



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109679627 B

(45) 授权公告日 2021.03.30

(21) 申请号 201710974704.2

C07C 233/38 (2006.01)

(22) 申请日 2017.10.19

审查员 汪婧

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109679627 A

(43) 申请公布日 2019.04.26

(73) 专利权人 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

专利权人 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 王辉辉 李应成 何秀娟 翟晓东

(51) Int. Cl.

C09K 8/584 (2006.01)

C07C 231/12 (2006.01)

C07C 233/36 (2006.01)

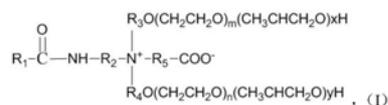
权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

包含羧基甜菜碱型表面活性剂的驱油组合物及制备方法及其应用

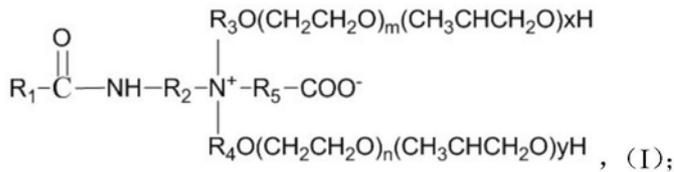
(57) 摘要

本发明涉及一种包含羧基甜菜碱型表面活性剂的驱油组合物及制备方法及其应用。主要解决现有技术复合驱中的大分子聚合物在中低渗油藏中容易造成地层堵塞,注入困难的问题。本发明通过采用驱油组合物,包括甜菜碱型两性表面活性剂以及无机盐;其中,所述甜菜碱型两性表面活性剂结构如式(I)所示,R₁选自C₆~C₂₉的烷基、烯基中的任意一种,R₃和R₄选自C₁~C₁₂的亚烷基、羟基取代亚烷基中的任意一种;所述无机盐为卤化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、亚硫酸盐和硝酸盐中的至少一种;所述甜菜碱型两性表面活性剂和无机盐的摩尔比为1:0.01~1:100的技术方案,较好的解决了该技术问题,可用于油田的驱油生产中。



CN 109679627 B

1. 一种驱油组合物,由甜菜碱型两性表面活性剂以及无机盐组成;其中,所述甜菜碱型两性表面活性剂结构如式(I)所示:



式(I)中, R_1 选自 $\text{C}_6\sim\text{C}_{29}$ 的烷基、烯基中的任意一种,所述的 R_2 和 R_5 均独立选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{22}$ 的亚烷基、羟基取代亚烷基中的任意一种, R_3 和 R_4 选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 的亚烷基、羟基取代亚烷基中的任意一种, $m+n=0\sim 100$, $x+y=0\sim 100$,且 $m+n$ 、 $x+y$ 不同时等于0;

所述无机盐为金属卤化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、亚硫酸盐和硝酸盐中的至少一种;所述甜菜碱型两性表面活性剂和无机盐的摩尔比为 $1:0.01\sim 1:100$ 。

2. 根据权利要求1所述的驱油组合物,其特征在于所述的 R_1 为 $\text{C}_8\sim\text{C}_{25}$ 的烷基或烯基中的任意一种, R_2 为 $\text{C}_2\sim\text{C}_{22}$ 的亚烷基、 R_5 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的亚烷基或羟基取代亚烷基中的任意一种, R_3 和 R_4 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 的亚烷基, $m+n=0\sim 30$, $x+y=0\sim 10$ 。

3. 根据权利要求2所述的驱油组合物,其特征在于所述的 R_1 为 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{22}$ 的烷基或烯基中的任意一种, R_2 为 $\text{C}_2\sim\text{C}_9$ 的亚烷基, R_5 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 的亚烷基或羟基取代亚烷基中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述的驱油组合物,其特征在于所述的无机盐选自碱金属和/或碱土金属的卤化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、亚硫酸盐和硝酸盐中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的驱油组合物,其特征在于所述的无机盐选自 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 中的至少一种或者两种以上的组合物。

