



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106832252 B

(45) 授权公告日 2021.02.19

(21) 申请号 201611092863.1

(22) 申请日 2016.12.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106832252 A

(43) 申请公布日 2017.06.13

(30) 优先权数据
14/958,972 2015.12.04 US

(73) 专利权人 雪佛龙奥伦耐有限责任公司
地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 P·王 C·B·坎贝尔

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
代理人 孙爱

(51) Int.Cl.

C08G 65/326 (2006.01)

C09K 8/584 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2011083847 A1, 2011.04.14

US 2011083847 A1, 2011.04.14

CN 105026366 A, 2015.11.04

CN 1222185 A, 1999.07.07

审查员 胡新亮

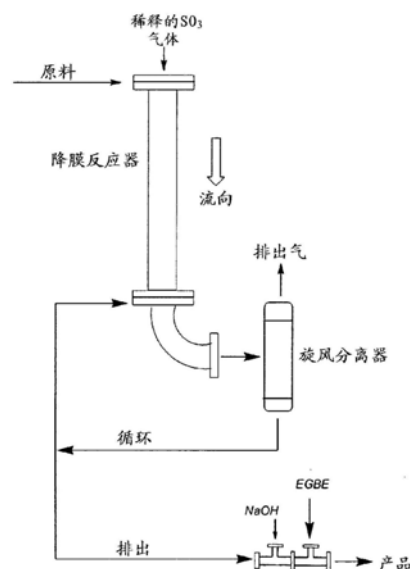
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

制备醇醚硫酸盐的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于制备醇醚硫酸盐的方法,其包括:(a) 硫酸化烷氧基化醇;(b) 在碱和闪点至少为60°C的助溶剂存在下中和步骤(a)的硫酸化产物。



1. 制备醇醚硫酸盐的方法,所述方法包括:
 - (a) 硫酸化烷氧化化醇;
 - (b) 在碱和闪点至少为60°C的助溶剂存在下中和步骤(a)的硫酸化产物,其中所述醇醚硫酸盐的数均分子量为至少2000。
2. 如权利要求1所述方法,其中所述醇醚硫酸盐由下述结构表示:
$$R0-(C_3H_6O)_x-(C_2H_4O)_y-OSO_3M$$
其中:
 - R是C₁₂-C₄₀脂肪族烃基;
 - x>1;
 - y>1;
 - x+y≤100;且M是碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子或取代的铵阳离子。
3. 如权利要求2所述方法,其中R是支链的C₂₄-C₃₂烷基。
4. 如权利要求2所述方法,其中x在20至50的范围内,y在5至15的范围内。
5. 如权利要求2所述方法,其中x在20至50的范围内,y在20至50的范围内。
6. 如权利要求1所述方法,其中所述硫酸化步骤(a)包括使所述烷氧化化醇与已用空气稀释的三氧化硫反应。
7. 如权利要求1所述方法,其中所述助溶剂的闪点为60°C至300°C。
8. 如权利要求1所述方法,其中所述助溶剂的闪点为65°C至250°C。
9. 如权利要求1所述方法,其中所述助溶剂从由多元醇、亚烷基二醇单醚、聚亚烷基二醇、聚亚烷基二醇单醚组成的组中选择。
10. 如权利要求9所述方法,其中所述助溶剂从由乙二醇、丙二醇、乙二醇正丁基醚、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、二甘醇甲基醚、二甘醇乙基醚、二甘醇正丁基醚、三甘醇甲基醚、三甘醇乙基醚、三甘醇正丁基醚、每分子具有5至25个环氧乙烷单元的聚乙氧化C₂-C₄醇及其组合组成的组中选择。
11. 如权利要求1所述方法,其中所述助溶剂与步骤(a)的硫酸化产物的重量比为0.01:1至10:1。
12. 如权利要求1所述方法,其中所述碱是碱金属氢氧化物。
13. 如权利要求1所述方法,其中所述方法是连续方法。

制备醇醚硫酸盐的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备稳定的醇醚硫酸盐的方法,该醇醚硫酸盐适用于提高油采收率。

