

# 脂肪醇聚氧乙烯醚丙基磺酸盐的合成与性能研究

王时宇<sup>1\*</sup>, 曹绪龙<sup>2</sup>, 祝仰文<sup>2</sup>, 刘坤<sup>1</sup>, 丁伟<sup>1</sup>, 曲广森<sup>1</sup>

(1. 东北石油大学化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318;  
2. 中国石化胜利油田分公司地质科学研究院, 山东 东营 257015)

**摘要:**以脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-5)和3-氯-2-羟丙基磺酸钠为主要反应原料,合成了脂肪醇聚氧乙烯醚丙基磺酸钠(AESO-5)。考察了反应温度、反应时间、原料摩尔比对产率的影响,并对其理化性能进行了测试。结果表明:在3-氯-2-羟丙基磺酸钠与醇醚钠摩尔比为1:1.5,反应温度为84℃,反应时间为6 h的条件下,目的产物收率最高为62.97%。产物的表面张力和临界胶束浓度分别为31.06 mN/m和 $2.2 \times 10^{-4}$  mol/L。产物与十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)相比,耐温抗盐性较好。

**关键词:**脂肪醇聚氧乙烯醚丙基磺酸钠;合成;表面张力;耐温抗盐

中图分类号:TQ423.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0071-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.017

## Synthesis and performance of alkyl alcohol polyoxyethylene propyl ether sulfonate

WANG Shi-yu<sup>1\*</sup>, CAO Xu-long<sup>2</sup>, ZHU Yang-wen<sup>2</sup>, LIU Kun<sup>1</sup>, DING Wei<sup>1</sup>, QU Guang-miao<sup>1</sup>

(1. Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, Chemistry and Chemical Engineering College of Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China; 2. Geological Scientific Research Institute, Shengli Oilfield Branch Company, SINOPEC, Dongying 257015, China)

**Abstract:** The alkyl alcohol polyoxyethylene propyl ether sulfonate (AESO-5) is synthesized through two steps using fatty ethoxylate (AEO-5) and sodium 3-chloro-2-hydroxy propanesulfate made by our own laboratory as the main raw materials. The effects of reaction temperature, reaction time and molar ratio of raw materials on the yield of AESO-5 are studied. The structure of AESO-5 is determined by FT-IR. The surface (interfacial) tension and the capacity of emulsifying, temperature resistance, salt tolerance are also tested. The optimum synthesis conditions of AESO-5 are obtained as follows: 84°C of reaction temperature, 6 hours of reaction time and 1.5 molar ratio of sodium 3-chloro-2-hydroxy propanesulfate to AEO-5. Under the optimum reaction conditions, the yield of AESO-5 can reach up to 62.97%. The surface tension and the critical micelle concentration of AESO-5 are  $31.06 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  and  $2.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectively. Compared with sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and sodium alcohol ether sulphate (AES), the product AESO-5 has better temperature resistance and salt tolerance properties, which can be used to enhance oil recovery in a high temperature and high salinity reservoir.

**Key words:** alkyl alcohol polyoxyethylene propyl ether sulfonate; synthesis; surface tension; emulsify; temperature resistance and salt tolerance

根据我国油藏的地质特性,化学驱已成为提高老油田采收率的重要技术之一。其中表面活性剂驱因经济和技术上的优势已得到广泛应用,被认为是最有潜力的一种驱油方式<sup>[1-5]</sup>。当前应用较多的有阴离子型表面活性剂(如石油磺酸盐、合成烷基苯磺酸盐)和非离子型表面活性剂(如醇醚硫酸盐)。但由于非离子型表面活性剂不耐温,而阴离子型表面活性剂耐盐性能差,使得他们均不能单独应用于高温、高矿化度条件下的油藏。而将非离子表面活性剂和阴离子活性剂复配使用时,往往会出严重的色谱分离现象<sup>[6]</sup>。因此,设计一种兼具抗盐与耐温性能的表面活性剂已成为现今该领域探究的

