

# 阴非离子表面活性剂的合成及其作为渗吸剂的性能研究

吕莉<sup>1</sup>, 杨嘉慧<sup>1</sup>, 赖小娟<sup>2,3\*</sup>

(1. 中国石油集团川庆钻探工程有限公司长庆井下技术作业公司, 陕西 西安 710021;

2. 陕西科技大学陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021;

3. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以辛基酚聚氧乙烯醚和马来酸酐为原料, 对苯甲磺酸为催化剂, 合成一种可提高致密油压裂液体系渗吸效率的阴非离子表面活性剂 BGT-16。通过红外光谱和核磁共振氢谱对 BGT-16 分子结构进行表征, 并对 BGT-16 的表界面张力、临界胶束浓度、润湿性能、自发渗吸效率等性能进行了测试。结果表明, 质量分数为 0.3% 的 BGT-16 的表面张力为 33.88 mN/m, 界面张力为 3.52 mN/m, CMC 为  $1.19 \times 10^{-4}$  mol/L, 其  $\gamma_{CMC}$  为 33.66 mN/m, 具备良好的表面活性, 对疏水载玻片具有良好的润湿性能; 合成的 BGT-16 的渗吸效率受高盐环境影响较小, 适用范围广。

**关键词:** 酯化; 磺化; 表界面张力; 临界胶束浓度; 润湿性能

中图分类号: TE39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)04-0166-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.031

## Synthesis of anionic nonionic surfactants and their properties as imbibition agent

LV Li<sup>1</sup>, YANG Jia-hui<sup>1</sup>, LAI Xiao-juan<sup>2,3\*</sup>

(1. Changqing Well Technology Work Co., Ltd., CNPC Chuangqing Drilling Engineering Company Limited,

Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Additives for Light Chemical Industry,

Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 3. Shaanxi Research Institute of

Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Using octylphenol polyoxyethylene ether and maleic anhydride as raw materials, and p-benzene sulfonate as catalyst, an anionic nonionic surfactant (BGT-16) which can improve imbibition efficiency of tight oil fracturing liquid system is synthesized. The molecular structure of BGT-16 is characterized by means of infrared spectroscopy and hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy, and the surface interfacial tension, critical micelle concentration, wettability and spontaneous imbibition efficiency of BGT-16 are also tested. It is shown from the results that BGT-16 with a mass fraction of 0.3% has a surface tension of 33.88 mN·m<sup>-1</sup>, an interfacial tension of 3.52 mN·m<sup>-1</sup>, a CMC of  $1.19 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>, and a  $\gamma_{CMC}$  of 33.66 mN·m<sup>-1</sup>, which shows a good surface activity and a good wettability for hydrophobic slides. Moreover, the imbibition efficiency of the synthesized BGT-16 is less affected by the high salt environment and has a wide application range.

**Key words:** esterification; sulfonation; surface/interfacial tension; critical micelle concentration; wettability

在非常规油气田开发过程中, 储层改造对于油气田增产增注具有非常重要的作用<sup>[1-3]</sup>。压裂液作为砂岩油藏储层改造过程中的核心药剂, 在压裂过程中能够起到携砂和造缝的作用, 沟通油气渗流通道, 增加油气产量。在油气田开发过程中, 储层岩石表面的亲水性是决定原油能够顺利从地层中采出最为关键的因素, 但是在油气开采过程中, 岩石表面的润湿性会发生改变<sup>[4-7]</sup>, 地层岩石表面会从水湿转变为油湿, 降低原油在油气渗流孔道的运移速率, 使原油产量降低。如果在压裂液中加入特殊结构的表

面活性剂, 不仅可以进行储层改造, 还改变砂岩岩石表面的润湿性, 将岩石孔隙由油湿变为水湿, 或降低岩石表面的亲油性, 可以提高油气在岩石微孔道的渗流效率<sup>[8]</sup>。