背景技术

[0002] 从来自地下油藏中的油生产原油可能涉及使用各种驱油方法,因为在“一次采油”方法中所使用的自然驱动力变得衰竭。大部分原油可能不得不在“二次采油”或“三次采油”方法中被逐出地层。另外,某些油藏甚至在一次采油方法中可能就不具有足够的用于油生产的自然驱动力。使用这样的驱油方法生产原油是提高油采收率方法的一个实例。

[0003] 当前石油工业中的一个趋势是在项目开始时计划开采油田。注射驱替液或驱替气可以较早地开始,远在通过一次采油方法使油田完全枯竭之前。改进驱油效率或波及系数的方法可以在首次注入驱替液或驱替气的刚刚开始阶段就采用,而不是在二次采油或三次采油的条件下才采用。

[0004] 对地下油藏进行驱油以生产原油的最不昂贵且最容易的方法是向井中注射液体或气体以将油驱到地表。水驱是最广泛使用的流体。然而,水不容易驱油,因为水和油的不混溶性和/或两种液体间的高界面张力。

[0005] 添加化学品以改进驱油液的性能是本领域公知的。表面活性剂是一类已用在水性介质中以提高油采收率的化合物。表面活性剂已被发现可有效降低油和水间的界面张力,并且可以使油滴更加容易地流动通过油藏的通道。

[0006] 醇醚硫酸盐是一类用于提高油采收率的阴离子表面活性剂。醇醚硫酸盐是通过烷氧化醇与硫酸化试剂反应来制备,以将醇官能团转化为硫酸半酯(—C—O—SO₃H基团)。硫酸半酯一般在形成后迅速被中和,因为它们通常不稳定(参见D.W.Roberts,Org.Process Res.Dev.,1998,2,第194-202页)。导致醇醚硫酸盐趋于难以制备。

[0007] 现已发现,硫酸半酯的制备和中和是可能的,并且在助溶剂的存在下得到具有改进的中和和储存稳定性的醇醚硫酸盐产物。

[0008] 概述

[0009] 一方面,提供了制备醇醚硫酸盐的方法,该方法包括:(a)硫酸化烷氧化醇;(b)在碱和闪点至少为60°C的助溶剂的存在下中和步骤(a)的硫酸化产物。

[0010] 附图简要说明

[0011] 附图1描绘了实施例1中采用的中试装置硫酸化工艺流程图。

[0012] 附图2描绘了实施例2中使用的实验室硫酸化反应器顶部组件。

[0013] 发明详述

[0014] 介绍

[0015] 以下术语和缩写将在整个说明书中使用,并且将具有以下含义,除非另有说明。

[0016] 术语“醇醚硫酸盐”是指具有以下通式结构的化合物:

[0017] RO—(AO)_z—OSO₃M

[0018] 其中R是C₁₂-C₃₆脂肪族烃基;A0表示一个或多个C₂-C₄环氧烷单元(例如,环氧乙烷单元、环氧丙烷单元);z≥1;M是碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子或取代的铵阳离子。环氧烷单元可以无规聚合或嵌段并入。

[0019] 术语“硫酸半酯”和“酸酯”是指具有C—O—SO₃H基团的化合物。

[0020] 本文所用的术语“助溶剂”是指醇、醚和/或一系列非离子材料。

[0021] 术语“脂肪族”表示烃部分可以是直链的(即,无支链的)、支链的或环状的,并且可以是完全饱和的或可以含有一个或多个不饱和单元的,但不是芳族的。合适的脂肪族基团包括,但不限于,直链或支链的,烷基和烯基。

[0022] 术语“闪点”是指挥发性液体可以气化以在空气中形成可燃混合物的最低温度。闪点可以通过,例如ASTM D3828或ASTM D93闭杯法测量,并且是液体的可燃性的指示。

[0023] “数均分子量”缩写为M_n,其是指样品中各个分子的分子量的普通算术平均值。它被定义为样品中所有分子的总重量除以样品中分子的总数。在实验中,数均分子量(M_n)是通过将要分析的样品分为分子量为M_i的具有n_i个分子的物质i的摩尔重量分数,并通过分子式 $M_n = \sum M_i n_i / \sum n_i$ 来确定。数均分子量可以通过包括凝胶渗透色谱、光谱端基分析和渗透压测定法的各种公知方法测量。如果未指定,本文所给出的聚合物的分子量是数均分子量。