热点。

脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸盐是一种新型阴-非两性表面活性剂,由于其分子内同时含有氧乙烯基和磺酸基2种不同性质的亲水基,因此具有良好的水溶性、抗硬水、抗吸附、耐高温高盐和高效的发泡能力等特点,可以用作高温高矿化度油藏的化学驱油剂<sup>[7-12]</sup>。

目前合成醇醚磺酸盐主要有 stecker 法、羟乙基磺酸钠法、氯丙基磺酸钠法、丙烷磺内酯法、硫酸酯盐转化法、烯烃加成法等<sup>[13]</sup>。其中氯丙磺酸钠法副产物少,产物易分离提纯,设备简易,实验工业化的可能性更大,但此方法的相关文献报道较少。笔者

根据磺氯丙基磺酸钠法,以脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-5)、3-氯-2-羟基丙磺酸钠为主要反应原料合成醇醚磺酸盐,优化了反应工艺条件并对该表面活性剂的表(界)面张力、乳化和耐温抗盐等性能进行了评价。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

3-氯-2-羟基丙磺酸钠(质量分数 $\geq 97\%$ ),实验室自制(参考文献[14]中所述的方法制备);脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-5),工业级(质量分数 $\geq 96\%$ ),辽宁省大石桥市宏达化工厂生产;甲苯、氢氧化钠、环己烷、无水乙醇均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES),活性物质质量分数为70%,广州市诚壹明化工有限公司生产;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),分析纯,上海盛众精细化工有限公司生产;海明1622(质量分数 $> 99\%$ ),北京迈瑞达科技有限公司生产。

DF-II 数显集热式磁力搅拌器,金坛市盛蓝仪器制造有限公司生产;R-201 型旋转蒸发器,上海申胜生物技术有限公司生产;DZF 型真空干燥箱,北京市永光明医疗仪器有限公司生产;TENSOR 红外光谱仪,布鲁克光谱仪器公司生产;超低界面张力仪 SITE100,德国 Kruss 公司生产。

### 1.2 脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸钠的合成方法

醇醚钠的合成反应:向连有分水器和冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中投入一定摩尔比的 AEO-5 和氢氧化钠,再向其中加入 100 mL 环己烷,油浴搅拌加热到 80~90℃,利用共沸蒸馏将反应生成的水除去。反应完成后,去除反应瓶中残余的环己烷。

磺化反应:将上述醇醚钠转移至恒压滴定漏斗中,并向反应瓶中投入一定量的甲苯和 3-氯-2-羟基丙磺酸钠,升温,逐滴加入醇醚钠,充分搅拌反应后得到粗产物,采用直接两相滴定法测定粗产物中活性物的含量并计算产物的收率<sup>[15]</sup>。

### 1.3 产物后处理

所得粗产物杂质主要为未反应的脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-5)和过量的 3-氯-2-羟基丙磺酸钠,旋蒸除去粗产物中的甲苯,再将产物用热无水乙醇溶解,趁热滤除无机盐;加入适量的水( $\phi = 30\%$  体系),用沸程为 60~90℃ 的石油醚多次萃取至石油醚层无色,旋转蒸发掉无水乙醇和水,经无水乙醇重结晶 3 次,60℃ 真空干燥后得到纯净的白色粉末固体。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件优化

#### 2.1.1 物料比对产物收率的影响

根据化学动力学原理,增大 3-氯-2-羟基丙磺酸钠与醇醚钠的摩尔比,有利于产物收率的提高。由于磺化剂以固体粉末形式参与反应,过多的磺化剂会凝结成块而不能很好地参与磺化反应,并且成块的磺化剂会包裹住搅拌器使反应难以进行。因此,研究了原料比对合成产物收率的影响,结果如图 1 所示。

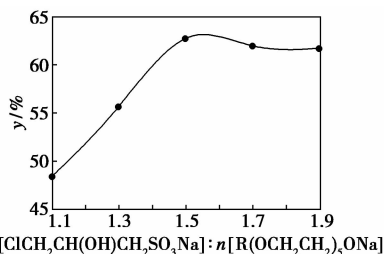


图 1  $n[\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}] / n[\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{ONa}]$  对合成产物脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸钠(5)收率(y)的影响