6. 根据权利要求1-5中任意一项所述的驱油组合物,其特征在于式(I)所述的甜菜碱型两性表面活性剂由以下方法制得:

将 R_1COOH 或者 R_1COOCH_3 与所需的酰胺化试剂于 $100\sim 160^\circ\text{C}$ 反应 $3\sim 20$ 小时;得到的中间体加入所需量环氧乙烷、环氧丙烷于 $80\sim 180^\circ\text{C}$,表压压力 $0\sim 0.80\text{MPa}$,反应时间为 $1\sim 10$ 小时得到烷基聚氧烯醚;而后加入羧化试剂于 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 继续反应 $2\sim 20$ 小时,得到式(I)所述的甜菜碱型两性表面活性剂;其中, R_1COOH 或者 R_1COOCH_3 :酰胺化试剂:羧化试剂的摩尔比为 $1:1\sim 3:1\sim 4$ 。

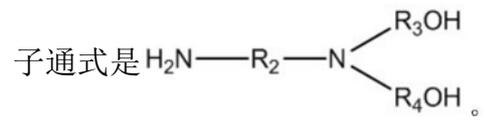
7. 根据权利要求1所述的驱油组合物,其特征在于所述甜菜碱型两性表面活性剂和无机盐的摩尔比为 $1:0.1\sim 1:10$ 。

8. 权利要求1~7任一所述的驱油组合物的制备方法,包括以下步骤:

a) 将 R_1COOH 或者 R_1COOCH_3 与所需的酰胺化试剂于 $100\sim 160^\circ\text{C}$ 反应 $3\sim 20$ 小时;得到的中间体加入所需量环氧乙烷、环氧丙烷于 $80\sim 180^\circ\text{C}$,表压压力 $0\sim 0.80\text{MPa}$,反应时间为 $1\sim 10$ 小时得到烷基聚氧烯醚;而后加入羧化试剂或者磺化试剂于 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 继续反应 $2\sim 20$ 小时,得到式(I)所述的甜菜碱型两性表面活性剂;其中, R_1COOH 或者 R_1COOCH_3 :酰胺化试剂:羧化试剂的摩尔比为 $1:1\sim 3:1\sim 4$;

b) 将所需量的无机盐与步骤a)得到的甜菜碱型两性表面活性剂分别溶解于水中,而后按照所需摩尔比混合均匀,得到所述的驱油组合物。

9. 根据权利要求8中所述驱油组合物的制备方法,其特征在于所述的酰胺化试剂的分



10. 权利要求1至7中任一项所述的驱油组合物在油田驱油中的应用。

包含羧基甜菜碱型表面活性剂的驱油组合物及制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含羧基甜菜碱型表面活性剂的驱油组合物及制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 在三次采油技术中,化学驱是我国提高采收率的主攻技术和方向,包括碱水驱、表面活性剂驱(胶束驱和微乳液驱)、聚合物驱和复合驱。其中聚合物驱技术主要利用聚合物的流度控制作用,通过提高波及体积达到提高采收率的目的,提高采收率幅度达到10%以上。三元复合驱主要利用聚合物的流度控制以及表面活性剂和碱的协同作用降低界面张力,达到提高采收率的目的。表面活性剂驱在国内外采用最多是以钠盐为主的阴离子表面活性剂,这类表面活性剂具有来源广、数量大、价格低的优点,并在普通油藏获得了成功应用(CN1458219A)。但是,阴离子表面活性剂的耐盐性能较差,非离子表面活性剂对温度敏感,高温下容易析出,不宜大量使用。为此,人们开始了两性表面活性剂的研究,甜菜碱两性离子表面活性剂分子中既有阴离子亲水基又有阳离子亲水基而呈现出两性,可大大降低非离子型表面活性剂与阴离子型表面活性剂复配时的色谱分离效应。从上世纪七十年代开始,人们研究甜菜碱表面活性剂与其它型表面活性剂之间的相互作用,在文献《Surfactants Detergents》2010,vol113中提到通过对 α -癸基甜菜碱(α -DB)/SDS体系的表面张力等温线的研究,发现复配体系在降低表面张力、形成胶束等方面均表现出了较强的协同效应,形成一种蠕虫状胶束。这种蠕虫状胶束表面活性剂可以降低油水界面张力,减小亲油油层的毛管阻力、增加毛管数及提高驱油效率,另外具有一定的黏度,改善了油水渗流比,扩大波及系数,提高采收率。因此,具有黏弹性甜菜碱型表面活性剂的研究开发得到了人们越来越多的重视和关注,已经成为三次采油领域研究的热点之一。

