文章编号:1673-5005(2008)04-0055-05

新型抗高温耐盐起泡剂 AGS 合成与性能研究

王成文[1], 王瑞和[1], 陈二丁[2], 卜继勇[3], 赵晓东[4]

(1. 中国石油大学 石油工程学院,山东 东营 257061; 2. 胜利油田 钻井工程技术公司,山东 东营 257064;
3. 中海油 南海西部研究院,广东 湛江 524057; 4. 西南石油大学 化学化工学院,四川 成都 610500)

摘要:采用环氧氯丙烷在 TTA 路易斯酸催化作用下分别与正辛醇、正癸醇和正十二醇发生开环反应,然后在碱性条件下闭环,最后与亚硫酸氢钠在高温条件下发生磺化反应的三步法,合成出一系列烷基甘油基醚磺酸钠(AGS)表面活性剂 AGS-12,AGS-10 和 AGS-8,并利用红外光谱对其结构进行分析,测定其 Krafft 点,评价 AGS 作为起泡剂的抗高温性能以及盐和油类物质对其泡沫性能的影响。结果表明,AGS 表面活性剂可耐 250 ℃高温,无论是在 5% NaCl 或 5 g/L Ca^{2+} 的盐水溶液中,还是在 15% 柴油或原油的高含油溶液中都具有良好的泡沫性能。

关键词:烷基甘油基醚磺酸钠; 表面活性剂; 起泡剂; 泡沫合成

中图分类号:TE 254 **文献标识码**:A

Synthesis and properties of novel alkyl glyceryl ether sulfonate with thermal stability and brine tolerance

WANG Cheng-wen[1], WANG Rui-he[1], CHEN Er-ding[2], PU Ji-yong[3], ZHAO Xiao-dong[4]

(1. *College of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China*;
2. *Drilling Technology Company of Shengli Oilfield, Dongying 257064, Shandong Province, China*;
3. *West Institute of Nanhai, CNOOC, Zhanjiang 524057, Guangdong Province, China*;
4. *College of Chemistry and Chemical Engineering in Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China*)

Abstract: A series of sodium alkyl glyceryl ether sulfonate(AGS) surfactants, namely AGS-12, AGS-10 and AGS-8, were synthesized by three-step reactions. The detailed procedure includes the initial reactions of epichlorokydrin with octanol, decanol and dodecanol in the presence of acid catalyst, the sequent epoxidation in the presence of alkali and final sulfonation at high temperature in the presence of sodium bisulfite. The samples were characterized by means of infrared spectrum (FT-IR), and relevant Krafft points were measured. The temperature tolerance of AGS as foaming agents and the effects of salt and oil-related materials on the foam properties were experimentally evaluated. The results show that these AGS surfactants have good temperature tolerance at 250 ℃, and produced foams exhibit favorable properties either in aqueous solution with concentration of NaCl at 5% or Ca^{2+} at 5 g/L, or in aqueous solution with diesel fuel or crude oil at 15%.

Key words: sodium alkyl glyceryl ether sulfonate; surfactant; foaming agent; foam synthesis

随着对泡沫流体认识的不断深入,泡沫流体在石油工业中的应用越来越广泛,如泡沫钻井、泡沫驱油、泡沫蒸汽驱油、泡沫酸化和压裂等。目前油田常用的起泡剂抗高温能力差,在高浓度盐水中或油类物质存在时起泡能力较弱,但烷基(烷基芳基)醚磺酸盐起泡剂在高温、高盐下仍具有良好的热稳定性和泡沫性能[1-3]。R. Hueter 等[4-5]对烷基甘油基醚磺酸盐(alkyl glyceryl ether sulfonates, AGS)的合成方法和应用进行了研究。国外主要是根据 AGS 对皮肤刺激性小、易生物降解的特点将其用于香波、洗浴露等日用化工领域,国内对其作为泡沫钻井液的起泡剂进行了初步研究[6]。目前相关的研究报道

收稿日期:2007-10-08

基金项目:国家自然科学基金重点项目(50234030)

