



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105419765 B

(45)授权公告日 2017.12.05

(21)申请号 201510753264.9

(22)申请日 2015.11.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105419765 A

(43)申请公布日 2016.03.23

(73)专利权人 西南石油大学
地址 610500 四川省成都市新都区新都大道8号

(72)发明人 赵田红 辜炯益 蒲万芬 姜峰
彭国峰 袁成东

(74)专利代理机构 成都正华专利代理事务所
(普通合伙) 51229

代理人 李林合

(51)Int. Cl.

C09K 8/584(2006.01)

C07H 15/12(2006.01)

C07H 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 104725254 A,2015.06.24,

CN 102764609 A,2012.11.07,

CN 101085419 A,2007.12.12,

DE 3308806 A1,1984.09.13,

Yimin Li et al..Micellization of glucose-based surfactants with different counter ions and their interaction with DNA.《Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects》.2013,第443卷

范金石 等.一种两性葡萄糖胺表面活性剂的合成与性能研究.《日用化学工业》.2012,第42卷(第2期),

任龙芳 等.葡萄糖型阴离子表面活性剂的合成、表征及起泡性能.《精细化工》.2015,第32卷(第9期),

审查员 勇雪

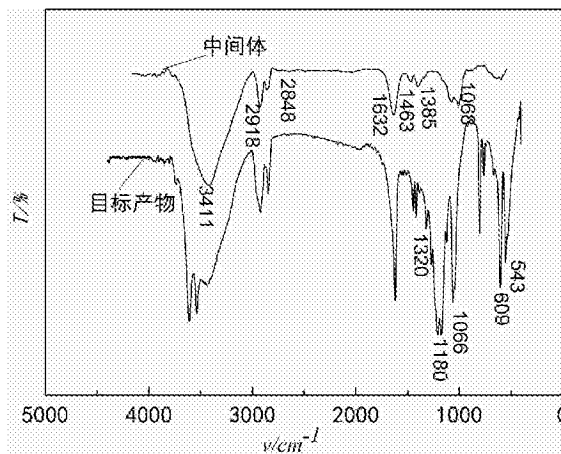
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

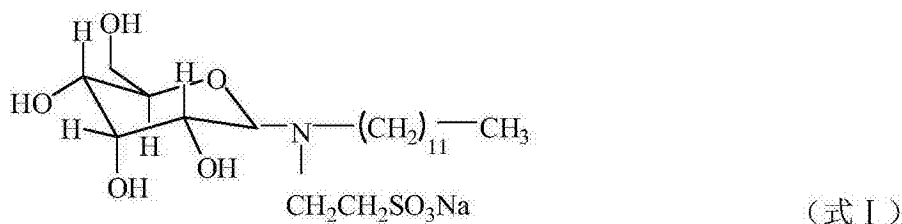
一种糖基阴-非型表面活性剂及其制备方法

(57)摘要

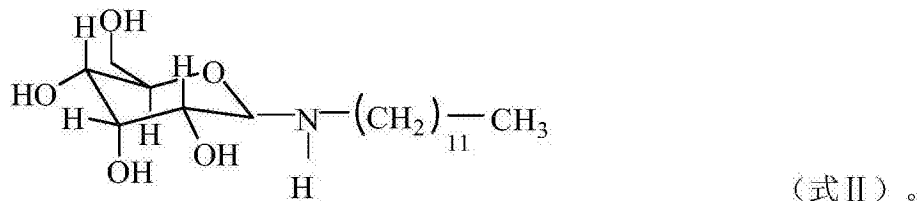
本发明公开了一种糖基阴-非型表面活性剂及其制备方案,该表面活性剂在葡萄糖分子上引入疏水基团生成非离子型表面活性剂,再接入磺酸基团,使其同时具备非离子型表面活性剂的抗盐性能和磺酸盐表面活性剂的耐温性能,水溶性好。本发明所采用的葡萄糖来源广泛、成本较低且易降解,满足油田需要的同时降低了环境污染,其制备方法原理可靠,操作简便,符合绿色化学发展的方向,具有广泛的应用前景。