[0024] “丙二醇”(也称为1,2-丙二醇)缩写为PG。

[0025] “乙二醇正丁基醚”(也称为2-丁氧基乙醇)缩写为EGBE。

[0026] “环氧丙烷单元”(也称为-C₃H₆O-)缩写为PO。

[0027] “环氧乙烷”(也称为-CH₂CH₂O-)缩写为EO。

[0028] 烷氧基化醇

[0029] 烷氧基化醇可以通过本领域技术人员原则上已知的方式制备。通常,至少一种脂肪族醇与环氧烷烃(例如环氧乙烷,环氧丙烷)在烷氧基化催化剂存在下反应。烷氧基化通常由碱(例如,KOH)催化,但也可以使用其它催化剂,例如双金属氰化络合物(参见例如美国专利号5482908)。

[0030] 在一个实施方案中,可用于本文所述方法的烷氧基化醇可由以下结构(1)表示:

[0031] RO—(AO)_z—OH (1)

[0032] 其中R是C₁₂-C₄₀(例如,C₁₈-C₃₆或C₂₄-C₃₂)脂肪族烃基;A0表示一个或多个C₂-C₄环氧烷单元(例如,环氧乙烷单元、环氧丙烷单元)且z≥1(例如,100≤z≤1)。环氧烷单元可以无规聚合或嵌段并入。

[0033] 脂肪族烃基(R)源自脂肪族醇(R-OH)并且可以表示链长的混合物,可以是饱和或不饱和的,可以是直链或支链的,或前述的任何组合。优选地,脂肪族烃基(R)是烷基,更优选是支链烷基。

[0034] 脂肪族烃基(R)所源自的脂肪族醇(R-OH)可以是伯醇或仲醇,优选伯醇。在一个实施方案中,脂肪族醇是C₁₂-C₄₀(例如,C₁₈-C₃₆、C₂₄-C₃₂)格尔伯特醇。如本文所用,“格尔伯特醇”是指单官能的伯醇,其包括在与连接有羟基的碳原子相邻的碳原子处包含至少一个支链。在化学中,格尔伯特醇被描述为2-烷基-1-链烷醇。

[0035] 在一个实施方案中,可用于本文所述方法中的烷氧基化醇是由以下结构(2)表示的嵌段共聚物:

[0036] RO—(C₃H₆O)_x—(C₂H₄O)_y—OH (2)

[0037] 其中R是C₁₂-C₄₀ (例如, C₁₈-C₃₆或C₂₄-C₃₂) 脂肪族烃基; $x > 1$; $y > 1$; 且 $x + y \leq 100$ 。如本文所使用的, “嵌段共聚物”是指由两种或多种不同聚合物组成的, 各种组分聚合物按段或者“块”排列。

[0038] 在一个实施方案中, x 可以在5至50 (例如, 5至45、10至45、5至40、10至50、10至45、10至40、15至50、15至45、15至40、20至50、20至45、20至40、25至50、25至45或25至40) 的范围内。

[0039] 在一个实施方案中, y 可以在5至50 (例如, 5至45、5至40、5至35、5至30、5至25、5至20、5至15、10至50、10至45、10至40、10至35、15至50、15至45、15至40、15至35、20至50、20至45、20至40、20至35、25至50、25至45、25至40或25至35) 的范围内。

[0040] 在一个实施方案中, x 可以在20至50的范围内, y 可以在5至15的范围内。在一个实施方案中, x 可以在20至50的范围内, y 可以在从20到50。

[0041] 在一个实施方案中, 烷氧基化醇通常包含比环氧乙烷单元 (y) 更多的环氧丙烷单元 (x), 其中环氧乙烷单元与环氧丙烷单元的比例 (y/x) 是在0.01至1 (例如, 0.1至1、0.1至0.5、0.25至1或0.5至1) 的范围内。