作者简介:王成文(1976-),男(汉族),四川广安人,讲师,博士研究生,主要从事油气井工作液和固井技术研究。

万方数据

主要以 C_{12}—C_{18}高级醇为原料制备 AGS,存在低温时起泡能力较弱的缺点,并且对 AGS 起泡剂的性能研究不系统。笔者合成一系列 C_8—C_{12}的 AGS 物质,系统地测定其 Krafftt 点和抗高温性能,评价温度、浓度、盐和油类物质及 AGS 结构对 AGS 泡沫性能的影响。

1 试　验

1.1 试　剂

正辛醇、正癸醇、正十二醇(北京化学试剂公司,化学纯);环氧氯丙烷(天津市化学试剂一厂,分析纯);氢氧化钠、氯仿、亚硫酸氢钠、氯化钙(上海化学试剂公司,分析纯);氯化钠、煤油(工业品);TTA 路易斯酸催化剂、亚甲基蓝溶液、*N*-氯代十六烷基吡啶溶液、十二烷基硫酸钠标准溶液(自制)。

1.2 AGS 的合成

按照文献[7]中的方法制备三氟化硼与环醚的络合物 TTA 催化剂,该路易斯酸催化剂接受电子的能力比文献[6]中所用催化剂 TBE 强,有利于环氧氯丙烷的氧原子质子化,削弱了 C—O 键并使环碳原子带有部分正电荷,进一步增大了与亲核试剂结合的能力,使环氧氯丙烷在较低温度下与醇发生开环反应;另外,通过逐滴加入环氧氯丙烷的方式减少环氧氯丙烷自聚生成二氯二甘油基醚、三氯三甘油基醚等副反应;最后在高温下磺化,减少反应时间并提高产率[8-9]。具体合成过程如下:

(1)中间产物氯代醇醚的合成。称取 0.7 mol 正辛醇于干燥的 500 mL 三颈瓶中,水浴加热至 60 ℃,在搅拌下加入 3 mL TTA 催化剂,然后滴加 0.735 mol 环氧氯丙烷,通过控制滴加速度使体系温度保持在 60 ℃左右。滴加完毕,继续在 60 ℃下反应 2 h,得到中间产物氯代醇醚。

(2)中间产物烷基缩水甘油基醚的合成。将氯代醇醚升温至 85 ℃,在快速搅拌下加入一定量 25% NaOH 溶液,发生环氧化反应生成中间产物烷基缩水甘油基醚,它位于溶液上层,下层主要是反应中生成的过饱和 NaCl 溶液。

(3)最终产物 AGS 的合成。将上层烷基缩水甘油基醚与适当过量的亚硫酸氢钠饱和溶液一起放入滚子炉,在 170 ℃的温度下反应 1 h,得到浅黄色膏状的 AGS-8 粗产品。如果将反应物正辛醇换成正癸醇和正十二醇,则得到的最终产物分别为 AGS-10 和 AGS-12。

1.3 红外光谱表征

采用重结晶和乙醚萃取的方法,除去 AGS 粗产品中的无机物和少量未反应的醇,然后烘干得到高纯度的 AGS 白色固体粉末。将所得样品用 KBr 压片制样,用 Paragon 1000 型红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)分析。

1.4 AGS 定性和定量

根据阴离子表面活性剂与亚甲基蓝生成的络合物完全溶于氯仿中并呈现蓝色的特性来定性检验 AGS 是否存在。当在上述体系中滴加已知浓度(用十二烷基硫酸盐标准溶液标定)的 *N*-氯代十六烷基吡啶溶液阳离子表面活性剂时,会生成无色的阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂的络合盐,而游离出亚甲基蓝,从而使氯仿层的蓝色逐渐移向水层,当两层呈现出同一颜色时表示达到滴定终点,然后由 *N*-氯代十六烷基吡啶溶液的用量计算出 AGS 的含量[10]。

1.5 Krafft 点测定

Krafft 点是指离子型表面活性剂在水中溶解度急剧增大时的温度(Krafft Point),它与反离子、烷基链长度和结构等因素有关。利用文献[11]中的方法对所制备的 AGS 样品 Krafft 点进行测定。测定时 AGS 样品的质量分数为 1%,升温速度是 1 ℃/min。

