



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108314997 B

(45) 授权公告日 2020.12.29

(21) 申请号 201710033735.8
 (22) 申请日 2017.01.17
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108314997 A
 (43) 申请公布日 2018.07.24
 (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

C08G 65/337 (2006.01)
 C07C 209/12 (2006.01)
 C07C 211/63 (2006.01)
 C07C 213/02 (2006.01)
 C07C 215/40 (2006.01)
 C07C 67/26 (2006.01)
 C07C 69/753 (2006.01)
 C07C 51/41 (2006.01)
 C07C 59/68 (2006.01)
 C07C 59/66 (2006.01)

(72) 发明人 沈之芹 李应成 虞辰敏 李斌

(56) 对比文件

CN 103740345 A, 2014.04.23
 CN 105368430 A, 2016.03.02
 CN 102329608 A, 2012.01.25
 CN 103965854 A, 2014.08.06

(51) Int. Cl.

C09K 8/508 (2006.01)
 C09K 8/584 (2006.01)
 C09K 8/588 (2006.01)
 C08G 65/28 (2006.01)

审查员 汪婧

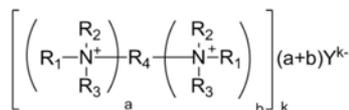
权利要求书2页 说明书20页 附图4页

(54) 发明名称

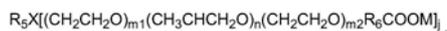
大幅度提高原油采收率的流体、制备方法及应用

(57) 摘要

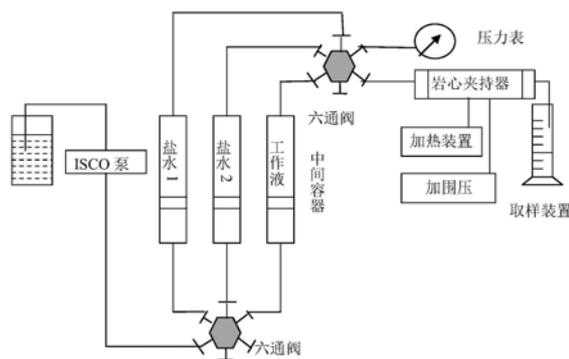
本发明涉及一种大幅度提高原油采收率的流体、制备方法及应用,主要解决现有技术中流体驱油效率低、制备成本高、封堵能力差的问题。本发明通过采用一种提高原油采收率的驱油流体,以质量份数计包括:1) 0~100份且大于0份聚合物调剖或流度控制剂;2) 1份表面活性剂;3) 0~50份的碱;其中,所述聚合物调剖或流度控制剂为聚合物微球或耐温抗盐聚合物;所述表面活性剂为式(1)所示的阳离子表面活性剂、式(2)所示的阴离子表面活性剂、短碳链醇和盐以(0.01~1):1:(1~30):(1~30)形成的复合表面活性剂的技术方案,较好地解决了该问题,可用于油田提高原油采收率的生产中。



式(1)



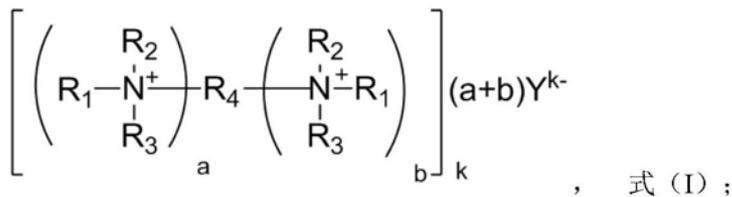
式(2)



1. 一种提高原油采收率的驱油流体,以质量份数计包括:

- 1) 0.1~2份聚合物调剖或流度控制剂;
- 2) 1份表面活性剂;
- 3) 0~5且不包含0份的碱;

其中,所述聚合物调剖或流度控制剂为聚合物微球、改性聚丙烯酰胺中的至少一种,所述聚合物微球为具有亚微米至微米级初始粒径、单分散性粒径分布的耐温抗盐聚丙烯酰胺微球;所述改性聚丙烯酰胺为阴离子型聚丙烯酰胺或疏水缔合聚丙烯酰胺中的至少一种;所述表面活性剂为式(1)所示的阳离子表面活性剂、式(2)所示的阴离子表面活性剂、短碳链醇和盐的摩尔比以(0.01~1):1:(1~30):(1~30)形成的复合表面活性剂;



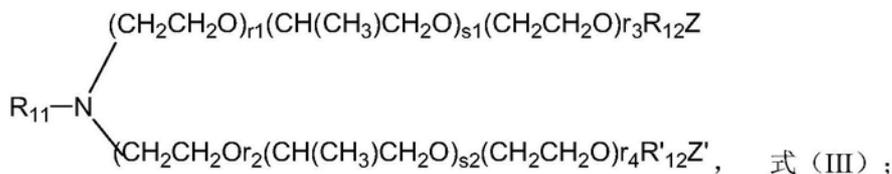
式(I)中, R_1 为 $C_4 \sim C_{32}$ 的烷基, R_2 、 R_3 独立选自 $(CH_2)_d OH$ 或 $(CH_2)_e CH_3$ 中的一种; $a=1$ 、 $b=1$, R_4 选自 $CH_2(CH_2)_f CH_2$, $f=0 \sim 5$ 中的任一整数; Y^{k-} 为负电荷数为 k 的阴离子;

$R_5 X [(CH_2 CH_2 O)_{m1} (CH_3 CH CH_2 O)_n (CH_2 CH_2 O)_{m2} R_6 COOM]_j$, 式(II);

式(II)中, R_5 为由 $C_4 \sim C_{20}$ 直链或支链的烷基或枯基取代的苯环或萘环,或 $R_5 X$ 为松香酸根; m_1 、 m_2 为丙氧基团PO的加合数, $m_1=0 \sim 50$ 且不包含0、 $m_2=0 \sim 50$ 且不包含0; n 为乙氧基团EO的加合数, $n=0 \sim 100$ 且不包含0; R_6 为 $C_1 \sim C_5$ 的亚烷基或羟基取代亚烷基, M 选自氢、碱金属或者由式 $NR_7(R_8)(R_9)(R_{10})$ 所示基团中的至少一种, R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 为独立选自H、 $(CH_2)_d OH$ 或 $(CH_2)_e CH_3$ 中的一种, $d=2 \sim 4$ 、 $e=0 \sim 5$ 中的任一整数; X 为杂原子, j 为羧酸根的个数, $j=1$ 或2;所述碱为碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐或有机碱中的至少一种;