[0003] 为此,本发明提供的一种表面活性剂组合物不含有大分子聚合物,依靠表面活性剂和无机盐形成的聚合体来调节组合物的黏度,在提高波及系数的同时达到降压增注的目的,且可以降低油水界面张力,从而克服原油间的内聚力,提高洗油能力,进而大幅度提供驱油效果。

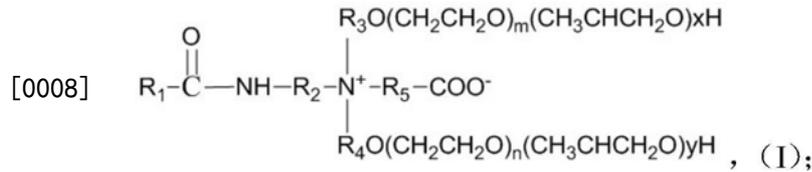
发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题之一是目前生产技术复合驱中的聚合物在中低渗油藏中容易造成地层堵塞,注入困难的问题,提供一种包含羧基甜菜碱型表面活性剂的驱油组合物,该表面活性剂具有超低界面张力、体系简单、驱油效率高的特点。

[0005] 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之一相对应的驱油组合物制备方法。

[0006] 本发明所要解决的技术问题之三是提供一种与解决技术问题之一相对应的驱油组合物在油田驱油中的应用。

[0007] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种驱油组合物,包括甜菜碱型两性表面活性剂以及无机盐;其中,所述甜菜碱型两性表面活性剂结构如式(I)所示:



[0009] 式(I)中, R_1 选自 $\text{C}_6\sim\text{C}_{29}$ 的烷基、烯基中的任意一种,所述的 R_2 和 R_5 均独立选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{22}$ 的亚烷基、羟基取代亚烷基中的任意一种, R_3 和 R_4 选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 的亚烷基、羟基取代亚烷基中的任意一种, $m+n=0\sim 100$, $x+y=0\sim 100$;

[0010] 所述无机盐为卤化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、亚硫酸盐和硝酸盐中的至少一种;所述甜菜碱型两性表面活性剂和无机盐的摩尔比为 $1:0.01\sim 1:100$ 。

[0011] 上述技术方案中,优选 R_1 为 $\text{C}_8\sim\text{C}_{25}$ 的烷基或烯基中的任意一种, R_2 为 $\text{C}_2\sim\text{C}_{22}$ 的亚烷基、 R_5 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的亚烷基或羟基取代亚烷基中的任意一种, R_3 和 R_4 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 的亚烷基, $m+n=0\sim 30$, $x+y=0\sim 10$ 。

[0012] 从提高采收率的角度出发,上述技术方案中最优选技术方案: R_1 为 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{22}$ 的烷基或烯基中的任意一种, R_2 为 $\text{C}_2\sim\text{C}_9$ 的亚烷基, R_5 为 $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ 的亚烷基或羟基取代亚烷基中的任意一种;无机盐选自碱金属和/或碱土金属的卤化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、亚硫酸盐和硝酸盐中的至少一种。

[0013] 上述技术方案中,所述的无机盐优选自 NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 中的至少一种或者两种以上的组合物。