[0042] 硫酸化

[0043] 烷氧基化醇的硫酸化可以通过本领域技术人员已知的任何方法进行。硫酸化通常在温度维持在30°C至75°C并使用三氧化硫 (SO₃) 作为硫酸化试剂的连续降膜管式反应器中进行。SO₃与烷氧基化醇的摩尔比通常保持在0.8-1.2:1的范围内。

[0044] 也可以使用其它硫酸化试剂, 例如氯磺酸或氨基磺酸。优选地, 使用通过空气稀释的三氧化硫将烷氧基化醇硫酸化 (例如, 所处理的空气中SO₃摩尔分数为3-5%)。

[0045] 硫酸盐中和

[0046] 所得的硫酸化产物是硫酸半酯 (“酸酯”), 其通常不稳定, 因此必须立即转移到中和循环以在其中转化, 否则会发生三氧化硫的消除。SO₃的消除可能导致烷氧基化链降解, 伴随形成不期望的副产物例如1,4-二噁烷和/或二甲基1,4-二噁烷。

[0047] 酸酯的中和可以通过本领域技术人员已知的任何连续或间歇方法进行。

[0048] 通常, 中和步骤在直列式混合反应器中进行, 将酸酯、有机或无机碱和水混溶性助溶剂在所述直列式混合反应器中混合, 并将温度保持在20°C至80°C之间。这里所使用的, “水混溶性助溶剂”是指有机助溶剂, 其可在进行反应的温度下与水形成单相溶液。

[0049] 中和酸酯可以使用碱金属氢氧化物水溶液 (例如, 氢氧化钠或氢氧化钾)、碱土金属氢氧化物水溶液 (例如, 氢氧化镁或氢氧化钙) 或碱比如氢氧化铵、取代的氢氧化铵、碳酸钠或碳酸氢钾。优选地, 使用碱金属氢氧化物水溶液中和酸酯。

[0050] 使用助溶剂来帮助酸酯溶解在水中。助溶剂可以是闪点为至少60°C的任何水混溶性流体。

[0051] 合适的助溶剂可以包括多元醇、亚烷基二醇单醚、聚亚烷基二醇、聚亚烷基二醇单醚。

[0052] 合适的多元醇的实例包括C₂-C₆亚烷基二醇, 特别是C₂-C₄亚烷基二醇, 例如乙二醇、丙二醇和丁二醇。

[0053] 合适的亚烷基二醇单醚的实例包括亚烷基二醇单 (C₁-C₆烷基) 醚, 特别是亚烷基二醇单 (C₁-C₄烷基) 醚, 例如乙二醇正丁基醚和丙二醇正丁基醚。

[0054] 合适的聚亚烷基二醇的实例包括具有2-10个C₂-C₄亚烷基二醇单元的聚(C₂-C₄亚烷基)二醇,例如二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇300,聚乙二醇400、二丙二醇,三丙二醇等。

[0055] 合适的聚亚烷基二醇单醚的实例包括每分子具有2-50个亚烷基二醇单元的聚(C₂-C₄亚烷基)二醇单(C₁-C₆烷基)醚,比如二甘醇甲醚、二甘醇乙醚、二甘醇正丁醚、三甘醇甲醚、三甘醇乙醚、三甘醇正丁醚、二丙二醇甲醚、三丙二醇甲醚和每分子具有5至25个环氧乙烷单元的聚乙氧基化C₂-C₄醇。

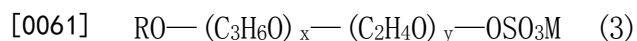
[0056] 优选地,助溶剂从由乙二醇、丙二醇、乙二醇正丁基醚、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、二甘醇甲醚、二甘醇乙醚、二甘醇正丁醚、三甘醇甲醚、三甘醇乙醚、三甘醇正丁醚、每分子具有5至25个环氧乙烷单元的聚乙氧基化C₂-C₄醇及其组合组成的组中选择。

[0057] 助溶剂可以具有至少65°C、至少70°C或至少75°C的闪点。助溶剂可以具有400°C或更低、350°C或更低、300°C或更低、250°C或更低、或甚至200°C或更低的闪点。例如,助溶剂可以具有60°C至400°C的闪点(例如,从60°C至350°C、从60°C至300°C、从60°C至250°C、从60°C至225°C、从60°C至200°C、从65°C至400°C、从65°C至350°C、从65°C至300°C、从65°C至250°C、从65°C至225°C、从65°C至200°C、从70°C至400°C、从70°C至350°C、从70°C至300°C、从70°C至250°C、从70°C至225°C、从70°C至200°C、从75°C至400°C、从75°C至350°C、从75°C至300°C、从75°C至250°C、从75°C至225°C或从75°C至200°C)。