所述短碳链醇为 $C_1 \sim C_5$ 的脂肪醇。

2. 根据权利要求1所述的提高原油采收率的驱油流体,其特征在于所述 X 为氧原子, $j=1$,此时所述阴离子表面活性剂为烷基酚聚醚羧酸盐或芳香醇聚醚羧酸盐;或者所述 X 为氮原子, $j=2$,此时所述阴离子表面活性剂为芳香胺聚醚羧酸盐,(2)组分的结构式如式(III)所示:



式(III)中, R_{11} 为 $C_4 \sim C_{20}$ 直链或支链的烷基或枯基($C_6 H_5 C(CH_3)_2$)取代的苯环或萘环,或 $R_{11} X$ 为松香胺根; r_1 、 r_2 、 r_3 或 r_4 独立选自 $0 \sim 50$ 且不包含0; s_1 和 s_2 独立选自 $0 \sim 100$ 且不包含0; R_{12} 和 R'_{12} 独立选自 $C_1 \sim C_5$ 的亚烷基或羟基取代亚烷基中的至少一种; Z 和 Z' 独立选自COOM。

3. 根据权利要求1或2所述的提高原油采收率的驱油流体,其特征在于所述 R_1 为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基, R_2 、 R_3 为甲基、乙基或羟乙基中的一种; R_5 和 R_{11} 为 $C_8 \sim C_{20}$ 烷基取代的苯环或萘环或枯基取代的苯环; $d=2$ 、 $e=0 \sim 1$ 、 $f=0 \sim 2$; Y^- 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $CH_3 OSO_3^-$ 或 $CH_3 COO^-$ 中的至少一种;

$m_1=0\sim 10$ 且不包含0, $m_2=0\sim 10$ 且不包含0, $n=0\sim 20$ 且不包含0; $r_1+r_2=0\sim 10$ 且不包含0, $r_3+r_4=0\sim 10$ 且不包含0, $s_1+s_2=0\sim 20$ 且不包含0。

4. 根据权利要求1所述的提高原油采收率的驱油流体,其特征在于所述阳离子表面活性剂与阴离子表面活性剂的摩尔比(0.05~0.95):1,阴离子表面活性剂与短碳链醇与盐的摩尔比1:(2~15):(1~5)。

5. 权利要求1~4任一所述的提高原油采收率的驱油流体的制备方法,包括以下步骤:

(a) 阳离子表面活性剂的制备:

当 $a=1$, $b=1$ 时,阳离子表面活性剂为双链季铵盐,其制备过程为:将脂肪胺与 $Y_{01}CH_2(CH_2)_fCH_2Y_{02}$ 按所需摩尔比在短碳链醇水溶液中混合,升温至回流反应2~100小时,得到所需的阳离子表面活性剂和短碳链醇的混合水溶液;其中,短碳链醇选自 $C_1\sim C_5$ 的脂肪醇, Y_{01} 、 Y_{02} 选自氯、溴或碘, $f=0\sim 2$;

(b) 复合表面活性剂的制备:

①在碱性催化剂存在下,烷基酚或芳香醇或芳香胺依次与所需量环氧乙烷、环氧丙烷、环氧乙烷反应得到烷基酚或芳香醇或芳香胺聚醚;

②将步骤(b)①得到的产物与 $Y_{03}R_6COOR_{01}$ 以及碱金属氢氧化物或碱金属醇盐以摩尔比1:(1~5):(1~10)混合,搅拌下于反应温度50~120℃反应3~15小时,继续加入水进行皂化反应,回流1~10小时后,加入步骤(a)得到的阳离子表面活性剂和短碳链醇的混合水溶液,升温至40~100℃搅拌1~5小时,得到所需的复合表面活性剂;其中, Y_{03} 选自氯、溴或碘, R_6 选自 $C_1\sim C_5$ 的亚烷基或羟基取代亚烷基中的至少一种, R_{01} 选自 $C_1\sim C_8$ 的烷基;

(c) 按所述质量份数计,将步骤(b)得到的复合表面活性剂与聚合物调剖或流度控制剂、碱的水溶液混合均匀,得到所述的驱油流体。

6. 根据权利要求5所述的提高原油采收率的驱油流体的制备方法,其特征是步骤(b)①中所述的反应温度为120~160℃,压力为0.30~0.60MPa表压,碱性催化剂为氢氧化钾或无水碳酸钾中的至少一种;②中所述碱金属氢氧化物为氢氧化钾或氢氧化钠中的至少一种,烷基酚或芳香醇或芳香胺聚醚与 $Y_{03}R_6COOR_{01}$ 以及碱金属氢氧化物或碱金属醇盐的摩尔比为1:(1~3):(2~6), Y_{03} 选自氯或溴中的一种, R_6 选自 $C_1\sim C_3$ 的亚烷基, R_{01} 为 $C_1\sim C_4$ 的烷基。

7. 权利要求1~4任一所述的提高原油采收率的驱油流体在油田提高原油采收率生产中的应用。

大幅度提高原油采收率的流体、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种大幅度提高原油采收率的流体、制备方法及应用。

背景技术

[0002] 化学驱是通过水溶液中添加化学剂,改变注入流体的物理化学性质和流变学性质以及与储层岩石的相互作用特征而提高采收率的一种强化措施,在我国得以快速发展,其主要原因是我国储层为陆相沉积非均质性较强,陆相生油原油黏度较高,在EOR方法中更适合于化学驱。

[0003] 聚丙烯酰胺微球和耐温抗盐聚合物的使用是提高原油采收率的一个关键因素。聚丙烯酰胺微球遇油体积不变,遇水则体积膨胀,故有良好的堵水调剖效果,对于孔吼尺度在微米级的中高渗油藏,需要粒径范围在亚微米至微米级的聚合物微球才能达到有效的调剖。该尺寸的聚合物微球可以采取反相乳液或分散聚合法来制备,但是反相乳液体系中含有大量的油相及一定量的乳化剂,这些组分对于驱油是无效的甚至会影响到表面活性剂的复配性,因此,不含此类组分的分散聚合体系就显示除了一定的优势。早期用于强化石油开采的聚合物驱的工业产品仅有部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),它依赖于高分子量和聚合物分子链上的离子和强极性侧基的排斥作用达到增黏效果。但是,高分子量聚合物当受到较大的拉伸和剪切应力时,易于发生机械降解而丧失黏度,在低渗透率岩层中注入聚合物时尤为明显。水溶液中的阳离子,尤其是二价离子,会屏蔽聚合物中的离子基团,使聚合物分子链卷曲,流体力学体积减小甚至沉淀,从而使增黏性大大降低。当地层油层温度较高时($>93^{\circ}\text{C}$),聚丙烯酰胺(PAM)中的酰胺基在高温水溶液中易水解,使聚合物溶液的抗盐性急剧下降。近年来,有关耐温抗盐型聚丙烯酰胺的研究主要通过引入大侧基或刚性侧基提高聚合物的热稳定性、引入抑制水解的单体或对盐不敏感的单体进行共聚来提高聚合物的耐水解及抗盐性能,或通过疏水基团的疏水缔合作用来改善聚合物的耐温抗盐性能。

