(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119463842 A
(43)申请公布日 2025.02.18

(21)申请号 202510055767.2

(22)申请日 2025.01.14

(71)申请人 蒲城驭腾新材料科技有限公司
地址 714000 陕西省渭南市蒲城县渭北煤化工业园

(72)发明人 陈力群 齐盼 肖勇 党江敏

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200
专利代理师 马贵香

(51)Int.Cl.
C09K 8/584(2006.01)
C07C 231/02(2006.01)
C07C 231/12(2006.01)
C07C 233/20(2006.01)
C07C 233/60(2006.01)
C07C 303/32(2006.01)
C07C 309/17(2006.01)
C09K 23/10(2022.01)
C09K 23/22(2022.01)
C09K 23/38(2022.01)
E21B 43/22(2006.01)

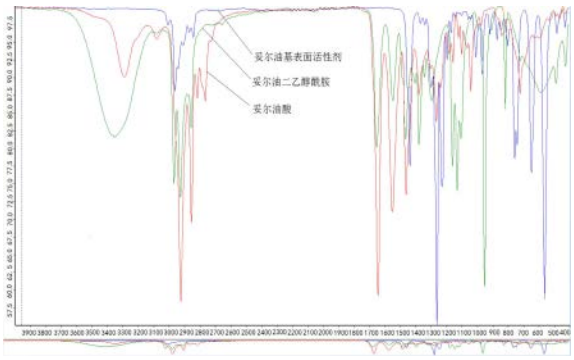
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

一种妥尔油基表面活性剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于油气田领域,提供一种妥尔油基表面活性剂及其制备方法和应用,所述妥尔油基表面活性剂的制备方法包括:S1,以妥尔油酸和二乙醇胺为原料,在固体碱催化剂的作用下,进行酰胺化反应,得到妥尔油二乙醇酰胺;S2,以妥尔油二乙醇酰胺和马来酸酐为原料,在固体酸催化剂的作用下,负压条件下进行酯化反应,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯;S3,将妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯和亚硫酸钠溶液混合,进行反应,反应完成后,加入乙醇,搅拌后过滤,所得液体为妥尔油基表面活性剂。本发明妥尔油基表面活性剂可单独作为表面活性剂用于驱油剂,克服了传统复配型驱油剂体系因进入地层后各组分吸附性不同导致的色谱分离效应。



CN 119463842 A

1.一种妥尔油基表面活性剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1,以妥尔油酸和二乙醇胺为原料,在固体碱催化剂的作用下,进行酰胺化反应,得到妥尔油二乙醇酰胺;

S2,以妥尔油二乙醇酰胺和马来酸酐为原料,在固体酸催化剂的作用下,负压条件下进行酯化反应,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯;

S3,将妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯和亚硫酸钠溶液混合,进行反应,反应完成后,加入乙醇,搅拌后过滤,所得液体为妥尔油基表面活性剂。

2.根据权利要求1所述的妥尔油基表面活性剂的制备方法,其特征在于,S1中,所述固体碱催化剂的制备方法为:将氧化铝在氢氧化钾溶液中进行浸渍处理,然后分离出固体并依次进行干燥和煅烧,得到固体碱催化剂。

3.根据权利要求1所述的妥尔油基表面活性剂的制备方法,其特征在于,S1中,所述妥尔油酸与二乙醇胺的质量比为(3.0~3.2):1,所述固体碱催化剂的质量为妥尔油酸和二乙醇胺总质量的1%~2%。

4.根据权利要求1所述的妥尔油基表面活性剂的制备方法,其特征在于,S1中,所述酰胺化反应的反应温度为90~95℃,反应时间为3~4h。

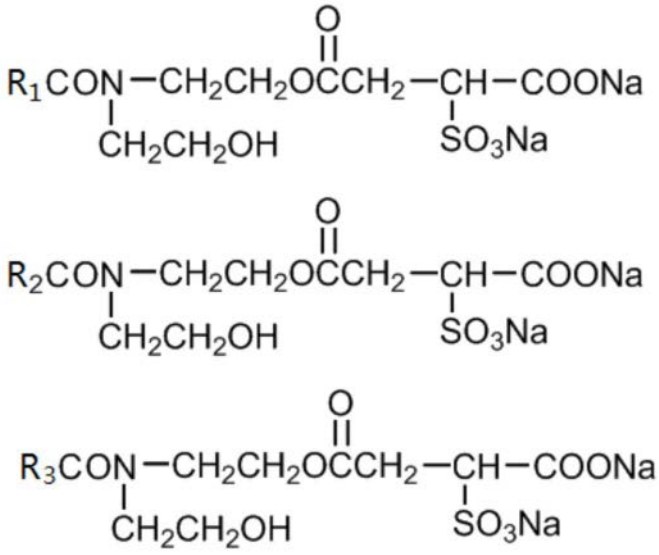
5.根据权利要求1所述的妥尔油基表面活性剂的制备方法,其特征在于,S2中,所述固体酸催化剂的制备方法为:将氧化铝在对甲苯磺酸溶液中进行浸渍处理,然后分离出固体并依次进行干燥和煅烧,得到固体酸催化剂。

