



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106566513 B

(45)授权公告日 2019.07.09

(21)申请号 201610938769.7

C07C 309/13(2006.01)

(22)申请日 2016.10.31

C07C 303/32(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07C 229/12(2006.01)

申请公布号 CN 106566513 A

C07C 227/08(2006.01)

(43)申请公布日 2017.04.19

(56)对比文件

(73)专利权人 中国石油天然气股份有限公司

CN 102690644 A,2012.09.26,

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号

CN 102690644 A,2012.09.26,

CN 103965855 A,2014.08.06,

(72)发明人 蔡红岩 张翼 范慧俐 高明 严守国

CN 102690643 A,2012.09.26,

CN 104877654 A,2015.09.02,

CN 102703049 A,2012.10.03,

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

CN 102690642 A,2012.09.26,

代理人 姚亮 沈金辉

宋洪娟.十八烷基己基甲基羧基甜菜碱的合成及性能.《精细化工》.2015,第32卷(第6期),第631-636页.

(51)Int.Cl.

审查员 陈委涛

C09K 8/584(2006.01)

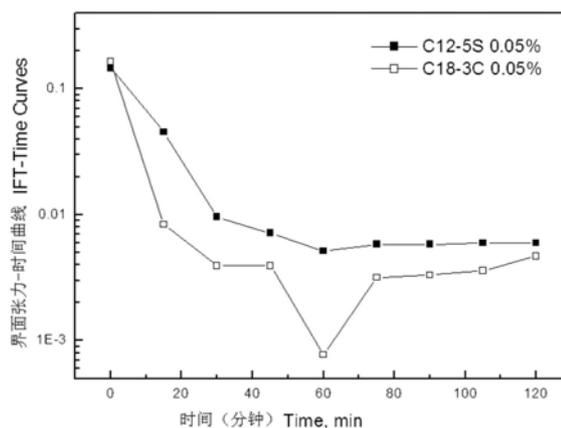
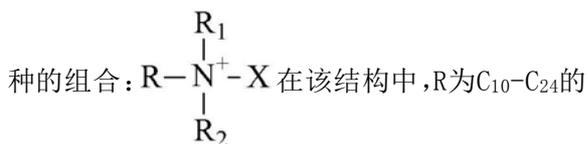
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

一种无碱二元复合驱组合物及其在化学驱中的应用

(57)摘要

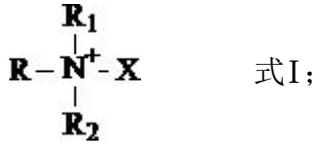
本发明提供了一种无碱二元复合驱组合物及其在化学驱中的应用。以质量百分比计,制备该无碱二元复合驱组合物的组分包括:表面活性剂0.05wt%-0.30wt%、聚合物0.05wt%-0.30wt%,以及余量的水;其中,所述表面活性剂为具有以下结构的长短链甜菜碱中的一种或几种的组合物:R-N+(R1)(R2)-X 在该结构中,R为C10-C24的



1. 一种无碱二元复合驱组合物,以质量百分比计,制备该无碱二元复合驱组合物的组分包括:

表面活性剂0.05wt%-0.30wt%、聚合物0.05wt%-0.30wt%,以及余量的水;

其中,所述表面活性剂为具有式I结构的长短链甜菜碱中的一种或几种的组合:



在所述式I中,R为C₁₀-C₂₄的直链烷基或支链烷基,R₁为丙基,R₂为丙基,X为-CH₂COO⁻、-CH₂CH₂SO₃⁻、-CH₂CH₂CH₂SO₃⁻或-CH₂CHOHCH₂SO₃⁻。

2. 根据权利要求1所述的无碱二元复合驱组合物,其中,所述R为直链或带支链的-C₁₀H₂₁、-C₁₁H₂₃、-C₁₂H₂₅、-C₁₃H₂₇、-C₁₄H₂₉、-C₁₅H₃₁、-C₁₆H₃₃、-C₁₈H₃₇、-C₂₀H₄₁、-C₂₂H₄₅或-C₂₄H₄₉。

3. 根据权利要求1所述的无碱二元复合驱组合物,其中,所述长短链甜菜碱为、十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱、十六烷基二丙基羧基甜菜碱或十八烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱。

4. 根据权利要求1所述的无碱二元复合驱组合物,其中,所述聚合物为疏水缔合聚合物、星形耐温耐盐聚合物或部分水解聚丙烯酰胺类聚合物。

5. 根据权利要求4所述的无碱二元复合驱组合物,其中,所述聚合物的平均分子量为1200万-3500万。

6. 根据权利要求5所述的无碱二元复合驱组合物,其中,所述星形耐温耐盐聚合物的水解度为1%-5%;所述部分水解聚丙烯酰胺的水解度为20%-30%。

7. 根据权利要求4所述的无碱二元复合驱组合物,其中,所述疏水缔合聚合物为法国爱森公司生产的聚合物AN125;所部分水解聚丙烯酰胺为日本三菱化成公司生产的聚合物M04000。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的无碱二元复合驱组合物,其中,所述表面活性剂的用量为0.10wt%-0.30wt%,所述聚合物的用量为0.10wt%-0.30wt%。

9. 根据权利要求8所述的无碱二元复合驱组合物,其中,所述表面活性剂的用量为0.20wt%,所述聚合物的用量为0.20wt%。

10. 权利要求1-9任一项所述的无碱二元复合驱组合物在化学驱中的应用。

一种无碱二元复合驱组合物及其在化学驱中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于油田开发技术领域,具体涉及一种无碱二元复合驱组合物及其在化学驱中的应用。

背景技术

[0002] 随着油田的不断开发,中国陆上主力油田进入高采出程度、高含水阶段。老油田稳产、增产成为摆在油田开发工作者面前的重要课题。以聚合物驱、三元复合驱为代表的化学驱提高采收率技术为国内原油的稳产做出了重要贡献。在大庆油田,采用重烷基苯磺酸盐表面活性剂的强碱三元复合驱(氢氧化钠/重烷基苯磺酸盐/聚合物)技术已进入扩大工业化应用阶段;采用石油磺酸盐表面活性剂的弱碱三元复合驱(碳酸钠/石油磺酸盐/聚合物)技术的现场试验亦取成功并继续扩大现场应用规模。但在三元复合驱现场应用的过程中也暴露出一些副作用:碱造成地层伤害、结垢腐蚀,乳化造成举升困难、原油脱水和产出液处理复杂等。

[0003] 为避免含碱三元复合驱体系的不利因素,表面活性剂/聚合物二元复合驱技术成为近年来研究的热点。该二元体系不含碱,可使聚合物的粘度和弹性得到保持,同时高效驱油用表面活性剂可使配方具有较高的洗油效率。