[0004] 表面活性剂作为驱油剂使用的关键是表面活性剂的成本和性能,特别是制备成本直接制约了其在油田提高采收率方面的应用。美国德克萨斯大学申请的专利US8211837,报道了采用简单廉价的线性醇在高温下催化二聚反应得到支链化的长碳醇,与环氧丙烷、环氧乙烷聚合后进行硫酸酯化反应,相对于昂贵的磺酸盐型表面活性剂,低成本合成了大亲水基聚醚硫酸盐表面活性剂,由于大亲水基团的存在,从而使得该硫酸盐表面活性剂在碱性条件下高温稳定性能优良,0.3%的支链醇聚醚硫酸盐(C32-7PO-6EO硫酸盐)与0.3%的内烯烴磺酸盐(C20~24IOS)盐水溶液在 85°C 与相同量的原油混合,其增溶参数为14。尽管通过支链化可以提高硫酸盐的使用温度,但其在更高温度环境的稳定性能有待进一步研究。

[0005] 不同类型表面活性剂相互复配后往往可以克服单一表面活性剂的缺点,发挥各组分优点,从而赋予复合表面活性剂更加优越的性能。Milton J. Rosen和Joy T. Kunjapp等列举了不同类型表面活性剂的相互作用参数 β (《表面活性剂和界面现象》第11章,原著第四

版,崔正刚等译,化学工业出版社), β 为负值说明两者具有协同效应,且负值越低,相互作用越强。阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂具有优良的协同效应,但两者接近等比例混合时其水溶液容易形成沉淀,从而导致阴阳离子表面活性剂混合体系在应用中收到限制,如北京大学化学与分子工程学院赵国玺等(见《日用化学工业》1997年第2期,1~3)研究认为阴阳离子表面活性剂混合体系普遍具有浊点现象,显示非离子表面活性剂的特点,阎云等(见《物理化学学报》2002年第9期,830~834)研究了规则溶液理论应用于bola型两亲分子 $[(\text{Me})_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{Me})_3]2\text{Br}^-$ 与异性传统表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)的相互作用,bola分子与SDS混合体系中的协同作用主要是由亲水基之间的静电相互作用产生的,而bola分子结构中疏水部分对相互作用没有显著影响,中国石化胜利油田分公司曹绪龙(见《物理化学学报》2014年第7期,1297~1302)研究了阴阳离子表面活性剂混合体系对原油的乳化及增黏行为,对油水体积比、浓度、温度、pH值、离子强度对乳化增黏的影响进行了系统的研究,得到了具有最佳增黏效果的配方体系,与原油黏度相比,实现了80倍左右的黏度上升。

[0006] 表面活性剂制备方法中,阴-非离子表面活性剂往往是由非离子表面活性剂通过羧甲基化改性而来的,如美国专利US4818440报道了脂肪酰胺聚氧乙烯醚乙酸的制备及应用,其中羧甲基化反应采用的是分批次加入氢氧化钠和氯乙酸钠固体,最终聚醚转化率达到75~80%,合成的粗产品经过酸化提纯得到纯度较高的脂肪酰胺聚氧乙烯醚乙酸,作为主要成分应用于香波等日化产品中。该报道中,聚醚羧酸盐需经过提纯,合成工艺复杂,产生的三废多,制备成本较高,且未涉及在提高原油采收率方面的应用。

[0007] 上述结果表明,低成本制备驱油流体是提高原油采收率的关键。但由于驱油流体中高含量阳离子表面活性剂价格较高,高纯度的阴离子羧酸盐表面活性剂往往需经过复杂的提纯步骤才能得到,从而大大增加了制备成本。采用烷基醇或烷基胺聚醚与卤代羧酸酯在过量碱金属氢氧化物或碱金属醇盐催化下生成聚醚羧酸酯,无需分离直接进行皂化反应得到聚醚羧酸盐,加入所需量的阳离子水或低碳醇水溶混合,体系中的低碳醇作为助剂可以在油水两相分配,改善油相和水相的性质,有利于油水界面张力的降低和微乳液的形成,生成的无机盐对界面性能有促进作用亦无需去除,可能过量的碱金属氢氧化物还可以中和原油中的酸性物质形成皂进一步提高表面活性剂对原油的增溶能力,提高驱油剂的洗油效率,而驱油剂中的耐温抗盐聚合物可以有效扩大驱油剂的波及体积。本发明所述的正是这种高效驱油剂、制备方法及其在强化采油中的应用。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中驱油效率低、制备成本高、调剖能力差的问题,提供一种新的驱油流体。该驱油流体将采用聚合物调剖或流度控制剂,或者聚合物调剖或流度控制剂和表面活性剂的水溶液,或聚合物调剖或流度控制剂和表面活性剂和碱的水溶液形成的组合物作为驱油剂用于驱油过程中,具有制备成本低、增溶原油能力强、界面活性高、调剖大孔道效果好、驱油效率佳的优点。

[0009] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种上述技术问题之一所述大幅度提高原油采收率的流体的制备方法。

[0010] 本发明所要解决的技术问题之三是提供一种解决上述技术问题之一所述大幅度

提高原油采收率的流体的应用。

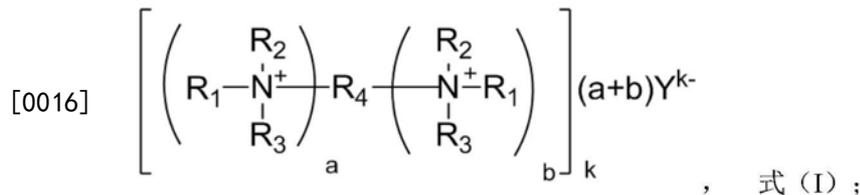
[0011] 为了解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种大幅度提高原油采收率的驱油流体,以质量份数计包括:

[0012] 1) 0~100份且大于0份聚合物调剖或流度控制剂;

[0013] 2) 1份表面活性剂;

[0014] 3) 0~50份的碱;

[0015] 其中,所述聚合物调剖或流度控制剂为适用于油田采油的聚合物微球或以聚丙烯酰胺为母体的均聚和共聚的耐温抗盐聚合物;所述表面活性剂为式(1)所示的阳离子表面活性剂、式(2)所示的阴离子表面活性剂、短碳链醇和盐以(0.01~1):1:(1~30):(1~30)形成的复合表面活性剂;