阳离子型表面活性剂可降低溶液的表面张力, 具有润湿、乳化、去污等性能, 但有一定毒性; 阴离子型表面活性剂的浊点高、在砂岩表面吸附少, 但是其抗盐能力较差<sup>[9-10]</sup>; 而非离子型化合物的抗盐能力强, 但是浊点低, 不能用于浊点高的地层<sup>[11]</sup>, 且耐温能力较差。

收稿日期: 2022-12-08; 修回日期: 2023-02-14

基金项目: 陕西省外国专家服务项目(2022WGZJ-27); 陕西省重点研发计划(2023-YBGY-307); 陕西省教育厅服务地方专项项目(21JC005); 西安市科技计划项目(22GXFW0014)

作者简介: 吕莉(1971-), 女, 大专, 工程师, 研究方向为液体体系研发及水分析处理, lvli2022chuangqing@163.com; 赖小娟(1984-), 女, 博士, 教授, 研究方向为油田化学品和功能高分子材料, 通讯联系人, 3578466@163.com。

基于此,笔者以辛基酚聚氧乙烯醚、马来酸酐为反应原料,以对甲基苯磺酸为催化剂,先通过酯化反应得到酯化中间体,再与亚硫酸氢钠进行磺化反应合成了一种阴非离子表面活性剂 BGT-16<sup>[12-15]</sup>,并利用红外光谱、核磁共振氢谱、表界面张力、临界胶束浓度、润湿性能、自发渗吸效率等对其进行评价测试。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

辛基酚聚氧乙烯醚、马来酸酐、对甲基苯磺酸等,工业级;氢氧化钾、亚硫酸氢钠、无水乙醇、盐酸、四氯化碳、苯、丙酮、氢氟酸、煤油等,分析纯。

旋转蒸发器,RE-3000型,上海亚荣生化仪器厂生产;傅里叶变换红外光谱仪,Avater 370型,美国 NICOLET 公司生产;核磁共振波谱仪,AVANVE型,瑞士布鲁克公司生产;表面张力仪,Attention Sigma 702型,Biolin Scientific 生产;HAAKE MARS IV流变仪,德国哈克公司生产;光学接触角测量仪,null型,德国 KRUSS 生产。

### 1.2 BGT-16的合成

#### 1.2.1 酯化反应

在三口烧瓶中加入摩尔数相等的辛基酚聚氧乙烯醚和马来酸酐,再加入一定量的催化剂对甲苯磺酸,连接回流装置,搅拌,升温至 95℃,回流 3 h,测定酸值,待酸值稳定后停止反应。酯化反应原理如图 1 所示。

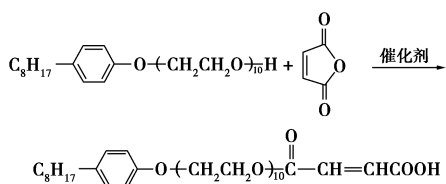


图 1 酯化反应原理

#### 1.2.2 磺化反应

配制与马来酸酐摩尔数相等的 25% 亚硫酸氢钠溶液,倒入烧瓶中并升温至 70℃,将上述酯化产物缓慢加入烧瓶中,在 95℃ 的条件下反应 3 h。每反应一段时间取样测试其碘值。磺化反应原理如图 2 所示。

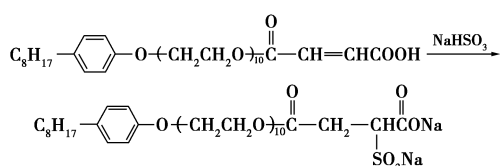


图 2 磺化反应原理

### 1.3 红外光谱测试 (FT-IR)

利用傅里叶红外光谱仪测试辛基酚聚氧乙烯醚、酯化中间体和磺化后目标产物的红外光谱,分析其官能团构成。

### 1.4 核磁共振氢谱测试 (HNMR)

利用核磁共振波谱仪分析辛基酚聚氧乙烯醚、酯化中间体和磺化后目标产物分子链中氢原子的分布情况。

### 1.5 表面张力的测试

室温下,利用 Attention Sigma 702 型表面张力仪测试 BGT-16 溶液的表界面张力,具体测定流程参照标准 SY/T 5370—2018《表面及界面张力测定方法》。