[0014] 上述技术方案中,式(I)所述的甜菜碱型两性表面活性剂优选由以下方法制得:

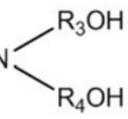
[0015] 将 R_1COOH 或者 R_1COOCH_3 与所需的酰胺化试剂于 $100\sim 160^\circ\text{C}$ 反应 $3\sim 20$ 小时;得到的中间体加入所需量环氧乙烷、环氧丙烷于 $80\sim 180^\circ\text{C}$,压力 $0\sim 0.80\text{MPa}$ (表压),反应时间为 $1\sim 10$ 小时得到烃基聚氧烯醚;而后加入羧化试剂于 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 继续反应 $2\sim 20$ 小时,得到式(I)所述的长碳链甜菜碱型两性表面活性剂;其中, R_1COOH 或者 R_1COOCH_3 :酰胺化试剂:羧化试剂的摩尔比为 $1:(1\sim 3):(1\sim 4)$ 。

[0016] 上述技术方案中,所述甜菜碱型两性表面活性剂和无机盐的摩尔比优选为 $(1:0.1)\sim (1:10)$ 。

[0017] 为解决上述技术问题之二,本发明采用的技术方案如下:一种解决上述技术问题之一所述技术方案中任一所述的驱油组合物的制备方法,包括以下步骤:

[0018] a) 将 R_1COOH 或者 R_1COOCH_3 与所需的酰胺化试剂于 $100\sim 160^\circ\text{C}$ 反应 $3\sim 20$ 小时;得到的中间体加入所需量环氧乙烷、环氧丙烷于 $80\sim 180^\circ\text{C}$,压力 $0\sim 0.80\text{MPa}$ (表压),反应时间为 $1\sim 10$ 小时得到烃基聚氧烯醚;而后加入羧化试剂于 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 继续反应 $2\sim 20$ 小时,得到式(I)所述的甜菜碱型两性表面活性剂;其中, R_1COOH 或者 R_1COOCH_3 :酰胺化试剂:羧化试剂的摩尔比为 $1:(1\sim 3):(1\sim 4)$;

[0019] b) 将所需量的无机盐与步骤a)得到的甜菜碱型两性表面活性剂分别溶解于水中,而后按照所需摩尔比混合均匀,得到所述驱油组合物。

[0020] 上述技术方案中,步骤a) 酰胺化试剂优选分子通式是 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}_2-\text{N}$  步

骤b) 中甜菜碱型两性表面活性剂与无机盐摩尔比优选范围为 (1:0.1) ~ (1:10)。

[0021] 为解决本发明技术问题之三本发明采用的技术方案如下:一种解决上述技术问题之一所述技术方案中任一所述的驱油组合物在油田驱油中的应用。

[0022] 上述技术方案中,所述的应用方法,并无特殊限制,本领域技术人员可以根据现有工艺技术对本发明驱油组合物加以应用。例如但不限定所述应用的油藏温度优选为60~100℃。所述驱油体系对油藏中的渗透率没有特别限制,均可以达到较好的驱油效果,但油藏中的中低渗透率时本领域面临突出的技术困难,从这个角度出发,本发明尤其适用于高温中低渗透油藏,例如油藏中油藏温度为85℃,渗透率为30毫达西。

[0023] 采用本发明的技术方案,驱油组合物界面活性高:在用量为0.01~0.6%条件下,在矿化度在30000mg/l,钙镁离子含量400mg/l的水中,仍能与地下原油形成 10^{-3} ~ 10^{-4} 毫牛/米的超低界面张力;洗油能力强;具有表面活性剂组合物体系简单等优点,取得了较好的技术效果。

[0024] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0025] 【实施例1】

[0026] 1. 表面活性剂制备

[0027] (1) 十六酸酰胺羧基甜菜碱两性表面活性剂 ($\text{R}_1=\text{C}_{15}, \text{R}_2=\text{C}_2, \text{R}_3\backslash\text{R}_4=\text{C}_2, \text{R}_5=\text{C}_2$) 的制备