1. 一种糖基阴-非型表面活性剂,其特征在于,所述表面活性剂以中间体N-十二烷基葡萄糖胺与2-氯乙基磺酸钠发生双分子亲核取代反应 S_N2 合成,其结构式如下:



所述中间体N-十二烷基葡萄糖胺结构式如下:



2. 一种如权利要求1所述的糖基阴-非型表面活性剂的制备方法,其特征在于,依次包括以下步骤:

(1) 将葡萄糖和十二胺按摩尔比为 n (葡萄糖): n (十二胺)=1:1.1~1.5分别量取后放入三口烧瓶中,25℃~35℃下,搅拌并反应6h后析出白色固体,升温至45℃~60℃反应3h,冷却至室温析出固体,抽滤,用丙酮与正己烷的混合溶剂洗涤,直至除去过量的十二胺,用乙醇重结晶,抽滤,烘干得到N-十二烷基葡萄糖胺;

(2) 将2-氯乙基磺酸钠和步骤(1)中制得的N-十二烷基葡萄糖胺按摩尔比为 n (N-十二烷基葡萄糖胺): n (2-氯乙基磺酸钠)=1:1.05~1.30量取,放入三口烧瓶中,以乙醇和水为混合溶剂,缓慢滴加NaOH水溶液,在加热温度50℃~65℃下,搅拌并反应9h,减压蒸馏除去溶剂乙醇和少量的水,得粘稠状橙色液体,用丙酮萃取,析出淡黄色膏状固体,抽滤,真空烘干,得到糖基阴-非型表面活性剂。

3. 根据权利要求2所述的糖基阴-非型表面活性剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述葡萄糖和十二胺按摩尔比优选为 n (葡萄糖): n (十二胺)=1:1.4;升温前搅拌反应温度为30℃;升温后反应温度为50℃。

4. 根据权利要求2所述的糖基阴-非型表面活性剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述N-十二烷基葡萄糖胺和2-氯乙基磺酸钠按摩尔比为 n (N-十二烷基葡萄糖胺): n (2-氯乙基磺酸钠)=1:1.20;所述加热温度为55℃。

一种糖基阴-非型表面活性剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种糖基阴-非型表面活性剂及其制备方法,属于油田化学领域。

背景技术

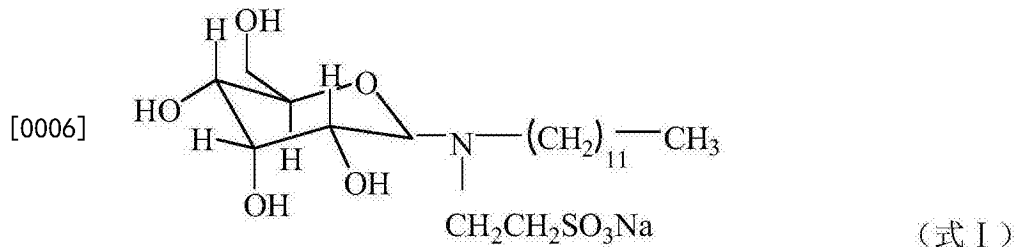
[0002] 随着石油开采进入中后期,在我国部分油田的生产中,油田采出水含量日益增加。为增加石油产量,现场会大量使用三次采油方式,而我国三次采油方式主要为化学驱,即在注入水中添加各种化学剂,以改善水的驱油及波及性能。目前采用的化学驱主要包括聚合物驱、碱水驱、表面活性剂驱以及复合驱(二元复合、三元复合)等方法。近年,国家对环保问题高度关注,在三次采油方式中最常用的聚-表-碱三元复合驱由于有碱存在,会严重损害储层并造成地层水污染,因此化学驱更倾向于无碱的聚-表二元复合驱。在无碱情况下,对表面活性剂的性能要求进一步提高,表面活性剂是所用化学剂中的一种重要组分,它能极大地降低油水界面张力,提高采收率幅度较大,因而在化学驱提高原油采收率领域得到广泛应用。目前,制备石油磺酸盐(KPS)系列表面活性剂的工艺相对成熟,为了满足油田上耐温抗盐的要求,将其与非离子型的表面活性剂进行复配,这一复配体系作为驱油用表面活性剂的首选。但在驱油剂不含碱时,石油磺酸盐降低油水界面张力能力较弱,且复配体系容易产生色谱分离,难以达到理想的驱油效果,因此,合成一种环境友好型且性能优越的表面活性剂是未来油田用表面活性剂发展的方向。