### 1.6 临界胶束浓度的测试

配制不同浓度的 BGT-16 溶液,利用吊环法对该溶液的表面张力进行测定,测试方法参考 SY/T 5370—2018《表面及界面张力测定方法》,作出  $\gamma$ -lgC 曲线,将曲线转折点两侧的直线部分外延,相交点即为该溶液的临界胶束浓度 CMC<sup>[16]</sup>。

### 1.7 润湿性能的测试

载玻片的制备:载玻片规格:76.2 mm×25.4 mm×1 mm。

(1)依次用四氯化碳、V(苯):V(丙酮):V(乙醇)=7:1.5:1.5 超声处理 30 min,除去表面有机物质。

(2)依次用稀盐酸溶液(质量比为 1:10)、10% 的氢氟酸溶液进行超声,对载玻片表面进行粗糙、活化处理约 30 min。

(3)用蒸馏水进行超声清洗,除去残留的酸,直至 pH>6.5,105℃ 烘干。

(4)按照质量比配置老化油,老化油质量组成为  $m(\text{原油}):m(\text{航空煤油}):m(90^\# \text{沥青})=2:4:4$ 。

(5)将步骤(3)处理后的载玻片完全浸没在老化油中,60℃ 下老化 2~4 周。

(6)将载玻片取出,用煤油浸润 2 min 清洗载玻片表面沉积的沥青,以不影响观察为准。

(7)用氮气将载玻片表面煤油吹干,放置在 60℃ 密闭环境下烘干,得到油湿载玻片,保存备用。采用《SYT 5153—2017 油藏岩石润湿性测定方法》中接触角法测定岩心润湿性能的改变。

### 1.8 自发渗吸效率测试

渗吸实验研究中,大多采用体积法或称重法进行渗吸实验研究<sup>[17-20]</sup>。本实验中采用称重法,

将老化好的岩心柱用线绑定并悬挂在分析天平上,由于油、水的密度差,岩样吸水排油,质量逐渐增加,引入渗吸速度和渗吸采收率等参数作为评价参数,对比不同条件下的渗吸效果,渗吸效率计算式为:

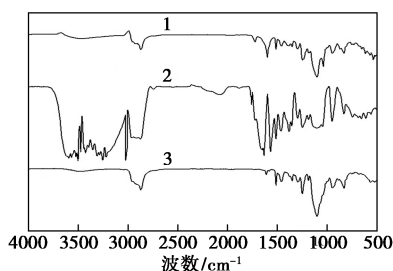
$$R = \{(\Delta m \times \rho_o) / [(\rho_w - \rho_o)m_o]\} \times 100\%$$

式中: $R$  为岩样在  $t$  时刻的渗吸效率,%; $\Delta m$  为  $t$  时刻的岩样增加的质量, g; $\rho_w$  为实验用水密度,  $g/cm^3$ ; $\rho_o$  为模拟油密度,  $g/cm^3$ ; $m_o$  为岩样的饱和增加油的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

