_6 \sim C_{40}$ 芳族化合物。

20. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的添加剂是沸点为 100~500℃ 的 $C_4 \sim C_6$ 醚。

21. 根据权利要求 20 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的醚分别为 4-甲氧基丁醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、二乙氧基乙醇、二乙氧基乙醇单乙醚、二乙氧基乙醇丁基醚及它们的混合物。

22. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的添加剂是沸点为 100~500℃ 的 $C_4 \sim C_6$ 烃类醚酯。

23. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的醚酯分别为二乙氧基乙醇单乙醚乙酸酯、乙氧基乙醇单乙醚乙酸酯、乙氧基乙醇单丁基醚乙酸酯、丁基乙醇单乙醚乙酸酯及它们的混合物。

24. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的添加剂是沸点为 100~500℃ 的 $C_7 \sim C_{30}$ 烷基芳族化合物。

25. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的添加剂是一类沸点为 100~500℃ 的 $C_6 \sim C_{20}$ 脂肪酸的 $C_1 \sim C_4$ 烷基酯。

26. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在於,所说的烷基酸酯是一类 $C_{12} \sim C_{18}$ 脂肪酸甲酯。

27. 根据权利要求 25 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的烷基酸酯是一类 $C_8 \sim C_{10}$ 的脂肪酸甲酯。

28. 根据权利要求 25 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的烷基酸酯是一种 $C_{14} \sim C_{28}$ 脂肪酸甲酯。

29. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的添加剂是沸点为 $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 的一类 $C_6 \sim C_{28}$ 脂肪醇酯化的 $C_6 \sim C_{28}$ 烷基酯。

30. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的石油原料为原油、拔顶原油及它们的混合物。

31. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的添加剂的量约占混合石油原料重量的 $0.5\% \sim 5.0\%$ 。

32. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的混合物中添加剂的量约占石油原料重量的 $2\% \sim 10\%$ 。

33. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的石油磺化产物是由平均分子量为 $350 \sim 550$ 的石油磺酸盐组成的。

34. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的石油磺化产物用足量的碱中和,使 pH 值为 $3 \sim 12$ 。

35. 根据权利要求 1 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的石油磺化产物用足量的碱中和,使 pH 值为 $6 \sim 10$ 。

36. 在磺化反应条件下,生产的石油磺酸盐中含有(有机物的总重量为 100% (wt)):

(1) $5\% \sim 98\%$ (wt) 的一元碳氢磺化物,

(2) $0 \sim 50\%$ (wt) 的多元碳氢磺化物,

(3) $2\% \sim 90\%$ (wt) 的未磺化的碳氢化合物。

石油磺酸盐的制备是在 $25 \sim 200^\circ\text{C}$ 下,将液态的碳氢混合物与气态的三氧化硫进行磺化反应。所说的碳氢混合物的重量百分数为 100% (wt),其中有:

① $85\% \sim 99.5\%$ (wt) 的一种石油原料;

② $0.5\% \sim 15\%$ (wt) 的一种添加剂。

所说的石油原料:

(A) 在 15.6°C 下,重度为 $5 \sim 60^\circ\text{API}$;

(B) 沸点 $-29 \sim 760^\circ\text{C}$ (校正的大气压下);

(C) 含有 $10\% \sim 95\%$ (wt) 的可磺化组分。

所说的添加剂:

(A) 含有一个不可磺化的有机基团,其平均分子量为 $55 \sim 6000$;

(B) 在校正的大气压下,沸点 $100 \sim 500^\circ\text{C}$;

(C) 每个基团至少有一个可被磺酸基团取代的质子,且至少有一个芳环通过至少一个键直接与碳原子相连。

37. 在磺化反应条件下,生产的石油磺酸盐混合物中含有(有机物总重量为 100% (wt)):

(1) $5\% \sim 98\%$ (wt) 的一元碳氢磺化物;

(2) $0 \sim 50\%$ (wt) 的多元碳氢磺化物;

(3) $2\% \sim 90\%$ (wt) 的未磺化的碳氢化合物。

石油磺酸盐的制备是在 $36 \sim 185^\circ\text{C}$ 下,将液态的碳氢混合物与气态的三氧化硫进行磺化

反应,所说的碳氢化合物的重量百分数为 100% (wt):其中有:

- ①85%~99.5% (wt)的一种石油原料;
- ②大约 0.5%~15% (wt)的一种添加剂。

所说的石油原料具有如下性质:

- (A)在 15.6℃下,重度为 5~60°API;
- (B)沸点为 -29~760℃ (校正的大气压下);
- (C)含有 10%~95% (wt)的可磺化成分。

所说的添加剂具有如下性质:

- (A)含有一个不可磺化的有机基团,其平均分子量为 55~6000;
- (B)在校正的大气条件下,沸点 100~500℃;
- (C)至少有一个可被磺酸基团取代的质子且至少有一个碳碳双键,芳环通过至少一个键直接与碳原子相连。

38. 在反应条件下产生的均相磺化石油混合物含有(有机物总重量为 100% (wt)):

- (1)5%~98% (wt)的一元碳氢磺化物;
- (2)0~50% (wt)的多元碳氢磺化物;
- (3)2%~90% (wt)的未磺化的碳氢化合物。

石油磺酸盐的制备是在 25~200℃条件下,将液态的碳氢混合物与气态的三氧化硫反应。

所说的碳氢混合物的重量百分数 100% (wt):其中有:

- ①85%~99.5% (wt)的一种石油原料;
- ②0.5%~15% (wt)的一种添加剂。

所说的石油原料:

- (A)在 15.6℃时,重度为 5~60°API;
- (B)沸点 -29~760℃ (校正的大气压下);
- (C)含有 10%~95% (wt)的可磺化成分。

所说的添加剂:

- (A)含有一个不可磺化的有机基团,平均分子量为 55~6000;
- (B)在校正的大气条件下,沸点 100~500℃;
- (C)至少有一个可被磺酸基团取代的质子,且至少有一个氧原子通过至少一个键直接与碳原子相连。

39. 根据权利要求 42 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的脱油过程包括将磺化的石油组分与亲水性溶剂(如水、C₁~C₅ 醇和极性的有机化合物等)混合,以使油相和水相分离,除去未磺化的石油成分,从而得到脱油的石油磺酸盐产物。

40. 根据权利要求 39 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的脱油后的石油磺酸盐产物用足量的碱中和,使 100~500℃ pH 值范围在 3~12 之间。

41. 根据权利要求 40 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,中和过程中沉淀的盐可从石油磺酸盐的产物中除去。

42. 根据权利要求 34 所述的石油磺酸盐组合物,其特征在于,所说的中和反应后的石油磺酸盐产物需经过脱油处理,将中和后的石油磺酸盐与亲水性溶剂(如水、C₁~C₅ 醇和半极性有机化合物等)相混合,使油水两相分离,从而除去未磺化的石油组分,得到中和后脱油的石油磺酸盐产品。

说明书

磺化的石油组合物

该发明是申请号 No. 886344 的延续申请, 1978 年 3 月 13 日, 现已废弃; 它又是 1976 年 4 月 13 日申请的, 序号为 No. 676470 的一个分案申请, 现为美国专利号 No. 4148821; 其还是 1974 年 10 月 16 日申请的, 现已放弃的申请号 No. 515013 的部分延续申请; 其是申请号 No. 432439 的部分延续申请, 1974 年 1 月 11 日, 现已放弃; 其还是申请号 No. 9065 的部分延续申请, 1970 年 2 月 5 日, 现已放弃。以上所列申请文件均供参考。

发明背景

发明领域

本发明涉及一种磺化反应的方法, 特指以石油为原料的磺化、硫酸化反应的方法。该方法可提高石油磺酸盐及磺化反应产物的产率。

现有技术

为生产出高效廉价的石油磺酸盐产品, 已对现有的磺化生产工艺作了大量的改进。这些改进的工艺通常包括一个间歇式的生产过程或用浓硫酸、发烟硫酸或其他磺化剂对各种石油原料做进一步处理(半连续式)。然而, 每次磺化反应所得的产率很低, 并且副产物相当多(有关生产工艺的讨论, 参见 Gilbert 等著的《化学工业与工程》, 第 49 卷, 1957 年 1 月, 31~38 页)。

为使磺化反应过程中的产物分布均匀, 在许多间歇式的生产工艺中, 采用高浓度的溶剂或稀释剂和/或在磺化反应条件下重复接触, 以提高磺化程度。然而由于溶剂的回收、较高的反应温度及较长的接触时间, 增加了生产工艺的成本, 常使生产费用增加。为提高产率、降低生产成本及人工费用, 开发了连续磺化的生产工艺。尽管不同的石油原料中含有可磺化或可硫酸化的组分很少, 但连续的磺化反应还是可行的。当尝试着在单循环或一次性接触的磺化反应时, 增加了反应深度, 却没达到设想提高产率的效果。