[0004] 无碱二元复合驱技术的难点之一是高效表面活性剂的研制:在无碱条件可与原油达到超低界面张力(10^{-3} mN/m数量级及以下)对驱油用活性剂提出了很高的要求。对重烷基苯磺酸盐和石油磺酸盐这两种以石油基衍生物为原料生产的驱油用表面活性剂来说,由于二者自身分子结构的特点,很难在无碱二元驱(表面活性剂/聚合物)条件下与原油达到超低界面张力,基本无法满足无碱二元驱矿场试验的需要。重烷基苯磺酸盐和石油磺酸盐所需原料重烷基苯、馏分油廉价易得,且生产工艺简单、成本相对常规表面活性剂低。不过,由于工业副产物重烷基苯产能有限,制约了重烷基苯磺酸盐现场应用的规模;而石油磺酸盐由于生产原料富芳烃馏分油成分过于复杂,导致产品性能易受馏分油质量影响,产品稳定性有待提高。

[0005] 与其它类型表面活性剂相比,甜菜碱型两性表面活性剂有许多优异的性能,如极好的耐硬水性、耐盐性、低毒、易生物降解、性能温和配伍性好等。此外,甜菜碱表面活性剂还具有较好的化学稳定性、良好的乳化性、分散性和抗静电性,某些类型还具有杀菌和抑霉性、粘弹性等,应用范围十分广泛。

[0006] 近十余年来,国内外在驱油用甜菜碱型表面活性剂方面进行了大量的研究工作,开发出了一系列甜菜碱型驱油用表面活性剂。如芳基烷基甜菜碱(CN102618244A)、十八烷基己基甲基羧基甜菜碱(宋洪娟,精细化工,2015:32(6))和具有居贝特结构的烷基聚氧乙烯醚甜菜碱(CN101745343A)等。但是,芳基烷基甜菜碱和十八烷基己基羧基甜菜碱制备工艺都比较复杂;居贝特结构的烷基聚氧乙烯醚甜菜碱所用合成原料居贝特醇由于生产工艺和催化剂等问题难以获得大规模的工业原料。而且,居贝特结构的烷基聚氧乙烯醚甜菜碱和十八烷基己基羧基甜菜碱的单剂均难以和原油达到超低界面张力。例如,十六烷基聚氧

乙烯(3)醚羟丙基羧基甜菜碱需在添加弱碱碳酸钠的情况下才能与原油达到的超低界面张力范围(10^{-3} mN/m数量级及以下)。十八烷基己基羧基甜菜碱需与十六烷基二甲基羧基甜菜碱和双十二烷基甲基羧基甜菜碱复配才能与原油达到超低界面张力。

发明内容

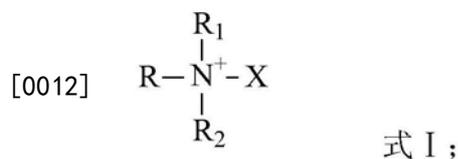
[0007] 为克服上述问题,本发明的目的是提供一种无碱二元复合驱组合物,该无碱二元复合驱组合物具有良好的驱油效果。

[0008] 本发明的另一目的是提供上述无碱二元复合驱组合物在化学驱中的应用。

[0009] 为达到上述目的,本发明提供了一种无碱二元复合驱组合物,以质量百分比计,制备该无碱二元复合驱组合物的组分包括:

[0010] 表面活性剂0.05wt%-0.30wt%、聚合物0.05wt%-0.30wt%,以及余量的水;

[0011] 其中,所述表面活性剂为具有式I结构的长短链甜菜碱中的一种或几种的组合:



[0013] 在所述式I中,R为C₁₀-C₂₄的直链烷基或支链烷基,R₁为C₂-C₅的直链烷基,R₂为C₂-C₅的直链烷基,X为-CH₂COO⁻、-CH₂CH₂SO₃⁻、-CH₂CH₂CH₂SO₃⁻或-CH₂CHOHCH₂SO₃⁻。

[0014] 对于无碱驱油用表面活性剂,表面活性剂结构中的“长疏水基”与其“水溶性”间的矛盾是问题的关键,为了提高表面活性剂在无碱条件下的界面性能就必须增加其疏水基的碳链长度,但是碳链长度的增加往往容易造成使表面活性剂的临界胶束浓度过低,从而溶解度太小无法正常使用。为此,本发明提供的方案使用了一种具有特殊结构的长短链甜菜碱(尤其是三个烷基基团的链长组合),解决了“长疏水基”与其“水溶性”之间的矛盾关系。

[0015] 在本发明提供的无碱二元复合驱组合物中,使用的长短链甜菜碱(表面活性剂)具有长链、短链结合的支化结构,具有相对较大的临界胶束浓度、较好的溶解度和实用性。且该长短链甜菜碱表面活性剂的疏水基末端具有多个甲基基团,从而更有效的降低了该长短链甜菜碱的界面张力,使其具有优异的油水界面性能,可实现在无碱条件下与原油达到超低界面张力的效果,因此,所制得的无碱二元复合驱组合物性能优异,驱油效率高。

[0016] 上述长短链甜菜碱的一种制备方法为:

[0017] 先将有机盐与烷基总碳数为C₃-C₁₀的对称或不对称双烷基仲胺按物质的量比为1:(1-5)进行叔胺合成反应,得到中间体叔胺;然后将所述中间体叔胺与卤代烃按物质的量比为1:(0.5-2)进行季铵化反应,制得长短链甜菜碱;

[0018] 其中,所述有机盐包括3-氯-2-羟基丙磺酸钠、2-氯乙酸钠、2-溴乙基磺酸钠或3-溴丙基磺酸钠;所述卤代烃包括氯代烷烃或溴代烷烃。

[0019] 具体地,在上述长短链甜菜碱化合物的制备方法中:

[0020] 双烷基仲胺可以为二乙胺、二正丙胺、乙基戊基仲胺或二正戊胺;

[0021] 叔胺合成反应的步骤具体为:将所述有机盐制成水溶液,然后在5°C-40°C温度下加到所述双烷基仲胺中,并在5°C-80°C温度下反应0.5h-4h得到混合液,将所述混合液提纯,得到所述中间体叔胺;

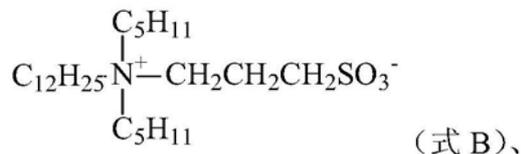
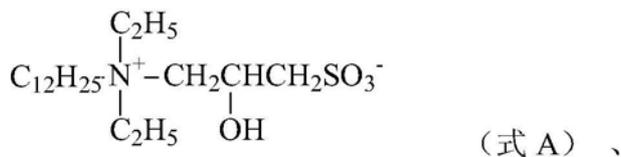
[0022] 将所述混合液提纯的步骤具体为：将所述混合液浓缩，加入乙醇，趁热过滤，然后将得到的滤液结晶、洗涤抽滤、重结晶，得到所述中间体叔胺；