[0017] 式(I)中, R_1 为 $C_4 \sim C_{32}$ 的烷基, R_2 、 R_3 独立选自 $(CH_2)_dOH$ 或 $(CH_2)_eCH_3$ 中的一种; $a=1$ 、 $b=0$, R_4 选自 $(CH_2)_dOH$ 、 $(CH_2)_eCH_3$ 中的一种, $d=2 \sim 4$ 中的任一整数, $e=0 \sim 5$ 中的任一整数;或 $a=1$ 、 $b=1$, R_4 选自 $CH_2(CH_2)_fCH_2$, $f=0 \sim 5$ 中的任一整数; Y^{k-} 为负电荷数为 k 的阴离子;

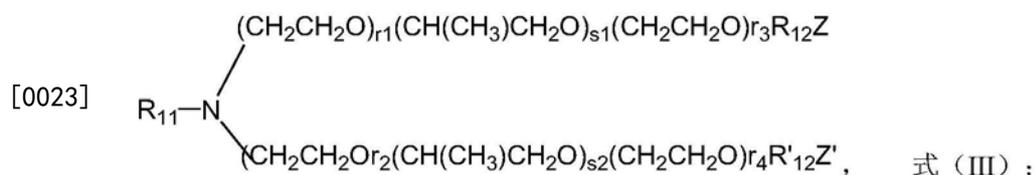
[0018] $R_5X[(CH_2CH_2O)_{m1}(CH_3CHCH_2O)_n(CH_2CH_2O)_{m2}R_6COOM]_j$,式(II);

[0019] 式(II)中, R_5 为由 $C_4 \sim C_{20}$ 直链或支链的饱和及不饱和烃基或枯基取代的苯环或萘环,或 R_5X 为松香酸根; m_1 、 m_2 为丙氧基团PO的加合数, $m_1=0 \sim 50$ 、 $m_2=0 \sim 50$; n 为乙氧基团EO的加合数, $n=0 \sim 100$; R_6 为 $C_1 \sim C_5$ 的亚烷基或羟基取代亚烷基, M 选自氢、碱金属或者由式 $NR_7(R_8)(R_9)(R_{10})$ 所示基团中的至少一种, R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 为独立选自H、 $(CH_2)_dOH$ 或 $(CH_2)_eCH_3$ 中的一种, $d=2 \sim 4$ 、 $e=0 \sim 5$ 中的任一整数; X 为杂原子, j 为羧酸根的个数, $j=1$ 或2;所述碱为碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐或有机碱中的至少一种。

[0020] 上述技术方案中,所述 X 优选为氧原子或氮原子。

[0021] 上述技术方案中,所述 X 优选为氧原子,优选 $j=1$,此时所述阴离子表面活性剂为羟基酚聚醚羧酸盐或芳香醇聚醚羧酸盐。

[0022] 上述技术方案中,所述 X 优选为氮原子,优选 $j=2$,此时所述阴离子表面活性剂为芳香胺聚醚羧酸盐,所述(2)组分的结构式如式(III)所示:



[0024] 式(III)中, R_{11} 为 $C_4 \sim C_{20}$ 直链或支链的饱和及不饱和烃基或枯基取代的苯环或萘环,或 $R_{11}X$ 为松香胺根; r_1 、 r_2 、 r_3 或 r_4 独立选自 $0 \sim 50$,但 r_1 和 r_2 、 r_3 和 r_4 不能同时为0; s_1 和 s_2 独立选自 $0 \sim 100$,但 s_1 和 s_2 不能同时为0; R_{12} 和 R'_{12} 独立选自 $C_1 \sim C_5$ 的亚烷基或羟基取代亚烷基中的至少一种; Z 和 Z' 独立选自COOM或氢中的任意一种。

[0025] 上述技术方案中, R_1 优选为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基, R_2 、 R_3 优选为甲基、乙基、羟乙基或苄基

中的一种, R_5 和 R_{11} 优选为 $C_8 \sim C_{24}$ 烷基取代的苯环或萘环, R_6 优选为 $C_1 \sim C_3$ 的亚烷基。

[0026] 上述技术方案中, X 进一步优选为0。

[0027] 上述技术方案中, 优选 $d=2, e=0 \sim 1, f=1, 2$ 或4。

[0028] 上述技术方案中, 优选 $m_1=0 \sim 10, m_2=0 \sim 10, n=0 \sim 20$, 且 m_1+m_2 与 n 不同时为零; $r_1+r_2=0 \sim 10, r_3+r_4=0 \sim 10, s_1+s_2=0 \sim 20$, 且 $r_1+r_2+r_3+r_4$ 与 s_1+s_2 不同时为零。

[0029] 上述技术方案中, 优选短碳链醇为 $C_1 \sim C_5$ 的脂肪醇。

[0030] 上述技术方案中, 金属卤化物优选为碱金属卤化物, 进一步优选为氯化钠、氯化钾、溴化钠、溴化钾中的一种; 有机酸盐优选为羟基乙酸钠、羟基乙酸钾中的一种。

[0031] 上述技术方案中, 所述阳离子表面活性剂与阴离子表面活性剂的摩尔比优选为 $(0.05 \sim 0.95) : 1$; 阴离子表面活性剂与短碳链醇与盐的摩尔比优选为 $1 : (2 \sim 15) : (1 \sim 5)$ 。

[0032] 上述技术方案中, 式(1)表示的阳离子表面活性剂的核心在于结构中的阳离子部分, Y^k 没有特别限制, 只要能够使与式(1)中的阳离子部分构成电中性体系的阴离子均适用本发明。简单阴离子的例子例如, Y^k 可以是 $k=1$ 的无机阴离子(例如氯离子、溴离子或氢氧根离子、磷酸二氢根等)、 $k=1$ 的有机阴离子(例如醋酸根等一元羧酸根), 可以是 $k=2$ 的无机阴离子(例如硫酸根、磷酸氢二根等)、 $k=2$ 的有机阴离子(例如酒石酸根、邻苯二甲酸根、马来酸根); 还可以是 $k>2$ 的多价无机或有机阴离子, 例如磷酸根、柠檬酸根。除了上述简单阴离子以外, 还包括多聚阴离子(例如三聚磷酸根、多聚磷酸根等)、聚合阴离子(例如聚丙烯酸根)等。但至少从制备方法简便程度考虑, Y^k 优选氯离子、溴离子氢氧根或乙酸根离子。