6.根据权利要求1所述的妥尔油基表面活性剂的制备方法,其特征在于,S2中,所述妥尔油二乙醇酰胺与马来酸酐的质量比为(3.0~3.2):1,所述固体酸催化剂的质量为妥尔油二乙醇酰胺和马来酸酐总质量的3%~6%。

7.根据权利要求1所述的妥尔油基表面活性剂的制备方法,其特征在于,S2中,所述酯化反应的反应温度为60~80℃,反应时间为4~6h,负压条件为-0.08~-0.1MPa。

8.根据权利要求1所述的妥尔油基表面活性剂的制备方法,其特征在于,S3中,妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯和亚硫酸钠溶液中溶质的质量比为(3.0~4.2):1。

9.采用权利要求1~8任一项所述的制备方法得到的妥尔油基表面活性剂,其特征在于,所述妥尔油基表面活性剂的活性成分包括如下结构式的化合物:



其中，R_1为（*Z*）-9-十七烷烯基，R_2为顺，顺-9，12-十七烷二烯基，R_3为



，R_3中的*为键合位置。

10.权利要求9所述的妥尔油基表面活性剂作为表面活性剂在油田驱油中的应用。

一种妥尔油基表面活性剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于油气田领域,涉及一种妥尔油基表面活性剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 原油的开采过程一般经过一次采油、二次采油和三次采油。一次采油能够利用油层本身的自然能量,具有较低的开采成本,但是由于自然能量枯竭或不足,导致采收率极其有限。二次采油是采用注水或注气的方式,有目的性的进行地层能量的人工补给、恢复或保持地层压力,提高采收率。二次采油平均采收率约为35%,对于品质好的油田采收率也仅能达到45%,品质差的油田会有90%原油留在地下。为提高采收率,用化学物质来改善油、气、水及岩石相互之间的性能逐渐被重视,称为三次采油。

[0003] 三次采油是指通过注入其他流体,采用物理、化学、热力、生物等方法改变油藏岩石及流体性质,提高水驱后原油采收率。化学驱油、气体混相驱油、热法采油和微生物采油等都是提高原油采收率(enhanced oil recovery,EOR)的方法。在三次采油过程中,要投入大量的资金,建设注入化学剂、载热流体、混相气体的注入设备,注入流体也需要大量的资金。由于三次采油的规模较大,三次采油的采收率提高幅度较大,油藏经历三次采油后,采收率可达50%~90%。

[0004] 目前,化学驱油已成为中、高渗油藏大幅度提高采收率的重要手段,化学驱油就是通过注入一些化学药剂提高采收率,主要分为碱驱、表面活性剂驱、聚合物驱和复合驱。由于现有单一组分的表面活性剂驱油性能很差,单独使用达不到驱油剂要求,因此,表面活性剂驱通常是将几种表面活性剂组分复配使用。为了克服单一组分的表面活性剂驱油性能差的问题,也可以将表面活性剂与聚合物和/或碱复配使用,即复合驱。利用表面活性剂和聚合物两者的协同效应来驱油的方法称为二元复合驱。利用碱、表面活性剂和聚合物三者的协同效应来驱油的方法称为三元复合驱(ASP)。无论是三元复合驱,还是二元复合驱,还是表面活性剂驱,驱油剂体系均由至少两种组分复配而成,由于地层中岩石对不同组分的吸附性能存在差异,导致驱油剂体系出现色谱分离效应,进而导致实际原油采收率较低,且随着时间的推移,采收率降低速度加快。

[0005] 例如,中国发明专利CN106566511B公开一种表面活性剂胶束驱油剂,所述的胶束驱油剂由月桂酰胺丙基甜菜碱、十二烷基硫酸钠、纳米二氧化硅溶胶、氯化钠和余量水混合而成。该胶束驱油剂虽然可以一定程度上提高采收率,但其属于复配类型,在实际的使用中存在较为明显的色谱分离效应,导致最终的实际采收率受限。中国发明专利CN104910024B公开了一种驱油用表面活性剂,该表面活性剂为十四烷基烯丙基二溴化四甲基乙二胺,其单独使用效果较差,必须与邻苯二甲酸单月桂醇酯钠复配才能明显提高采收率,但是复配后存在较为明显的色谱分离效应。中国发明专利CN102690641B公开一种磺酸盐表面活性剂,其磺酸盐表面活性剂无法单独使用,需要与聚丙烯酰胺、Na_2CO_3复配形成三元复合驱油剂,而复配形成的三元复合驱油剂在应用时存在较为明显的色谱分离效应。