对原料辛基酚聚氧乙烯醚、酯化反应中间体以及磺化产物进行 FT-IR 分析,结果如图 3 所示。



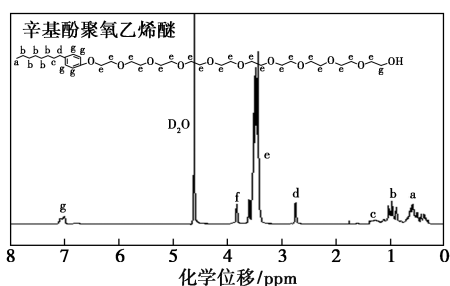
1—辛基酚聚氧乙烯醚;2—酯化中间体;3—磺化产物

图 3 原料、酯化中间体及磺化产物红外谱图

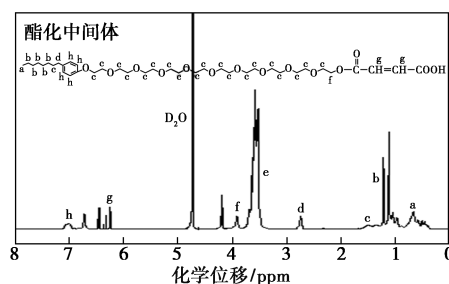
由图 3 可知,1 850~1 720  $cm^{-1}$  处为  $-C=O$  的伸缩振动峰;1 640  $cm^{-1}$  附近为  $-C=C$  的伸缩振动峰;1 300~1 000  $cm^{-1}$  处为  $C-O$  伸缩振动峰;1 110  $cm^{-1}$  附近为聚氧乙烯醚链段  $C-O-C$  伸缩振动峰;1 030  $cm^{-1}$  为磺酸根的伸缩振动峰。红外谱图中相应的峰都能在分子式中找到对应的结构,由此判断所得产物为设计产物。

### 2.2 核磁共振氢谱测试

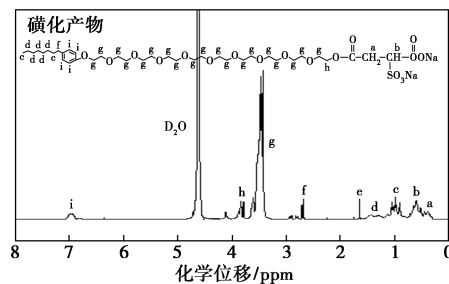
对原料辛基酚聚氧乙烯醚、酯化反应中间体以及磺化产物进行 HNMR 分析,结果如图 4 所示。



(a) 辛基酚聚氧乙烯醚



(b) 酯化反应中间体



(c) 磺化产物

图 4 原料、酯化中间体及磺化产物核磁氢谱

由图 4(a) 可知,化学位移为 0.62 ppm 处为甲基上 H 原子;化学位移为 0.95 ppm 为亚甲基上 H 原子,化学位移为 1.37 ppm 是与苯环取代基连接的亚甲基上的 H 原子;化学位移 2.61 ppm 处是与苯环连接亚甲基上 H 原子;化学位移 3.43 ppm 处是醚键上 H 原子;化学位移 3.80 ppm 是与末端羟基相连的亚甲基上 H 原子;化学位移 7.13 ppm 为苯环上 H 原子。

由图 4(b) 可知,化学位移 0.65 ppm 处为与酯基相连碳上 H 原子;化学位移 1.13 ppm 处为亚甲基上 H 原子;化学位移 1.48 ppm 处是与苯环取代基连接的亚甲基上的 H 原子;化学位移 2.70 ppm 处是与苯环连接亚甲基上 H 原子;化学位移 3.51 ppm 处是醚键上 H 原子;化学位移 3.85 ppm 是与酯基氧原子相连的亚甲基上 H 原子;化学位移 6.21 ppm 为碳碳双键上 H 原子;化学位移 6.96 ppm 为苯环上 H 原子;羧基中的氢在重水中发生了电离,因此在谱图中不显示。

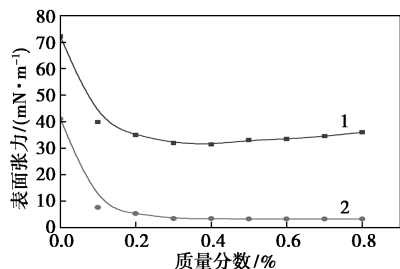
由图 4(c) 可知,化学位移 0.39 ppm 处为甲基上 H 原子;化学位移 0.55 ppm 为碳硫键与碳原子相连的 H 原子;化学位移 0.83 ppm 处为甲基上 H 原子;化学位移 1.38 ppm 处为亚甲基上 H 原子;化学位移 1.60 ppm 处是与苯环取代基连接的亚甲基上的 H 原子;化学位移 2.63 ppm 处是与苯环连接亚甲基上 H 原子;化学位移 3.48 ppm 处是醚键上 H 原子;化学位移 3.68 ppm 是与酯基氧原子相连的亚