1.6 泡沫性能评价

采用 ASTM 评价泡沫性能的标准方法——Waring Blender 法[12-13]:将一定质量分数的 AGS 溶液 100 mL 置于 Waring Blender 搅拌杯(美国 Cole-Parmer 公司)中,高速搅拌 1 min,以泡沫体积 V 来表示 AGS 的起泡能力,以泡沫体系析出 50 mL 液体的时间——析液半衰期($t_{\frac{1}{2}}$)来表示泡沫的稳定性。

2 试验结果讨论

2.1 红外光谱分析

以 AGS-10 的红外光谱图为例说明 AGS 的有机官能团和结构(图 1)。

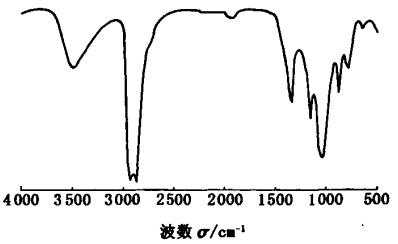

图 1　AGS-10 红外光谱图

万方数据

从图 1 中可以看出:在 1 200 cm^{-1} 处为磺酸基的特征吸收峰;在 650 ~ 700 cm^{-1} 处为磺酸基变形振动特征吸收峰;在 3 500 cm^{-1} 处对应着—OH 键的强吸收伸缩振动峰;在 1 100 cm^{-1} 处的强吸收为 C—O—C 键的不对称伸缩振动峰,这也是—OH 键的弯曲振动;在 2900 cm^{-1} 处对应着饱和 C—H 键伸缩振动。综合以上分析,说明该物质分子结构中含有磺酸基、羟基、醚键和饱和烃基,可证实该物质为烷基甘油基醚磺酸盐[14]。

2.2 AGS 起泡剂的 Krafft 点

对于 Krafft 点的认识在离子型表面活性剂的许多应用中是至关重要的,因为在 Krafft 点以下,表面活性剂没有临界表面张力和胶束形成,不能充分体现其作用。试验测得 AGS-8,AGS-10 和 AGS-12 的 Krafft 点分别为 18,30.5 和 46 ℃。试验结果与离子表面活性剂 Krafft 点随疏水基链长度增加而上升的规律相一致,并符合脂肪醇类疏水基离子表面活性剂 Krafft 点与脂肪醇链长的关系呈锯齿形曲线上升的规律[15]。

2.3 AGS 起泡剂的抗高温性能

将 AGS 溶液放入密闭的不锈钢筒中于不同温度下滚动加热一定时间,冷却后按亚甲基蓝法测定 AGS 的含量并计算其分解率,结果见表 1。从表 1 可以看出,AGS 系列表面活性剂即使在 250 ℃ 高温下其 24 h 的分解率都小于 40%,说明具有良好的抗高温能力。原因是 AGS 具有耐高温的疏水基——直链烷基和亲水基——磺酸根,并且亲水基与疏水基之间以醚键相连接。

表 1 AGS 的热稳定性能

恒温时间	AGS-8 分解率 f_8/%			AGS-10 分解率 f_{10}/%			AGS-12 分解率 f_{12}/%		
t/h	150 ℃	200 ℃	250 ℃	150 ℃	200 ℃	250 ℃	150 ℃	200 ℃	250 ℃
6	7.71	13.87	21.35	7.80	14.26	22.10	7.63	15.11	23.07
12	12.22	21.66	29.20	12.25	21.87	30.13	12.54	22.00	30.93
24	21.36	28.24	36.45	21.67	29.16	37.24	21.79	29.35	39.96

2.4 AGS 起泡剂的泡沫性能

影响泡沫性能的因素除了起泡剂本身的性质和浓度外,还受到地层盐水、原油、酸性气体、起泡基液的粘度和固相含量、井底循环温度和压力以及施工参数等影响。本文中讨论温度、浓度、盐(氯化钠、氯化钙)和油类物质(柴油、原油)对 AGS 起泡体系泡沫性能的影响。