[0006] 因此,研发单一组分的驱油剂变得非常紧迫。

发明内容

[0007] 为了解决上述现有技术的问题,本发明提供一种妥尔油基表面活性剂及其制备方法和应用,所述妥尔油基表面活性剂可单独作为表面活性剂用于驱油剂,克服了传统复配型驱油剂体系因进入地层后各组分吸附性不同导致的色谱分离效应。

[0008] 本发明通过以下技术方案实现:

本发明提供一种妥尔油基表面活性剂的制备方法,包括以下步骤:

S1,以妥尔油酸和二乙醇胺为原料,在固体碱催化剂的作用下,进行酰胺化反应,得到妥尔油二乙醇酰胺;

S2,以妥尔油二乙醇酰胺和马来酸酐为原料,在固体酸催化剂的作用下,负压条件下进行酯化反应,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯;

S3,将妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯和亚硫酸钠溶液混合,进行反应,反应完成后,加入乙醇,搅拌后过滤,所得液体为妥尔油基表面活性剂。

[0009] 本发明上述妥尔油基表面活性剂的制备方法中,S1中采用的固体碱催化剂的制备方法为:将氧化铝在氢氧化钾溶液中进行浸渍处理,然后分离出固体并依次进行干燥和煅烧,得到固体碱催化剂。

[0010] 其中,氧化铝优选采用柱状氧化铝,氢氧化钾溶液的质量浓度优选为15%~20%,氧化铝与氢氧化钾溶液的质量比优选为(5~6):1。

[0011] 在固体碱催化剂的制备方法中,浸渍处理的温度优选为45~55℃,时间优选为4~6h,干燥的具体方式优选为:在75~85℃真空干燥2~3h,煅烧具体优选为:750~850℃真空煅烧3~5h。

[0012] 本发明一些实施例中,S1中,所述妥尔油酸与二乙醇胺的质量比为(3.0~3.2):1,所述固体碱催化剂的质量为妥尔油酸和二乙醇胺总质量的1%~2%。

[0013] 本发明采用的妥尔油酸,按照质量百分比计,其品质满足:油酸和亚油酸的总含量为72%~75%,松香酸含量为25%~30%,不皂化物含量小于等于3%。

[0014] 本发明一些实施例中,S1中,所述酰胺化反应的反应温度为90~95℃,反应时间为3~4h,且酰胺化反应在常压下进行。

[0015] 传统酰胺化反应采用液体碱作为催化剂,反应效率低,二乙醇胺转化率小于70%,导致游离二乙醇胺的残留较多,而游离二乙醇胺具有较为明显的致癌作用,致癌活性与游离二乙醇胺的比例成正比;同时由于妥尔油酸中脂肪酸的存在使得妥尔油酸的酸值过高,导致液体碱消耗量过大,皂化现象明显,进而导致妥尔油二乙醇酰胺的粘度过高,颜色变深,洗油效果变差。本发明经浸渍、高温煅烧得到的固体碱催化剂为一体化金属氧化物的混合体,具有较高的催化活性。本发明采用固体碱催化剂催化酰胺化反应,反应效率高,原料转化率高,游离二乙醇胺的残留少,酰胺化反应产物中酰胺含量大于90%。并且,固体碱催化剂的使用,使得反应温度相较传统酰胺化反应降低,使得酰胺化反应可以在较温和的条件下进行。同时,固体碱催化剂通过固液分离的方式可去除。

[0016] 本发明上述妥尔油基表面活性剂的制备方法中,S2采用的固体酸催化剂的制备方法为:将氧化铝在对甲苯磺酸溶液中进行浸渍处理,然后分离出固体并依次进行干燥和煅烧,得到固体酸催化剂。

[0017] 其中,氧化铝优选采用柱状氧化铝,对甲苯磺酸溶液的质量浓度优选为20%~25%,

氧化铝与对甲苯磺酸溶液的质量比优选为(8~10):1。

[0018] 在固体酸催化剂的制备方法中,浸渍处理的温度优选为45~55℃,时间优选为2~4h,干燥的具体方式优选为:在75~85℃真空干燥2~3h,煅烧具体优选为:750~850℃真空煅烧3~5h。

[0019] 本发明一些实施例中,S2中,所述妥尔油二乙醇酰胺与马来酸酐的质量比为(3.0~3.2):1,所述固体酸催化剂的质量为妥尔油二乙醇酰胺和马来酸酐总质量的3%~6%。