发明内容

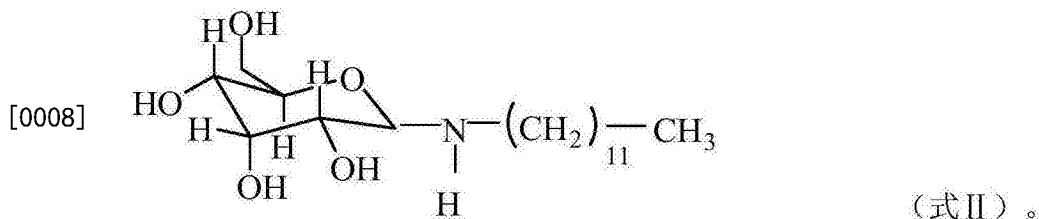
[0003] 针对现有技术的不足,本发明旨在提供一种糖基阴-非型表面活性剂及其制备方法。该表面活性剂是在葡萄糖分子上引入疏水基团生成非离子型表面活性剂,再接入磺酸基团,使其具备耐温和抗盐性能,且水溶性好,所用葡萄糖分子来源广泛、成本较低且易降解。本发明所述制备方法原理可靠,操作简单,制备的表面活性剂性能优异,符合油田需要。

[0004] 为实现上述目的,本发明的详细技术方案如下:

[0005] 一种糖基阴-非型表面活性剂,以中间体N-十二烷基葡萄糖胺与2-氯乙基磺酸钠发生双分子亲核取代反应(S_N2)合成,其结构式如下:



[0007] 所述中间体N-十二烷基葡萄糖胺结构式如下:



[0009] 所述N-十二烷基葡萄糖胺,其可单独作为一种非离子表面活性剂使用,具有抗盐能力强的特点,但因其达到一定温度后会出现浊点影响使用效果,耐温性能差;引入磺酸基团后,浊点消失,耐温能力明显增强,水溶性也得到显著改善。

[0010] 本发明还提供一种糖基阴-非型表面活性剂的制备方法,依次包括以下步骤:

[0011] (1) 将葡萄糖和十二胺按摩尔比为n(葡萄糖):n(十二胺)=1:1.1~1.5分别量取后放入三口烧瓶中,25℃~35℃下,搅拌并反应6h后析出白色固体,升温至45℃~60℃反应3h,冷却至室温析出固体,抽滤,用丙酮与正己烷的混合溶剂洗涤,直至除去过量的十二胺,用乙醇重结晶,抽滤,烘干得到N-十二烷基葡萄糖胺;

[0012] (2) 将2-氯乙基磺酸钠和步骤(1)中制得的N-十二烷基葡萄糖胺按摩尔比为n(N-十二烷基葡萄糖胺):n(2-氯乙基磺酸钠)=1:1.05~1.30量取,放入三口烧瓶中,以乙醇和水为混合溶剂,缓慢滴加NaOH水溶液,在加热温度50℃~65℃下,搅拌并反应9h,减压蒸馏除去溶剂乙醇和少量的水,得粘稠状橙色液体,用丙酮萃取,析出淡黄色膏状固体,抽滤,真空烘干,得到糖基阴-非型表面活性剂。

[0013] 优选的,所述葡萄糖和十二胺按摩尔比优选为n(葡萄糖):n(十二胺)=1:1.4;所述升温前搅拌反应温度为30℃;升温后反应温度为50℃。

[0014] 优选的,所述N-十二烷基葡萄糖胺和2-氯乙基磺酸钠按摩尔比为n(N-十二烷基葡萄糖胺):n(2-氯乙基磺酸钠)=1:1.20;所述加热温度为55℃。

[0015] 本发明的有益效果:

[0016] 与普通表面活性剂相比,本发明表面活性剂浊点消失;在高含盐条件下,表面活性增强,降低油水界面张力能力增强;且只对亲油表面实现润湿反转;实验表明,本发明表面活性剂在蒸馏水中cmc和 γ cmc分别为 5×10^{-3} mol/L和24.9mN/m。在NaCl浓度为17.55g/L,本发明表面活性剂浓度为0.3wt%时,在无碱条件下,该体系与新疆七东1区原油的IFT可降至0.05mN/m;浓度为0.35wt%的本发明表面活性剂,可将亲油表面(107.5°)转变为亲水表面(80.9°)。