[0033] 在 Y^k 为氯离子、溴离子或氢氧根离子且 $a=1, b=0$ 的情形下, 式(1)表示的表面活性剂可以从市售渠道获得也可以通过本领域常规技术合成得到; 在 Y^k 氯离子、溴离子或氢氧根离子之外的阳离子表面活性剂, 可以通过本领域常规技术合成得到, 例如至少也可以通过 Y^k 为氢氧根离子的阳离子表面活性剂经过相应的酸中和至所需程度得到式(1)所式的阳离子表面活性剂; Y^k 为氢氧根离子的阳离子表面活性剂, 例如可以通过 Y^k 氯离子、溴离子的阳离子表面活性剂与氧化银反应得到, 再例如还可以通过 Y^k 氯离子、溴离子的阳离子表面活性剂用强碱性氢氧型阴离子交换树脂处理得到。

[0034] 本发明复合表面活性剂关键有效成分是(1)和(2), 可以将所述阴离子和阳离子表面活性剂与所述盐和醇按所需的比例混合而得, 优选以下述用于解决技术问题之二的技术方案获得。

[0035] 上述技术方案中, 所述的聚合物微球和耐温抗盐聚合物没有严格限制, 可以是本领域技术人员所熟知的各种用于油田采油的聚合物微球和耐温抗盐聚合物, 例如但不限于选自丙烯酸胺类聚合物微球、改性聚丙烯酰胺、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、黄原胶中的至少一种。

[0036] 上述技术方案中, 所述丙烯酸胺类聚合物微球优选初始粒径为亚微米至微米级、具有单分散性的耐温抗盐聚丙烯酰胺聚合物微球; 所述改型聚丙烯酰胺可以是阴离子单体改性的阴离子型聚丙烯酰胺、耐温抗盐单体改性的耐温抗盐改性聚丙烯酰胺、疏水单体改性的疏水缔合聚丙烯酰胺, 以及包括阴离子单体、耐温抗盐单体、疏水单体两种以上的改性聚丙烯酰胺; 进一步优选所述疏水缔合聚丙烯酰胺由丙烯酸胺、耐温抗盐单体与疏水单体共聚而成; 所述耐温抗盐改性聚丙烯酰胺优选由丙烯酸胺、耐温抗盐单体共聚而成; 耐温抗盐单体或疏水单体可以是本领域技术人员所熟知的含有大侧基或刚性侧基的单体(如苯乙烯

磺酸、N-烷基马来酰亚胺、丙烯酰胺基长链烷基磺酸、长链烷基烯丙基二甲基卤化铵、3-丙烯酰胺基-3-甲基丁酸等)、含耐盐基团的单体(如2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸)、含耐水解基团的单体(如N-烷基丙烯酰胺)、含可抑制酰胺基水解的基团的单体(如N-乙烯吡咯烷酮)、含疏水基团的单体等中的至少一种,耐温抗盐单体优选为2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,疏水单体优选为2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸。

[0037] 上述技术方案中,所述的疏水缔合聚丙烯酰胺中丙烯酰胺与耐温抗盐单体与疏水单体的摩尔比优选为(0.1~40):1:(0.001~0.05),黏均分子量为500~2500万;更优选为丙烯酰胺与耐温抗盐单体与疏水单体的摩尔比为(0.1~20):1:(0.001~0.01),黏均分子量为1200~2200万。

[0038] 上述技术方案中,所述耐温抗盐改性聚丙烯酰胺中丙烯酰胺与耐温抗盐单体的摩尔比优选为(0.1~40):1。

[0039] 上述技术方案中,所述的疏水缔合聚丙烯酰胺优选丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸共聚而成,丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸摩尔比优选为(0.1~40):1:(0.001~0.05),更优选为(0.1~20):1:(0.001~0.01)。

[0040] 上述技术方案中,所述耐温抗盐改性聚丙烯酰胺优选由丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚而成,丙烯酰胺与2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸摩尔比优选为(0.1~40):1,改性聚丙烯酰胺的黏均分子量优选为800~2500万。

[0041] 上述技术方案中,所述无机碱性物质优选碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐中的至少一种;进一步优选碱金属氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种,碱土金属氢氧化物选自氢氧化镁、氢氧化钙中的至少一种,碱金属碳酸盐选自碳酸钠或碳酸氢钠中的至少一种。

[0042] 上述技术方案中,所述有机碱优选分子中含有伯胺基、仲胺基、叔胺基、季铵碱基中的至少一种,进一步优选C₁~C₈短碳链有机胺中的至少一种,更优选为乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或三乙胺中的至少一种。

[0043] 上述技术方案中,所述驱油组合物中表面活性剂与聚合物调剖或流度控制剂与碱性物质的质量比优选为1:(0.1~2):(0~5)。

[0044] 为解决上述技术问题之二,本发明所采用的技术方案如下:上述技术问题之一所述的大幅度提高原油采收率的流体的制备方法,包括以下步骤:

[0045] (a) 阳离子表面活性剂的制备:

[0046] 当a=1,b=0时,阳离子表面活性剂为单链季铵盐,可通过市售得到,配制成所需的阳离子表面活性剂水溶液;当a=1,b=1时,阳离子表面活性剂为双链季铵盐,其制备过程为:将脂肪胺与Y₀₁CH₂(CH₂)_fCH₂Y₀₂按所需摩尔比在短碳链醇水溶液中混合,升温至回流反应2~100小时,得到所需的阳离子表面活性剂和短碳链醇的混合水溶液;其中,短碳链醇水溶液的浓度为0~100wt%,短碳链醇选自C₁~C₅的脂肪醇,Y₀₁、Y₀₂选自氯、溴或碘,f=0~2;

[0047] (b) 复合表面活性剂的制备:

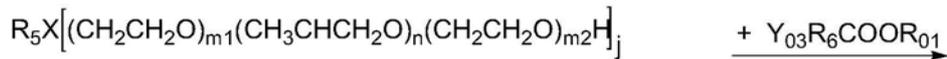
[0048] ①在碱性催化剂存在下,烷基醇或烷基胺依次与所需量环氧乙烷、环氧丙烷、环氧乙烷反应得到烷基醇聚醚;

[0049] ②将步骤(b)①得到的产物与Y₀₃R₆COOR₀₁以及碱金属氢氧化物或碱金属醇盐以摩

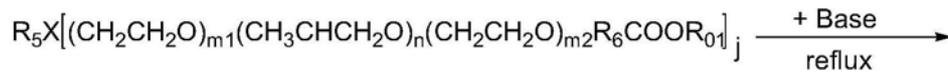
尔比1:(1~5):(1~10)混合,搅拌下于反应温度50~120℃反应3~15小时,无需分离,继续加入水进行皂化反应,回流1~10小时后,加入步骤(a)得到的阳离子表面活性剂水溶液或阳离子表面活性剂和短碳链醇的混合水溶液,升温至40~100℃搅拌1~5小时,得到所需的复合型表面活性剂;其中,Y₀₃选自氯、溴或碘,R₆选自C₁~C₅的亚烷基或羟基取代亚烷基中的至少一种,R₀₁选自C₁~C₈的烷基。