当磺化石油原料或其馏分时(石油或其馏分通常是含有多种有机物的复杂混合物), 一个常见的问题是易磺化的化学成分有相对固定的组成, 如十二烷基苯、乙氧基醇等。当研究人员试图完成石油的磺化反应时, 如依据石油原料中含有的可磺化组分的量, 加入过量三氧化硫(在 1:1mol 的基础上), 反应器中(如管式反应器)会有焦化、氧化、淤渣及大量的多磺化产物生成, 从而堵塞反应器, 中止了反应。既使在实施例, 尽管反应器仍然在起作用, 但反应的最终产物中有效成分还是很低, 而且必须经进一步的纯化或进一步的处理, 以除去固体杂质, 才能使得部分未反应的产物成为有用的液态产品。假如研究人员试图把含有 40%~45% (wt) 可磺化组分的原料油进行磺化时, 若采用本发明之前的磺化工艺, 通常其磺化反应的最高产率约为 10%, 转化率也仅在 25% 左右。

在现有的磺化工艺中, 生产的石油磺酸盐一般为赤褐色, 它是用发烟硫酸(三氧化硫溶于硫酸)通过控制磺化反应的时间/温度条件加工润滑油原料或其他石油馏分时得到的。该润滑

油原料中芳烃部分生成了有机磺酸盐副产物(油溶性的赤褐色酸和水溶性的绿色酸)和残留的矿物白油,除去磺酸盐后,矿物白油被回收。有关矿物白油生产的详细资料,参见 Erich Meyer 于 1968 年所编著的《矿物白油和石油及其产品》一书。石油磺酸盐中含有大量的残渣液,这些残渣液由粘性的水溶性的有机磺酸盐组成,包括多元磺酸盐与少量一元磺酸盐的混合物。在制备工业用的产品之前,这些残渣液必须从赤褐色磺酸盐中除去。通常,生产的绿色酸渣液是油溶性赤褐色磺酸盐的许多倍。

发明概述

本发明为一项制备石油磺酸盐的新方法,该方法预先把混有添加剂的石油原料用 SO_3 进行磺化,产生均匀的液态产品。其产品中的磺化物含量得到提高,尤其是一元磺化物的含量明显增加,而且其含量范围可以控制,从而大大减少了副产物多元磺化物的含量。该技术可直接应用并得到所需要的磺化产物,不会因现有工艺中采用 SO_3 直接磺化石油原料出现的碳化、氧化和严重的多元磺化物问题,并可作为一项降低磺化副产物含量的辅助方法,如在生产过程中降低副产物赤褐色磺酸盐的含量。

本发明的石油磺酸盐产品不需要进一步精制,即可配制各种驱油用的胶束溶液体系,尤其是用在提高原油采收率上。

首先,本发明提供了一种用 SO_3 磺化石油原料的改进方法。对现有工艺中采用 SO_3 磺化石油存在的各种问题,给出了可行的解决方案。应用本发明的方法能获得高产率的石油磺酸盐,尤其是石油磺酸盐中的有效成分一元磺化物。

其次,本发明提供了磺化液态石油原料的方法,该方法能使磺化反应均匀地进行,同时也提高了磺化反应程度,比生产出的赤褐色磺酸盐产品成本低。该磺化工艺的另一特点是一元磺化物的含量高,从而使产品的应用性能相当或优于赤褐色的磺酸盐。本发明的石油磺酸盐产物不需进一步的加工,即可配制各种驱油用的胶束溶液体系。

本发明适用于磺化各种石油原料,可连续式、间歇式或半间歇式操作,现有各种常规的反应器,皆可实施本发明的磺化工艺。

应用本发明的磺化工艺,可根据设计方案生产出所需比率的一元磺化物,能控制并降低产品中多元磺化物副产物的含量。

本发明的另一新特点是将大量的石油原料与少量的添加剂混合,如在反应器中将脂肪醇或羰基醇注入原料液中形成混合物,再导入三氧化硫进行磺化反应。在实施过程中,磺化反应的混合物以降膜的方式进行,而三氧化硫则用惰性气体稀释后被加入到液膜中。