附图说明

[0017] 图1为本发明中间体和目标产物的红外谱图;

[0018] 图2为本发明表面活性剂的 γ -logc曲线图;

[0019] 图3为本发明表面活性剂的表面活性与盐浓度的关系图;

[0020] 图4为本发明降低油水界面张力和盐浓度的关系图;

[0021] 图5为本发明降低油水界面张力和表面活性剂浓度的关系图;

[0022] 图6为油滴在亲油表面的铺展情况图;

[0023] 图7为油滴在亲水表面的铺展情况图;

[0024] 图8为本发明表面活性剂的润湿改善能力与浓度及表面性质的关系图。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例进一步详述本发明的技术方案,本发明的保护范围不局限于下述的具体实施方式。

[0026] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0027] 下述实施例中所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0028] (1) 糖基阴-非型表面活性剂的制备:

[0029] 实施例一、

[0030] 取6.0g无水葡萄糖和8.64g十二胺置于三口烧瓶中,加入120mL甲醇,反应过程中搅拌,30℃下反应6h析出白色固体,升温至50℃反应3h;冷却至室温析出固体,抽滤,用V(丙酮):V(正己烷)=7:3的混合溶剂洗涤,直至除去过量的十二胺;用乙醇重结晶,抽滤,烘干得到N-十二烷基葡萄糖胺6.23g。

[0031] 取3.0g的N-十二烷基葡萄糖胺,加入100mL乙醇溶解,取1.72g的2-氯乙基磺酸钠,用10mL水溶解后置于三口烧瓶中;缓慢滴加NaOH水溶液,55℃下搅拌并反应9h。减压蒸馏除去溶剂乙醇和少量的水,得粘稠状橙色液体。用丙酮萃取,析出淡黄色膏状固体,抽滤,真空烘干,得到糖基阴-非型表面活性剂1.65g。

[0032] 实施例二、

[0033] 取6.0g无水葡萄糖和6.79g十二胺置于三口烧瓶中,加入120mL甲醇。反应过程中搅拌,30℃下反应6h析出白色固体,升温至50℃反应3h。冷却至室温析出固体,抽滤,用V(丙酮):V(正己烷)=7:3的混合溶剂洗涤,直至除去过量的十二胺;用乙醇重结晶,抽滤,烘干得到N-十二烷基葡萄糖胺4.24g。

[0034] 取3.0g的N-十二烷基葡萄糖胺,加入100mL乙醇溶解,取1.72g的2-氯乙基磺酸钠,用10mL水溶解后置于三口烧瓶中;缓慢滴加NaOH水溶液,50℃下搅拌并反应9h。减压蒸馏除去溶剂乙醇和少量的水,得粘稠状橙色液体。用丙酮萃取,析出淡黄色膏状固体,抽滤,真空烘干,得到糖基阴-非型表面活性剂1.32g。

[0035] 实施例三、

[0036] 取6.0g的无水葡萄糖和9.26g的十二胺置于三口烧瓶中,加入120mL甲醇,反应过程中搅拌,30℃下反应6h析出白色固体,升温至50℃反应3h。冷却至室温析出固体,抽滤,用V(丙酮):V(正己烷)=7:3的混合溶剂洗涤,直至除去过量的十二胺。用乙醇重结晶,抽滤,烘干得到N-十二烷基葡萄糖胺6.25g。

[0037] 取3.0g的N-十二烷基葡萄糖胺,加入100mL乙醇溶解,取1.72g的2-氯乙基磺酸钠,用10mL水溶解后置于三口烧瓶中;缓慢滴加NaOH水溶液,65℃下搅拌并反应9h;减压蒸馏除去溶剂乙醇和少量的水,得粘稠状橙色液体,用丙酮萃取,析出淡黄色膏状固体,抽滤,真空烘干,得到糖基阴-非型表面活性剂1.16g。