甲基上 H 原子;化学位移 6.96 ppm 为苯环上 H 原子。

综合以上核磁氢谱的分布范围,说明合成的阴非离子表面活性剂成功进行了酯化和磺化。

### 2.3 表界面张力测试

不同 BGT-16 溶液质量分数下的表界面张力如图 5 所示。



1—表面张力;2—界面张力

图 5 不同 BGT-16 溶液质量分数下的表面张力和界面张力

由图 5 可知,随着 BGT-16 质量分数的增大,表面张力先降低后升高,界面张力先降低后基本保持不变,这是因为表面活性剂中包含亲水和亲油基团,将表面活性剂配成一定质量分数的溶液后,表面活性剂中的亲水基团朝向水相,亲油基团朝向空气,整齐排列在水相表面,因此,水相表面分布着一层亲油基团,表面能降低,因此表界面张力降低。随着 BGT-16 质量分数的增大,表面活性剂分子开始密集,溶液表面由柔性变为刚性,因此表面张力逐渐增大而界面张力基本保持不变。当 BGT-16 溶液的质量分数为 0.3% 时,表面张力为 33.88 mN/m,界面张力为 3.52 mN/m。

### 2.4 临界胶束浓度测试

BGT-16 的临界胶束浓度 CMC 及临界表面张力  $\gamma_{\text{CMC}}$  如图 6 所示。

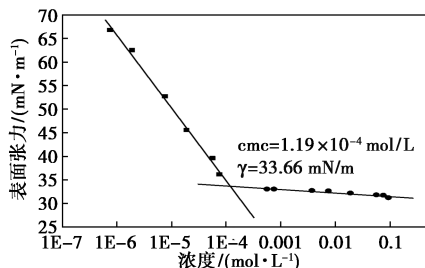


图 6 BGT-16 的临界胶束浓度 CMC 及临界表面张力  $\gamma_{\text{CMC}}$

CMC 是指胶团形成的难易程度,可以用来衡量表面活性剂的表面活性。CMC 越小,表明表面活性

剂形成胶团所需的浓度越低,其达到表面饱和吸附的浓度越低,因此,起到润湿、渗透等理化性质所需的表面活性剂的浓度也就越低<sup>[21]</sup>。由图 6 可知,当 BGT-16 的浓度小于  $1.19 \times 10^{-4}$  mol/L 时,表面张力随着 BGT-16 浓度的增加而降低;当 BGT-16 的浓度大于  $1.19 \times 10^{-4}$  mol/L 时,表面张力基本保持不变,因此,合成的 BGT-16 的 CMC 为  $1.19 \times 10^{-4}$  mol/L,而  $\gamma_{\text{CMC}}$  为 33.66 mN/m,说明 BGT-16 具有一定降低表面张力的能力,有较好的表面活性。

### 2.5 润湿性能测试

(1) 配置质量分数为 0.2% 的 BGT-16 溶液。

(2) 将疏水载玻片放在仪器测试平台上,通过进样器滴加蒸馏水至载玻片上表面,记录接触角初始数据  $\theta_0$ 。

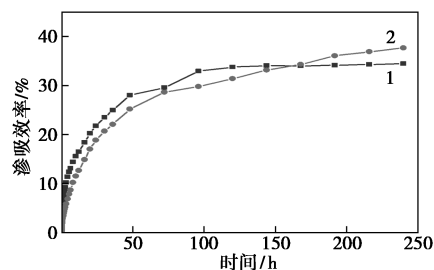
(3) 将疏水载玻片浸没在待测液中,60℃ 恒温浸泡,测试面保持相同朝向。

(4) 浸泡 12、24 h 后,将载玻片表面用氮气吹干,重复步骤(2),记录接触角数据  $\theta_n$ 。

经老化油处理后的载玻片分别用蒸馏水和 0.2% BGT-16 溶液浸泡 12、24 h,测得的接触角分别为 103.30、102.29、76.92、73.55°,通过对比可知,载玻片呈油湿性,当 BGT-16 溶液与油湿性载玻片接触后,接触角明显减小,BGT-16 溶液对载玻片表面润湿性的改变效果较好。