[0023] 所述季铵化反应的步骤具体为：将所述中间体叔胺和卤代烷烃溶于正丁醇中，然后在50℃-130℃温度下反应10h-30h，得到粗产品，将所述粗产品提纯，得到长短链甜菜碱。

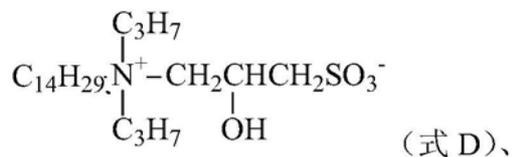
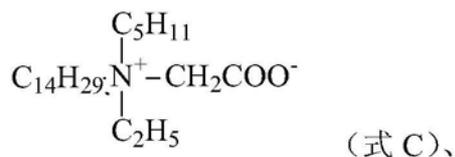
[0024] 上述长短链甜菜碱化合物的制备方法，与常规甜菜碱合成先制备长碳链叔胺中间体、再进行季铵化反应不同，而是先以短链仲胺合成双短链叔胺中间体，再与长链卤代烷烃进行季铵化反应得到长短链甜菜碱。反应以较常见的合成原料卤代烷烃、仲胺为原料，仅采用2步反应就制备出具有分支结构的甜菜碱型目标产物。由此可见，该长短链甜菜碱的制备工艺简单，因此，适于本发明提供的无碱二元复合驱组组合物的推广应用。

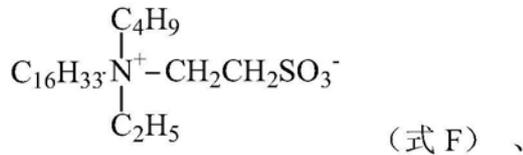
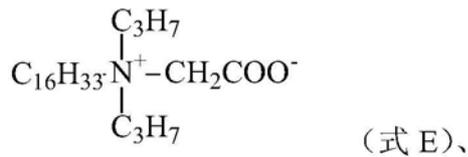
[0025] 在上述无碱二元复合驱组合物中，优选地，所述R为直链或带支链的-C₁₀H₂₁、-C₁₁H₂₃、-C₁₂H₂₅、-C₁₃H₂₇、-C₁₄H₂₉、-C₁₅H₃₁、-C₁₆H₃₃、-C₁₈H₃₇、-C₂₀H₄₁、-C₂₂H₄₅或-C₂₄H₄₉；所述R₁为直链的-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉或-C₅H₁₁；所述R₂为直链的-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉或-C₅H₁₁。

[0026] 在上述无碱二元复合驱组合物中，优选地，所述长短链甜菜碱为十二烷基二乙基羟丙磺基甜菜碱(式A)、十二烷基二戊基丙磺基甜菜碱(式B)、十四烷基乙基戊基羧基甜菜碱(式C)、十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱(式D)、十六烷基二丙基羧基甜菜碱(式E)、十六烷基乙基丁基乙磺基甜菜碱(式F)、十八烷基二乙基羧基甜菜碱(式G)或十八烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱(式H)。上述各长短链甜菜碱化合物的结构式如下：

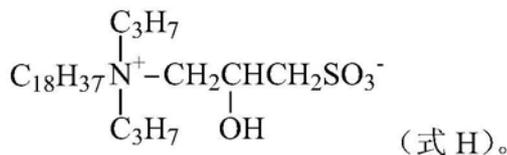
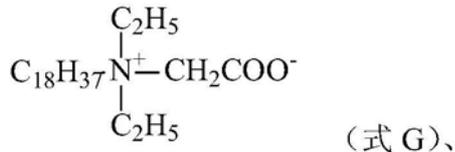


[0027]





[0028]



[0029] 在上述无碱二元复合驱组合物中,优选地,所述R₁和R₂不同时为C₂H₅。

[0030] 在上述无碱二元复合驱组合物中,优选地,所述聚合物为疏水缔合聚合物、星形耐温耐盐聚合物或部分水解聚丙烯酰胺;进一步优选地,所述聚合物的平均分子量为1200万-3500万。

[0031] 星形聚合物是由一个星核和多个超级聚合分子链构成的具备强抗盐抗温性能的水溶性聚合物。聚合物分子主链星形化可以有效增大聚合物分子链的刚性和分子结构的规整性,使得聚合物分子链的卷曲困难,分子链旋转的水力学半径增大,增粘性、抗温、抗盐能力得到显著提高。

[0032] 在上述无碱二元复合驱组合物中,优选地,所述星形耐温耐盐聚合物的水解度为1%-5%;所述部分水解聚丙烯酰胺的水解度为20%-30%。

[0033] 在上述无碱二元复合驱组合物中,优选地,所述星形耐温耐盐聚合物为CN201010565501.6中制备的星形聚合物。

[0034] 在上述无碱二元复合驱组合物中,优选地,所述疏水缔合聚合物为聚合物AN125。

[0035] 在上述无碱二元复合驱组合物中,优选地,所述部分水解聚丙烯酰胺为M04000聚合物。

[0036] 在上述无碱二元复合驱组合物中,优选地,所述表面活性剂的用量为0.10wt%-0.30wt%,所述聚合物的用量为0.10wt%-0.30wt%。

[0037] 在上述无碱二元复合驱组合物中,优选地,所述表面活性剂的用量为0.20wt%,所述聚合物的用量为0.20wt%。

[0038] 在上述无碱二元复合驱组合物中,优选地,所采用的水可以为油田注入清水、注入污水和采出水中的一种或其中几种的组合,并且水的矿化度可以为10-200000mg/L。

[0039] 本发明还提供了上述无碱二元复合驱组合物在化学驱中的应用。

[0040] 本发明所提供无碱二元复合驱组合物由于使用了一种无碱条件下界面性能优异

的长短链甜菜碱,因此,可获得更高的驱油效率。并且,长短链甜菜碱的合成工艺简单、中间体和最终产物的收率高,适于该无碱二元复合驱组物的推广应用。由此可见,采用本发明提供的无碱二元复合驱组物进行二元驱油作业更有优势。

附图说明

- [0041] 图1是实施例2的3-(N,N-二丙氨基)-2-羟基丙磺酸钠的核磁共振谱图;
 [0042] 图2是实施例2的十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱表面活性剂的核磁共振谱图;
 [0043] 图3是测试例2中C18-3C无碱二元复合体系溶液、C12-5S无碱二元复合体系溶液与原油间的界面张力测试图;
 [0044] 图4是测试例3中C14-3S表面活性剂溶液、C18-1S表面活性剂溶液与原油间的界面张力测试图。