[0058] 在中和步骤中,助溶剂与酸酯的重量比合适地为0.01:1至10:1(例如,从0.1:1至5:1、从0.25:1至3:1或从0.5:1至1.5:1)。

[0059] 优选地,本文所述的方法是连续方法。“连续”是指操作不中断或停止的系统。例如,生产醇醚硫酸盐的连续方法是将反应物连续引入一个或多个反应器中并连续取出醇醚硫酸盐产物的方法。

[0060] 在一个实施方案中,所得产物是由以下结构(3)表示的醇醚硫酸盐:



[0062] 其中R、x和y如本文上面所述,M是碱金属阳离子、碱土金属阳离子、铵阳离子或取代的铵阳离子。

[0063] 在一个实施方案中,所得的醇醚硫酸盐的数均分子量(M_n)为至少2000(例如,至少2500、至少3000、至少3500、从2000至6000、从2000至5500、从2000至5000g/mol、从2000至4500、从2000至4000、从2500至6000、从2500至5500、从2500至5000、从2500至4500或从2500至4000)。

实施例

[0064] 以下说明性的实例意在非限制性的。

[0065] 实施例1

[0066] 高分子量的醇聚醚醇原料的中试装置硫酸化

[0067] 使用如图1所示的管状薄膜反应器实现原料的中试装置硫酸化。原料是2900MW的嵌段丙氧基化物/乙氧基化物共聚物醇(**ISOFOL®28**-(PO)₃₅(EO)₁₀-H)。**ISOFOL®28**(沙索功能化学品)是2-十二烷基-十六醇。稀释的SO₃气体与有机原料接触。反应器由垂直安装的

标称0.6英寸内径,5英尺长的水夹套不锈钢管组成。原料在进入膜式反应器之前通过质量流量计和温度控制的夹套管计量。原料进入反应器顶部的堰,并且均匀地分布在反应器管的圆周周围。稀释的SO₃气流从反应器管的上方进入。当气体和液体沿着反应器向下移动时,SO₃被原料吸收并与原料反应。离开反应器后,气体和液体进入旋风分离器,两相在其中分离。从旋风分离器底部排出的液相用泵送通过冷却换热器。一部分冷却的液体返回至略低于反应器管的底部,在那里其与离开反应器的较热的气体 and 液体混合。循环的液体用于冷却新的反应产物和清除未吸收的SO₃。离开旋风分离器顶部的排出气体被送入SO₂吸收器,然后通过雾垫。未被循环回到反应器的另一部分冷却液体被转移到中和器。将粗酸然后用50wt%NaOH水溶液中和,接着用约30重量%的乙二醇正丁基醚稀释,得到最终产物。

[0068] 2900分子量的嵌段丙氧基化物/乙氧基化物共聚物醇样品在使用SO₃/空气和以下通常条件下硫酸化:

[0069] SO₃负载=约0.1kg/hr-cm

[0070] SO₃在空气中的浓度=0.8vol%

[0071] 空气/SO₃温度=40°C

[0072] 进料温度=70-75°C

[0073] 中和器温度=50°C

[0074] 使用表1中所述的以下六种不同的工艺条件制备产物

[0075] 表1

[0076]

条件	SO ₃ /原料 摩尔比	至反应器的进料的温度 (°C)	反应器温度 (°C)
1	1.20	70	60
2	1.10	70	60
3	1.00	70	60
4	0.90	70	60
5	1.20	75	75
6	1.00	75	75