本发明的其他方面技术特点、发明目的、优点、应用效果等,将在下面说明书内容中做进一步的详细描述。

发明技术方案的描述

磺化反应

在本发明公开的过程中,需要指出“磺化反应”、“磺化”或类似术语,可认为是在反应物分子中发生了磺酸根取代的反应。因此,这些名词同时也包括发生的其他任何的硫酸化反应。例如,在使用原料油中的某个组分,分子中有一个或多个羟基基团,这些羟基可能与三氧化硫反应,也可能不与三氧化硫反应。因此,对于含有萘酚或取代萘酚的这一类化合物来讲,本发明的特点是,其磺化反应明显由芳环上发生,而不是通过羟基。同样能够与磺化剂(如三氧化

硫)进行磺化反应的原料油,有时被称为可磺化的或可硫酸化的组分。但在一般情况下,本文称其为可磺化的或可反应的组分。应当这样理解,以上这些称谓都是指所有能与磺化剂反应的各种石油组分。

石油原料

在本发明实施过程中,作为初始原料的石油可以是该技术中任何已知的各种石油。如瓦斯油、拔顶原油、重质真空瓦斯油、润滑油、润滑油加工回收的选择性馏分以及从石蜡基、环烷基、全馏分原油、轻蒸馏原油、中间基油及其混合物中得到的待定馏分。正如本领域的同行所知道的,有关石油化工产品及其原油特性的各种资料随处可得。如石油出版公司1973年出版的《世界重要原油评价》。该书汇编了不同地区原油的各种特性。又如C.J. Thompson等编写的《碳氢化合物加工——原油重质馏分的分析》(1973年9月,123~130)分析了五种不同地质来源、不同化学组成的原油中高沸点馏分的性质。类似经炼制过的石油或原油所得到的不同产品的性质也是公开的,如W.L. Nelson著的第四版《石油炼制工程》(McGraw-Hill图书公司出版)。然而,对于本发明目的而言,并不需要这些广泛的有关石油原料特性的资料。任何可以得到的、含有可磺化组分的石油原料皆可用于本发明中。因此,石油原料可以是任何一种天然石油或天然和合成石油的混合物,包括全馏分或部分提炼的天然原油及其馏分,如合成的石油原料与上述任何一种石油原料的混合物。石油原料也可以是含蜡的或是部分或全部脱蜡的石油。另外,石油馏分经溶剂精制后得到的残余组分也可作为初始的石油原料。可采用各种环类结构的溶剂、酚类、甲乙酮、液态SO₂等进行精制或提纯。由此得到的残液和提取液都可以按照本发明的原理进行磺化反应。

在多数情况下,作为初始的石油原料,其沸点范围一般为-29~760℃(标准大气压下,也可采用沸点高于或低于这一沸点范围的原料)。重度范围在5~60°API之间(15.6℃下)。适宜的石油原料还包括含芳族组分的原油,其分子量大约为200~1000,较好的分子量范围是250~800,而最适宜的分子量范围是250~500。本发明应用的原油中,芳族化合物或组分含量约为10%~95%(尽管人工合成的原料中芳族化合物的含量高于98%,但在本发明实施过程中仍可采用),较好的范围是20%~80%,而最适宜的范围是25%~75%(芳烃的重量百分数)。详见美国石油研究院60号报告中第4~7部分《石油重质馏分的特性》给出可应用的石油原料包括:Texas原油、Libyan原油、Louisiana原油、California原油、Wyoming原油、Michigan原油、Illinois原油、Ohio原油、Oklahoma原油、Mississippi原油和Canadian原油等以及其他不同地质条件下的原油。适宜的石油原料还包括含有芳烃组分的原油,其脂肪基团或化合物与芳族基团或化合物的质子比约为3~20,最好在4~18之间,轻质馏分或拔顶原油也可用作磺化原料。在此原料中,至少部分沸点低于360℃的碳氢化合物被除去。当然,在实施本发明时,上述各种原油的混合物及馏分或其馏分的混合物皆可作为磺化反应的石油原料。

石油原料也可是经过下述一种或多种炼制过程所得到的物质,包括热处理或催化工艺蒸去轻油、重整、裂解、烷基化、异构化、聚合、脱硫、加氢、脱氢、常减压蒸馏、脱臭等。含有大量芳烃化合物、萘酚化合物及不饱和化合物的石油都可在本发明中使用。尽管较高沸点的石油馏分宜被用作原料,如直馏或精制石脑油馏分也可按照本发明的原理进行磺化。另外,也可通过将两种或两种以上的、不同的精炼石油(包括原油)混合,以得到一些特殊要求的原料,如具有特定可磺化成分及含量的原料或具有特定沸点范围的原料。

