



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106590570 A

(43) 申请公布日 2017. 04. 26

(21) 申请号 201510682859. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2015. 10. 20

C09K 8/584(2006. 01)

C09K 8/594(2006. 01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石  
油化工研究院

(72) 发明人 何秀娟 张卫东 许晓菁 吴国英  
张慧

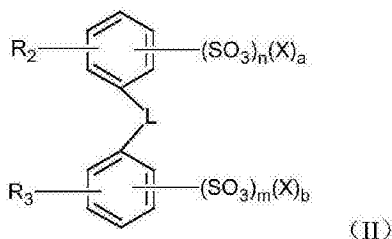
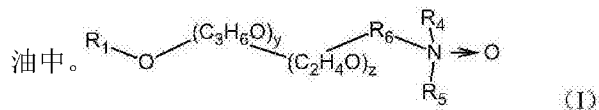
权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

高盐油藏气驱用泡沫剂组合物及制备方法

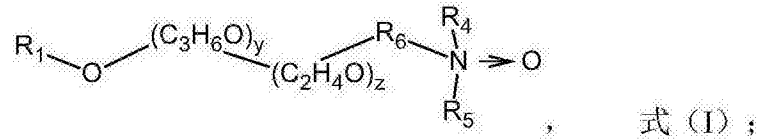
(57) 摘要

本发明涉及一种用于高盐油藏气驱用泡沫剂组合物及其制备方法,主要解决现有高盐油藏气驱采油过程中存在的泡沫剂不耐盐,遇二价离子沉淀,形成的泡沫封堵能力小的问题。本发明通过采用泡沫剂组合物,以摩尔分数计,包括 1 份的长链聚醚含氮化合物和 0.1 ~ 50 份的长链二苯醚磺酸盐表面活性剂;其中所述长链聚醚含氮化合物,具有式 (I) 所示分子通式,所述长链二苯醚磺酸盐表面活性剂,具有式 (II) 分子通式,所述 R<sub>1</sub> 为 C<sub>10</sub> ~ C<sub>26</sub> 的脂肪基; y 为 PO 链段加和数; z 为 EO 链段加和数; R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 为 C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> 的烷基、取代烷基中的任意一种; R<sub>6</sub> 为 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 的亚烷基的技术方案,较好的解决了该问题,可用于高盐油藏气驱采

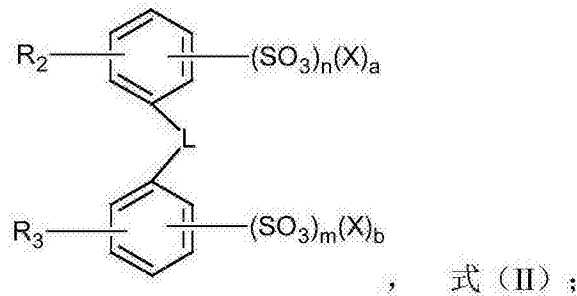


1. 一种泡沫剂组合物,以摩尔分数计,包括 1 份的长链聚醚含氮化合物和 0.1 ~ 50 份的长链二苯醚磺酸盐表面活性剂;

其中,所述长链聚醚含氮化合物,具有式 (I) 所示分子通式:



所述长链二苯醚磺酸盐表面活性剂,具有以下分子通式:



式 (I) 中,所述  $\text{R}_1$  为  $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{26}$  的脂肪基;  $y$  为 PO 链段加和数,  $y = 0 \sim 20$ ;  $z$  为 EO 链段加和数,  $z = 0 \sim 60$ ;  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  的烷基、取代烷基中的任意一种;  $\text{R}_6$  为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  的亚烷基; 式 (II) 中,所述  $\text{R}_2$  为  $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{26}$  的脂肪基; 所述  $\text{R}_3$  为 H 或  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{26}$  的脂肪基;  $n$ 、 $m$  为 0 ~ 3 的整数或小数、且  $n+m > 1$ ;  $\text{L}$  为 O、S、 $-(\text{CH}_2)_{1-3}-$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}-$  中的一种;  $\text{X}$  为碱金属离子、碱土金属离子或铵离子中的一种,且当  $\text{X}$  为碱金属离子或铵离子时,  $a = n$ 、 $b = m$ , 当  $\text{X}$  为碱土金属离子时,  $a = n/2$ 、 $b = m/2$ 。

2. 根据权利要求 1 所述泡沫剂组合物,其特征在于所述  $\text{R}_1$  为  $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$  的烷基、烷基苯。
3. 根据权利要求 1 所述泡沫剂组合物,其特征在于所述  $\text{R}_6$  优选为  $\text{C}_2\text{H}_4$  或  $\text{C}_3\text{H}_6$ 。
4. 根据权利要求 1 所述泡沫剂组合物,其特征在于所述  $z$  为大于 0 小于等于 30。
5. 根据权利要求 1 所述泡沫剂组合物,其特征在于所述  $y = 1 \sim 20$ 。
6. 根据权利要求 1 所述泡沫剂组合物,其特征在于所述  $\text{R}_2$  为  $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{20}$  的烷基中的任意一种。
7. 根据权利要求 1 所述泡沫剂组合物,其特征在于所述  $\text{R}_3$  为 H 或  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{16}$  的烷基中的任意一种。
8. 根据权利要求 1 所述泡沫剂组合物,其特征在于所述  $\text{X}$  为  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  中的至少一种。
9. 根据权利要求 1 所述泡沫剂组合物,其特征在于所述长链聚醚含氮化合物与长链二苯醚磺酸盐的摩尔比为 1:0.2 ~ 10。

10. 权利要求 1 所述泡沫剂组合物的制备方法,包括以下步骤:

(1) 长链聚醚含氮化合物的合成

- a、在碱性催化剂存在下,  $\text{R}_1\text{OH}$  与所需量环氧丙烷反应得到  $\text{R}_1\text{O}(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ ;
- b、在碱性催化剂存在下,  $\text{R}_1\text{O}(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$  与所需量环氧乙烷反应得到  $\text{R}_1\text{O}(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{z+1}\text{H}$ ;
- c、将  $\text{R}_1\text{O}(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{z+1}\text{H}$  与亚硫酰氯反应经处理后得到  $\text{R}_1\text{O}(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_y(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{R}_6\text{Cl}$ ;

d、将  $R_1O(CHCH_3CH_2O)_y(CH_2CH_2O)_zR_6Cl$  与  $NR_4R_5$  在溶剂中,在反应温度  $70 \sim 90^\circ C$  反应经处理后得到  $R_1O(CHCH_3CH_2O)_y(CH_2CH_2O)_zR_7NR_4R_5$ ;

e、将  $R_1O(CHCH_3CH_2O)_y(CH_2CH_2O)_zR_6NR_4R_5$  与双氧水在  $60 \sim 70^\circ C$  反应,经处理后得到长链聚醚含氮化合物;