由图 1 可知,随着 3-氯-2-羟基丙磺酸钠与醇醚钠的摩尔比的增大,产物收率逐渐升高。当 3-氯-2-羟基丙磺酸钠与醇醚钠的摩尔比达到 1.5:1 时,产物收率最高。继续加大原料摩尔比,产物的收率变化平缓。由此可知,当 3-氯-2-羟基丙磺酸钠与醇醚钠的摩尔比为 1.5:1 时,2 种物料接触面积已达到饱和状态,因此较适宜的 3-氯-2-羟基丙磺酸钠与醇醚钠的摩尔比为 1.5:1。

#### 2.1.2 反应温度对产物收率的影响

在 3-氯-3-羟基丙磺酸钠与醇醚钠摩尔比为 1.5:1,反应时间为 6 h 的反应条件下,温度对产物收率的影响如图 2 所示。

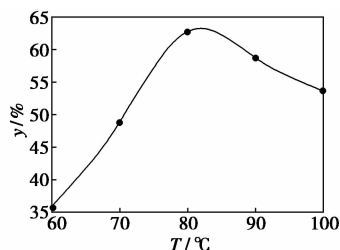


图 2 反应温度对合成产物脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸钠(5)收率(y)的影响

由图 2 可知,当反应温度小于 80℃ 时,产物收

率增加很快,这说明温度对产物的收率有较大影响,80℃时产物的收率到最高;之后温度继续升高,目的产物的收率开始下降,原因是反应温度的升高会增加反应物中活化分子的有效碰撞,继而快速提高目的产物的收率,但超过一定温度,副反应逐渐增多,目的产物和副产物相互作用会进一步发生副反应。另外,由于原料浓度降低,副产物浓度升高,根据质量作用定律,此时副反应速率占主导地位,进而影响产物的有效含量。因此,适宜的反应温度为80~85℃。

### 2.1.3 反应时间对产物收率的影响

在  $n(3\text{-氯-2-羟基丙磺酸钠})/n(\text{醇醚钠}) = 1.5$ , 反应温度为80℃的条件下,反应时间对产物收率的影响如图3所示。由图3可知,目的产物的收率随着反应时间的延长而升高,在6h时达到最高。但反应时间的延长不仅会提高原料转化率,同时也会降低化学反应的选择性并导致副反应的增加,从而使反应收率略有下降。因此,实验最适宜的反应时间为6h左右。

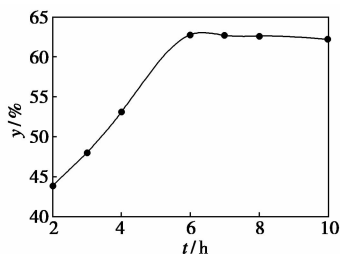


图3 反应时间对合成产物脂肪醇聚氧乙烯醚(5)收率( $\gamma$ )的影响

## 2.2 合成产物的红外光谱

产物脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸钠的红外光谱图如图4所示。其主要吸收峰为:3 358.75  $\text{cm}^{-1}$ 为—OH的伸缩振动,2 938.61  $\text{cm}^{-1}$ 为—CH<sub>3</sub>的红外伸缩振动特征峰,2 842.71  $\text{cm}^{-1}$ 为—CH<sub>2</sub>—的红外伸缩振动特征峰,729.51  $\text{cm}^{-1}$ 为—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—的摇摆振动峰,在1 093.26  $\text{cm}^{-1}$ 处有尖锐吸收峰,证明存在

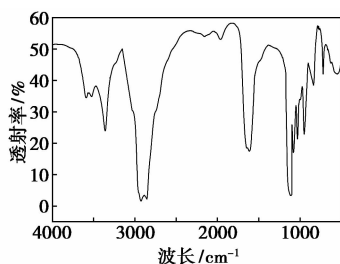


图4 产物 AESO-5 的红外吸收光谱

C—O—C 醚键,在1 164.92、1 037.41  $\text{cm}^{-1}$ 处有强尖锐吸收峰,为—SO<sub>3</sub>Na的特征峰。确定合成了脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸钠。