[0050] (c)按所述质量份数计,将步骤(b)得到的复合表面活性剂与聚合物调剖或流度控制剂、碱混合均匀,得到所述的驱油流体。

[0051] 所述制备方法反应方程式如下:



[0052]



[0053] $R_5X[(CH_2CH_2O)_{m_1}(CH_3CHCH_2O)_n(CH_2CH_2O)_{m_2}R_6COOM]_j$

[0054] 上述技术方案中,步骤(b)①所述的反应温度优选为120~160℃,压力优选为0.30~0.60MPa表压,碱性催化剂优选为氢氧化钾或无水碳酸钾中的至少一种;

[0055] 上述技术方案中,步骤(b)②所述碱金属氢氧化物优选为氢氧化钾或氢氧化钠中的至少一种,烷基醇或烷基胺聚醚与Y₀₃R₆COOR₀₁以及碱金属氢氧化物或碱金属醇盐的摩尔比优选为1:(1~3):(2~6),Y₀₃优选自氯或溴中的一种,R₆优选自C₁~C₃的亚烷基,R₀₁优选为C₁~C₄的烷基,j优选为1。

[0056] 只要进行了步骤(b)的反应,本领域技术人员不需要付出创造性劳动就能够分离、纯化得到所述复合表面活性剂的各种产品形式。

[0057] 例如,为了得到式(2)所示阴离子表面活性剂当M为由式NR₇(R₈)(R₉)(R₁₀)所示基团时的产品,可在步骤(b)得到的反应混合物中加入酸调节水相的pH=1~3,用与所需的式NR₇(R₈)(R₉)(R₁₀)所示基团相应的碱中和即可。

[0058] 上述技术方案中所述所需的式NR₇(R₈)(R₉)(R₁₀)所示基团相应的碱,例如与NR₇(R₈)(R₉)(R₁₀)所示基团相应的碱选自氨、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三乙胺等。

[0059] Y₀₃R₀₁Z₀₁的例子有但不限于氯乙酸酯(例如氯乙酸乙酯)、溴乙酸酯(例如溴乙酸乙酯)等。

[0060] 上述技术方案中,所述的聚合物微球可以从市场购得,也可采用醇-水体系分散聚合方法得到,如,由水、交联剂、络合剂、稳定剂等助剂及含聚丙烯酰胺的多种单体搅拌溶解均匀,氮气氛围下提高聚合温度至30~100℃,得到丙烯酰胺类聚合物微球分散体系。

[0061] 上述技术方案中,所述耐温抗盐改性聚丙烯酰胺由丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸两种单体采用水溶液聚合法而成,可以从市场购得,也可以通过常规的自由基共聚制得。无论嵌段共聚还是无规共聚,得到的产物均可用于本发明并达到本发明的目的。本发明实施例中的耐温抗盐改性聚丙烯酰胺,是将丙烯酰胺与2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸两种单体按照摩尔比(0.1~40):1混合后以水为溶剂用常规自由基引发剂引发自由基聚合反应而得。

[0062] 上述技术方案中,所述疏水缔合聚丙烯酰胺由丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸三种单体采用水溶液聚合法而成,可以从市场购得,也

可以通过常规的自由基共聚制得。无论嵌段共聚还是无规共聚,得到的产物均可用于本发明并达到本发明的目的。本发明实施例中的疏水缔合聚丙烯酰胺,是将丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸与2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸三种单体按照摩尔比(0.1~20):1:(0.001~0.01)混合后以水为溶剂用常规自由基引发剂引发自由基聚合反应而得。

[0063] 本发明驱油流体的关键有效成分是所述组分1)、2)和3),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驱油剂形式;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。

[0064] 本发明驱油流体还可以含有本领域常用的泡沫剂、小分子有机物(例如异丙醇、乙二醇单丁醚、DMSO等)等采油助剂。

[0065] 上述技术方案中,所述驱油流体可以采用各种常规混合方法按照所需量各组分混合得到,用于驱油时按照所需浓度用水溶解得到驱油剂用于驱油;还可以根据所需驱油剂的浓度,将所述驱油流体中各组分分别溶解于水中得到驱油流体用于驱油。制备中所用的水可以为自来水、河水、海水,油田地层水;优选的水是:模拟油田地层水,总矿化度优选为5000~250000毫克/升。

[0066] 本发明采用物理模拟驱替评价方法进行效果评价,具体评价方法为:

[0067] 将岩心恒温烘干至恒重,测定岩心的气测渗透率;以上述模拟油田地层水饱和岩心,计算其孔隙体积,于驱油温度下,以原油饱和岩心,记录饱和原油的体积,再以0.2mL/min的速度泵入地层水,驱至含水达100%,计算水驱提高原油的采收率,然后以0.15mL/min的速度转注0.1~1PV(岩心孔隙体积)步骤(3)得到的驱油剂,以0.2mL/min的速度水驱至含水100%,计算在水驱基础上提高原油采收率的百分数。

[0068] 为了解决上述技术问题之三,本发明采取的技术方案如下:一种上述技术方案中任一所述的大幅度提高原油采收率的流体在油田提高原油采收率生产中的中的应用。

[0069] 上述技术方案中,所述驱油流体应用优选高温油藏,地层温度为70~120℃,地层盐水的总矿化度5000~250000mg/L。

[0070] 本发明制备的阴离子与阳离子表面活性剂复合表面活性剂,由于阴离子与阳离子表面活性剂复配后,即可呈现出表面活性的增加、临界胶束浓度的下降、增溶效应等优点。这是因为阴离子表面活性剂中的亲水头基呈负电性与阳离子表面活性剂中铵离子正电荷存在强烈的静电作用,促进了两种带不同电荷表面活性剂离子间的缔合,且二者的疏水基碳氢链间还有一定的疏水作用,促使不同表面活性剂分子采取更加紧密的排列方式,因而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和低的临界胶束浓度,同时阴离子表面活性剂中的非离子聚醚基团的引入既可增加阴阳体系表面活性剂的亲水性,因为位阻效应减弱了复配剂之间的强烈相互作用以避免表面活性剂的液晶化、沉淀等现象的发生。因此,该表面活性剂具有优异的乳化原油的能力和界面活性,可解决油田现场使用过程中表面活性剂对原油增溶能力差而无法达到很好的洗油效率,同时超高的界面活性可以保证极低浓度表面活性剂仍可保持超低的油水界面张力,从而能够提高驱油效率。另外,本发明采用的表面活性剂制备方法,由于高纯度阴离子和阳离子表面活性剂价格较