### 2.6 自发渗吸效率测试

在清水和 10 000  $\mu\text{g/g}$  矿化水环境下对合成的 BGT-16 进行渗吸性能实验评价,渗吸效率随时间的变化曲线如图 7 所示。



1—清水 0.5% BGT-16;2—10 000  $\mu\text{g/g}$  0.5% BGT-16

图 7 清水与 10 000  $\mu\text{g/g}$  矿化水下 0.5% 的 BGT-16 的渗吸效率

由图 7 可知,合成的 BGT-16 的渗吸效率在自发渗吸初始阶段,渗吸速度最快,随着时间的增加,渗吸速度逐渐减慢。对比清水和 10 000  $\mu\text{g/g}$  矿化水环境下的渗吸效率可以看出,160 h 前,清水环境下的渗吸效率高于 10 000  $\mu\text{g/g}$  矿化水下的渗吸效

率;160 h 后,则相反,说明 BGT-16 具有良好的耐盐性。

### 3 结论

(1)以辛基酚聚氧乙烯醚和马来酸酐为原料合成了阴非离子表面活性剂(BGT-16),利用红外光谱和核磁共振氢谱对产物的分子结构进行了表征,结果表明所得产物为设计产物。

(2)通过对 BGT-16 的表界面张力、临界胶束浓度、润湿性能和自发渗吸效率的测试,确定了 BGT-16 的表面张力为 33.88 mN/m,界面张力为 3.52 mN/m,临界胶束浓度为  $1.19 \times 10^{-4}$  mol/L,对疏水载玻片具有良好的润湿性能,且合成的 BGT-16 的渗吸效率受高盐环境影响较小、适用范围广。