石油原料中存在大量性质不同的、各种各样的可磺化或可反应的化合物和物质,包括芳

烃、烯烃及环烷烃和脂肪族碳氢化合物等(某些环烷烃和脂肪族碳氢化合物的反应活性低于其他化合物),依据本发明的原理,上述原料的可磺化程度都不同。

为评价石油原料中可反应的或可磺化成分的含量,可使用一些已知的分析方法,如 ASTM 测定方法 No. D848-62。这一方法通常将过量的 20% 的发烟硫酸加入到石油原料中,然后测定未反应的剩余油量。其他的分析方法,如硅胶色谱法也可代替上述标准方法来测定石油原料中可磺化组分的近似含量(ASTM 测定方法 No. D2007)。

总之,在实施本发明的过程中,作为磺化反应的初始原料,其特征如下:

1. 温度在 15.6℃ 时,重度在 5~60°API 之间。适宜范围在 10~40°API。
2. 沸点在 -29~760℃ 之间(标准大气压),较适合的沸点范围为 260~593.3℃。
3. 可磺化的组分 10%~95% (wt)(占原料总重量 100%)。

在上述可选的石油原料中,最初含有的氧、硫、氮元素不应超过 3%~10% (wt)(占原料总重量 100%)。因为含有这些元素的化合物分子都不能很好地磺化。熟悉本领域的技术人员都知道,通常在石油的原料中会含有一定量的水及一定量的氧、氮、硫原子的碳氢化合物分子。从本发明的目的来看,不必从初始的石油原料中除去这些元素,但最好是这些元素在石油原料中的含量不超过上述限定的范围。

添 加 剂

通常本发明中使用的添加剂是各种各样的有机化合物,其特征是含有各种不同的有机基团,这些有机基团的大部分同至少一个能为磺酸基团取代的质子和至少部分同以下的基团相连接,如芳环基团、碳碳双键或至少以一个键直接同碳原子连接的氧原子。通常在合适的情况下,一种添加剂和/或化合物分子上可能同多个这样的质子和基团连接,也可以使用多种不同类型的添加剂的混合物。尽管本发明不想局限于某一理论或现象,但在本发明中发生磺化反应的原料油里加入一种或几种添加剂,主要是为了加强磺化的原油组分与没有磺化的或不能磺化的原油组分之间在反应过程中的相容性。添加剂在反应体系中的一个突出作用是加强反应物与反应产物之间在反应条件下的相容性(同时应注意到这些添加剂在磺化反应后,在本发明的最终产物中还具有其他的作用)。添加剂使石油组分(反应物和反应产物)保持均匀的溶液或分散状态,并使气态的三氧化硫、石油原料和添加剂的混合物或液体混合物、热交换的表面及反应器壁之间在反应条件下实现均匀的热交换和温度控制。这样,添加剂就被设计成“改善相容性的添加剂”,对磺化工艺和产品实现有效控制。在磺化原油的反应过程中,缺少一种或几种添加剂可能导致各组分分离、液体之间缺乏相容性、热交换不能均匀进行、大量的多磺化物产生、形成过量的酸渣、也不能控制工艺或维持反应稳定性(尽管注意到在某些低粘度的石油原料与溶剂二氯乙烯、三氯乙烷、硝基苯、硝基戊烷以及其他类似化合物混合的石油原料中,可以在至少没有大量添加剂的情况下部分磺化)。然而,在反应物中,通过加入少量的添加剂就能对反应进行控制,使反应区的产品明显改善。添加剂还可以抑制石油原料不期望的过氧化反应,大大降低如磺化剂三氧化硫气体被还原成二氧化硫的损失。例如,在现有的工艺中,用气态或液态 SO_3 对石油原料进行磺化加工时,大约 50% 三氧化硫被还原成二氧化硫,其原因在于三氧化硫的投入比例及原油类型等。根据本发明的工艺原理,三氧化硫的损失可降低至最低。