高,特别是得到高含量阴非离子羧酸盐表面活性剂往往需经过萃取、柱层析等复杂的提纯步骤才能得到,从而大大增加了表面活性剂的制备成本。采用烷基酚或芳香醇或芳香胺聚醚与卤代羧酸酯在过量碱金属氢氧化物或碱金属醇盐催化下生成聚醚羧酸酯,无需分离直接进行皂化反应得到聚醚羧酸盐,加入所需量的阳离子水或低碳醇水溶混合,体系中的低碳醇可与表面活性剂在界面形成复合膜,同时低碳醇还可分配至油相和水相改善两相性质,从而有利于降低界面张力和形成微乳液,增加驱油体系对原油的增溶能力,生成的无机盐对界面性能亦有促进作用无需去除,实现了表面活性剂的绿色生产。驱油剂中的丙烯酰胺聚合物微球、耐温抗盐改性聚丙烯酰胺或疏水缔合聚丙烯酰胺,由于耐温抗盐片段的引入,赋予其高温高盐下优良的封堵或流度控能力,提高驱油流体的波及效应。驱油剂中的碱亦可与原油中的表面活性剂形成皂,进一步提高驱油体系的界面活性,减少表面活性剂在地层的吸附,对提高原油采收率具有较好的作用。

[0071] 本发明中涉及到复合表面活性剂含量或者浓度的场合,均指含有上述技术方案中分子通式(1)和分子通式(2)组份的总含量或总浓度,聚合物微球的浓度为商品浓度,以聚丙烯酰胺为母体的均聚和共聚的耐温抗盐聚合物浓度为去除水分以固含量折算的有效浓度。

[0072] 采用本发明的驱油流体,用于地层温度70~120℃、矿化度5000~250000毫克/升的模拟盐水和原油,以质量百分比计,用量为0.001~0.3wt%表面活性剂与0~0.3wt%上述的聚合物与0~1.2wt%上述的碱形成驱油流体,测定了该驱油剂组合物水溶液的表观黏度,与油田脱水原油之间的动态界面张力值可达 10^{-3} ~ 10^{-4} mN/m,0.5wt%表面活性剂能很好乳化原油,对油田原油的最大增溶参数为23.5。经物理模拟驱替试验室内评价,该驱油流体能在水驱基础上提高原油采收率最高可达24.19%,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0073] 图1a、图1b、图1c为S-01~S-10在不同盐含量模拟水中对脱水原油增溶参数图。

[0074] 图1d为S-01~S-10最佳盐含量图。

[0075] 图2为岩心驱替实验流程图。

[0076] 图3为S-01浓度对驱油体系提高采收率的影响图,其中盐水为1.75wt%NaCl,P1浓度为0.1wt%,驱油温度为95℃。

[0077] 图4为S-10浓度对驱油体系提高采收率的影响图,其中盐水为25wt%NaCl,PMS-01的浓度为0.3wt%,温度为95℃。

[0078] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0079] 【实施例1】

[0080] (1) 复合表面活性剂S-01

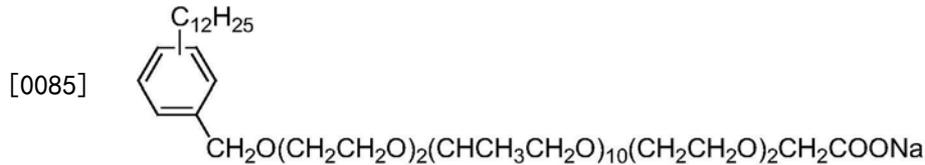
[0081] (a) 双子阳离子季铵盐表面活性剂(10-6-10,2Cl⁻)的制备

[0082] $C_{10}H_{21}(C_2H_5)_2N^+(CH_2)_6N^+(C_2H_5)_2C_{10}H_{21}.2Cl^-$

[0083] 将癸基二乙基叔胺213.0克(1摩尔)与77.5克(0.5摩尔)1,6-二氯己烷、异丙醇600克混合于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的2000毫升的四口烧瓶内,加热至回流反应

60小时, 停止回流。蒸除异丙醇, 取样以四苯硼钠标准溶液滴定, 双子阳离子表面活性剂(10-6-10, 2Cl⁻)的含量为96.5%, 其余样品不处理, 备用。

[0084] (b) 阴离子及复配表面活性剂S-01的制备



[0086] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入克276克(1摩尔)十二烷基苄醇、4.6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140℃缓缓通入90.2克(2.05摩尔)环氧乙烷, 再于150℃缓缓通入585.8克(10.1摩尔)环氧丙烷, 控制压力≤0.60MPa, 待环氧丙烷反应结束后再将温度调至140℃缓缓通入90.2克(2.05摩尔)环氧乙烷, 控制压力≤0.40MPa。反应结束后, 降温至90℃, 真空除去低沸物, 冷却后中和、脱水, 得十二烷基苄醇聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚994.8克, 收率96.4%。

[0087] ②于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的5000毫升的反应瓶内, 搅拌下加入步骤(b) (1)合成的十二烷基苄醇聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚516.0克(0.5摩尔)和48.0克(1.2摩尔)氢氧化钠, 缓慢滴入108.6克(0.6摩尔)溴乙酸正丙酯, 控制反应温度90℃反应4小时, 冷却后加入700克水及100克95%乙醇, 继续加热至回流反应3小时。冷却至40℃, 加入含55.2克(0.095摩尔)步骤(a)制备的双子阳离子季铵盐表面活性剂(10-6-10, 2Cl⁻)的异丙醇混合物, 继续于45℃搅拌3小时, 得到所需的组合表面活性剂S-01, 以质量百分比计, 阴阳表面活性剂37.04%, 溴化钠3.16%, 羟乙酸钠0.59%, 混合醇(乙醇+正丙醇+异丙醇)14.89%, 水44.32%。

[0088] 相态实验可以很好反应出表面活性剂对原油的增溶能力, 得到表面活性剂对原油的增溶参数和表面活性剂的最佳盐含量。实验过程为: 首先配制0.5wt% S-01不同盐含量的水溶液, 取2.5mL加入一端封口的5mL移液管中, 再加入2.5mL油田脱水原油(脱水原油来自东部某油田, 95℃时度表观黏度为27.4mPa·s, 油水体积比=1:1), 上端分封口后, 记录起始的油水体积, 充分混合后, 放入不锈钢密封容器中置于95℃烘箱恒温静置, 直到各相体积不变为止, 记录各相体积, 计算表面活性剂对原油的增溶参数, 增溶参数最大时的盐度为S-01的最佳盐含量。结果见图1a、1d所示。S-01的最佳盐含量为17500mg/L, 增溶参数为22.7。