2.4.1 温度对 AGS 起泡体系的影响

固定 AGS 起泡剂质量分数为 0.003,测试起泡体系在不同温度下的泡沫体积 V 和析液半衰期 $t_{1/2}$,结果见图 2。

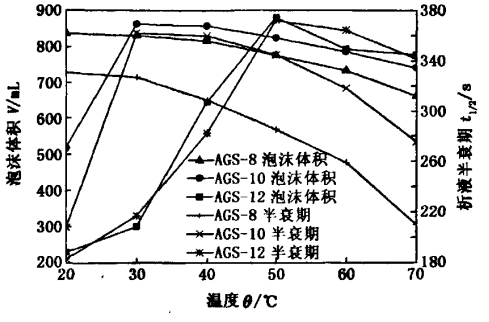

图 2 温度对泡沫性能的影响曲线

由图 2 可以看出,AGS-8,AGS-10 和 AGS-12 的最佳起泡温度分别为 20,30 和 50 ℃,反映出 AGS 的最佳起泡温度与 Krafft 点密切相关。随着温度升高,体系泡沫性能下降,但下降趋势较平缓。一方面,根据吉布斯(Gibbs)吸附等温式可知,温度的升高使 AGS 分子在界面处的吸附量减小,从而表面张力相应增大而不利于起泡;另一方面,AGS 起泡剂结构中含有羟基和醚键,能与水分子间相互形成氢键,增大了分子间的作用从而使泡沫液膜的强度增大,可有效削弱温度对泡沫稳定性的不利影响。

2.4.2 浓度对 AGS 起泡体系的影响

考虑到不同 AGS 起泡剂的 Krafft 点,为充分体现其表面活性作用,选择在 50 ℃ 条件下来测试浓度对泡沫性能的影响,确定 AGS 起泡剂最佳加量,结果如图 3 所示。

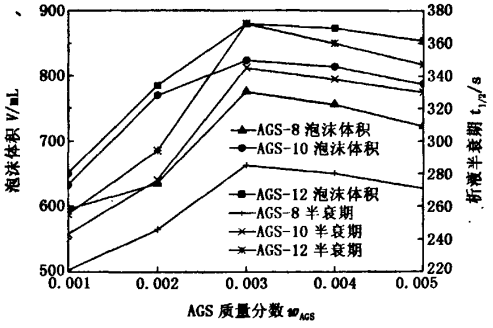

图 3 AGS 浓度对泡沫性能的影响曲线

万方数据

从图 3 的变化曲线可得出,随着浓度增加,泡沫性能逐渐变好。在 AGS 质量分数为 0.003 时具有优异的泡沫性能,并且烷基链越长,体系的起泡能力越强,析液半衰期也越长。这可从 AGS 的分子结构上来解释,长烷基疏水基单链型 AGS 分子易于在气-液界面的液膜上紧密排列,使膜的强度和弹性增强,表现出优良的起泡、稳泡能力。如果再继续增大起泡剂 AGS 浓度,泡沫性能反而变差。这是由于 AGS 起泡剂是一种阴离子表面活性剂,当生成泡沫时,泡沫液膜的两表面吸附一层烷基甘油基醚磺酸基,而阳离子 Na^+ 则分散于液膜的内部,使液膜的两表面构成了表面双电层,当液膜变薄时,两表面电层的排斥力增加,防止液膜进一步变薄,从而提高泡沫稳定性。但是,若溶液中 AGS 起泡剂浓度过高,双电层的扩散层会被反电荷离子所压缩,zeta 电位降低,液膜两表面的排斥力减弱,液膜厚度变小,从而使泡沫稳定性变差。

2.4.3 盐对 AGS 起泡体系的影响

根据温度和浓度对 AGS 起泡体系性能的影响规律,选择温度为 50 ℃,AGS 质量分数为 0.003 考察氯化钠、氯化钙加量对 AGS 起泡体系性能的影响,试验结果见图 4,5。