另外,在石油原料中加入添加剂能明显降低现有技术中经常发生的过磺化反应。如果需要,还能使磺化反应的产物中多磺化物含量更低一些。换言之,添加剂为生产者提供了一种获

得期望的、能完全控制磺化产品中单磺化物和多磺化物比例以及当量分布的方式。例如,可将石油原料分为两条途径进行磺化,一部分与添加剂混合;另一部分没有与添加剂混合,并且两条途径的磺化反应条件和三氧化硫的处理过程都相同。但在这两种情况下的磺化产品当量和单磺化物含量却不同。用硅胶色谱法(ASTM 测试 No. D855 - 56)对含有添加剂的磺化产品进行当量分析,其结果总是比没有添加剂产品的当量高一些。采用对甲苯胺分析法,对含有添加剂的磺化产品进行单磺化物含量分析,其单磺化物含量普遍高于没有添加剂的产品。分析结果证实了这一结论的可靠性,即在进行磺化的石油原料中,同没有加入添加剂的石油原料相比,加入的添加剂减少了产物中多磺化物或低当量的单磺化物(它们通常是不期望的)的数量。当加入一种添加剂时,在磺化反应的产物中,单磺化物与双磺化物比例通常为 3:1 到 50:1。然而在没有添加剂时,两者之间的比例却接近 1:1。用最佳配比的三氧化硫处理时,含有添加剂的磺化产物比没有添加剂的磺化产物性能更优良(例如,石油磺酸盐)。这种优良的特性还体现在含有添加剂的石油原料中,其磺化产物的当量值要大一些,单磺化物的含量要高一些。在超过最佳配比的三氧化硫处理情况下,就容易发生过磺化反应,其结果是当量值和单磺化物的含量都会偏低。因此,通过确定合理的添加剂用量和选择三氧化硫的最佳配比,生产者就会很容易地控制磺化产物中单磺化物和多磺化物的数量。

在磺化反应条件下,添加剂的加入能提高反应产物(磺化的石油)与未反应的石油原料之间的相容性、增溶性、分散性和耦合性,并形成均匀稳定的溶液、分散体系或胶束溶液。尽管这里所描述的添加剂,其物理化学作用可能没完全被准确地解释,但仍可假设添加剂以某种方式提高了石油原料混合物中不能磺化的和/或没有磺化的组分同磺化组分之间的相容性。通过观察,不含添加剂的石油原料与稀释的三氧化硫气体之间进行的膜式磺化反应后,就能得出上述的推测性结论。即当石油原料中可磺化的组分磺化后,它们将在界面上或反应混合物中形成表面层或界面层。在表面层上,磺化组分可能接触更多的三氧化硫气体,发生过磺化反应,引起结焦,形成多磺酸盐。同样,对石油原料和添加剂的混合物与稀释气体三氧化硫之间的磺化反应进行观察,却没有形成明显的界面层,可能是已经磺化的组分与膜内没有磺化的组分之间以均匀混合物、分散体系或乳化体系保持在膜内,结果大大阻止或减小了过磺化反应,并使最终产物中多磺酸盐的数量降至最低。

当然,也可以提出其他理由来解释为什么在石油原料磺化过程中本文描述的添加剂能够促使磺酸盐产量增加,在这里可以不局限于任何的理论或可能的解释。

如上所述,添加剂也能促使在磺化反应的产物中获得期望的当量值,这些产物可能是各种磺化的和未磺化的组分之间的混合物。磺酸盐的当量可以与盐一样定义为它们的化合量,例如,含有 1g 原子的阳离子(通常为铵或钠)的磺酸盐的重量。对一元磺酸盐,当量与分子量相同。在双磺酸盐情况下,化合量正好是分子量的一半,但并不指其当量。也就是说,石油磺酸盐或反应产物的当量可以定义为磺酸盐分子量除以每个分子上磺酸根数目。当量表示单磺酸盐和多磺酸盐的相对数量,如当量随着多磺酸盐增加而降低。

本发明的添加剂可以与各种适合的溶剂作为混合物使用或者几种添加剂混合使用。添加剂本身可能发生磺化或硫酸化反应并与其他产物生成复杂的混合物,也可以直接使用或在使用前需要进一步加工。本发明实际所用的添加剂是从大量的、如下文所述的化学剂中筛选出来,并且它们能够实现至少一种或多种功能。例如,提高石油原料中已磺化的和未磺化的或没有磺化的组分之间的相容性、在磺化反应过程中降低和控制粘度、促使反应物和反应产物之间保持一种均匀溶液或分散状态,这样可实现均匀地进行磺化反应或稳定的热控制和热交换,从