## 2.3 表面张力的测定

以表面张力( $\gamma$ )对表面活性剂浓度的对数( $\lg c$ )作图,如图5所示,其中临界胶束浓度取决于斜率突变处的数值。由图5可知,表面活性剂水溶液的临界胶束浓度为  $2.2 \times 10^{-4}$  mol/L,临界胶束浓度下的表面张力为31.06 mN/m。AESO与SDBS的表面性能数值对比如表1所示。从表1中可以看出,AESO-5的临界胶束浓度比SDBS低1个数量级,表面张力相对较低,表现出优异的表面活性。

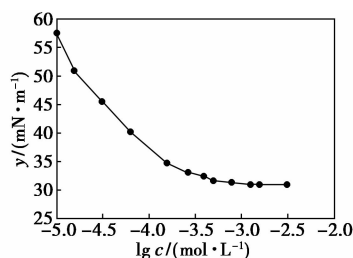


图5 30℃下 AESO 水溶液的  $\gamma - \lg c$  曲线

表1 AESO-5 与 SDBS 表面性能比较

名称	CMC/(mol·L <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\text{cmc}}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
AESO	$2.2 \times 10^{-4}$	31.06
SDBS	$14.7 \times 10^{-4}$	40.83

## 2.4 界面张力的测定

在45℃条件下,质量分数为0.3%的AESO-5溶液与大庆原油间界面张力随时间的变化情况如图6所示。由图6可知,AESO-5表面活性剂溶液与原油间的界面张力整体呈下降趋势,表面活性剂与原油接触30 min之前,其界面张力迅速下降,当界面张力达到最低值  $8.13 \times 10^{-3}$  mN/m之后,则变化趋于稳定。

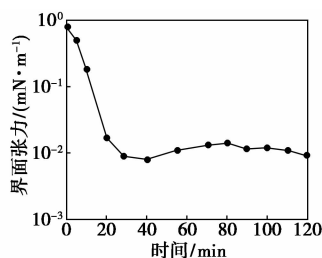


图6 AESO-5 的动态界面张力

## 2.5 耐温性能

质量分数为0.5%的表面活性剂AESO-5和

AES水溶液随放置时间的延长,剩余活性物质量分数的变化情况如表2和表3所示。

表2 80℃条件下 AESO-5、AES 和 SDBS 的活性物质量分数与水解时间的关系

水解时间/h	AESO <sub>5</sub> 活性物质量分数/%	AES 活性物质量分数/%	SDBS 活性物质量分数/%
0	62.9	70.0	93.6
2	62.7	69.6	93.5
8	62.2	68.3	93.2
12	62.1	64.7	93.0
24	61.4	57.4	92.4

表3 120℃条件下表面活性剂 AESO-5 的活性物质量分数与水解时间的关系

水解时间/h	0	2	4	8	12
活性物质量分数/%	62.8	62.5	61.2	60.8	59.7

由表2和表3可知,在80℃条件下,AESO-5和SDBS水溶液中的活性物质量分数下降相对值分别为1.5%和1.2%;同等条件,AES水溶液水解现象比较明显。而在120℃的条件下,AESO水溶液的活性物质量分数下降相对值为3%左右,相比80℃的测试条件,活性物质量分数下降幅度较大,表明温度也会对AESO-5水溶液的稳定性有影响。但2种测试温度下,AESO-5的有效质量分数变化均不明显,说明产物具有良好的抗盐性能。

## 2.6 耐盐性能

配制质量分数为0.5%的AES、SDBS、AESO-5表面活性剂水溶液,向其中加入NaCl,搅拌溶解,随后置于40℃水浴中保温24h,观察溶液是否有新相出现,如表4所示。由表4可知,当NaCl的质量浓度为50g/L时,表面活性剂SDBS溶液开始有新相出现,而AESO-5和AES表面活性剂溶液对应的NaCl的质量浓度分别为150g/L和120g/L。通常由于无机盐的作用,溶液中反离子量会增多,而这会降低表面活性剂胶束的负电荷密度,使得表面活性

表4 氯化钠质量浓度对AESO-5、AES和SDBS耐盐性能的影响

表面活性剂	NaCl 质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )					
	20	50	80	120	150	180
AESO-5	—	—	—	—	+	+
SDBS	—	+	+	+	+	+
AES	—	—	—	+	+	+