[0077] 表2总结了通过硫酸化2900MW的醇聚醚醇原料获得产物的分析性质。

[0078] 表2

[0079] 使用中试装置硫酸化方法生产的中和产物的性质

条件	%活性组分 ¹	生产后三个月的%活性组分	1,4-二噁烷含量 ² (ppm)	二甲基-1,4-二噁烷含量(ppm)	生产时的pH ³	生产后三个月的pH
[0080] 1	60, 61	56	6.7	14.7	11.2	11.0
2	56, 54	61	5.7	15.0	10.8	11.0
3	53, 51	57	5.8	12.8	11.0	11.0
4	50, 50	57	5.6	8.9	10.9	11.0
5	63, 62	58	6.0	9.0	11.0	11.0
6	52, 52	55	5.7	6.9	11.1	11.0

[0081] ¹通过使用3200钠盐分子量的HYAMINE[®]滴定法测定

[0082] ²通过凝胶渗透液相色谱法测量

[0083] ³使用校准的pH电极测量10wt%的中和产物水溶液的pH

[0084] 实施例2

[0085] 高分子量醇聚醚醇的实验室薄膜硫酸化

[0086] 实验室硫酸化使用与实施例1中相同的原料(2900MW嵌段丙氧基化物/乙氧基化物共聚物醇:ISOFOL[®]28-(PO)₃₅(EO)₁₀-H)在金属的、水夹套的、降膜管式反应器(内径0.6cm和长度152cm)中完成,反应器顶部组件如图2所示,其中1=SO₃/空气入口;2=原料入口;3=补充空气入口;以及4=用于降膜反应器的冷却水入口。使用工艺参数:

[0087] SO₂流量=2.0L/hr

[0088] SO₂至SO₃的转化率=87%

[0089] 含有SO₂的空气流量=150L/h

[0090] 补充空气流量=30L/min

[0091] 进料温度=65℃

[0092] 降膜反应器冷却温度=90℃

[0093] 原料进料流量=3.45g/min

[0094] 发现使用上述条件产生的硫酸盐在室温下储存时相当稳定。表3显示了当在室温下储存时,不同批次的酸的活性随时间的变化。

[0095] 表3

[0096] 在室温下硫酸盐的储存稳定性

时间 (天数)	环己胺滴定 酸的活性 (%)
0	45.11
1	46.33
2	44.13
3	39.51
9	36.40
0	48.47
1	48.96
5	46.27
6	45.18
8	42.02
0	62.36
1	62.31
2	62.21
15	57.45
16	56.35
19	54.06
0	53.34
1	54.96
4	51.58
8	49.27

[0097]

[0098] 如下分批中和所产生的酸：向在250mL **PYREX®**玻璃烧杯里的30.0克酸中加入不同量的NaOH水溶液（50重量%的水溶液），然后加入助溶剂，随后在室温下混合45分钟。使用两种混合类型：标准 (Stnd) 和高剪切 (HS)。标准混合由大约500rpm的顶置机械搅拌器（具有平面叶片垂直涡轮机；直径5cm和8个1cm×1cm大小的叶片）组成。对于高剪切混合，使用Silverson牌L4RT-A高剪切混合器。所得中和产物的分析数据总结于表4中。

[0099] 表4

[0100] 使用实验室薄膜硫酸化所得的中和产物的性质

[0101]

条目	酸的活性 (%)	苛性碱加入量 (g)	助溶剂 (wt%基于酸的质量)	混合类型	pH ¹	% 中和产物活性 ²	时间 (天数)
A	54.1	1.37	H ₂ O (50)	Stnd	7.7	26.1	0
					4.6	25.7	5
					4.1	25.7	27
B	62.3	1.37	H ₂ O (130)	HS (2500 rpm)	10.8	12.8	0
					10.7	21.4	6
					10.7	14.9	11
C	54.1	1.37	H ₂ O (50)	HS (500 rpm)	3.7	23.7	0
					3.7	23.3	5
					3.7	25.1	27
D	62.2	1.37	EGBE (50)	Stnd	10.3	26.9	0
					10.3	27.8	6
					10.3	28.4	11
E	62.3	1.37	EGBE (50)	HS (2500 rpm)	10.4	11.8	0
					10.4	20.5	6
					10.7	19.3	11
F	54.1		EGBE: H ₂ O 1:1 (50)	Stnd	9	33.1	0
					6.8	32.3	5
					6.8	32.1	7
G	54.1	1.37	EGBE (50)	HS (500 rpm)	9.0	26.2	0