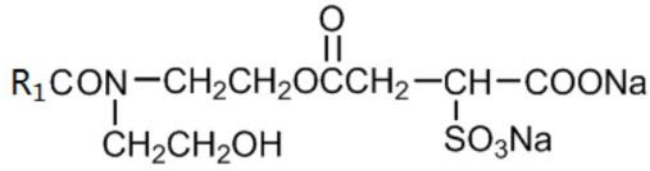
[0020] 本发明一些实施例中,S2中,所述酯化反应的反应温度为60~80℃,反应时间为4~6h,负压条件为-0.08~-0.1MPa。

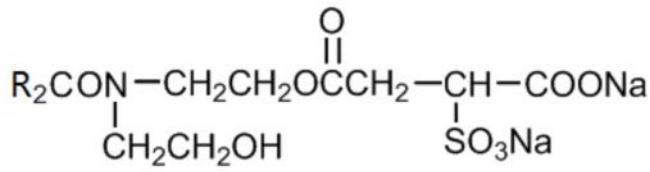
[0021] 本发明采用固体酸催化剂催化酯化反应,催化活性高,妥尔油二乙醇酰胺的酯化率大于95%,且反应条件温和。相对于液体酸催化剂,固体酸催化剂不但催化活性高,且易分离、可回收、工艺环保。

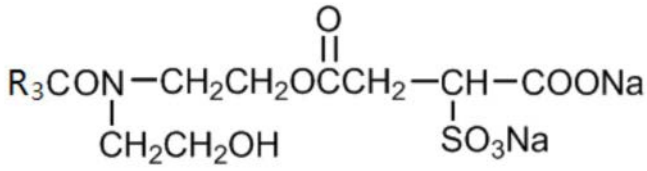
[0022] 本发明一些实施例中,S3中,妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯与亚硫酸钠溶液中溶质的质量比为(3.0~4.2):1。

[0023] 本发明一些实施例中,S3中,反应温度控制在70~80℃,反应在常压下进行,反应时间为2~3h,以碘值小于等于10mg/g作为反应终点的判断依据。

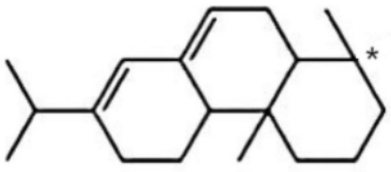
[0024] 本发明上述制备方法得到的妥尔油基表面活性剂,活性成分包括如下结构式的化合物:







[0025] 其中,R_1为(*Z*)-9-十七烷烯基,R_2为顺,顺-9,12-十七烷二烯基,R_3为



,R_3中的*为键合位置。

[0026] 本发明还提供上述的妥尔油基表面活性剂作为表面活性剂在油田驱油中的应用,特别是在三次采油中的应用。

[0027] 具体的,本发明的妥尔油基表面活性剂可以单独作为表面活性剂应用于油田驱油,不需要与其他物质复配,即将妥尔油基表面活性剂与水配制成驱油剂,注入地层进行驱油。

[0028] 虽然本发明妥尔油基表面活性剂单独作为表面活性剂应用于油田驱油,已经可以达到很好的驱油效果,但是如果有需要,也可以将妥尔油基表面活性剂与聚合物复配使用,对此,本发明不做特别限制。

[0029] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益效果:

本发明妥尔油基表面活性剂的制备方法,以妥尔油酸和二乙醇胺为原料进行酰胺化反应,制备得到妥尔油二乙醇酰胺;再以妥尔油二乙醇酰胺和马来酸酐为原料进行酯化反应,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯;最后再与亚硫酸钠进行亚硫酸化反应,得到妥尔油基表面活性剂。首先,本发明以妥尔油酸为原料得到的妥尔油基表面活性剂具有非常强的表面活性,单独使用完全可以满足驱油剂的要求,不需要与其他表面活性剂或者聚合物、碱复配使用,从而可以克服传统复配型驱油剂因不同组分在地层岩石表面吸附性不一致产生的色谱分离效应,提高驱油剂的驱油效率和持久性。同时,本发明制备得到的妥尔油基表面活性剂中含有-COONa和-SO_3Na复合形成的二钠结构,能够和地层中的二价金属离子(如钙离子、镁离子)进行络合,提供耐盐性;所述妥尔油基表面活性剂的活性成分结构中含有一个羟基,从而使其具有很好的耐温性能。其次,本发明采用固体碱催化剂催化酰胺化反应,固体碱催化剂的催化活性高,使得原料转化率高,产物收率高,成品中游离二乙醇胺含量极低,降低了致癌性;且固体碱催化剂的使用可以避免液体碱催化剂带来的皂化现象,提高妥尔油二乙醇酰胺的反应活性。再次,采用固体酸催化剂催化酯化反应,固体酸催化剂对酯化反应的催化活性高,可以提高原料转化率和产物收率。然后,固体酸催化剂和固体碱催化剂分离容易,烘干再生即可重复使用,安全环保。最后,本发明在负压条件下进行酯化反应,相比常压,负压条件可以使反应所需的温度降低,所需要的分子间活化能降低,相对分子间碰撞的机率和速率增大,因此,反应速率更快,使得原料转化率和产物收率提高。此外,本发明制备方法原料来源广泛,具备大范围推广价值。