[0038] (2) 糖基阴-非型表面活性剂的结构表征

[0039] 如图1所示,实施例一制备的糖基阴-非型表面活性剂的红外图谱中,磺酸基团的特征吸收峰出现在 1180cm^{-1} , 1066cm^{-1} , 609cm^{-1} , 543cm^{-1} 处; 2848cm^{-1} , 2918cm^{-1} , 1320cm^{-1} , 1448cm^{-1} 归属于 $-\text{CH}_3-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰和弯曲振动峰; 3531cm^{-1} 为糖环上 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰; 1054cm^{-1} 归属于 $-\text{O}-$ 的伸缩振动峰; 1320cm^{-1} 为叔胺的C-N伸缩振动峰。

[0040] (3) 糖基阴-非型表面活性剂的性能测定:

[0041] 1) 表面活性剂的表面活性测定:

[0042] 采用逐步稀释法将表面活性剂与蒸馏水配制成不同浓度的溶液,用BZY-1型表面张力仪,采用吊片法在25℃下测定不同浓度下的表面张力,绘制表面张力随浓度对数变化的关系曲线;固定表面活性剂浓度为5mmol/L,用不同浓度的盐水配制表面活性剂,考察盐浓度对表面活性剂的表面活性的影响。得到不同浓度NaCl与表面张力的关系曲线。

[0043] 如图2和图3所示,随浓度的增加,表面张力逐渐下降,当达到某一个浓度后,表面张力维持恒定。曲线拟合得到目标产物的cmc为 5×10^{-3} mol/L, γ_{cmc} 为24.9mN/m,当NaCl浓度为3mol/L时,表面张力最低为23.7mN/m。

[0044] 2) 表面活性剂的油水界面张力测定:

[0045] 用TX500C型旋转滴超低油水界面张力仪,设置转速为6000r/min,温度为35℃,测定表面活性剂与新疆油田七东1区原油(密度差为0.20g/L)的油水界面张力。固定表面活性剂浓度为0.30wt%,考察不同NaCl浓度对油水界面张力的影响;固定NaCl浓度为3mol/L,考察不同浓度的表面活性剂对油水界面张力的影响。

[0046] 如图4和图5所示,当NaCl浓度达到3mol/L,表面活性剂质量分数达到0.3wt%时,油水界面张力降至0.05mN/m。

[0047] 3) 表面活性剂的润湿性测定:

[0048] 采用接触角法测定油、水、固体(亲水表面和亲油表面)的三相接触角。将小玻璃片放入盐酸中浸泡,用蒸馏水洗涤至中性,分别放入蒸馏水和硅油中浸泡1周,得到亲水玻片和亲油玻片。用不同浓度的表面活性剂溶液分别浸泡亲水玻片和亲油玻片,在50℃下放置12h。

[0049] 如图6和图7所示,将处理好的玻片固定在HARKE-SPCA接触角测定仪测试平台上方并浸没在水中,用注射器在玻片的正下方挤一滴原油,使原油悬挂在玻片的下表面形成接触角,使用软件进行成像,平行测定3次,得到油滴在不同性质表面的接触角。在油-水-固体三相交点处作油水界面的切线,此切线与固体-水交界之间的夹角为所测得接触角。

[0050] 如图8所示,对于亲水表面和亲油表面,随着表面活性剂浓度的增加,接触角均逐渐减小,说明亲水性逐渐增强。当表面活性剂浓度达到0.35wt%时,在亲油表面接触角小于90°,说明亲油表面变为亲水表面,出现了润湿反转。