					7.4	26.1	5
					6.9	25.8	27
H	55	1.5	PG: H ₂ O 1: 1 (50)	Stnd	10.6	29.5	2
					10.6	30.6	8
					10.6	34.8	20
I	55	1.5	(CH ₃) ₂ CHO- (EO) ₁₀ -OH: H ₂ O 1: 1 (50)	Stnd	11.1	31.6	2
					11.2	31.0	8
[0102]					10.9	32.3	20
J	49.3	1.5	(CH ₃) ₂ CHO- (EO) ₂₀ -OH: H ₂ O 1: 1 (50)	Stnd	10.9	31.5	2
					10.8	30.3	8
					11.0	31.5	20
K	49.3	1.5	PG (50)	Stnd	10.7	27.2	0
					11.0	32	14
L	49.3	1.5	(CH ₃) ₂ CHO- (EO) ₂₀ -OH (50)	Stnd	10.9	27.7	0
					11.2	30.6	15

[0103] ¹使用校准的pH电极测量1wt%的中和产物的水溶液的pH

[0104] ²通过使用2773钠盐分子量的HYAMINE[®]滴定法测定

[0105] 条目A显示使用仅有水稀释的酸和与苛性碱通过通常的机械混合,结果是中和不完全。条目B显示使用仅有水稀释的酸与和苛性碱通过2500rpm的高剪切混合,结果是中和了,但所得产物具有低活性。条目C显示使用仅有水作为助溶剂与苛性碱在500rpm的高剪切混合,结果是酸的中和不完全。条目D显示在酸与苛性碱的中和过程中仅使用EGBE作为助溶剂,并通过标准混合,结果是中和良好,且产物的pH是稳定的。条目E在酸与苛性碱的中和过程中仅使用EGBE作为助溶剂,并通过高剪切混合(2500rpm),结果是中和良好但活性低。通过条目D和F的比较表明,在酸与苛性碱的中和过程中并通过标准混合,使用EGBE和水的混合物作为助溶剂,没有使用仅有EGBE的好。条目H-L显示,与只用水作为助溶剂相比,酸的中和过程中使用多种非离子助溶剂,使用或不使用水并且通过标准混合提供了更好的中和过程和更好的产物稳定性。

[0106] 实施例3

[0107] 超高分子量醇聚醚醇的实验室薄膜硫酸化

[0108] 实验室硫酸化使用超高分子量(3762MW)的嵌段氧丙烯/氧乙烯化物共聚醇原料(**ISOFOL**[®]28-(PO)₃₅(EO)₃₀-H)在如实施例2中所述金属的、水夹套的、降膜管式反应器中使用下述工艺参数完成:

[0109] SO₂流量=2.0L/hr

[0110] SO₂至SO₃的转化率=87%

[0111] 含有SO₂的空气流量=150L/h

[0112] 补充空气流量=30L/min

[0113] 进料温度=90℃

[0114] 降膜反应器冷却温度=90℃

[0115] 原料进料流量=4.87g/min

[0116] 所得酸(30g,活性34.3%)与1.5g 50重量%NaOH水溶液和50g EGBE中和,通过使用标准混合条件在室温下持续45分钟,并如表5所示随时间监测活性和pH。