[0030] 进一步的,由于使用固体碱催化剂的原因,本发明酰胺化反应可以在较为温和的条件下进行,反应温度在100℃以下,能耗低。

[0031] 进一步的,由于使用固体酸催化剂的原因,本发明酯化反应可以在较为温和的条件下进行,反应温度在100℃以下,能耗低。

[0032] 本发明提供的妥尔油基表面活性剂具有非常强的表面活性,原油乳化能力强,其可以将油水界面张力降低至10^{-4}mN/m,达到超低界面张力,单独使用完全可以满足驱油剂的要求。因此,本发明的妥尔油基表面活性剂可以单独作为表面活性剂用于配制驱油剂,不需要与其他表面活性剂或者聚合物、碱复配使用,且妥尔油基表面活性剂在岩石表面的吸附量极低,从而可以克服传统复配型驱油剂因不同组分在地层岩石表面吸附性不一致产生的色谱分离效应,提高驱油剂的驱油效率和持久性,大幅度提高原油采收率。同时,本发明提供的妥尔油基表面活性剂具有良好的耐盐性能,这是因为妥尔油基表面活性剂中-COONa和-SO_3Na复合形成的二钠结构能够和地层中的二价金属离子(如钙离子、镁离子)进行络合,形成更加稳定的络合结构。因而,所述妥尔油基表面活性剂耐盐性优良,在二价金属离子(如钙离子、镁离子)含量较高的地层中使用时,仍能保持油水界面张力稳定,保持长时间的驱油效果。此外,本发明妥尔油基表面活性剂的化合物结构中含有一个羟基,羟基的存在保证了结构的稳定性,从而使其具有很好的耐温性能。

[0033] 本发明以妥尔油基表面活性剂作为表面活性剂,进行驱油,可以克服传统复配型

驱油剂因不同组分在地层中岩石表面吸附性不一致产生的色谱分离效应,大幅度提高原油采收率,且可在含盐量高的地层中稳定驱油。

附图说明

[0034] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图做以简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0035] 图1为妥尔油酸以及实施例1得到的妥尔油二乙醇酰胺、妥尔油基表面活性剂的红外谱图。

具体实施方式

[0036] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

[0037] 须知,下列实施例中未具体注明的工艺设备或装置均采用本领域内的常规设备或装置。

[0038] 需要说明的是,术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形,意图在于覆盖不排他的包含,例如,包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元,而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。而且,除非另有说明,各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的便利工具,而非为限制各方法步骤的排列次序或限定本发明可实施的范围,其相对关系的改变或调整,在无实质变更技术内容的情况下,当亦视为本发明可实施的范畴。

[0039] 本发明以下实施例和对比例中采用的固体碱催化剂和固体酸催化剂的制备例如下。

[0040] 制备例1

固体碱催化剂的制备:将50g柱状氧化铝在9mL 18%氢氧化钾溶液中50℃下浸渍4h,然后分离出固体,在80℃真空干燥2h,在800℃真空煅烧4h,得到固体碱催化剂。

[0041] 制备例2

固体酸催化剂的制备:将50g柱状氧化铝在5mL 20%对甲苯磺酸溶液中50℃下进行旋转浸渍2h,正反转间隔为30min,转速为50转/min,然后分离出固体,在80℃真空干燥2h,在800℃真空煅烧4h,得到固体酸催化剂。

[0042] 实施例1

S101:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.3g固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0043] S102:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g

时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0044] S103:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为99.5%,妥尔油基表面活性剂的收率为98.9%。

[0045] 实施例2

S201:称取24g妥尔油酸、7.5g二乙醇胺和0.3g固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0046] S202:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0047] S203:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为95.2%,妥尔油基表面活性剂的收率为98.3%。

[0048] 实施例3

S301:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.6g 固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0049] S302:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0050] S303:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为99.4%,妥尔油基表面活性剂的收率为99.1%。

[0051] 实施例4

S401:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.3g固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0052] S402:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入2.4g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0053] S403:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75

℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为99.4%,妥尔油基表面活性剂的收率为98.5%。

[0054] 实施例5

S501:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.3g固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在95℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0055] S502:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0056] S503:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为96.8%,妥尔油基表面活性剂的收率为98.5%。

[0057] 实施例6

S601:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.3g固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应3h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0058] S602:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0059] S603:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为95.8%,妥尔油基表面活性剂的收率为98.4%。