具体实施方式

[0045] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0046] 具体实施方式中所涉及的部分试剂和条件如下:

[0047] (1) 具体实施方式中所涉及的表面活性剂:

[0048] 十二烷基二戊基丙磺基甜菜碱(代号:C12-5S);十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱(代号:C14-3S);十八烷基二乙基羧基甜菜碱(代号:C18-2C);十八烷基二丙基羧基甜菜碱(代号:C18-3C);十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱(代号:C18-1S);二十烷基二甲基羧基甜菜碱(代号:C20-1C);二十烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱(代号:C20-1S)。以上表面活性剂均为自制,其中,C18-5S、C14-3S、C18-2C以及C18-3C为本发明提供的无碱二元复合驱组物中的表面活性剂组分,C18-1S、C20-1C以及C20-1S为用作对比的表面活性剂。

[0049] (2) 具体实施方式中所涉及的聚合物:

[0050] 星形耐温耐盐聚合物、聚合物AN125和M04000聚合物,上述三种聚合物的理化指标如表1所示。

[0051] 表1聚合物理化指标

[0052]

序号	聚合物	分子量,万	水解度,%	固含量,%
1	星形耐温耐盐聚合物	1247	3.28	90.56
2	AN125	1040	3.76	85.12
3	M04000	2070	26.80	90.50

[0053] (3) 具体实施方式中界面张力测试使用TX500C旋转滴界面张力仪,地层温度下测定2h界面张力稳定值。

[0054] (4) 具体实施方式中涉及的油藏类型:

[0055] 区块1:地层温度45℃,地层水矿化度4555mg/L;

[0056] 区块2:地层温度85℃,地层水矿化度117000mg/L。

[0057] 实施例1

[0058] 本实施例提供了一种十二烷基二戊基丙磺基甜菜碱(代号:C12-5S),具体制备步

骤为:

[0059] (1) 将3-溴丙基磺酸钠的水溶液在10℃下加到二正戊胺中,然后在35℃温度下反应3小时,得到混合液;将该得到的混合液浓缩,然后加入乙醇进行溶解,趁热滤去不溶白色固体,并将得到的滤液冷却结晶、抽滤、重结晶,得到中间体叔胺3-(N,N-二戊氨基)丙磺酸钠;

[0060] 其中,所述3-溴丙基磺酸钠与二正戊胺的物质的量之比为1:2.5;

[0061] (2) 将步骤(1)得到的中间体叔胺3-(N,N-二戊氨基)丙磺酸钠和正氯代十二烷溶于正丁醇中,然后在110℃温度下反应25小时,得到粗产品,再加入乙酸乙酯进行溶解,并趁热抽滤除去未反应的有机盐(3-溴丙基磺酸钠),随后将得到的滤液浓缩、挥发至干,得到最终产物十二烷基二戊基丙磺基甜菜碱;

[0062] 其中,所述中间体叔胺3-(N,N-二戊氨基)丙磺酸钠与正氯代十二烷的物质的量之比为1:0.9。

[0063] 实施例2

[0064] 本实施例提供了一种十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱(代号:C14-3S),具体制备步骤为:

[0065] (1) 将3-氯-2-羟基丙磺酸钠的水溶液在5℃下加到二正丙胺中,然后在30℃温度下反应2.5小时,得到混合液;将该得到的混合液浓缩,然后加入乙醇进行溶解,趁热滤去不溶白色固体,并将得到的滤液冷却结晶、抽滤、重结晶,得到中间体叔胺3-(N,N-二丙氨基)-2-羟基丙磺酸钠,其核磁共振谱图如图1所示;

[0066] 其中,所述3-氯-2-羟基丙磺酸钠与二正丙胺的物质的量之比为1:2.5;

[0067] (2) 将步骤(1)得到的中间体叔胺3-(N,N-二丙氨基)-2-羟基丙磺酸钠和正溴代十四烷溶于正丁醇中,然后在110℃温度下反应24小时,得到粗产品,再加入乙酸乙酯进行溶解,并趁热抽滤除去未反应的有机盐(3-氯-2-羟基丙磺酸钠),随后将得到的滤液浓缩、挥发至干,得到最终产物十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱,其核磁共振谱图如图2所示;

[0068] 其中,所述中间体叔胺3-(N,N-二丙氨基)-2-羟基丙磺酸钠与正溴代十四烷的物质的量之比为1:0.9。

[0069] 实施例3

[0070] 本实施例提供了一种十八烷基二乙基羧基甜菜碱(代号:C18-2C),具体制备步骤为:

[0071] (1) 将2-氯乙酸钠的水溶液在8℃下加到二乙胺中,然后在35℃温度下反应3小时,得到混合液;将该得到的混合液浓缩,然后加入乙醇进行溶解,趁热滤去不溶白色固体,并将得到的滤液冷却结晶、抽滤、重结晶,得到中间体叔胺3-(N,N-二乙氨基)乙酸钠;

[0072] 其中,所述2-氯乙酸钠与二乙胺的物质的量之比为1:2.5;

[0073] (2) 将步骤(1)得到的中间体叔胺3-(N,N-二乙氨基)乙酸钠和正氯代十八烷溶于正丁醇中,然后在120℃温度下反应30小时,得到粗产品,再加入乙酸乙酯进行溶解,并趁热抽滤除去未反应的有机盐(2-氯乙酸钠),随后将得到的滤液浓缩、挥发至干,得到最终产物十八烷基二乙基羧基甜菜碱;

[0074] 其中,所述中间体叔胺3-(N,N-二乙氨基)乙酸钠与正氯代十八烷的物质的量之比为1:0.9。

[0075] 实施例4

[0076] 本实施例提供了一种十八烷基二丙基羧基甜菜碱(代号:C18-3C),具体制备步骤为:

[0077] (1) 将2-氯乙酸钠的水溶液在8℃下加到二正丙胺中,然后在35℃温度下反应3小时,得到混合液;将该得到的混合液浓缩,然后加入乙醇进行溶解,趁热滤去不溶白色固体,并将得到的滤液冷却结晶、抽滤、重结晶,得到中间体叔胺3-(N,N-二丙氨基)乙酸钠;

[0078] 其中,所述2-氯乙酸钠与二正丙胺的物质的量之比为1:2.5;

[0079] (2) 将步骤(1)得到的中间体叔胺3-(N,N-二丙氨基)乙酸钠和正氯代十八烷溶于正丁醇中,然后在120℃温度下反应30小时,得到粗产品,再加入乙酸乙酯进行溶解,并趁热抽滤除去未反应的有机盐(2-氯乙酸钠),随后将得到的滤液浓缩、挥发至干,得到最终产物十八烷基二丙基羧基甜菜碱;