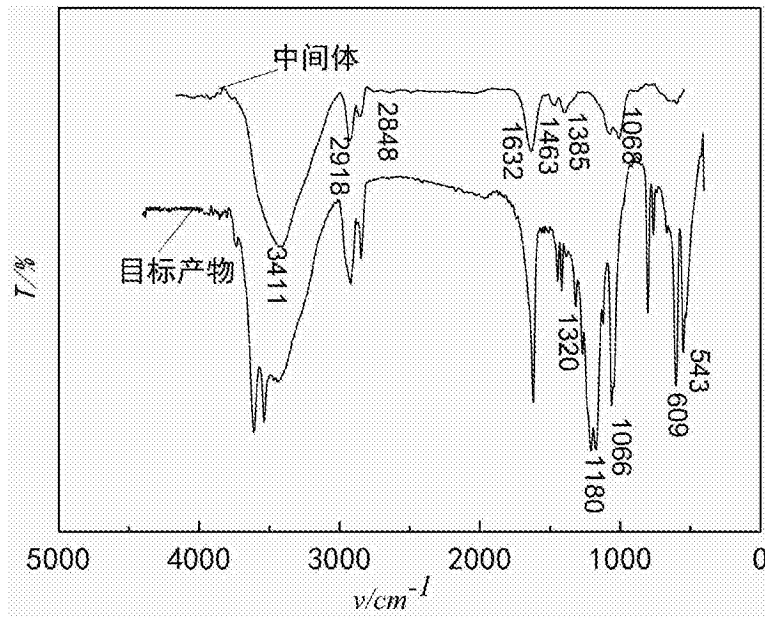


图1

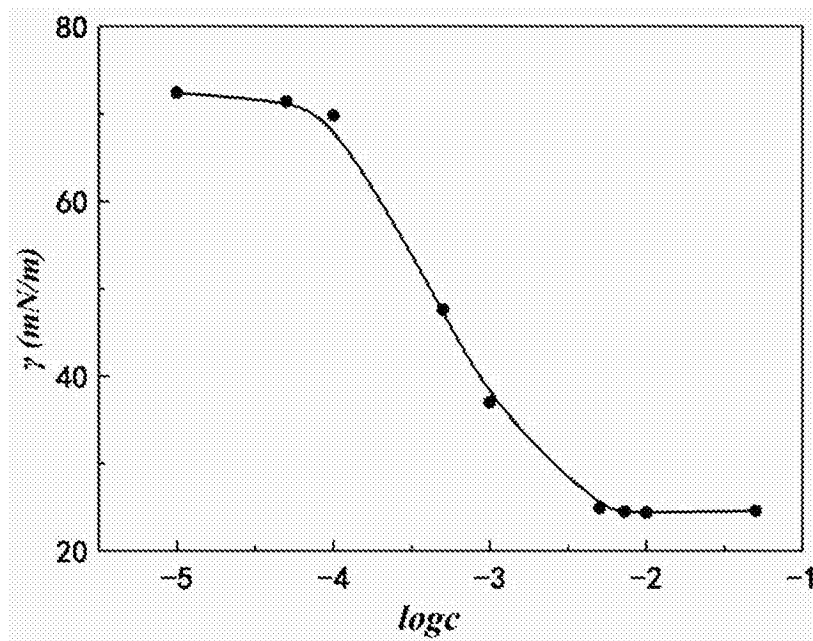


图2

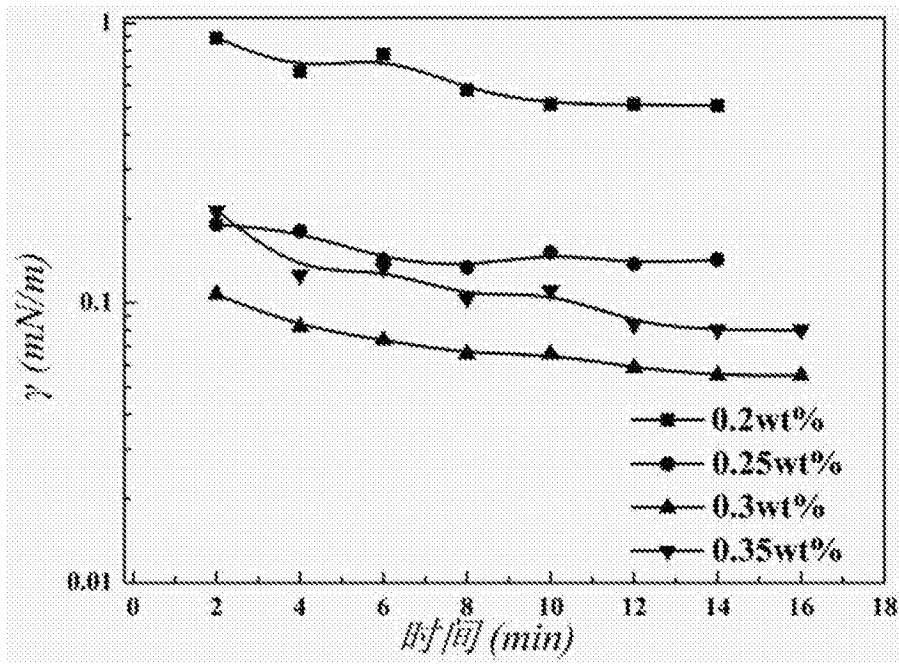