[0060] 实施例7

S701:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.3g固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0061] S702:将30g妥尔油二乙醇酰胺和9.4g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0062] S703:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为99.1%,妥尔油基表面活性剂的收率为99.2%。

[0063] 实施例8

S801:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.3g 固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0064] S802:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至62℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0065] S803:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为98.8%,妥尔油基表面活性剂的收率为97.5%。

[0066] 实施例9

S901:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.3g固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0067] S902:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为4h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0068] S903:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为98.9%,妥尔油基表面活性剂的收率为96.1%。

[0069] 实施例10

S1001:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.3g固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0070] S1002:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为6h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0071] S1003:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为99.1%,妥尔油基表面活性剂的收率为99.0%。

[0072] 实施例11

S1101:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.3g固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇

酰胺。

[0073] S1102:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0074] S1103:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用10g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为98.2%,妥尔油基表面活性剂的收率为95.2%。

[0075] 对比例1

S1201:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.2g氢氧化钾,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到妥尔油二乙醇酰胺。

[0076] S1202:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0077] S1203:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为79.8%,妥尔油基表面活性剂的收率为82.4%。

[0078] 对比例2

S1301:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.3g固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0079] S1302:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入0.7g对甲苯磺酸,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0080] S1303:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯,加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为98.8%,妥尔油基表面活性剂的收率为75.8%。

[0081] 对比例3

S1401:称取24g妥尔油酸、8g二乙醇胺和0.3g 固体碱催化剂置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0082] S1402:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在常压下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0083] S1403:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为98.7%,妥尔油基表面活性剂的收率为79.4%。

[0084] 对比例4

S1501:称取24g油酸、8g二乙醇胺和0.3g 固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到高活性妥尔油二乙醇酰胺。

[0085] S1502:将30g油酸二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到油酸二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0086] S1503:将41g油酸二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到油酸二乙醇酰胺琥珀酸单酯二钠。油酸转化率为97.5%,油酸二乙醇酰胺琥珀酸单酯二钠的收率为85.8%。

[0087] 对比例5

S1601:称取24g妥尔油酸、6g二乙醇胺和0.3g固体碱催化剂,置于密闭反应器中,以400r/min的转速低速搅拌,将温度控制在92℃,常压下反应4h,得到妥尔油二乙醇酰胺。

[0088] S1602:将30g妥尔油二乙醇酰胺和10g马来酸酐搅拌混合,加热使温度升高至75℃,加入1.2g固体酸催化剂,在-0.09MPa压力下进行酯化反应,反应时间为5h,酸值达到76mg/g时反应结束,得到妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯。

[0089] S1603:将41g妥尔油二乙醇酰胺琥珀酸单酯加入冷凝回流装置中,并加入预先用20g水溶解12g亚硫酸钠得到的亚硫酸钠溶液,调整搅拌转速至1000r/min,温度控制在75℃,常压下反应 3h,碘值为5mg/g时到达终点,降低温度至常温,加入24.5g乙醇进行转相,搅拌10min后,过滤以去除固体,得到妥尔油基表面活性剂。妥尔油酸转化率为91.5%,妥尔油基表面活性剂的收率为90.8%。

[0090] 图1为实施例1得到的妥尔油基表面活性剂的红外谱图。图1中,4000~3000cm^{-1}是-C-H、-N-H和-O-H伸缩振动的区域,-C-H、-N-H和-O-H的伸缩振动吸收峰同时存在,说明在反应过程中,保留了妥尔油二乙醇酰胺中的一个羟基,生成的妥尔油基表面活性剂是单酯类化合物。2933cm^{-1}处的特征峰为-CH_2-的对称拉伸振动吸收峰,1642cm^{-1}处的特征峰为-C=O-的伸缩振动吸收峰,1550cm^{-1}处的特征峰为-C=C-的伸缩振动吸收峰,2000~1500cm^{-1}是-C=C-、-C=O-伸缩振动的区域。与妥尔油二乙醇酰胺的谱图相比,妥尔油基表面活性剂的谱图中出现了-C=O-的伸缩振动吸收峰,说明马来酸酐进行了开环反应,形成了-C=O-,并使得妥尔油二乙醇酰胺在2900~3500cm^{-1}范围内的-C-H伸缩振动吸收峰增强,同时使得-O-H的伸缩振动吸收峰位置发生了移动。低于1500 cm^{-1}的区域是单键区域,1100~1115cm^{-1}处的特征峰为-C-N-的伸缩振动吸收峰,900~1000cm^{-1}和600~700cm^{-1}处的特征峰为-O-S-的伸缩振动吸收峰,说明妥尔油基表面活性剂的化合物结构中存在-SO_3Na。1632cm^{-1}处的特征峰为-COO-