注:“—”表示未析出盐,“+”表示析出盐。

剂溶液更容易出现胶束沉淀,使溶液出现新相。但AESO-5和AES表面活性剂的分子结构中均含有氧乙烯基团,当其与水分子形成氢键时,表面活性剂分子的亲水性增大,在一定程度上阻碍了胶束的凝聚,使得溶液中不易出现新相,耐盐性大大增强。

## 3 结论

(1)以脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-5)、3-氯-2-羟基丙磺酸钠为主要原料,两步法合成了产物脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸钠(AESO-5)。优化工艺条件为: $n(3\text{-氯-2-羟基丙磺酸钠}):n(\text{醇醚钠})=1.5:1$ ,反应温度为84℃,反应时间为6h。产物的收率可达62.97%。通过红外光谱分析,证实合成了产物AESO-5。

(2)性能测定结果表明:脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸钠(AESO-5)的表面张力为31.06mN/m,临界胶束浓度为 $2.2 \times 10^{-4}$ mol/L,明显优于传统的阴离子表面活性剂(SDBS)。产物AESO-5与大庆原油间界面张力最低值能达到 $8.13 \times 10^{-3}$ mN/m。

(3)耐温抗盐测试表明:脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸钠(AESO-5)与十二烷基苯磺酸钠(SDBS)相比,耐盐性更为突出。在80℃和100℃的条件下,相对于脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)来说,热稳定性更好。

## 参考文献

- [1] 唐红娇,侯吉瑞,赵凤兰,等.油田用非离子型及阴-非离子型表面活性剂的应用进展[J].油田化学,2011,28(1):115-118.
- [2] Iglauer S, Wu Y, Shuler P, et al. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential[J]. J Pet Sci Eng, 2010, 71(1/2): 23-29.
- [3] Ayoub J A, Hutchins R D, Bas F V D, et al. New results improve fracture cleanup characterization and damage mitigation[J]. Spe Production & Operations, 2009, 24(3): 374-380.
- [4] Mohammadi H, Delshad M, Pope G A. Mechanistic modeling of alkaline/surfactant/polymer floods[J]. Spe Reservoir Evaluation & Engineering, 2009, 12(4): 518-527.
- [5] Zhang F, Hao J K, Lv W, et al. Design and application of down hole oil production and water injection separation in the same well of high water cut and fault-block oil field[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2010, 17(3): 357-359.
- [6] 牛瑞霞,宋华,孙双波,等.适用于高矿化度油藏的醇(酚)聚氧乙烯基醚磺酸盐合成进展[J].化工进展,2013,32(1):166-173.
- [7] Stache H W. Anionic surfactants: Organic chemistry, surfactant science series 56[M]. New York: Marcel Dekker Press, 1996: 233.

(下转第76页)

分析,同时通过产品在乳胶漆方面的应用试验检验产品应用性能。

## 1 实验

### 1.1 试剂

异丙醇,纯度 99.5%,工业级;NaOH,纯度 99.8%,工业级;CH<sub>3</sub>COOH,纯度 99.8%,工业级;环氧乙烷,纯度 99.9%,工业级;HI,57%,分析纯;水,普通自来水;精制棉纤维素 1000#,江苏镇江生产;DOWS HEC250 型样品为市场购得。

### 1.2 反应设备

500 L 立式不锈钢反应釜,耐压 4 MPa/cm<sup>2</sup>,双螺带搅拌桨,搅拌器为可调式,试验中选择转速为 80 r/min。

### 1.3 测试设备

质谱仪;色谱仪;红外光谱仪。

### 1.4 实验方法

将 NaOH 溶解于溶剂中并搅拌均匀,加入粉碎后的纤维素(过 80 目筛),常温碱化 1 h;加入一定量环氧乙烷,常温醚化 30 min 后,升温至 50~75℃ 醚化 60 min;降至常温并加入预定量的 CH<sub>3</sub>COOH 部分中和 NaOH,然后加一定量环氧乙烷,再升温至 50~75℃ 醚化 60 min,降温至常温下加入剩余量 CH<sub>3</sub>COOH 中和至中性,然后将产物与溶剂分离,洗涤,干燥,粉碎至 60~80 目后即得到成品。