### 参考文献

- [1] 穆海林,刘兴浩,刘江浩,等.非常规储层体积压裂技术在致密砂岩储层改造中的应用[J].天然气勘探与开发,2014,37(2):56-60,63,11.
- [2] 刘鑫,青松.苏里格气田致密性砂岩储层深度改造技术[J].石油化工应用,2018,37(4):79-82,92.
- [3] 段华,邓燕,李枚,等.元坝地区深层致密砂岩储层改造技术分析[J].钻采工艺,2019,42(4):40-43,8.
- [4] 王云龙,胡淳竣,刘淑霞,等.低渗透油藏动态渗吸机理实验研究及数字岩心模拟[J].科学技术与工程,2021,21(5):1789-1794.
- [5] Junjie,Zhong, Ali, *et al.* Nanomodel visualization of fluid injections in tight formations[J]. Nanoscale, 2018, 10(46):21994-22002.
- [6] 王君如,杨胜来,曹庚杰,等.致密油岩心渗吸机理及表面活性剂提高采收率实验[J].科学技术与工程,2020,20(3):1044-1050.
- [7] 王兴坤,刘逸飞,易飞,等.基质-裂缝双重介质表面活性剂渗吸提高原油动用特征[J].油田化学,2022,39(1):108-114.
- [8] Hou B,Zhang F,Wang S,*et al.* Mechanisms of spontaneous imbibition and wettability reversal of sandstone cores by a novel imbibition agent[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(3):1316-1325.
- [9] 李长平,李东胜,张芷豪,等.耐温耐盐复配型表面活性剂应用于油田降压增注的研究进展[J].应用化工,2020,49(12):3199-3204.
- [10] 曹云丽,徐伏,王莉,等.双子表面活性剂的应用研究进展[J].日用化学工业,2011,41(1):46-49.
- [11] 何超.石油开采中表面活性剂驱的应用与展望分析[J].化工管理,2017(36):19.
- [12] 张超,翁景峥,卢玉栋,等.琥珀酸壬基酚聚氧乙烯醚正烷醇双酯磺酸盐的合成与性能[J].福建师范大学学报(自然科学版),2010,26(6):69-72.
- [13] 陈兰,孙铭勤,董雯.砂岩-非离子表面活性剂的润湿性及酸液助排性能[J].承德石油高等专科学校学报,2008,(3):9-13.
- [14] 张永民,牛金平,李秋小.壬基酚聚氧乙烯醚磺酸钠的合成及性能[J].精细石油化工,2009,26(2):4-7.
- [15] 任翠翠,牛金平.壬基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚磺酸盐的应用性能[J].精细化工,2012,29(8):738-741,782.
- [16] 潘永强,李强,鞠玉芹,等.产生物表面活性剂菌 SP-7 发酵液的性能[J].油田化学,2003,20(2):183-185.
- [17] 张健,赵娟,杨光,等.低渗油藏自发渗吸驱油效率测定新方法[J].油田化学,2020,37(4):726-729.
- [18] 王牧邦,蒋林宏,包建银,等.渗吸实验描述与方法适用性评价[J].石油化工应用,2015,(12):102-105.
- [19] 张翼,马德胜,朱友益.化学渗吸采油理论与实验新方法[M].北京:科学出版社,2018:80-83.
- [20] 钟家峻,杨小军,陈燕虎,等.低渗透岩心自然渗吸实验新方法[J].石油化工应用,2013,32(6):61-65.
- [21] Zhong Hua, Yang Xin, Tav Fei, *et al.* Aggregate-based sub-CMC solubilization of n-alkanes by monorhamnolipid biosurfactant[J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(3):2028. ■
- [22] Qi X, Huang K, Wu X, *et al.* Novel fabrication of N-doped hierarchically porous carbon with exceptional potassium storage properties[J]. Carbon, 2018, 131:79-85.
- [23] 朱天宜.氟、氮共掺杂碳基复合材料的制备及其超级电容性能研究[D].上海:东华大学,2019.
- [24] Yang Z, Yao Z, Li G, *et al.* Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction[J]. ACS Nano, 2012, 6(1):205-211.
- [25] Lv Y, Yang L, Cao D. Sulfur nitrogen and fluorine triple-doped metal-free carbon electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. ChemElectroChem, 2018, 6(3):741-747.
- [26] Wang Z, Wang J, Li Z, *et al.* Synthesis of fluorinated graphene with tunable degree of fluorination[J]. Carbon, 2012, 50(15):5403-5410.
- [27] Belkhir I, Germain A, Fajula F, *et al.* Role of cobalt molecular sieves in the liquid-phase oxidation of cyclohexane to adipic acid[J]. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1998, 94(12):1761-1764. ■
- (上接第 165 页)
- [16] 吴再坤.新型硫脲聚合物的合成及其生物活性研究[D].长沙:中南大学,2007.
- [17] 黄运瑞,陈欣,韩文芬.N-苯甲酰基-N'-苯并噻唑硫脲的合成及阴离子识别[J].精细化工,2018,35(8):1267-1270,1319.
- [18] Vaithilingam S, Thangavel Ravivarman R, Muthukaruppan A. Development of cashew nut shell carbon reinforced thiourea based biophenolic benzoxazine-epoxy composites: High performance biobased coating materials[J]. Polymer Composites, 2020, 41(5):1950-1961.
- [19] Liu S, Cai Y, Zhao X, *et al.* Sulfur-doped nanoporous carbon spheres with ultrahigh specific surface area and high electrochemical activity for supercapacitor[J]. Journal of Power Sources, 2017, 360:373-382.
- [20] Cai Y, Luo Y, Xiao Y, *et al.* Facile synthesis of three-dimensional heteroatom-doped and hierarchical egg-box-like carbons derived from moringa oleifera branches for high-performance supercapacitors[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(48):33060-33071.
- [21] 黄世争.氮氟共掺杂石墨烯的制备及其电化学性能研究[D].天津:天津大学,2016.