的伸缩振动吸收峰,1251cm^{-1}处的特征峰为-N-C-O-的伸缩振动吸收峰。妥尔油基表面活性剂的红外谱图说明本发明制备得到了目标产物。

[0091] 将以上实施例和对比例最终制得的各产物作为表面活性剂,进行油水界面张力、乳化力、耐盐性、耐温性和洗油率的测试。

[0092] 测试方法分别如下:

油水界面张力:按照SY/T 6424-2000中的规定进行,将妥尔油基表面活性剂加水配制成浓度为0.2%的表面活性剂溶液,原油样品采用煤油,仪器采用TX-500C旋滴界面张力仪,仪器温度设置为50℃,仪器转速设置为5000r/min。

[0093] 乳化力:按照Q/SY 1583-2013中的规定进行。

[0094] 洗油率:按照Q/SY 1583-2013中的规定进行。

[0095] 耐盐性:按照SY/T 6424-2014中规定的矿化水比例进行。具体是:称取42.50g(精确至0.01g)氯化钠、1.40g(精确至0.01g)六水合氯化镁、6.00g(精确至0.01g)氯化钙,用600mL去离子于烧杯中溶解,搅匀后转入1000mL容量瓶,并用去离子水洗涤三次,洗涤液全部转入容量瓶中,加去离子水定容至刻度线即得矿化水;按照0.05%的质量浓度,将实施例和对比例最终制得的各产物用上述矿化水配制成表面活性剂溶液,测试油水界面张力。并以所述矿化水作为对照,测试不加任何表面活性剂的矿化水条件下油水界面张力。

[0096] 耐温性:参照上述油水界面张力的测试方法,只是将仪器温度设置为80℃。

[0097] 上述油水界面张力、乳化力、耐盐性、耐温性和洗油率的测试结果如表1所示。

[0098] 表1 表面活性剂的性能测试结果

项目	油水界面张力（mN/m）	乳化力（%）	耐盐性（40g/L矿化水下油水界面张力（mN/m））	耐温性（80℃下界面张力（mN/m））	洗油率（%）
矿化水	1.2592	23.4	1.8965	1.7689	2.2
实施例1	0.0006	98.8	0.0012	0.00098	65.2
实施例2	0.0012	97.6	0.0026	0.0016	63.3
实施例3	0.0016	96.5	0.0053	0.0036	58.9
实施例4	0.0025	94.8	0.0045	0.0036	72.4
实施例5	0.0008	98.6	0.0036	0.0028	68.8
实施例6	0.0013	96.2	0.0025	0.0014	63.8
实施例7	0.0006	97.6	0.0008	0.0006	70.1
实施例8	0.0008	97.8	0.0034	0.0024	54.1
实施例9	0.0012	95.3	0.0056	0.0039	58.2
实施例10	0.0008	98.6	0.0014	0.0025	63.4
实施例11	0.0016	92.5	0.0015	0.0018	55.8
对比例1	0.016	86.2	0.0826	0.1256	13.4
对比例2	0.027	79.6	0.0984	0.2314	9.2
对比例3	0.0046	90.2	0.0064	0.0053	13.6
对比例4	0.0082	86.5	0.0087	0.0097	36.5
对比例5	0.0056	90.5	0.0062	0.0074	34.2

[0099] 将实施例1与对比例1进行对比，可以看出，与液体碱催化剂相比，采用固体碱催化剂催化妥尔油酸和二乙醇胺的酰胺化反应，可以提高妥尔油酸的转化率和最终产物中妥尔油基表面活性剂的收率，从而大大降低了妥尔油基表面活性剂作为表面活性剂时的油水界面张力，并提高了妥尔油基表面活性剂的乳化力、耐盐性、耐温性和洗油率。

[0100] 将实施例1与对比例2进行对比，可以看出，与液体酸催化剂相比，采用固体酸催化剂催化妥尔油二乙醇酰胺和马来酸酐的酯化反应，可以提高妥尔油二乙醇酰胺的转化率和最终产物中妥尔油基表面活性剂的收率，进而降低了妥尔油基表面活性剂作为表面活性剂时的油水界面张力，并提高了妥尔油基表面活性剂的乳化力、耐盐性、耐温性和洗油率。

[0101] 将实施例1与对比例3进行对比，可以看出，妥尔油二乙醇酰胺和马来酸酐在常压条件下进行酯化反应时，产物中妥尔油基表面活性剂的收率比较低，导致其对应的油水界面张力较高，乳化力、耐盐性、耐温性和洗油率均较差。而本发明实施例1中妥尔油二乙醇酰胺和马来酸酐在负压条件下进行酯化反应，产物中妥尔油基表面活性剂的收率显著增加，