[0080] 其中,所述中间体叔胺3-(N,N-二丙氨基)乙酸钠与正氯代十八烷的物质的量之比为1:0.9。

[0081] 对比例1

[0082] 本对比例提供了一种十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱(代号:C18-1S),具体制备步骤为:

[0083] (1) 将3-氯-2-羟基丙磺酸钠的水溶液在5℃下加到二甲胺中,然后在30℃温度下反应2.5小时,得到混合液;将该得到的混合液浓缩,然后加入乙醇进行溶解,趁热滤去不溶白色固体,并将得到的滤液冷却结晶、抽滤、重结晶,得到中间体叔胺3-(N,N-二甲氨基)-2-羟基丙磺酸钠;

[0084] 其中,所述3-氯-2-羟基丙磺酸钠与二甲胺的物质的量之比为1:2.5;

[0085] (2) 将步骤(1)得到的中间体叔胺3-(N,N-二甲氨基)-2-羟基丙磺酸钠和正溴代十八烷溶于正丁醇中,然后在120℃温度下反应30小时,得到粗产品,再加入乙酸乙酯进行溶解,并趁热抽滤除去未反应的有机盐(3-氯-2-羟基丙磺酸钠),随后将得到的滤液浓缩、挥发至干,得到最终产物十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱;

[0086] 其中,所述中间体叔胺3-(N,N-二甲氨基)-2-羟基丙磺酸钠与正溴代十八烷的物质的量之比为1:0.9。

[0087] 对比例2

[0088] 本对比例提供了一种二十烷基二甲基羧基甜菜碱(代号:C20-1C),具体制备步骤为:

[0089] (1) 将2-氯乙酸钠的水溶液在8℃下加到二甲胺中,然后在35℃温度下反应3小时,得到混合液;将该得到的混合液浓缩,然后加入乙醇进行溶解,趁热滤去不溶白色固体,并将得到的滤液冷却结晶、抽滤、重结晶,得到中间体叔胺3-(N,N-二甲氨基)乙酸钠;

[0090] 其中,所述2-氯乙酸钠与二甲胺的物质的量之比为1:2.5;

[0091] (2) 将步骤(1)得到的中间体叔胺3-(N,N-二甲氨基)乙酸钠和正溴代二十烷溶于正丁醇中,然后在120℃温度下反应28小时,得到粗产品,再加入乙酸乙酯进行溶解,并趁热抽滤除去未反应的有机盐(2-氯乙酸钠),随后将得到的滤液浓缩、挥发至干,得到最终产物二十烷基二甲基羧基甜菜碱;

[0092] 其中,所述中间体叔胺3-(N,N-二甲氨基)乙酸钠与正溴代二十烷的物质的量之比

为1:0.9。

[0093] 对比例3

[0094] 本实施例提供了一种二十烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱(代号:C20-1S),具体制备步骤为:

[0095] (1) 将3-氯-2-羟基丙磺酸钠的水溶液在5℃下加到二甲胺中,然后在30℃温度下反应2.5小时,得到混合液;将该得到的混合液浓缩,然后加入乙醇进行溶解,趁热滤去不溶白色固体,并将得到的滤液冷却结晶、抽滤、重结晶,得到中间体叔胺3-(N,N-二甲氨基)-2-羟基丙磺酸钠;

[0096] 其中,所述3-氯-2-羟基丙磺酸钠与二甲胺的物质的量之比为1:2.5;

[0097] (2) 将步骤(1)得到的中间体叔胺3-(N,N-二甲氨基)-2-羟基丙磺酸钠和正溴代二十烷溶于正丁醇中,然后在120℃温度下反应30小时,得到粗产品,再加入乙酸乙酯进行溶解,并趁热抽滤除去未反应的有机盐(3-氯-2-羟基丙磺酸钠),随后将得到的滤液浓缩、挥发至干,得到最终产物二十烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱;

[0098] 其中,所述中间体叔胺3-(N,N-二甲氨基)-2-羟基丙磺酸钠与正溴代二十烷的物质的量之比为1:0.9。

[0099] 测试例1

[0100] 本测试例提供了十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱(实施例2产品)与其同分异构体十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱(对比例1产品)、十八烷基二乙基羧基甜菜碱(实施例3产品)和二十烷基二甲基羧基甜菜碱(对比例2产品)的溶解性能测试实验,其中,所述十八烷基二乙基羧基甜菜碱和二十烷基二甲基羧基甜菜碱也互为同分异构体。

[0101] 本测试例通过测定表面活性剂的临界胶束浓度来反映其溶解性能,临界胶束浓度越低则溶解性越差,反之,临界胶束浓度越高则溶解性越好。本测试例在30℃下采用蒸馏水通过吊片法分别测试了十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱、十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱、十八烷基二乙基羧基甜菜碱和二十烷基二甲基羧基甜菜碱的临界胶束浓度,并将所述十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱的临界胶束浓度与其同分异构体甜菜碱的临界胶束浓度进行对比,其结果如表2所示:

[0102] 表2甜菜碱同分异构体临界胶束浓度对比

[0103]

表面活性剂	临界胶束浓度/(mol·L ⁻¹)
十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱	5.23×10^{-5}
十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱	2.16×10^{-6}
十八烷基二乙基羧基甜菜碱	1.05×10^{-6}
二十烷基二甲基羧基甜菜碱	溶解度太小,测不出

[0104] 由表2可知,十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱的临界胶束浓度比其同分异构体十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱的临界胶束浓度大1个数量级;而对于二十烷基二甲基羧基甜菜碱而言,其同分异构体十八烷基二乙基羧基甜菜碱的临界胶束浓度为 $1.05 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 说明仍具有一定的溶解度。上述表2的实验数据表明:对于相同碳数疏水基的表面活性剂,支化结构的表面活性剂具有比其相应的直链结构同分异构体更高的临界胶束浓度,从而具有更好的水溶性;在疏水基碳数相同的情况下,具有分支结构的长链、短链结合的甜菜

碱表面活性剂与具有相同疏水基碳数的常规直链烷基二甲基甜菜碱表面活性剂同分异构体相比,具有相对较大的临界胶束浓度、更大的溶解度和实用性,从而更能满足实际应用的需要。

[0105] 测试例2

[0106] 本测试例提供了十八烷基二丙基羧基甜菜碱(实施例4产品)、十二烷基二戊基丙磺基甜菜碱(实施例1产品)以及二十烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱(对比例3产品)的界面性能测试实验。