(2) 泡沫剂组合物的制备

将所需量的长链聚醚含氮化合物、长链二苯醚磺酸盐混合均匀得泡沫剂组合物。

## 高盐油藏气驱用泡沫剂组合物及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高盐油藏气驱用泡沫剂组合物及制备方法。

### 背景技术

[0002] 我国主要油田经过一次和二次开采后已经进入高含水期,如何提高原油采收率,最大限度地开发剩余储量,三次采油技术在保证油田稳产高产方面发挥了非常重要的作用。在三次采油新技术中,化学复合驱仍然是具有很大发展前途的方法之一。其驱油机理主要为聚合物或胶增加驱替水的黏度,降低油水流动度比,缓解窜流现象,提高波及效率;表面活性剂和碱降低油/水界面张力,增大毛管数,促使原油自岩石上脱附及有效分散,实现对残余油的有效驱动,从而提高采收率。然而化学复合驱中的聚合物耐温抗盐性一直是困扰高温高矿化度油藏应用的难题。

[0003] 为了提高封堵高渗透层的能力,人们经过大量的研究发现,泡沫具有比聚合物或胶更好的进入并降低高渗透层渗透性的能力。通过添加泡沫剂和气体混合,以泡沫流体的形式进行驱替,可有选择性地封堵高渗透带,调整吸液剖面,增大波及系数。然而,尽管如此,泡沫驱在矿场大规模应用较少,泡沫体系的不稳定性是其应用受到限制的根本原因。

[0004] 目前三次采油用泡沫剂大多采用多元复配体系,同时包含非离子型表面活性剂和离子型表面活性剂。为了增强单一泡沫的稳定性,配方中通常还加入碱、醇、聚合物、烷醇酰胺等助剂形成强化泡沫。如专利 CN101619210A 提供了一种用于低渗透油藏二氧化碳泡沫稳定剂,该剂选用十二烷基苯磺酸钠为发泡剂,稳泡剂由改性胍胶、羟乙基纤维素、十二醇组成,十二烷基苯磺酸钠为阴离子表面活性剂,耐盐性较低。专利 CN1093589C 公开了一种泡沫复合驱油方法,其中使用 0.5~1.5wt% 的碱、0.05~0.5wt% 的表面活性剂和 0.05~0.5wt% 的聚合物组成泡沫剂组合物,由于体系含无机碱,对地层和油井带来伤害,引起腐蚀设备和管道等问题,而且无机碱会严重降低聚合物的黏度,为达到所需的黏度只得大大提高聚合物的使用浓度,使采油综合成本提高。

[0005] 阳离子泡沫剂因其易被地层吸附或产生沉淀,一般不用于三次采油。由于阴阳离子泡沫剂接近等比例混合时其水溶液容易形成沉淀,从而导致阴阳离子泡沫剂混合体系不仅在应用中成为配伍禁忌,而且相关理论研究也比较滞后。近年来的研究发现,阴阳离子表面活性剂混合体系水溶液具有很多异常性质,如由于阴阳离子表面活性剂在水溶液中存在着强烈的静电作用和疏水性碳链间的相互作用,促进了两种带不同电荷表面活性剂离子间的缔合,在溶液中很容易形成胶束,产生比单一表面活性剂更高的表面活性。此外,阴阳离子表面活性剂混合体系可明显降低阳离子表面活性剂在岩心上的吸附损耗,从而可显著降低阳离子表面活性剂的固有缺陷。

[0006] 为此,本发明一方面吸收借鉴了前人关于阴、阳离子表面活性剂混合体系研究结果,另一方面采用双子类型的长链二苯醚磺酸盐表面活性剂代替传统的阴离子表面活性剂,长链聚醚含氮化合物代替传统的长链季铵盐,克服了阴、阳离子表面活性剂复配时容易沉淀等缺点,发明了强化采油用泡沫剂组合物及制备方法。

## 发明内容

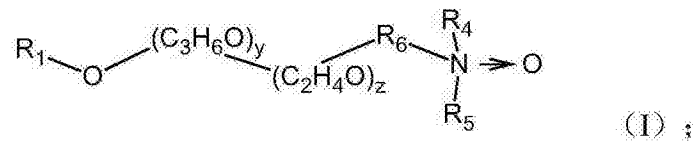
[0007] 本发明所要解决的技术问题之一是现有气驱采油过程中存在的泡沫剂耐盐能力差,形成的泡沫封堵能力小的问题,提供一种新的泡沫剂组合物。该组合物具有在矿化度  $0 \sim 250000\text{mg/L}$  的地层水条件下不会与离子沉淀,形成泡沫具有阻力因子高等优点。

[0008] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题一相对应的泡沫剂组合物的制备方法。

[0009] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种泡沫剂组合物,以摩尔分数计包括一份的长链聚醚含氮化合物和  $0.1 \sim 50$  份的长链二苯醚磺酸盐表面活性剂;

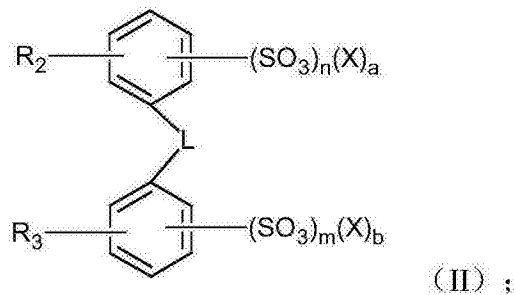
[0010] 所述长链聚醚含氮化合物,具有以下分子通式:

[0011]



[0012] 所述长链二苯醚磺酸盐表面活性剂,具有以下分子通式:

[0013]



[0014] 式 (I) 中,所述  $\text{R}_1$  为  $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{26}$  的脂肪基;  $y$  为 PO 链段加和数,  $y = 0 \sim 20$ ;  $z$  为 EO 链段加和数,  $z = 0 \sim 60$ ;  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  的烷基、取代烷基中的任意一种;  $\text{R}_6$  为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  的亚烷基;

[0015] 式 (II) 中,所述  $\text{R}_2$  为  $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{26}$  的脂肪基;所述  $\text{R}_3$  为 H 或  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{26}$  的脂肪基;  $n$ 、 $m$  为  $0 \sim 3$  的整数或小数、且  $n+m > 1$ ;  $\text{L}$  为  $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $-(\text{CH}_2)_{1-3}$ 、 $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-$ 、 $-\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}-$  中的一种;  $\text{X}$  为碱金属离子、碱土金属离子或铵离子中的一种,且当  $\text{X}$  为碱金属离子或铵离子时,  $a = n$ 、 $b = m$ ,当  $\text{X}$  为碱土金属离子时,  $a = n/2$ 、 $b = m/2$ 。

[0016] 上述技术方案中,所述  $\text{R}_1$  为  $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{26}$  的脂肪基,可以含有酰基、羰基、醚基、羟基等基团,可以是饱和碳链,也可以含有不饱和碳链,作为优选  $\text{R}_1$  的优选方案为  $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{20}$  的烷基、烷基苯。