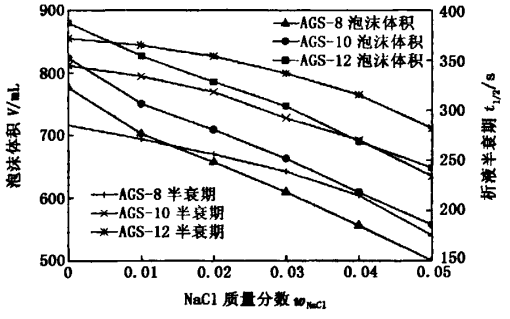

图 4 NaCl 对泡沫性能的影响曲线

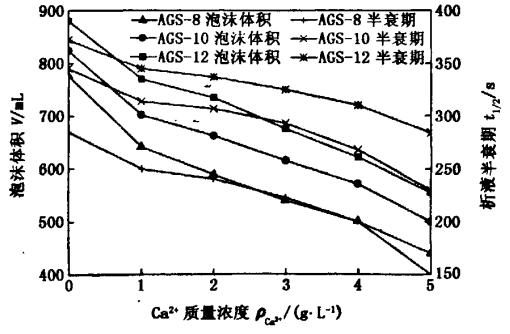

图 5 Ca^{2+} 对泡沫性能的影响曲线

结果表明:一方面,氯化钠、氯化钙强电解质的加入,导致液膜表面扩散双电层被压缩,zeta 电位降低,泡沫稳定性变差;另一方面,AGS 起泡体系表现出较好的耐盐性,在高浓度氯化钠和氯化钙含量下仍表现出较好的起泡能力,并且烷基碳链越长耐盐性越好,其中 AGS-12 的耐盐性最好。对于 AGS 具有较好的耐盐性,这可能与结构中含有磺酸基、羟基和醚键的 AGS 分子在气-液界面上的吸附、扩散和排列等性能有关[16]。

2.4.4 油类物质对 AGS 起泡体系的影响

钻井过程中出现的油类物质容易在水溶液表面铺展,不利于泡沫的稳定。考察了柴油和原油(取自国内某油田,ρ = 0.90 g/cm^3,20 ℃时粘度为 54 mPa · s)对 AGS 起泡体系泡沫性能的影响,结果如图 6,7 所示。

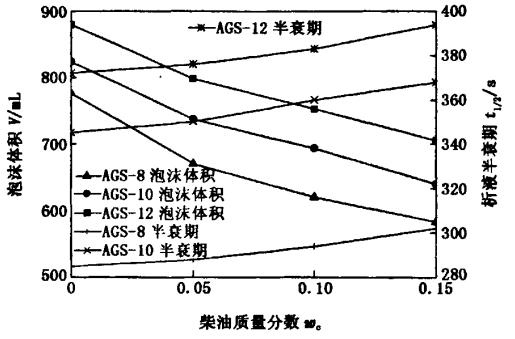

图 6 柴油对泡沫性能的影响曲线

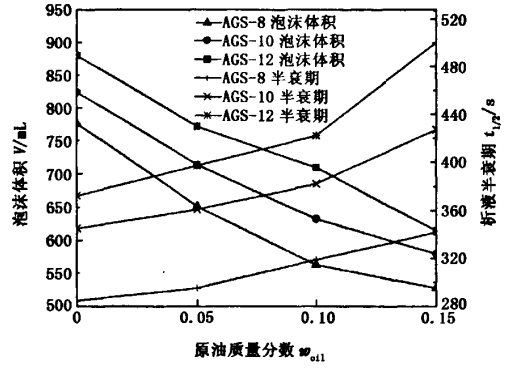

图 7 原油对泡沫性能的影响曲线

从图 6 和图 7 可以看出:① 柴油或原油的加入使 AGS 体系的起泡体积减小,但析液半衰期却增大。这主要是由于 AGS 具有良好的乳化能力,使柴油或原油与水形成乳状液从而增大溶液的粘度,阻碍了液膜排液,使泡沫的稳定性增加。② 原油使泡沫体积减小、半衰期增大的趋势更明显。这是由原油中含有的沥青、胶质等增大了液膜表面粘度所致,液膜表面粘度的增大,一方面使起泡所需外部做功

万方数据

增加,不利于起泡,但另一方面,液膜表面粘度的增大却能提高泡沫的稳定性。③ AGS 起泡剂的泡沫性能随疏水直链烷基的碳原子数目增加而增强。

3 结 论

(1) AGS 的最佳起泡温度与 Krafft 点密切相关。随着温度升高,AGS 体系泡沫性能下降,但下降趋势较平缓。

(2) 随着 AGS 浓度增加,泡沫性能先变好后变差。

(3) 分子结构中含有磺酸基、羟基和醚键的 AGS 起泡剂具有良好的抗高温、耐盐和抗油类物质污染能力,可望成为一种适合于高温、高矿化度盐水油气藏开采的高效起泡剂。

参考文献:

[1] SHUPE Russell D. Surfactant oil recovery process usable high temperature formations containing high salinity water: US, NO4088189 [P]. 1978-05-09.