[0107] 分别将十八烷基二丙基羧基甜菜碱(C18-3C)、十二烷基二戊基丙磺基甜菜碱(C12-5S)配置成无碱二元复合体系溶液,然后再测试C18-3C无碱二元复合体系溶液与区块1原油间的界面张力,以及C12-5S无碱二元复合体系溶液与区块1原油间的界面张力,其结果如图3所示,而在同样的实验条件下,由于二十烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱的溶解度过小、无法正常配制溶液,因而无法测定其界面张力;在所述C18-3C无碱二元复合体系溶液和C12-5S无碱二元复合体系溶液中,甜菜碱的质量百分比均为0.05%,聚合物的质量百分比均为0.10%,区块1的地层温度为45℃,地层水矿化度为4555mg/L。

[0108] 由图3可知,所评价的两个长短链甜菜碱表面活性剂(C18-3C与C12-5S)与聚合物组成的无碱二元复合驱组合物均可与区块1原油在无碱条件下达到超低界面张力,表现出优异的界面性能,说明本发明制备的长短链甜菜碱表面活性剂在化学驱提高采收率领域具有很大的应用潜力。

[0109] 测试例3

[0110] 本测试例提供了十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱(实施例2产品)及其同分异构体十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱表面活性剂(对比例1产品,为常规直链二甲基甜菜碱)的单一表面活性剂溶液的界面性能测试实验,在所述单一表面活性剂溶液中,甜菜碱表面活性剂的质量分数为0.05%。

[0111] 分别测试上述十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱溶液与区块2原油间的界面张力,以及十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱溶液与区块2原油间的界面张力,其结果如图4所示,其中,区块2的地层温度为85℃,地层水矿化度为11700mg/L。

[0112] 由图4可知,十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱与原油间的平衡界面张力达到超低范围(10^{-3} mN/m数量级及以下)而其同分异构体十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱与原油间的平衡界面张力仅达到 10^{-1} mN/m数量级。

[0113] 由此可见,具有分支结构的上述长短链甜菜碱表面活性剂的疏水基末端具有多个甲基基团,与同碳数的单一直链同分异构体相比可以更有效的降低界面张力,所述长短链甜菜碱表面活性剂可在无碱条件下与原油达到超低界面张力,油水界面性能优异。

[0114] 实施例5

[0115] 本实施例提供了一种无碱二元复合驱组合物,该无碱二元复合驱组合物组分为:

[0116] 0.2wt%十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱(实施例2产品)、0.2wt%星形耐温耐盐聚合物,以及余量的水(区块2的地层水)。

[0117] 无碱二元复合驱组合物的制备过程为:将十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱、星形耐温耐盐聚合物和水混合均匀,搅拌一段时间后得到无碱二元复合驱组合物A。

[0118] 实施例6

[0119] 本实施例提供了一种无碱二元复合驱组合物,该无碱二元复合驱组合物组分为:

[0120] 0.2wt%十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱(实施例2产品)、0.2wt%聚合物AN125,以及余量的水(区块2的地层水)。

[0121] 无碱二元复合驱组合物的制备过程为:将十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱、聚合物AN125和水混合均匀,搅拌一段时间后得到无碱二元复合驱组合物B。

[0122] 实施例7

[0123] 本实施例提供了一种无碱二元复合驱组合物,该无碱二元复合驱组合物的组分为:

[0124] 0.2wt%十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱(实施例2产品)、0.2wt%M04000聚合物,以及余量的水(区块2的地层水)。

[0125] 无碱二元复合驱组合物的制备过程为:将十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱、M04000聚合物和水混合均匀,搅拌一段时间后得到无碱二元复合驱组合物C。

[0126] 对比例4

[0127] 本对比例提供了一种无碱二元复合驱体系的无碱二元复合驱组合物D,该驱油剂的组分为:

[0128] 0.2wt%十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱(对比例1产品)、0.2wt%星形耐温耐盐聚合物,以及余量的水(区块2的地层水)。

[0129] 驱油剂的制备过程为:将十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱、星形耐温耐盐聚合物和水混合均匀,搅拌一段时间后得到无碱二元复合驱组合物D。

[0130] 测试例4

[0131] 本测试例提供了无碱二元复合驱组合物A(实施例5产品)、无碱二元复合驱组合物B(实施例6产品)和无碱二元复合驱组合物C(实施例7产品)的粘度测试实验,并与单一聚合物一元体系进行了对比测试,具体如下:

[0132] (1)单一聚合物一元体系的配制,将星形耐温耐盐聚合物、聚合物AN125和M04000聚合物分别进行溶液配制,并对制得的单一聚合物一元体系进行粘度测试;

[0133] 表3黏度测试结果

序号	测试对象	粘度, mPa·s
1	0.2wt%星形耐温耐盐聚合物溶液	7.6
2	0.2wt% AN125 聚合物溶液	7.2
3	0.2wt% MO4000 聚合物溶液	6.1
4	无碱二元复合驱组合物 A (0.2wt%星形耐温耐盐聚合物+0.2wt%十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱)	8.4
5	无碱二元复合驱组合物 D (0.2wt%星形耐温耐盐聚合物+0.2wt%十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱)	7.7
6	无碱二元复合驱组合物 B (0.2wt%AN125 聚合物+0.2wt%十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱)	7.7
7	无碱二元复合驱组合物 C (0.2wt%MO4000 聚合物+0.2wt%十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱)	6.9

[0134] (2) 对无碱二元复合驱组合物A、无碱二元复合驱组合物D、无碱二元复合驱组合物B、无碱二元复合驱组合物C的粘度测试。

[0135] 黏度测试采用美国Brookfield LVDVII旋转黏度计,选用0#转子,转速为6RPM,测试温度为95℃,实验结果如表3所示,黏度单位为mPa·s。

[0136] 由表3可以看出,无碱二元复合驱组合物A、无碱二元复合驱组合物B和无碱二元复合驱组合物C的粘度明显大于相应的单一聚合物一元体系的粘度;无碱二元复合驱组合物A和无碱二元复合驱组合物D使用的是两种互为同分异构体的甜菜碱,组合物D的黏度和同质量浓度的单一聚合物溶液黏度几乎相同;而使用长短链甜菜碱——十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱的组合物A比使用常规甜菜碱——十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱的组合物D具有更高的黏度。与常规单一长链疏水基甜菜碱相比,长短链甜菜碱表面活性剂分子中疏水基的支化程度更高,与聚合物分子缠绕、交互作用更强,从而使得体系黏度明显增加。

[0137] 测试例5

[0138] 本测试例提供了无碱二元复合驱组合物A(实施例5产品)和常规驱油剂D(对比例4产品)的驱油效率评价实验,具体如下:

[0139] 本测试例采用岩心驱油实验测评价了无碱二元复合驱组合物A和常规驱油剂D的驱油效率。测试方法参考石油行业标准SY/T 6424-2000展开岩心驱油实验评价。