[0017] 上述技术方案中,所述  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  为  $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  的烷基、取代烷基中的任意一种;其中所述取代烷基中的取代基可以是羟基取代基、卤素取代基等取代基团。

[0018] 上述技术方案中,所述  $\text{R}_6$  优选为  $\text{C}_2\text{H}_4$  或  $\text{C}_3\text{H}_6$ 。

[0019] 上述技术方案中,所述  $z$  的优选方案为大于 0,更优选为小于等于 30,进一步优选为  $z = 1 \sim 20$ 。

[0020] 上述技术方案中,所述  $y$  的优选方案为大于 0,进一步优选为  $y = 1 \sim 20$ 。

[0021] 上述技术方案中,所述  $y$  和  $z$  同时优选为大于 0。上述技术方案中,所述  $R_2$  为  $C_{10} \sim C_{26}$  的脂肪基,所述脂肪基可以含有酰基、羰基、醚基、羟基等基团,可以是饱和碳链,也可以含有不饱和碳链,作为优选所述  $R_2$  的优选方案为  $C_{12} \sim C_{20}$  的烷基。

[0022] 上述技术方案中,所述  $R_3$  为 H 或  $C_1 \sim C_{26}$  的脂肪基,所述脂肪基可以含有酰基、羰基、醚基、羟基等基团,可以是饱和碳链,也可以含有不饱和碳链,作为优选  $R_3$  的优选方案为 H 或  $C_1 \sim C_{16}$  的烷基。

[0023] 上述技术方案中,所述  $X$  的优选方案为  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$  中的至少一种;长链聚醚含氮化合物与长链二苯醚磺酸盐的摩尔比优选为  $1:0.2 \sim 10$ 。

[0024] 本发明中的泡沫剂组合物在配制时,对水没有特殊要求,可以是去离子水,还可以是含无机矿物质的水,而含无机矿物质的水可以是自来水、油田地层水或油田注入水。

[0025] 为解决上述技术问题之二,本发明采用的技术方案如下:一种泡沫剂组合物的制备方法,包括以下步骤:

[0026] (1) 长链聚醚含氮化合物的合成

[0027] a、在碱性催化剂存在下,  $R_1OH$  与所需量环氧丙烷反应得到  $R_1O(CHCH_3CH_2O)_yH$ ;

[0028] b、在碱性催化剂存在下,  $R_1O(CHCH_3CH_2O)_yH$  与所需量环氧乙烷反应得到  $R_1O(CHCH_3CH_2O)_y(CH_2CH_2O)_zH$ ;

[0029] c、将  $R_1O(CHCH_3CH_2O)_y(CH_2CH_2O)_zH$  与亚硫酰氯反应经处理后得到  $R_1O(CHCH_3CH_2O)_y(CH_2CH_2O)_zR_6Cl$ ;

[0030] d、将  $R_1O(CHCH_3CH_2O)_y(CH_2CH_2O)_zR_6Cl$  与  $NR_4R_5$  在溶剂中,在反应温度  $70 \sim 90^\circ C$  反应经处理后得到  $R_1O(CHCH_3CH_2O)_y(CH_2CH_2O)_zR_7NR_4R_5$ ;

[0031] e、将  $R_1O(CHCH_3CH_2O)_y(CH_2CH_2O)_zR_6NR_4R_5$  与双氧水在  $60 \sim 70^\circ C$  反应,经处理后得到长链聚醚含氮化合物;

[0032] (2) 泡沫剂组合物的制备

[0033] 将所需量的长链聚醚含氮化合物、长链二苯醚磺酸盐混合均匀得泡沫剂组合物。

[0034] 本发明泡沫剂的关键有效成分是长链二苯醚磺酸盐和长链聚醚含氮化合物,本领域技术人员知道,为了便于运输和贮存或现场使用等方面考虑,可以采用各种供应形式,例如不含水的固态形式,或者含水的固态形式,或者含水的膏状形式,或者水溶液形式;水溶液形式包括用水配成浓缩液的形式,直接配成现场驱油所需浓度的泡沫剂形式;其中,对水没有特殊要求,可以是去离子水,还可以是含无机矿物质的水,而含无机矿物质的水可以是自来水、油田地层水或油田注入水。

[0035] 本发明泡沫剂组合物具有很好的配伍性,还可以含有本领域常用的其它处理剂,如表面活性剂、聚合物,碱等采油助剂。

[0036] 本发明的泡沫剂组合物中长链二苯醚磺酸盐从结构上属于双子类型,使得其耐盐性有很大的提高,该剂在矿化度  $300000mg/L$  的矿化水中可以保持澄清透明;长链聚醚含氮化合物由于同时带有阴、阳两性的官能团,同时还有非离子的片段,也具有较好的耐盐性;两种组分复配后,长链二苯醚磺酸盐的阴离子部分与长链聚醚季铵盐的阳离子部分,由于阴、阳离子泡沫剂相反电荷极性基之间的静电吸引作用,使得泡沫剂分子在表面上吸附量增大,从而具有单一泡沫剂无法比拟的界面排布密度,阻碍的气体通过液膜的扩散,使之更

容易形成和稳定泡沫。且两种组分都不含有容易水解的基团,使得其可以应用于高盐油藏的蒸汽氮气驱油过程中。

[0037] 本发明的泡沫剂组合物,可以有效地封堵大孔道,实验发现,在矿化度 250000mg/L、80℃的条件下,该组合物形成的泡沫阻力因子可达 150,取得了较好的技术效果。

[0038] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

### 具体实施方式

[0039] 为了更好的理解本发明,以下结合实施例进一步阐述本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

#### [0040] 【实施例 1】

[0041] 组合物 HF-1 的制备,制备步骤:

[0042] (1) 长链聚醚含氮化合物  $(C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2O)$  的合成与制备:

[0043] 向装有搅拌装置的压力反应器中加入 186.0 克十二烷醇、5.6 克氢氧化钾,加热至 80 ~ 90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水 1 小时,然后用氮气置换 3 ~ 4 次,将体系反应温度调至 150℃缓缓通入 179.9 克环氧丙烷,控制压力  $\leq 0.60MPa$ ,降温至 90℃,真空除去低沸物,继续将体系反应温度调至 150℃缓缓通入 360.0 克环氧乙烷,控制压力  $\leq 0.60MPa$ 。反应结束后,冷却后中和、脱水,得  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_8H$ ,收率 98.8wt%。

[0044] 在装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器及气体吸收装置的四口圆底烧瓶中加入 339 克  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_8H$  及 57 克吡啶,搅拌下加热到 70℃,用滴液漏斗缓慢滴加 85 克亚硫酸氯,滴加完毕后在 90℃下反应 10 小时。反应结束后,将反应物静置、冷却分层,用氢氧化钠溶液将上层中和至中性,用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次,干燥后得到中间产物  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2Cl$ ,收率为 88%。