[0028] a) 将长碳链十六酸甲酯及所需量的酰胺化试剂N,N-双(2-羟乙基)乙二胺加入反应釜中,在130℃反应6小时,开启真空泵,抽除过量的N,N-双(2-羟乙基)乙二胺,再向装有冷凝装置和搅拌装置的反应器中边通氮气边加热至150℃时,加热40分钟后加入环氧乙烷(2摩尔),温度维持在150℃搅拌反应1小时。降温至80℃,加入氢氧化钡作为催化剂,加热至140℃,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气吹扫4次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至165℃缓缓通入环氧乙烷(4摩尔),控制压力<0.80MPa进行烷氧基化反应至反应结束,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得十六烷基聚氧烯(m+n=6)醚叔胺,再加入所需量的β-氯代丙酸钠于85℃反应12小时,用无水乙醇重结晶提纯后得到长碳链甜菜碱两性表面活性剂;其中,十六酸甲酯:N,N-双(2-羟乙基)乙二胺:β-氯代丙酸钠的摩尔比为1:1.5:1.6。

[0029] b) 将本发明制备的十六酸酰胺羧基甜菜碱两性表面活性剂和无机盐NaCl摩尔比为1:0.5混合均匀,溶解于水中,搅拌30分钟,配制成水溶液,得到驱油表面活性剂的组合物。

[0030] 2. 表面活性剂性能评价

[0031] a) 胶束尺寸测定

[0032] 采用马尔文动态光散射粒径仪Nano ZS90,测定上述0.3%浓度的驱油剂在25℃下其形成的胶束尺寸,结果见表2。

[0033] b) 黏度测定

[0034] 采用美国Brookfield DV-III型黏度计,在85℃下,转速为7.34S⁻¹条件下,测定上述0.3%浓度的驱油剂的黏度结果见表2。

[0035] c) 界面张力评价

[0036] 采用美国德克萨斯大学生产TX-500C旋转滴界面张力仪,在85℃下,转速为6000转/分条件下,测定上述0.1%浓度的驱油剂与脱水原油之间的界面张力结果见表2。

[0037] d) 驱油实验评价

[0038] 按照SY/T6424-2000复合驱油体系性能测试方法中的复合驱油体系物理模拟驱油效果测试,在87℃下,长度为30cm,直径为2.5cm,渗透率为30毫达西的岩心上进行模拟驱油实验。先进行水驱至含水98%,水驱结束后,转注0.3pv(岩心孔隙体积)上述0.3%浓度的驱油剂后,然后水驱至含水100%,提高原油采收率结果见表2。

[0039] 【实施例2】

[0040] 1. 表面活性剂制备

[0041] (1) 芥酸酰胺羧基甜菜碱两性表面活性剂(R₁=C₂₁,R₂=C₂,R₃\R₄=C₂,R₅=C₁)的制备

[0042] a) 将芥酸甲酯及所需量的酰胺化试剂N,N-双(2-羟乙基)乙二胺加入反应釜中,在145℃反应7小时,开启真空泵,抽除过量的N,N-双(2-羟乙基)乙二胺,得到芥酸酰基叔胺产品,再向装有冷凝装置和搅拌装置的反应器中边通氮气边加热至150℃时,加热40分钟后加入环氧乙烷(2摩尔),温度维持在150℃搅拌反应1小时。降温至80℃,加入氢氧化钡作为催化剂,加热至140℃,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气吹扫4次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至165℃缓缓通入环氧乙烷(2摩尔),控制压力<0.80MPa进行烷氧基化反应至反应结束,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得二十二烷基聚氧烯(m+n=4)醚叔胺,再加入所需量的氯乙酸钠,于85℃反应10小时,经无水乙醇重结晶提纯后得到长碳链甜菜碱表面活性剂;其中,芥酸甲酯:N,N-双(2-羟乙基)乙二胺:氯乙酸钠的摩尔比为1:1.5:1.5。