产品的 MS 分析依据 ASTM D4794-03,即在 180℃ 下用 57% 的 HI 将样品分解成碘乙烷,然后通过色谱分析和计算得出 MS。采用红外法和质谱分析进行定性。

## 2 结果与分析

### 2.1 工艺条件的选择

由反应方程式可知,要提高环氧乙烷的反应效率,必须控制合适的碱量、水量和环氧乙烷加入量。以纤维素质量为 1,为了得到最佳的工艺条件,对碱

量、溶剂量和环氧乙烷量进行三因素三水平正交实验,具体实验如表 1 所示。

表 1 正交实验设计及结果

实验编号 因素	碱量	溶剂量	环氧 乙烷量	MS	环氧乙烷 反应效率/%
1	0.1	8	1.0	1.53	40.80
2	0.1	9	1.1	1.87	45.33
3	0.1	10	1.2	1.95	43.34
4	0.3	8	1.1	2.31	56.01
5	0.3	9	1.2	2.89	64.23
6	0.3	10	1.0	2.32	61.87
7	0.5	8	1.2	1.55	34.45
8	0.5	9	1.0	1.67	44.54
9	0.5	10	1.1	1.69	40.97
极差	20.716	7.614	1.730		

其中环氧乙烷反应效率的计算式为:

$$\text{环氧乙烷反应效率} = \left( \frac{\text{参加主反应的环氧乙烷质量}}{\text{加入环氧乙烷的总质量}} \right) \times 100\% \quad (5)$$

参加主反应的环氧乙烷的质量依据主反应方程式(1)由产物的 MS 反推得到,具体计算方法为:

$$\text{参加主反应的环氧乙烷质量} = (44 \times MS) / 165 \quad (6)$$

各因素效应曲线图如图 1 所示。

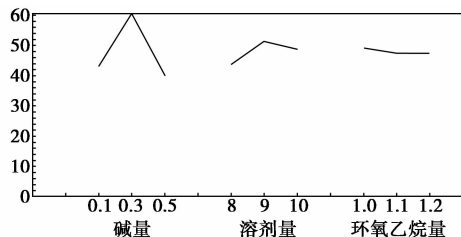


图 1 因素效应曲线图

从图 1 中可以得出,碱量和溶剂量对环氧乙烷的反应效率影响均是先增加后减小,有一个最高值。而环氧乙烷量对环氧乙烷反应效率的影响则是随着环氧乙烷量的增加,反应效率降低。因此确定最佳工艺条件是:碱量为 0.3,溶剂量为 9,环氧乙烷量为 1.0。

(上接第 74 页)

[8] 张永民,牛金平,李秋小. 脂肪醇醚磺酸盐类表面活性剂的合成进展[J]. 日用化学工业,2008,38(4):253-256.  
 [9] 肖进新,赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京:化学工业出版社,2003.  
 [10] Gale W W, Saunders R K, Ashcraft T L. Oil recovery method using a surfactant; US,3977471 [P]. 1976-08-31.  
 [11] Aoudia M, Al-Harhi Z, Al-maamari R S, et al. Novel alkyl ether sulfonates for high salinity reservoir: Effect of concentration on transient ultralow interfacial tension at the oil-water interface[J]. Jour-

nal of Surfactants & Detergents,2010,13(3):233-242.  
 [12] Schmitt K D. Two-tailed surfactants having one aromatic containing tail and their use in chemical water flooding; US,4545912 [P]. 1985-03-05.  
 [13] 牛金平,韩亚明. 驱油用磺酸盐的工业化生产现状与发展趋势[J]. 日用化学品科学,2008,11:4-7.  
 [14] 申云霞,毕彩丰,赵宇,等. 2-羟基-3-氯丙磺酸钠的合成及结构表征[J]. 化工进展,2009,28(12):2218-2220.  
 [15] 毛培坤编. 表面活性剂产品工业分析[M]. 北京:化学工业出版社,2003:20-22. ■