[0045] 将  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2Cl$  143 克加入带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加热到 77℃,将  $N(CH_3)_2$  溶液用滴液漏斗缓慢滴到烧瓶中,体系始终保持弱碱性,反应 10 小时后静置分层。将上层减压蒸馏后用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次,得到目标中间产物  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2$ ,收率为 83%。

[0046] 将  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2$  100 克加入到带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加热到 60℃,缓慢滴加  $H_2O_2$  溶液 30 克,在 70℃下反应 5 小时,用石油醚萃取,真空干燥,后经高效液相色谱 (HPLC) 分析,产物中  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2O$  含量为 97.72wt%。

[0047] (2) 泡沫剂组合物的制备:

[0048] 在常温常压下,称取上面步骤中合成所得的长链聚醚含氮化合物 77.3 克到反应釜中,加入适量的本地自来水溶解;再向其中加入 138 克的长链二苯醚磺酸盐,再加入足量的本地自来水至 713 克,配制成 30wt% 的溶液,充分搅拌 30min 至完全溶解为止,即得泡沫剂组合物 HF-1。

#### [0049] 【实施例 2】

[0050] 组合物 HF-2 的制备,制备步骤:

[0051] (1) 长链聚醚含氮化合物  $(C_{16}H_{33}O(CHCH_3CH_2O)_{10}(CH_2CH_2O)_{20}CH_2CH_2N(C_2H_5)(C_3H_7O)O)$

的合成与制备：

[0052] 向装有搅拌装置的压力反应器中加入 121 克十六烷醇、3 克氢氧化钾，加热至 80～90℃时，开启真空系统，在高真空下脱水 1 小时，然后用氮气置换 3～4 次，将体系反应温度调至 150℃缓缓通入 300 克环氧丙烷，控制压力≤0.60MPa，降温至 90℃，真空除去低沸物，继续将体系反应温度调至 150℃缓缓通入 500.0 克环氧乙烷，控制压力≤0.60MPa。反应结束后，冷却后中和、脱水，得  $C_{16}H_{33}O(CHCH_3CH_2O)_{10}(CH_2CH_2O)_{21}H$ ，收率 98.6wt%。

[0053] 在装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器及气体吸收装置的四口圆底烧瓶中加入 131 克  $C_{16}H_{33}O(CHCH_3CH_2O)_{10}(CH_2CH_2O)_{21}H$  及 20 克吡啶，搅拌下加热到 70℃，用滴液漏斗缓慢滴加 35 克亚硫酸氯，滴加完毕后在 90℃下反应 10 小时。反应结束后，将反应物静置、冷却分层，用氢氧化钠溶液将上层中和至中性，用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次，干燥后得到中间产物  $C_{16}H_{33}O(CHCH_3CH_2O)_{10}(CH_2CH_2O)_{20}CH_2CH_2Cl$ ，收率为 86.6%。

[0054] 将  $C_{16}H_{33}O(CHCH_3CH_2O)_{10}(CH_2CH_2O)_{20}CH_2CH_2Cl$  135 克加入带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中，加热到 77℃，将  $N(C_2H_5)(C_3H_7OH)$  溶液用滴液漏斗缓慢滴到烧瓶中，体系始终保持弱碱性，反应 10 小时后静置分层。将上层减压蒸馏后用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次，得到目标中间产物  $C_{16}H_{33}O(CHCH_3CH_2O)_{10}(CH_2CH_2O)_{20}CH_2CH_2N(C_2H_5)(C_3H_7O)$ ，收率为 83.3%。

[0055] 将  $C_{16}H_{33}O(CHCH_3CH_2O)_{10}(CH_2CH_2O)_{20}CH_2CH_2N(C_2H_5)(C_3H_7O)$  100 克加入到带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中，加热到 60℃，缓慢滴加  $H_2O_2$  溶液 30 克，在 70℃下反应 5 小时，用石油醚萃取，真空干燥，经高效液相色谱 (HPLC) 分析，产物中  $C_{16}H_{33}O(CHCH_3CH_2O)_{10}(CH_2CH_2O)_{20}CH_2CH_2N(C_2H_5)(C_3H_7O)O$  含量为 96.32wt%。

[0056] (2) 泡沫剂组合物的制备：

[0057] 在常温常压下，称取上面步骤中合成所得的长链聚醚含氮化合物 19 克到反应釜中，加入适量的本地自来水溶解；再向其中加入 78.1 克的长链二苯醚磺酸盐，再加入足量的本地自来水至 321 克，配制成 30wt% 的溶液，充分搅拌 30min 至完全溶解为止，即得泡沫剂组合物 HF-2。

[0058] 【实施例 3】

[0059] 组合物 HF-3 的制备，制备步骤：

[0060] (1) 长链聚醚含氮化合物 ( $C_{14}H_{29}OCHCH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_{30}CH_2CH_2N(C_3H_7O)_2O$ ) 的合成与制备：

[0061] 向装有搅拌装置的压力反应器中加入 107.0 克十四烷醇、3.0 克氢氧化钾，加热至 80～90℃时，开启真空系统，在高真空下脱水 1 小时，然后用氮气置换 3～4 次，将体系反应温度调至 150℃缓缓通入 60 克环氧丙烷，控制压力≤0.60MPa，降温至 90℃，真空除去低沸物，继续将体系反应温度调至 150℃缓缓通入 700.0 克环氧乙烷，控制压力≤0.60MPa。反应结束后，冷却后中和、脱水，得  $C_{14}H_{29}OCHCH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_{31}H$ ，收率 98.7wt%。

[0062] 在装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器及气体吸收装置的四口圆底烧瓶中加入 327 克  $C_{14}H_{29}OCHCH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_{31}H$  及 20 克吡啶，搅拌下加热到 70℃，用滴液漏斗缓慢滴加 35 克亚硫酸氯，滴加完毕后在 90℃下反应 10 小时。反应结束后，将反应物静置、冷却分层，用氢氧化钠溶液将上层中和至中性，用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次，干燥后得到中间产物  $C_{14}H_{29}OCHCH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_{30}CH_2CH_2Cl$ ，收率为 87%。



[0063] 将  $C_{14}H_{29}OCHCH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_{30}CH_2CH_2Cl$  165 克加入带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加热到  $77^{\circ}C$ ,将  $N(C_3H_7OH)_2$  溶液用滴液漏斗缓慢滴到烧瓶中,体系始终保持弱碱性,反应 10 小时后静置分层。将上层减压蒸馏后用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次,得到目标中间产物  $C_{14}H_{29}OCHCH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_{30}CH_2CH_2N(C_3H_7O)_2$ ,收率为 83.3%。