[0043] b) 将本发明制备的芥酸酰胺羧基甜菜碱两性表面活性剂和无机盐MgCl₂摩尔比为1:0.3混合均匀,溶解于水中,搅拌30分钟,配制成水溶液,得到驱油表面活性剂的组合物。

[0044] 2. 表面活性剂性能评价

[0045] 除了驱油剂组成不同以外,性能评价方法同实施例1。为便于比较将驱油剂的组成列于表1,将评价结果列于表2。

[0046] 【实施例3】

[0047] 1. 表面活性剂制备

[0048] (1) 三十酸酰胺羧基甜菜碱表面活性剂(R₁=C₂₉,R₂=C₃,R₃\R₄=C₂,R₅=C₁)的制备

[0049] a) 将长碳链三十酸甲酯及所需量的酰胺化试剂N,N-双(2-羟乙基)丙二胺加入反应釜中,在150℃反应8小时,开启真空泵,抽除过量的N,N-双(2-羟乙基)丙二胺,得到三十酸酰基叔胺产品,再向装有冷凝装置和搅拌装置的反应器中边通氮气边加热至150℃时,加热40分钟后加入环氧乙烷(2摩尔),温度维持在150℃搅拌反应1小时。降温至80℃,加入氢氧化钡作为催化剂,加热至140℃,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气吹

扫4次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至165℃缓缓通入环氧乙烷(2摩尔)和环氧丙烷(2摩尔),控制压力<0.80MPa进行烷氧基化反应至反应结束,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得三十烷基聚氧烯($m+n=4, x+y=2$)醚叔胺,再加入所需量的氯乙酸钠,于85℃反应16小时,经无水乙醇重结晶提纯后得到长碳链甜菜碱表面活性剂;其中,三十酸甲酯:N,N-双(2-羟乙基)丙二胺:氯乙酸钠的摩尔比为1:1.5:1.6。

[0050] b) 将本发明制备的三十酸酰胺羧基甜菜碱两性表面活性剂与CaCl₂摩尔比为1:0.3混合均匀,溶解于水中,搅拌30分钟,配制成水溶液,得到驱油表面活性剂的组合物。2. 表面活性剂性能评价

[0051] 除了驱油剂组成不同以外,性能评价方法同实施例1。为便于比较将驱油剂的组成列于表1,将评价结果列于表2。

[0052] **【实施例4】**

[0053] 1. 表面活性剂制备

[0054] (1) 壬酸酰胺羧基甜菜碱表面活性剂($R_1=C_7, R_2=C_2, R_3\backslash R_4=C_2, R_5=C_1$)的制备

[0055] a) 将壬酸甲酯及所需量的酰胺化试剂N,N-双(2-羟乙基)乙二胺加入反应釜中,在150℃反应8小时,开启真空泵,抽除过量的N,N-双(2-羟乙基)乙二胺,得到壬酸酰基叔胺产品,再向装有冷凝装置和搅拌装置的反应器中边通氮气边加热至150℃时,加热40分钟后加入环氧乙烷(2摩尔),温度维持在150℃搅拌反应1小时。降温至80℃,加入氢氧化钡作为催化剂,加热至140℃,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气吹扫4次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至165℃缓缓通入环氧乙烷(2摩尔),控制压力<0.80MPa进行烷氧基化反应至反应结束,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得壬基聚氧烯($m+n=4$)醚叔胺,再加入所需量的氯乙酸钠,于85℃反应16小时,经无水乙醇重结晶提纯后得到长碳链甜菜碱表面活性剂;其中,壬酸甲酯:N,N-双(2-羟乙基)乙二胺:氯乙酸钠的摩尔比为1:1.5:1.6。