[0140] 驱油实验程序为:岩心抽真空饱和地层水—测定水相渗透率—饱和原油造束缚水—进行水驱至含水达98%—注入无碱二元复合驱组合物驱段塞—后续转地层水驱至含水达98%。实验温度为90℃。岩心驱油实验结果如表4所示。

[0141] 表4无碱二元复合驱组合物驱油效率评价结果

测试对象	气测渗透率, $\times 10^{-3} \mu\text{m}^2$	含油饱和度, %	水驱采收率, %	化学驱采收率, %
[0143] 无碱二元复合驱 组合物 A	295	71.34	53.45	18.65%
无碱二元复合驱 组合物 D	301	71.20	52.18	14.32%

[0144] 由表4可知:在水驱结束后,采用常规十八烷基二甲基羟丙磺基甜菜碱的无碱二元复合驱组合物(常规驱油剂D)提高采收率14.32%;在基本上一致的实验条件下,采用包含十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱的本发明所提供的无碱二元复合驱组合物(无碱二元复合驱组合物A)提高采收率达到18.65%。可见,采用本发明所提供的包含长短链甜菜碱的无碱二元复合驱组合物比采用包含常规二甲基甜菜碱的无碱二元组合物可获得更高的驱油效率。因此,采用本发明提供的包含十四烷基二丙基羟丙磺基甜菜碱的无碱二元复合驱组合物进行二元驱油作业更有优势。