[0064] 将  $C_{14}H_{29}OCHCH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_{30}CH_2CH_2N(C_3H_7O)_2$  100 克加入到带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加热到  $60^{\circ}C$ ,缓慢滴加  $H_2O_2$  溶液 30 克,在  $70^{\circ}C$  下反应 5 小时,用石油醚萃取,真空干燥,经高效液相色谱 (HPLC) 分析,产物中  $C_{14}H_{29}OCHCH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_{30}CH_2CH_2N(C_3H_7O)_2$  含量为 96.71wt%。

[0065] (2) 泡沫剂组合物的制备:

[0066] 在常温常压下,称取上面步骤中合成所得的长链聚醚含氮化合物 183 克到反应釜中,加入适量的本地自来水溶解;再向其中加入 15.5 克的长链二苯醚磺酸盐,再加入足量的本地自来水至 642 克,配制成 30wt% 的溶液,充分搅拌 30min 至完全溶解为止,即得泡沫剂组合物 HF-3。

[0067] 【实施例 4】

[0068] 组合物 HF-4 的制备,制备步骤:

[0069] (1) 长链聚醚含氮化合物  $(C_{20}H_{33}OCHCH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2N(C_3H_7)(C_5H_{11})O)$  的合成与制备:

[0070] 向装有搅拌装置的压力反应器中加入 145.0 克十四烷基苯酚、2.0 克氢氧化钾,加热至  $80 \sim 90^{\circ}C$  时,开启真空系统,在高真空下脱水 1 小时,然后用氮气置换 3~4 次,将体系反应温度调至  $150^{\circ}C$  缓缓通入 60 克环氧丙烷,控制压力  $\leq 0.60MPa$ ,降温至  $90^{\circ}C$ ,真空除去低沸物,继续将体系反应温度调至  $150^{\circ}C$  缓缓通入 90.0 克环氧乙烷,控制压力  $\leq 0.60MPa$ 。反应结束后,冷却后中和、脱水,得  $C_{20}H_{33}OCHCH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_2H$ ,收率 99.6wt%。

[0071] 在装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器及气体吸收装置的四口圆底烧瓶中加入 218 克  $C_{20}H_{33}OCHCH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_2H$  及 20 克吡啶,搅拌下加热到  $70^{\circ}C$ ,用滴液漏斗缓慢滴加 35 克亚硫酸氯,滴加完毕后在  $90^{\circ}C$  下反应 10 小时。反应结束后,将反应物静置、冷却分层,用氢氧化钠溶液将上层中和至中性,用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次,干燥后得到中间产物  $C_{20}H_{33}OCHCH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$ ,收率为 87.1%。

[0072] 将  $C_{20}H_{33}OCHCH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$  96 克加入带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加热到  $77^{\circ}C$ ,将  $N(C_3H_7)(C_5H_{11})$  溶液用滴液漏斗缓慢滴到烧瓶中,体系始终保持弱碱性,反应 10 小时后静置分层。将上层减压蒸馏后用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次,得到目标中间产物  $C_{20}H_{33}OCHCH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2N(C_3H_7)(C_5H_{11})$ ,收率为 83.7%。

[0073] 将  $C_{20}H_{33}OCHCH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2N(C_3H_7)(C_5H_{11})$  100 克加入到带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加热到  $60^{\circ}C$ ,缓慢滴加  $H_2O_2$  溶液 30 克,在  $70^{\circ}C$  下反应 5 小时,用石油醚萃取,真空干燥,经高效液相色谱 (HPLC) 分析,产物中  $C_{20}H_{33}OCHCH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2N(C_3H_7)(C_5H_{11})O$  含量为 97.61wt%。

[0074] (2) 泡沫剂组合物的制备:

[0075] 在常温常压下,称取上面步骤中合成所得的长链聚醚含氮化合物 57.7 克到反应釜中,加入适量的本地自来水溶解;再向其中加入 98 克的长链二苯醚磺酸盐,再加入足量的本地自来水至 514 克,配制成 30wt% 的溶液,充分搅拌 30min 至完全溶解为止,即得泡沫

剂组合物 HF-4。

**[0076] 【实施例 5】**

[0077] 组合物 HF-5 的制备, 制备步骤:

[0078] (1) 长链聚醚含氮化合物  $(C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_{20}CH_2CH_2OCH_2CH_2N(CH_3)(C_2H_5)O)$  的合成与制备:

[0079] 向装有搅拌装置的压力反应器中加入 93.0 克十二烷醇、5.6 克氢氧化钾, 加热至  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  时, 开启真空系统, 在高真空下脱水 1 小时, 然后用氮气置换 3 ~ 4 次, 将体系反应温度调至  $150^\circ\text{C}$  缓缓通入 600 克环氧丙烷, 控制压力  $\leq 0.60\text{MPa}$ , 降温至  $90^\circ\text{C}$ , 真空除去低沸物, 继续将体系反应温度调至  $150^\circ\text{C}$  缓缓通入 90 克环氧乙烷, 控制压力  $\leq 0.60\text{MPa}$ 。反应结束后, 冷却后中和、脱水, 得  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_{20}(CH_2CH_2O)_2H$ , 收率 98.6wt%。

[0080] 在装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器及气体吸收装置的四口圆底烧瓶中加入 287 克  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_{20}(CH_2CH_2O)_2H$  及 30 克吡啶, 搅拌下加热到  $70^\circ\text{C}$ , 用滴液漏斗缓慢滴加 35 克亚硫酸氯, 滴加完毕后在  $90^\circ\text{C}$  下反应 10 小时。反应结束后, 将反应物静置、冷却分层, 用氢氧化钠溶液将上层中和至中性, 用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次, 干燥后得到中间产物  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_{20}CH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$ , 收率为 88%。

[0081] 将  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_{20}CH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$  146 克加入带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中, 加热到  $77^\circ\text{C}$ , 将  $N(CH_3)(C_2H_5)$  溶液用滴液漏斗缓慢滴到烧瓶中, 体系始终保持弱碱性, 反应 10 小时后静置分层。将上层减压蒸馏后用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次, 得到目标中间产物  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_{20}CH_2CH_2OCH_2CH_2N(CH_3)(C_2H_5)$ , 收率为 83.3%。

[0082] 将  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_{20}CH_2CH_2OCH_2CH_2N(CH_3)(C_2H_5)$  100 克加入到带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中, 加热到  $60^\circ\text{C}$ , 缓慢滴加  $H_2O_2$  溶液 30 克, 在  $70^\circ\text{C}$  下反应 5 小时, 用石油醚萃取, 真空干燥, 经高效液相色谱 (HPLC) 分析, 产物中  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_{20}CH_2CH_2OCH_2CH_2N(CH_3)(C_2H_5)O$  含量为 96.97wt%。

[0083] (2) 泡沫剂组合物的制备:

[0084] 在常温常压下, 称取上面步骤中合成所得的长链聚醚含氮化合物 154 克到反应釜中, 加入适量的本地自来水溶解; 再向其中加入 32.5 克的长链二苯醚磺酸盐, 再加入足量的本地自来水至 605 克, 配制成 30wt% 的溶液, 充分搅拌 30min 至完全溶解为止, 即得泡沫剂组合物 HF-5。

**[0085] 【实施例 6】**

[0086] 组合物 HF-6 的制备, 制备步骤:

[0087] (1) 长链聚醚含氮化合物  $(C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2O)$  的合成与制备:

[0088] 向装有搅拌装置的压力反应器中加入 186.0 克十二烷醇、5.6 克氢氧化钾, 加热至  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  时, 开启真空系统, 在高真空下脱水 1 小时, 然后用氮气置换 3 ~ 4 次, 将体系反应温度调至  $150^\circ\text{C}$  缓缓通入 360.0 克环氧乙烷, 控制压力  $\leq 0.60\text{MPa}$ , 反应结束后, 冷却后中和、脱水, 得  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8H$ , 收率 99.3wt%。

[0089] 在装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器及气体吸收装置的四口圆底烧瓶中加入 269 克  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8H$  及 57 克吡啶, 搅拌下加热到  $70^\circ\text{C}$ , 用滴液漏斗缓慢滴加 85 克亚硫酸氯, 滴加完毕后在  $90^\circ\text{C}$  下反应 10 小时。反应结束后, 将反应物静置、冷却分层, 用氢氧化钠溶液将上层中和至中性, 用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次, 干燥后得到中间产物

$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2Cl$ , 收率为 88.3%。

[0090] 将  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2Cl$  115 克加入带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中, 加热到 77℃, 将  $N(CH_3)_2$  溶液用滴液漏斗缓慢滴到烧瓶中, 体系始终保持弱碱性, 反应 10 小时后静置分层。将上层减压蒸馏后用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次, 得到目标中间产物  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2$ , 收率为 83.8%。

[0091] 将  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2$  100 克加入到带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中, 加热到 60℃, 缓慢滴加  $H_2O_2$  溶液 30 克, 在 70℃ 下反应 5 小时, 用石油醚萃取, 真空干燥, 经高效液相色谱 (HPLC) 分析, 产物中  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2O$  含量为 97.32wt%。

[0092] (2) 泡沫剂组合物的制备:

[0093] 在常温常压下, 称取上面步骤中合成所得的长链聚醚含氮化合物 60 克到反应釜中, 加入适量的本地自来水溶解; 再向其中加入 129.6 克的长链二苯醚磺酸盐, 再加入足量的本地自来水至 625 克, 配制成 30wt% 的溶液, 充分搅拌 30min 至完全溶解为止, 即得泡沫剂组合物 HF-6。

[0094] 【实施例 7】

[0095] 组合物 HF-7 的制备, 制备步骤:

[0096] (1) 长链聚醚含氮化合物 ( $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2O$ ) 的合成与制备:

[0097] 向装有搅拌装置的压力反应器中加入 186.0 克十二烷醇、5.6 克氢氧化钾, 加热至 80~90℃ 时, 开启真空系统, 在高真空下脱水 1 小时, 然后用氮气置换 3~4 次, 将体系反应温度调至 150℃ 缓缓通入 179.9 克环氧丙烷, 控制压力  $\leq 0.60MPa$ , 降温至 90℃, 真空除去低沸物, 继续将体系反应温度调至 150℃ 缓缓通入 360.0 克环氧乙烷, 控制压力  $\leq 0.60MPa$ 。反应结束后, 冷却后中和、脱水, 得  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_8H$ , 收率 98.8wt%。

[0098] 在装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器及气体吸收装置的四口圆底烧瓶中加入 339 克  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_8H$  及 57 克吡啶, 搅拌下加热到 70℃, 用滴液漏斗缓慢滴加 85 克亚硫酸氯, 滴加完毕后在 90℃ 下反应 10 小时。反应结束后, 将反应物静置、冷却分层, 用氢氧化钠溶液将上层中和至中性, 用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次, 干燥后得到中间产物  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2Cl$ , 收率为 88%。

[0099] 将  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2Cl$  143 克加入带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中, 加热到 77℃, 将  $N(CH_3)_2$  溶液用滴液漏斗缓慢滴到烧瓶中, 体系始终保持弱碱性, 反应 10 小时后静置分层。将上层减压蒸馏后用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次, 得到目标中间产物  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2$ , 收率为 83%。

[0100] 将  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2$  100 克加入到带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中, 加热到 60℃, 缓慢滴加  $H_2O_2$  溶液 30 克, 在 70℃ 下反应 5 小时, 用石油醚萃取, 真空干燥, 经高效液相色谱 (HPLC) 分析, 产物中  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2O$  含量为 97.32wt%。

[0101] (2) 泡沫剂组合物的制备:

[0102] 在常温常压下, 称取上面步骤中合成所得的长链聚醚含氮化合物 7.6 克到反应釜中, 加入适量的本地自来水溶解; 再向其中加入 353 克的长链二苯醚磺酸盐, 再加入足量的

本地自来水至 1202 克,配制成 30wt% 的溶液,充分搅拌 30min 至完全溶解为止,即得泡沫剂组合物 HF-7。

**[0103] 【实施例 8】**

**[0104]** 组合物 HF-8 的制备,制备步骤:

**[0105]** (1) 长链聚醚含氮化合物  $(C_{26}H_{45}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2O)$  的合成与制备:

**[0106]** 向装有搅拌装置的压力反应器中加入 373.0 克二十烷基苯酚、5.6 克氢氧化钾,加热至 80 ~ 90℃ 时,开启真空系统,在高真空下脱水 1 小时,然后用氮气置换 3 ~ 4 次,将体系反应温度调至 150℃ 缓缓通入 179.9 克环氧丙烷,控制压力  $\leq 0.60$ MPa,降温至 90℃,真空除去低沸物,继续将体系反应温度调至 150℃ 缓缓通入 360.0 克环氧乙烷,控制压力  $\leq 0.60$ MPa。反应结束后,冷却后中和、脱水,得  $C_{26}H_{45}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_8H$ ,收率 98.6wt%。

**[0107]** 在装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器及气体吸收装置的四口圆底烧瓶中加入 437 克  $C_{26}H_{45}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_8H$  及 57 克吡啶,搅拌下加热到 70℃,用滴液漏斗缓慢滴加 85 克亚硫酸氯,滴加完毕后在 90℃ 下反应 10 小时。反应结束后,将反应物静置、冷却分层,用氢氧化钠溶液将上层中和至中性,用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次,干燥后得到中间产物  $C_{26}H_{45}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2Cl$ ,收率为 87.8%。