[0056] b) 将壬酸酰胺羧基甜菜碱表面活性剂和无机盐NaHCO₃摩尔比为1:0.5混合均匀,溶解于水中,搅拌30分钟,配制成水溶液,得到驱油表面活性剂的组合物。

[0057] 2. 表面活性剂性能评价

[0058] 除了驱油剂组成不同以外,性能评价方法同实施例1。为便于比较将驱油剂的组成列于表1,将评价结果列于表2。

[0059] **【实施例5】**

[0060] 1. 表面活性剂制备

[0061] (1) 十二酸酰胺磺基甜菜碱表面活性剂($R_1=C_{11}, R_2=C_2, R_3\backslash R_4=C_2, R_5=C_2$)制备

[0062] a) 将十二酸甲酯及所需量的酰胺化试剂N,N-双(2-羟乙基)乙二胺加入反应釜中,在150℃反应8小时,开启真空泵,抽除过量的N,N-双(2-羟乙基)乙二胺,得到壬酸酰基叔胺产品,再向装有冷凝装置和搅拌装置的反应器中边通氮气边加热至150℃时,加热40分钟后加入环氧乙烷(2摩尔),温度维持在150℃搅拌反应1小时。降温至80℃,加入氢氧化钡作为催化剂,加热至140℃,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气吹扫4次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至165℃缓缓通入环氧乙烷(4摩尔),控制压力<0.80MPa进行烷氧基化反应至反应结束,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得十二烷基聚氧乙烯($m+n=6$)醚叔胺,再加入所需量β-氯代丙酸钠,于85℃反应16小时,经无水乙醇重结

晶提纯后得到长碳链甜菜碱表面活性剂;其中,壬酸甲酯:N,N-双(2-羟乙基)乙二胺:β-氯代丙酸钠的摩尔比为1:1.5:1.6。

[0063] b) 将十二酸酰胺羧基甜菜碱表面活性剂和无机盐NaCl摩尔比为1:0.5混合均匀,溶解于水中,搅拌30分钟,配制成水溶液,得到驱油表面活性剂的组合物。

[0064] 2. 表面活性剂性能评价

[0065] 除了驱油剂组成不同以外,性能评价方法同实施例1。为便于比较将驱油剂的组成列于表1,将评价结果列于表2。

[0066] 【比较例1】

[0067] 1. 表面活性剂制备

[0068] 按照专利CN 201410037604.3所述的方法,合成如下结构的表面活性剂:将合成的表面活性剂 $C_{21}H_{43}N(CH_3)_2-C_3H_6SO_3$ 和无机盐NaCl摩尔比为1:0.5混合均匀,溶解于水中,搅拌30分钟,配制成水溶液,得到驱油表面活性剂的组合物。

[0069] 2. 表面活性剂性能评价

[0070] 除了驱油剂组成不同以外,性能评价方法同实施例1。为便于比较将驱油剂的组成列于表1,将评价结果列于表2。

[0071] 【比较例2】

[0072] 1. 表面活性剂制备

[0073] 按照专利CN103242816B所述的方法,合成如下结构的表面活性剂: $C_{11}H_{23}CON(CH_2CH_2OH)_2$,将合成的表面活性剂和无机盐NaCl摩尔比为1:0.5混合均匀,溶解于水中,搅拌30分钟,配制成水溶液,得到驱油表面活性剂的组合物。

[0074] 2. 表面活性剂性能评价

[0075] 除了驱油剂组成不同以外,性能评价方法同实施例1。为便于比较将驱油剂的组成列于表1,将评价结果列于表2。

[0076] 【比较例3】

[0077] 1. 表面活性剂制备

[0078] 按照专利CN201010199673.6所述的方法,合成如下结构的表面活性剂:

$R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n-1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOM}$ 壬基酚聚氧乙烯(n=10)醚羧酸型甜菜碱,将合成的表面活性剂和无机盐NaCl摩尔比为1:0.5混合均匀,溶解于水中,搅拌30分钟,配制成水溶液,得到驱油表面活性剂的组合物。