图3

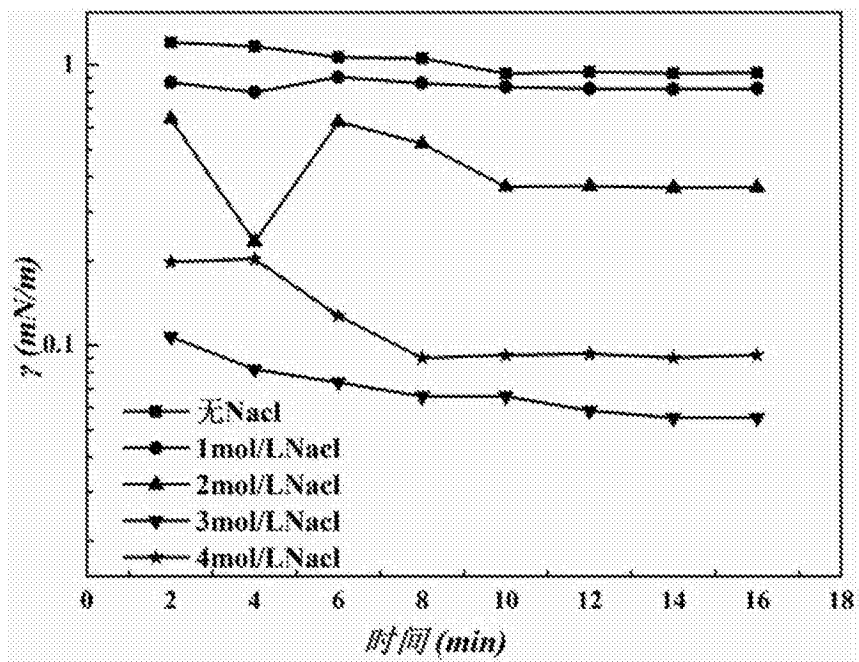


图4

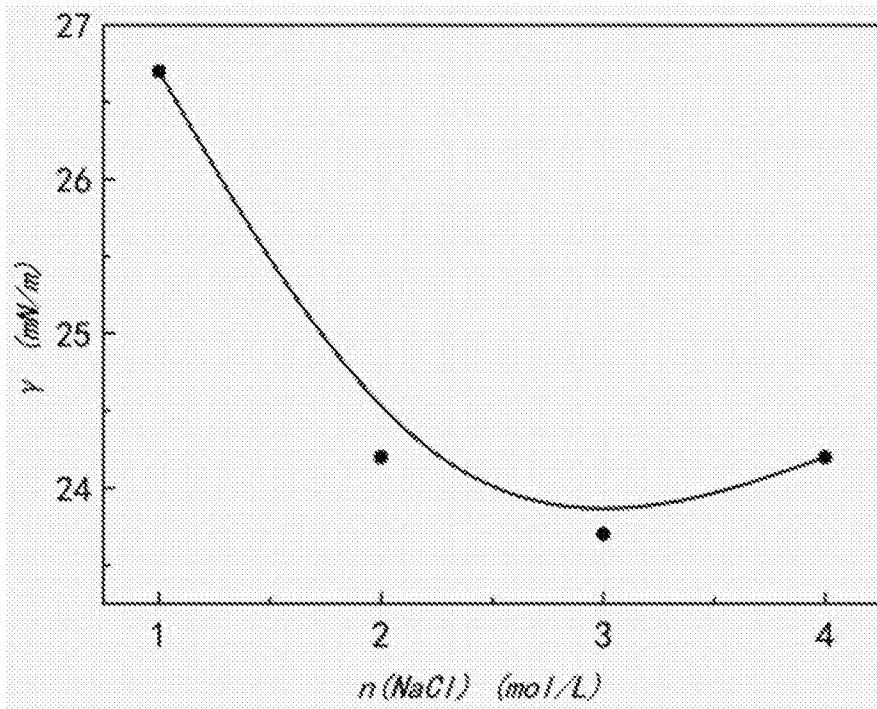


图5