**[0108]** 将  $C_{26}H_{45}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2Cl$  183 克加入带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加热到 77℃,将  $N(CH_3)_2$  溶液用滴液漏斗缓慢滴到烧瓶中,体系始终保持弱碱性,反应 10 小时后静置分层。将上层减压蒸馏后用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次,得到目标中间产物  $C_{26}H_{45}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2$ ,收率为 83%。

**[0109]** 将  $C_{26}H_{45}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2$  100 克加入到带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加热到 60℃,缓慢滴加  $H_2O_2$  溶液 30 克,在 70℃ 下反应 5 小时,用石油醚萃取,真空干燥,经高效液相色谱 (HPLC) 分析,产物中  $C_{26}H_{45}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2O$  含量为 97.12wt%。

**[0110]** (2) 泡沫剂组合物的制备:

**[0111]** 在常温常压下,称取上面步骤中合成所得的长链聚醚含氮化合物 97.1 克到反应釜中,加入适量的本地自来水溶解;再向其中加入 115 克的长链二苯醚磺酸盐,再加入足量的本地自来水至 696 克,配制成 30wt% 的溶液,充分搅拌 30min 至完全溶解为止,即得泡沫剂组合物 HF-8。

**[0112] 【实施例 9】**

**[0113]** 组合物 HF-9 的制备,制备步骤:

**[0114]** (1) 长链聚醚含氮化合物  $(C_{10}H_{21}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2O)$  的合成与制备:

**[0115]** 向装有搅拌装置的压力反应器中加入 172.0 克癸烷醇、5.6 克氢氧化钾,加热至 80 ~ 90℃ 时,开启真空系统,在高真空下脱水 1 小时,然后用氮气置换 3 ~ 4 次,将体系反应温度调至 150℃ 缓缓通入 179.9 克环氧丙烷,控制压力  $\leq 0.60$ MPa,降温至 90℃,真空除去低沸物,继续将体系反应温度调至 150℃ 缓缓通入 360.0 克环氧乙烷,控制压力  $\leq 0.60$ MPa。反应结束后,冷却后中和、脱水,得  $C_{10}H_{21}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_8H$ ,收率 98.7wt%。

[0116] 在装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器及气体吸收装置的四口圆底烧瓶中加入 325 克  $C_{10}H_{21}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_8H$  及 57 克吡啶, 搅拌下加热到  $70^{\circ}C$ , 用滴液漏斗缓慢滴加 85 克亚硫酸氯, 滴加完毕后在  $90^{\circ}C$  下反应 10 小时。反应结束后, 将反应物静置、冷却分层, 用氢氧化钠溶液将上层中和至中性, 用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次, 干燥后得到中间产物  $C_{10}H_{21}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2Cl$ , 收率为 88.1%。

[0117] 将  $C_{10}H_{21}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2Cl$  137 克加入带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中, 加热到  $77^{\circ}C$ , 将  $N(CH_3)_2$  溶液用滴液漏斗缓慢滴到烧瓶中, 体系始终保持弱碱性, 反应 10 小时后静置分层。将上层减压蒸馏后用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次, 得到目标中间产物  $C_{10}H_{21}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2$ , 收率为 83.7%。

[0118] 将  $C_{10}H_{21}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2$  100 克加入到带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中, 加热到  $60^{\circ}C$ , 缓慢滴加  $H_2O_2$  溶液 30 克, 在  $70^{\circ}C$  下反应 5 小时, 用石油醚萃取, 真空干燥, 经高效液相色谱 (HPLC) 分析, 产物中  $C_{10}H_{21}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2O$  含量为 97.33wt%。

[0119] (2) 泡沫剂组合物的制备:

[0120] 在常温常压下, 称取上面步骤中合成所得的长链聚醚含氮化合物 94 克到反应釜中, 加入适量的本地自来水溶解; 再向其中加入 129.6 克的长链二苯醚磺酸盐, 再加入足量的本地自来水至 737 克, 配制成 30wt% 的溶液, 充分搅拌 30min 至完全溶解为止, 即得泡沫剂组合物 HF-9。

[0121] 【实施例 10】

[0122] 组合物 HF-10 的制备, 制备步骤:

[0123] (1) 长链聚醚含氮化合物 ( $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2O$ ) 的合成与制备:

[0124] 将  $C_{14}H_{29}Cl$  143 克加入带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中, 加热到  $77^{\circ}C$ , 将  $N(CH_3)_2$  溶液用滴液漏斗缓慢滴到烧瓶中, 体系始终保持弱碱性, 反应 10 小时后静置分层。将上层减压蒸馏后用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次, 得到目标中间产物  $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2$ , 收率为 88.7%。

[0125] 将  $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2$  100 克加入到带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中, 加热到  $60^{\circ}C$ , 缓慢滴加  $H_2O_2$  溶液 30 克, 在  $70^{\circ}C$  下反应 5 小时, 用石油醚萃取, 真空干燥, 经高效液相色谱 (HPLC) 分析, 产物中  $C_{14}H_{29}N(CH_3)_2O$  含量为 96.69wt%。

[0126] (2) 泡沫剂组合物的制备:

[0127] 在常温常压下, 称取上面步骤中合成所得的长链聚醚含氮化合物 26.6 克到反应釜中, 加入适量的本地自来水溶解; 再向其中加入 129.6 克的长链二苯醚磺酸盐, 再加入足量的本地自来水至 518 克, 配制成 30wt% 的溶液, 充分搅拌 30min 至完全溶解为止, 即得泡沫剂组合物 HF-10。

[0128] 【实施例 11】

[0129] 分别配制 (1) 钙离子浓度 5000mg/L, 总矿化度 250000mg/L 的模拟水 I, (2) 钙离子浓度 3000mg/L, 总矿化度 100000mg/L 的模拟水 II, 将一定量的泡沫剂 HF-1 ~ HF-10 溶解, 配制成 0.15wt% 的溶液。

[0130] 取上述的组合物溶液在  $80^{\circ}C$  条件下, 在长度为 100 厘米, 直径为 3.8 厘米的填沙管中进行泡沫封堵能力测定实验, 记录注入泡沫平衡后形成的阻力与注水形成阻力的比值,

即为阻力因子,结果见表 2 所示。

[0131] 【比较例 1】

[0132] 使用【实施例 1】中合成的  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_3(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_2N(CH_3)_2O$ ,【实施例 2】中合成的  $C_{16}H_{33}O(CHCH_3CH_2O)_{10}(CH_2CH_2O)_{20}CH_2CH_2N(C_2H_5)(C_3H_7)O$ ,【实施例 3】中合成的  $C_{14}H_{29}OCHCH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_{30}CH_2CH_2N(C_3H_7)_2O$ ,【实施例 4】中合成的  $C_{20}H_{33}OCHCH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2N(C_3H_7)(C_5H_{11})O$ ,【实施例 5】中合成的  $C_{12}H_{25}O(CHCH_3CH_2O)_{20}CH_2CH_2OCH_2CH_2N(CH_3)(C_2H_5)O$  的单剂,不加入后续组分制备成泡沫剂组合物,同【实施例 11】进行泡沫性能试验,结果见表 3 所示。