[0079] 2. 表面活性剂性能评价

[0080] 除了驱油剂组成不同以外,性能评价方法同实施例1。为便于比较将驱油剂的组成列于表1,将评价结果列于表2。

[0081] 【比较例4】

[0082] 1. 表面活性剂制备

[0083] 将实施例3中的三十酸酰胺羧基甜菜碱两性表面活性剂溶解于水中,搅拌30分钟,配制成水溶液,得到驱油表面活性剂的组合物。

[0084] 2. 表面活性剂性能评价

[0085] 除了驱油剂组成不同以外,性能评价方法同实施例1。为便于比较将驱油剂的组成

列于表1,将评价结果列于表2。

[0086] 【比较例5】

[0087] 1.表面活性剂制备

[0088] 按照实施例3制备甜菜碱型两性表面活性剂,只是不进行烷氧基化反应,制得三十酸酰胺羧基甜菜碱两性表面活性剂,将制得的三十酸酰胺羧基甜菜碱两性表面活性剂与CaCl₂摩尔比为1:0.3混合均匀,溶解于水中,搅拌30分钟,配制成水溶液,得到驱油表面活性剂的组合物。

[0089] 2.表面活性剂性能评价

[0090] 除了驱油剂组成不同以外,性能评价方法同实施例1。为便于比较将驱油剂的组成列于表1,将评价结果列于表2。

[0091] 表1实施例和比较例中的表面活性剂组合物组成

	表面活性剂		摩尔比
	结构式 (I)	无机盐	
实施例1	$R_1=C_{15}, R_2=C_3, R_3 \setminus R_4=C_2, R_5=C_2; m+n=6;$	NaCl	1:0.5
实施例2	$R_1=C_{21}, R_2=C_3, R_3 \setminus R_4=C_2, R_5=C_1; m+n=4;$	MgCl ₂	1:0.3
实施例3	$R_1=C_{29}, R_2=C_3, R_3 \setminus R_4=C_2, R_5=C_1; m+n=4, x+y=2;$	CaCl ₂	1:0.3
[0092] 实施例4	$R_1=C_7, R_2=C_2, R_3 \setminus R_4=C_2, R_5=C_1; m+n=4;$	NaHCO ₃	1:0.5
实施例5	$R_1=C_{11}, R_2=C_2, R_3 \setminus R_4=C_2, R_5=C_2; m+n=6;$	NaCl	1:0.5
比较例1	C ₂₂ H ₄₅ N(CH ₃) ₂ -C ₃ H ₆ SO ₃	NaCl	1:0.5
比较例2	C ₁₁ H ₂₃ CON(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	NaCl	1:0.5
比较例3	壬基酚聚氧乙烯 (n=10) 醚羧酸型甜菜碱	NaCl	1:0.5
比较例4	$R_1=C_{29}, R_2=C_3, R_3 \setminus R_4=C_2, R_5=C_1; m+n=4, x+y=2;$	/	
比较例5	$R_1=C_{29}, R_2=C_3, R_3 \setminus R_4=C_2, R_5=C_1; m+n=0, x+y=0;$	CaCl ₂	1:0.3

[0093] 表2实施例和比较例中驱油剂性能评价

[0094]	颗粒直径 (nm)	黏度 (mPa·s)	界面张力 (mN/m)	提高采收率%
实施例1	115	15.1	0.0079	12.2
实施例2	112	14.9	0.0065	11.7
实施例3	131	15.7	0.0043	12.3
实施例4	104	14.6	0.0089	11.0
实施例5	108	17.3	0.0036	13.1
比较例1	80	5.5	0.0096	6.8
比较例2	51	4.3	0.016	6.6
比较例3	78	4.6	0.0093	7.3
比较例4	83	8.9	0.0077	8.9
比较例5	52	5.0	0.010	6.1