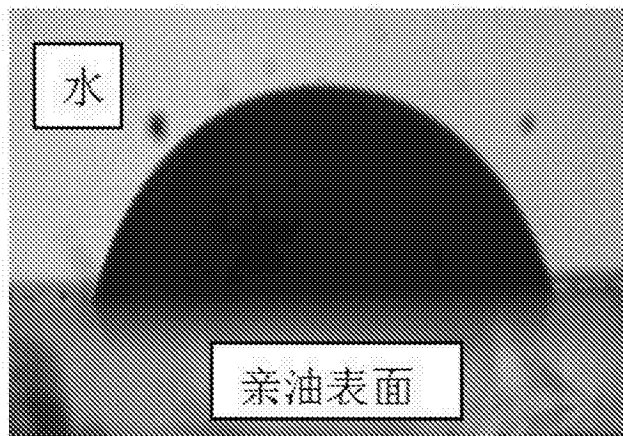


图6

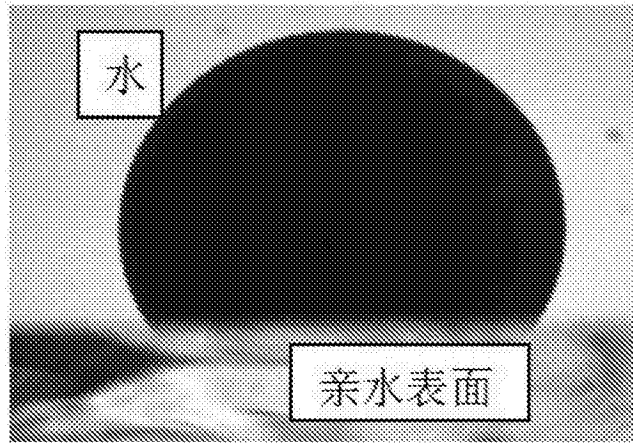


图7

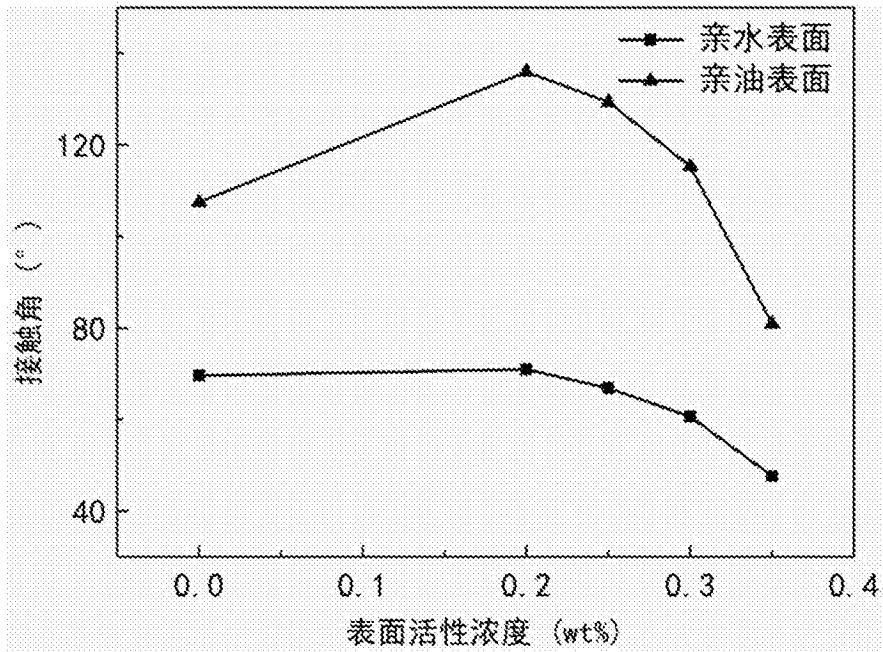


图8