[0133] 【比较例 2】

[0134] 使用【实施例 1-5】中的长链二苯醚磺酸盐,不加入后续组分制备成泡沫剂组合物,同【实施例 11】进行泡沫性能试验,结果见表 4 所示。

[0135] 【比较例 3】

[0136] 同【实施例 1】,不同之处在于,与环氧丙烷和环氧乙烷不是先后分步进行反应的,而是将两者混合后一步进行反应。即在 140 ~ 150℃ 缓缓通入 179.9 克环氧丙烷和 360.0 克环氧乙烷混合物,控制压力  $\leq 0.60\text{MPa}$ ,其余相同,得到长链聚醚含氮化合物,并同【实施例 1】制备成相应比例的泡沫剂组合物 LF-1,同【实施例 11】进行泡沫性能测定试验结果,模拟水 I 配制的泡沫剂组合物泡沫阻力因子只有 26,模拟水 II 配制的泡沫剂组合物泡沫阻力因子只有 10。

[0137] 【比较例 4】

[0138] 组合物 LF-2 的制备,制备步骤:

[0139] (1) 长链聚醚含氮化合物  $(C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8(CHCH_3CH_2O)_2CHCH_3CH_2N(CH_3)_2O)$  的合成与制备:

[0140] 向装有搅拌装置的压力反应器中加入 186.0 克十二烷醇、5.6 克氢氧化钾,加热至 80 ~ 90℃ 时,开启真空系统,在高真空下脱水 1 小时,然后用氮气置换 3 ~ 4 次,将体系反应温度调至 150℃ 缓缓通入 360.0 克环氧乙烷,控制压力  $\leq 0.60\text{MPa}$ ,降温至 90℃,真空除去低沸物,继续将体系反应温度调至 150℃ 缓缓通入 179.9 克环氧丙烷,控制压力  $\leq 0.60\text{MPa}$ 。反应结束后,冷却后中和、脱水,得  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8(CHCH_3CH_2O)_3H$ ,收率 98.8wt%。

[0141] 在装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器及气体吸收装置的四口圆底烧瓶中加入 339 克  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8(CHCH_3CH_2O)_3H$  及 57 克吡啶,搅拌下加热到 70℃,用滴液漏斗缓慢滴加 85 克亚硫酸氯,滴加完毕后在 90℃ 下反应 10 小时。反应结束后,将反应物静置、冷却分层,用氢氧化钠溶液将上层中和至中性,用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次,干燥后得到中间产物  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8(CHCH_3CH_2O)_2CHCH_3CH_2Cl$ ,收率为 88%。

[0142] 将  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8(CHCH_3CH_2O)_2CHCH_3CH_2Cl$  143 克加入带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加热到 77℃,将  $N(CH_3)_2$  溶液用滴液漏斗缓慢滴到烧瓶中,体系始终保持弱碱性,反应 10 小时后静置分层。将上层减压蒸馏后用热的饱和食盐水洗涤 5-6 次,得到目标中间产物  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8(CHCH_3CH_2O)_2CHCH_3CH_2N(CH_3)_2$ ,收率为 83%。

[0143] 将  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8(CHCH_3CH_2O)_2CHCH_3CH_2N(CH_3)_2$  100 克加入到带有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加热到 60℃,缓慢滴加  $H_2O_2$  溶液 30 克,在 70℃ 下反应 5 小时,用石油醚萃取,真空干燥,经高效液相色谱 (HPLC) 分析,产物中  $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_8(CHCH_3CH_2O)_2CHCH_3CH_2N(CH_3)_2O$  含量为 97.62wt%。

[0144] (2) 泡沫剂组合物的制备：

[0145] 在常温常压下，称取上面步骤中合成所得的长链聚醚含氮化合物 77.3 克到反应釜中，加入适量的本地自来水溶解；再向其中加入 129.6 克 HF-1 中相同的长链二苯醚磺酸盐，再加入足量的本地自来水至 684 克，配制成 30wt% 的溶液，充分搅拌 30min 至完全溶解为止，即得泡沫剂组合物 LF-2。

[0146] 该组合物同【实施例 11】进行泡沫性能试验，模拟水 I 配制的泡沫剂组合物泡沫阻力因子只有 10，模拟水 II 配制的泡沫剂组合物泡沫阻力因子只有 7。

[0147] 【比较例 5】

[0148] 将十二烷基苯磺酸钠分别溶解于模拟水 I 和模拟水 II 中，泡沫剂质量分数为 0.5%，混合形成泡沫剂水溶液，溶液底部有沉淀析出。

[0149] 表 1 实施例中的组合物组分结构

[0150]

泡沫剂	R1	y	z	R4	R5	R6	R2	R3	m+n	a+b	L	X	I 与 II 摩尔比
HF-1	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	3	7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub>	2.0	2.0	OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	K	1:2
HF-2	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	10	20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>	H	3.0	3.0	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Na	1:10
HF-3	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	1	30	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2.7	2.7	CH <sub>2</sub>	K	1:0.2
HF-4	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub>	1	1	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	4.0	4.0	0	Na	1:1
HF-5	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	20	1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.3	2.3	CH <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub>	1:0.5
HF-6	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	0	7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub>	2.0	2.0	0	K	1:2
HF-7	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	3	7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub>	2.0	2.0	OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	K	1:50
HF-8	C <sub>26</sub> H <sub>45</sub>	3	7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	2.0	2.0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	K	1:2
HF-9	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	3	7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub>	2.0	2.0	0	K	1:2
HF-10	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	0	0	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	CH <sub>3</sub>	2.0	2.0	CH <sub>2</sub>	K	1:2

[0151] 表 2 实施例中的组合物在模拟水中的封堵性能

[0152]

泡沫剂	HF-1	HF-2	HF-3	HF-4	HF-5	HF-6	HF-7	HF-8	HF-9	HF-10
模拟水 I 阻力因子	180	170	175	180	170	146	147	141	136	136
模拟水 II 阻力因子	154	161	167	147	136	131	113	111	117	106

[0153] 表 3 比较例 1 中的组合物在模拟水中的封堵性能

[0154]

泡沫剂	实施例1中的 组分I	实施例2中的 组分I	实施例3中 的组分I	实施例4中的 组分I	实施例5中的 组分I
模拟水I阻力因子	31	23	21	23	21
模拟水II阻力因子	21	31	33	21	16

[0155] 表4比较例2中的组合物在模拟水中的封堵性能

[0156]

泡沫剂	实施例1中的 组分II	实施例2中的 组分II	实施例3中 的组分II	实施例4中的 组分II	实施例5中的 组分II
模拟水I阻力因子	11	16	13	15	17
模拟水II阻力因子	10	13	11	13	15