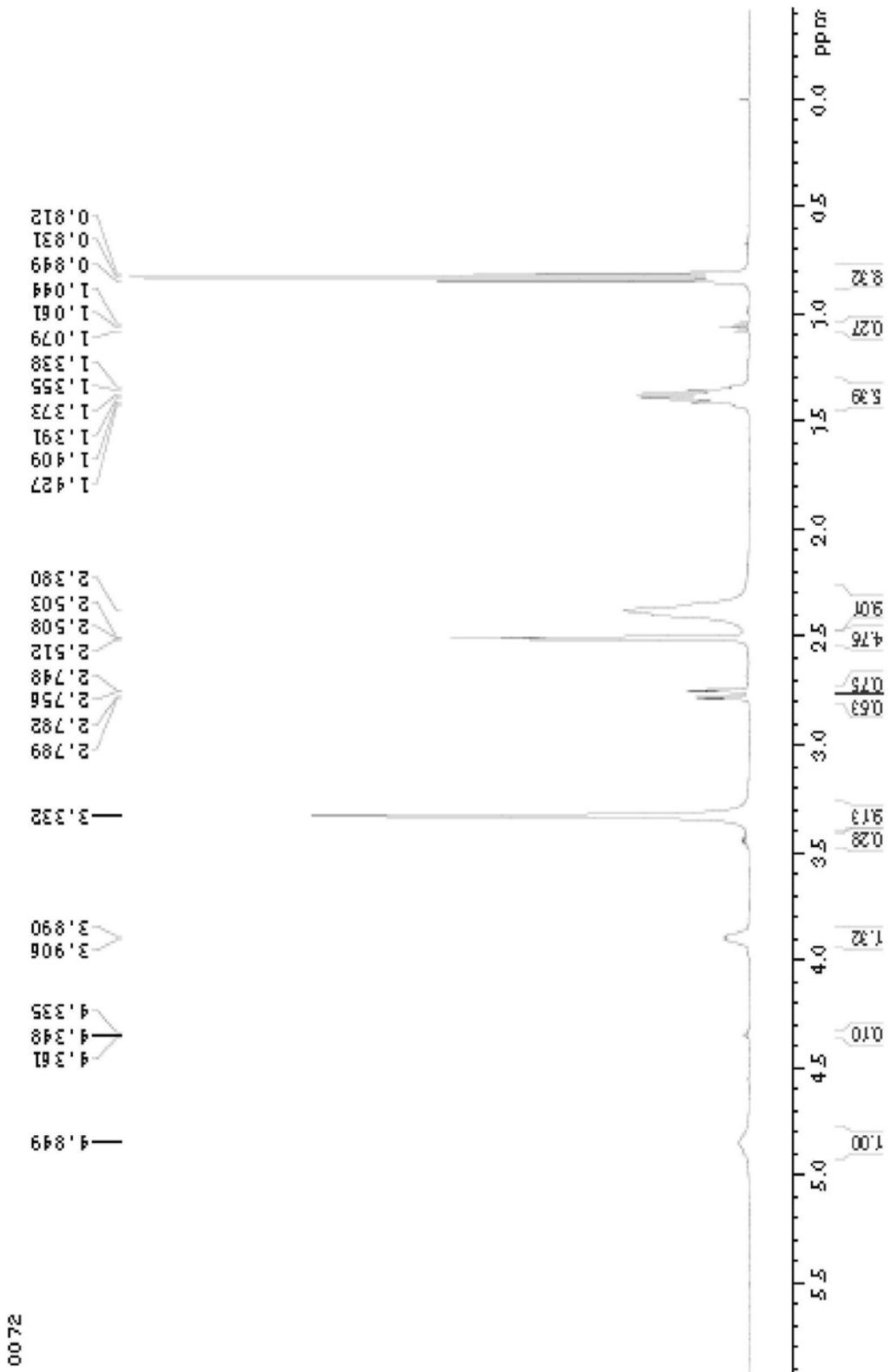


图1

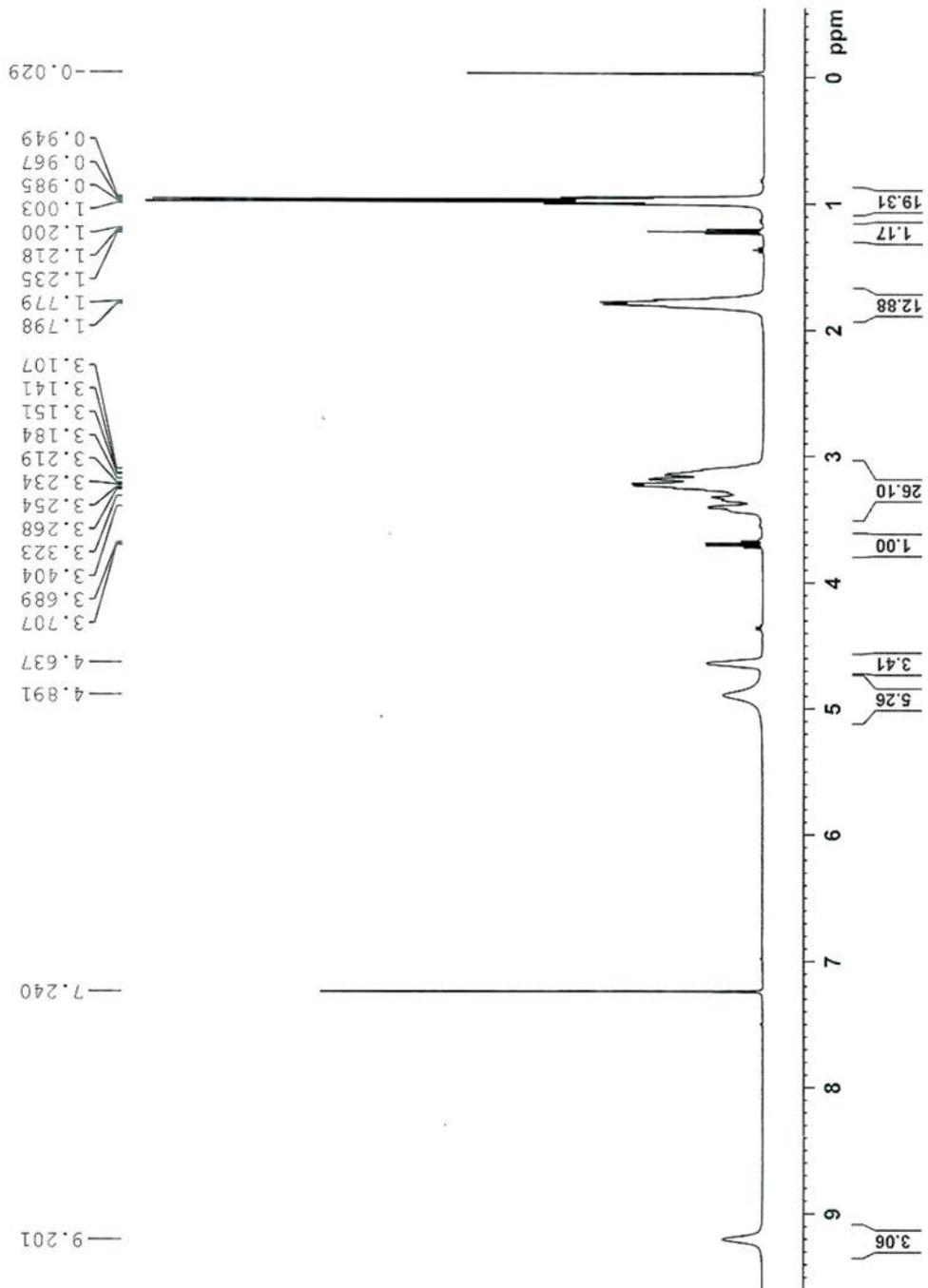


图2

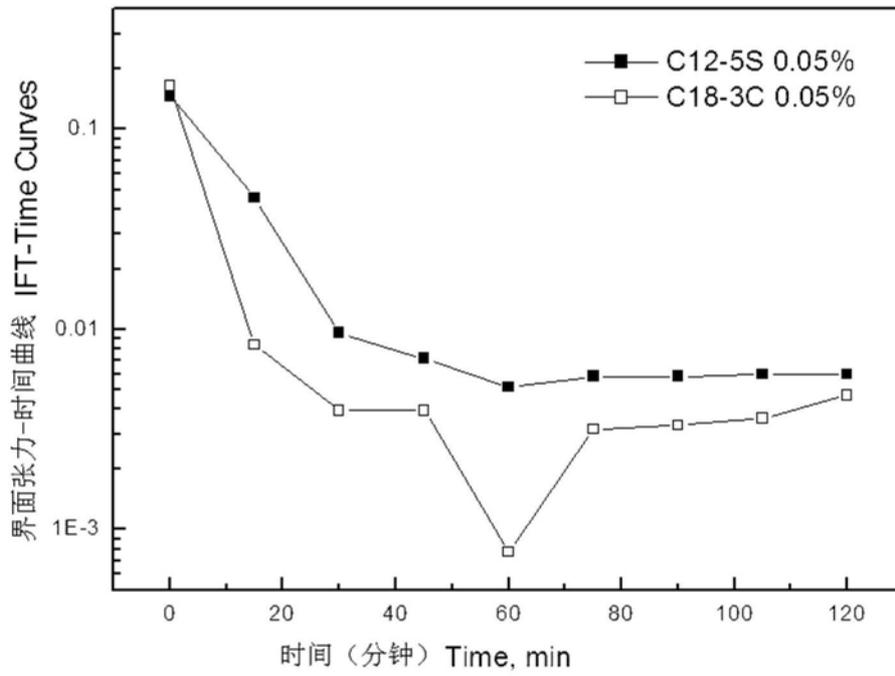


图3

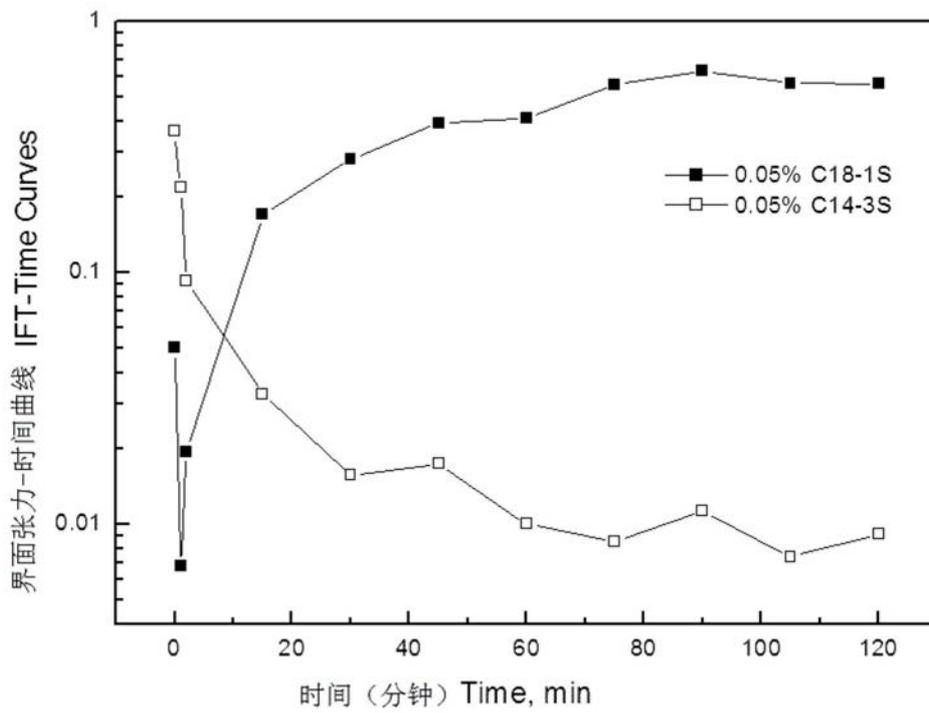


图4