[2] HUANG Wann-sheng, GASSMANN Zean Z. Method of improving conformance in steam floods with steam foaming agents: US, NO4540050[P]. 1985-09-10.

[3] TIMOTHY N T, MELVIN E M, JOSEPH T C. Salinity tolerant surfactant oil recovery process: US, NO4110228 [P]. 1978-08-29

[4] HUETER Richard, WALDFRIEDEN Haus ANHALT Rosslau. Wetting-out, washing, cleaning, lathering, and dispersing agents:US, NO2094489 [P]. 1937-09-28.

[5] ZHANG Xiaodong, SHAH Pravin, CHIN Jennifer. Oil-containing personal wash compositions or emulsions comprising particles of high refractive index and defined thickness, geometry and size:US, NO6780826B2 [P]. 2004-08-24.

[6] 赵晓东,江琳,孟英峰,等. 钻井用耐盐抗高温起泡剂的制备和性能研究[J]. 西南石油学院学报,2001,23(4):46-48.
ZHAO Xiao-dong, JIANG Lin, MENG Ying-feng, et al. Preparation and performance of an anti-salt and high temperature foamer for drilling wells[J]. Journal of Southwest Petrloeum Institute,2001,23(4):46-48.

[7] HERBERT C B, RICHARD M A. Steric strains as a factor in the relative stability of some etherates of boron fluoride[J]. Am Chem Soc, 1942,64(11):2257-2563.

[8] ROBERS David W. Sulfonation technology for anionic surfactant manufacture[J]. Organic Process & Development, 1998,2:194-202.

[9] ROBERS David W. Optimisation of the linear alkyl benzene sulfonation process for surfactant manufacture[J]. Organic Process & Development,2003,7:172-184.

[10] 北原文雄,早野茂夫,原一郎. 表面活性剂系统分析法[M]. 毛培坤,译. 北京:轻工业出版社,1988:143-165.

[11] SHINODA K, MASAKATA H. Krafft points of calcium dodecyl polyloxyerthelene sulfates and their mixture[J]. J Phys Chem,1973,77:379-381.

[12] ASTM Committee. ASTM D1173-53 Standard test method for foaming properties of surface agents[S]. 1985.

[13] 王增林,王其伟. 强化泡沫驱油体系性能研究[J]. 石油大学学报:自然科学版,2004,28(3):49-50.
WANG Zeng-lin, WANG Qi-wei. Performance of foam in the forced foam flooding system[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2004,28(3):49-50.

[14] 王文波,刘玉芬,申书昌. 表面活性剂实用仪器分析[M]. 北京:化学工业出版社,2003:37-93.

[15] 北原文雄,王井康腾,早野茂夫,等. 表面活性剂[M]. 毛培坤,译. 北京:化学工业出版社,2001:10-16.

[16] ADAMSON Arthur W. Physical chemistry of surfaces [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1990:540-550.

(编辑　李志芬)

(上接第 54 页)

[11] 周健,陈勉,金衍,等. 裂缝性储层水力裂缝扩展机理试验研究[J]. 石油学报,2007,28(5):206-210.
ZHOU Jian, CHEN Mian, JIN Yan, et al. Experimental study of mechanism of propagation of hydraulic fracture in naturally fractured reservoir[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007,28(5):206-210.

[12] 柳贡慧,庞飞,陈治喜. 水力压裂模拟实验中的相似准则[J]. 石油大学学报:自然科学版,2000,24(5):45-48.
LIU Gong-hui, PANG Fei, CHEN Zhi-xi. Development of scaling laws for hydraulic fracture simulation tests [J]. Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science), 2000,24(5):45-48.

[13] TEUFEL L W, CLARK J A. Hydraulic fracture propagation in layered rock: experimental studies of fracture containment[R]. SPE 9878,1981.

(编辑　李志芬)

万方数据