[0117] 表5

pH ¹	%活性 ²	时间(天数)
10.1	22.3	0
10.1	20.7	2
10.2	20.3	5
9.9	20.2	20

[0119] ¹使用校准的pH电极测量1wt%的中和产物的水溶液的pH

[0120] ²通过使用3864钠盐分子量的HYAMINE[®]滴定法测定

[0121] 总结于表5中的结果表明,在超高分子量醇聚醚醇的中和期间使用EGBE作为助溶剂提供了有效的中和以及产物良好的稳定性。

[0122] 如本文所用,术语“包括”是指包括该术语之后所确定的要素或步骤,但是任何这样的要素或步骤并非排他性的,并且实施方案可以包括其他要素或步骤。

[0123] 除非另有说明,从中可以选择个别组分或组分混合物的元素、材料或其他组分的种类的叙述意在包括列举的组分及其混合物的所有可能的子类别组合。

[0124] 本申请中引用的所有文献通过整体引用并入本文,直到这些发明与本申请不一致的程度。

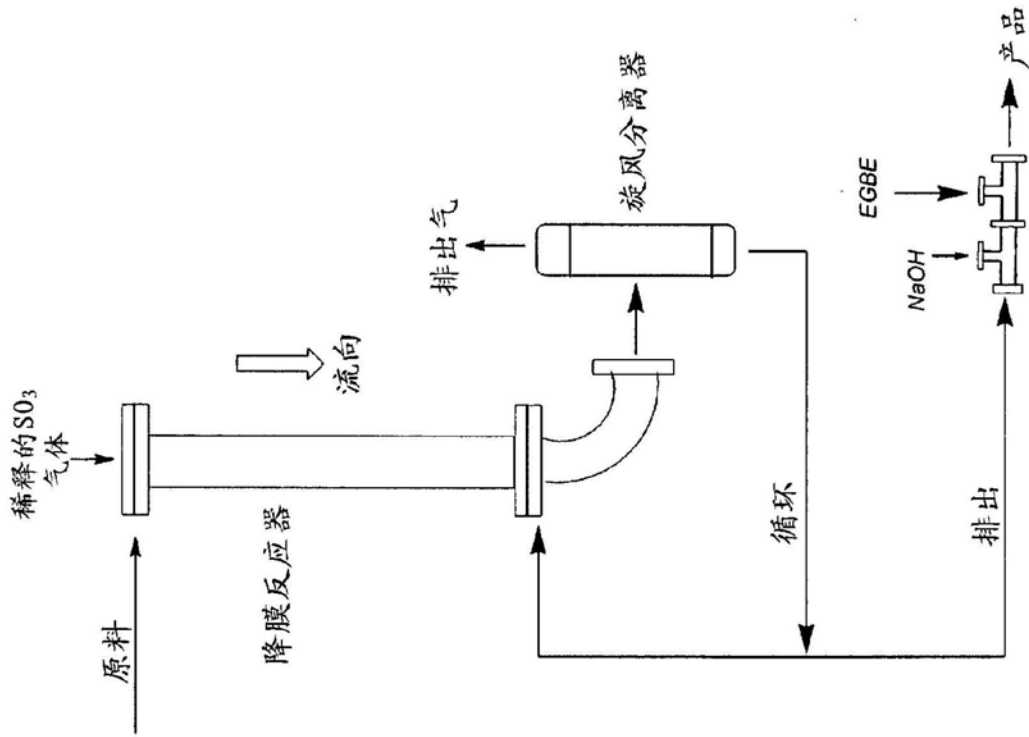


图1

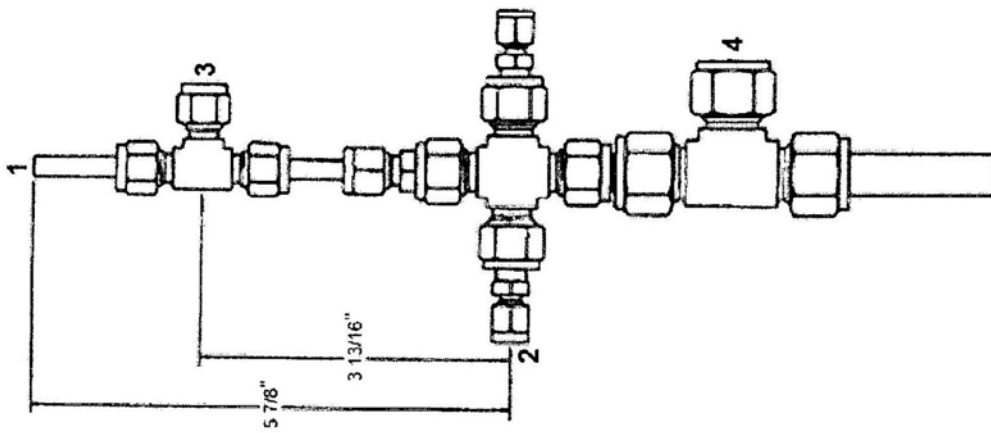


图2