从而其对应的油水界面张力显著降低,乳化力、耐盐性、耐温性和洗油率也显著提高。

[0102] 将实施例1与对比例4进行对比,可以看出,以妥尔油酸为原料制备的妥尔油基表面活性剂的油水界面张力明显低于以油酸为原料制备的油酸二乙醇酰胺琥珀酸单酯二钠,相应的妥尔油基表面活性剂的乳化力、耐盐性、耐温性和洗油率也均强于油酸二乙醇酰胺琥珀酸单酯二钠。这是因为,妥尔油酸含有各类脂肪酸,特别是松香酸,使得到的妥尔油基表面活性剂对原油具有更强的亲油性,从而妥尔油基表面活性剂具有更高的洗油率。

[0103] 将实施例1与对比例5进行对比,可以看出,妥尔油酸和二乙醇胺的用量关系对最终产物妥尔油基表面活性剂的收率和性能有比较明显的影响。二乙醇胺的用量太低时,妥尔油基表面活性剂的收率也会比较低,从而使得最终产物性能比较差。在本发明限定的妥尔油酸和二乙醇胺的用量关系范围内,可以取得比较高的妥尔油基表面活性剂收率,并使其具有更优的表面活性、乳化力、耐盐性、耐温性和洗油率。

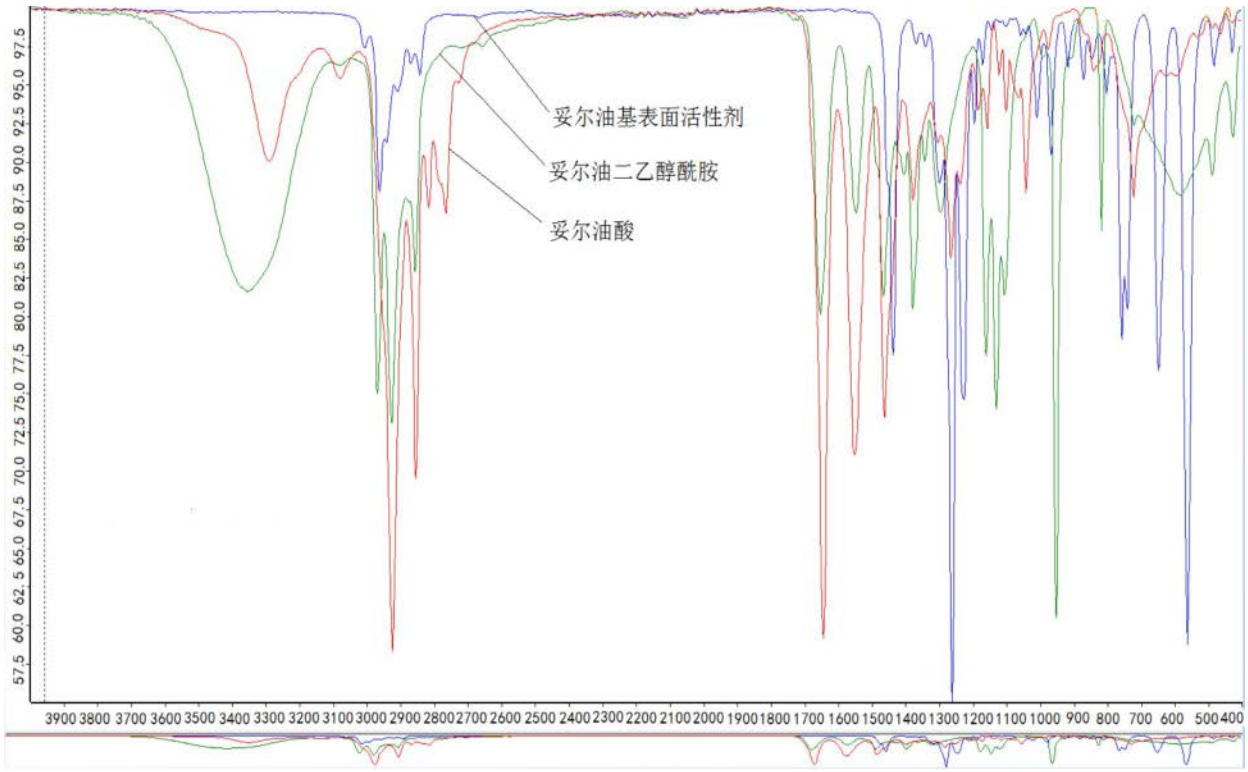

妥尔油基表面活性剂
妥尔油二乙醇酰胺
妥尔油酸
97.5 95.0 92.5 90.0 87.5 85.0 82.5 80.0 77.5 75.0 72.5 70.0 67.5 65.0 62.5 60.0 57.5
3900 3800 3700 3600 3500 3400 3300 3200 3100 3000 2900 2800 2700 2600 2500 2400 2300 2200 2100 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600 500 400

图1