[0089] (2) 丙烯酰胺聚合物微球PMS-01的制备

[0090] 含聚丙烯酰胺主体的聚合物微球可以为市售商品, 或以下面方法合成PMS-01:

[0091] 在容器中先加入1000g去离子水, 季戊四醇三丙烯酸酯2.2g, 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)0.22g, 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)110g, 丙烯酰胺(AM)330g, 丙烯酸癸酯4g, 搅拌至完全混合均匀, 用与AMPS等摩尔的氢氧化钠进行中和, 再加入叔丁醇(TBA)735g及牌号为17-88的聚乙烯醇(PVA)30g, 并搅拌至均匀。将此溶液投入反应釜中, 通氮气30min, 在15℃下将搅拌开启, 保持转速200rpm, 依此滴入浓度为5.5%的过硫酸铵(APS)水溶液、3.3%的亚硫酸氢钠(MBS)水溶液及11%的2,2'-偶氮[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐(AIBA)水溶液各10g, 并保持继续通氮和搅拌, 30min后停止通氮, 将温度升至30℃保持1h, 再升至45℃保持2h, 期间可见反应溶液由透明逐渐变半透明直至最后产物白色不透明

乳液状体系,得到聚合物微球PMS-01。

[0092] 参照Q/SH1020《聚合物微球深部调驱剂技术条件》测定方法测试可析出固形物含量为20.1wt%;将干燥后的粉末样品进行扫描电镜观察,得到初始平均粒径为1.8 μm ;以1.75wt%NaCl盐水配成0.2wt%水溶液,在95 $^{\circ}\text{C}$ 下老化1天、3天、7天,将溶液在电子显微镜下观察,用膨胀后的粒径与初始粒径相比,膨胀倍数分别为5.1、7.6、10.5倍。

[0093] (3) 分别以1.75wt%NaCl盐水配制S-01表面活性剂和PMS-01的水溶液,再将两者混合得到一种均匀流体,测定体系在95 $^{\circ}\text{C}$ 时的油水界面张力,见表1所示。界面张力由美国德克萨斯大学生产的TX500型旋转滴界面张力仪测定。

[0094] 在 $\Phi 38*1000$ (单位:毫米)填砂管上进行封堵性能实验,石英砂填制岩心管渗透率为1500mD,以0.5mL/min速度向砂管注入PMS-01、S-01+PMS-01水溶液,测定封堵压差,计算阻力因子,见表1所示。以相同渗透率的上述填砂管进行模拟驱油实验,驱油温度为95 $^{\circ}\text{C}$,注入量为0.3PV(岩心孔隙体积),计算在水驱基础上提高原油采收率的百分数,同时与注相同量的S-01和PMS-01相对比,见表1所示。采用的模拟岩心驱替实验流程如图2所示。

[0095] **【实施例2】**

[0096] (1) 复合表面活性剂S-02

[0097] (a) 阳离子表面活性剂为十二烷基三甲基溴化铵,市售商品,含量为30%,溶剂为水。

[0098] (b) 阴离子及复配表面活性剂S-02的制备

[0099] 阴离子表面活性剂同【实施例1】(b)制备。将十二烷基苄醇聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚乙酸钠反应液冷却至40 $^{\circ}\text{C}$,加入含175.6克(0.4摩尔)的十二烷基三甲基溴化铵的水溶液,继续于45 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌3小时,得到所需的组合表面活性剂S-02,以质量百分比计,阴阳表面活性剂35.14%,溴化钠2.16%,羟乙酸钠0.51%,混合醇(乙醇+正丙醇+异丙醇)7.06%,水55.13%。

[0100] 同【实施例1】进行相态实验,结果见图1a、1d所示。S-02的最佳盐含量为30000mg/L,增溶参数为19.5。

[0101] (2) 聚合物微球同【实施例1】(2)中的PMS-01,盐水为3wt%NaCl水溶液。

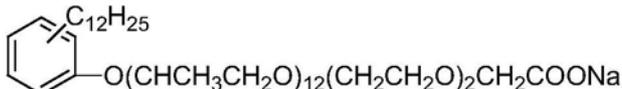
[0102] (3) 以S-02替代S-01同【实施例1】(3)进行油水界面张力、封堵和驱油实验,盐水为3wt%NaCl水溶液,见表2所示。

[0103] **【实施例3】**

[0104] (1) 复合表面活性剂S-03

[0105] (a) 阳离子表面活性剂为十二烷基二甲基苄基氯化铵,市售商品,含量45%,溶剂为水。

[0106] (b) 阴离子及复合表面活性剂S-03的制备

[0107] 

[0108] ①向装有搅拌装置的压力反应器中加入262克(1摩尔)十二烷基苯酚、4克氢氧化钾和2.6克无水碳酸钾,加热至反应温度80~90 $^{\circ}\text{C}$ 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701.8克(12.1摩尔)环氧丙烷,控制压力 $\leq 0.50\text{MPa}$,待环氧丙烷反应结束后,降温,于130 $^{\circ}\text{C}$ 缓缓通入88.0克(2.0摩

尔) 环氧乙烷, 控制压力 ≤ 0.60 MPa。反应结束后, 同【实施例1】后处理, 得十二烷基苯酚聚氧丙烯(12) 聚氧乙烯(2) 醚1015.7克, 收率97.1%。

[0109] ②于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的5000毫升的反应瓶内, 搅拌下加入步骤(b) (1) 合成的十二烷基苯酚聚氧丙烯(12) 聚氧乙烯(2) 醚523克(0.5摩尔) 和60.0克(1.5摩尔) 氢氧化钠, 缓慢滴入79.6克(0.65摩尔) 氯乙酸乙酯, 控制反应温度 90°C 反应4小时, 冷却后加入600克水及200克95%乙醇, 继续加热至回流反应5小时。冷却至 40°C , 加入85.0克(0.40摩尔) 十二烷基二甲基苄基氯化铵, 继续于 40°C 搅拌4小时, 得到所需的组合表面活性剂S-03, 以质量百分比计, 阴阳表面活性剂39.78%, 氯化钠1.79%, 羟乙酸钠0.95%, 氢氧化钠0.49%, 乙醇13.35%, 水43.64%。

[0110] 同【实施例1】进行相态实验, 结果见图1a、1d所示。S-03的最佳盐含量为20000mg/L, 增溶参数为18.7。

[0111] (2) 聚合物微球同【实施例1】(2) 中的PMS-01, 盐水为2wt%NaCl水溶液。

[0112] (3) 以S-03替代S-01同【实施例1】(3) 进行油水界面张力、封堵和驱油实验, 盐水为2wt%NaCl水溶液, 见表3所示。

[0113] 【实施例4】

[0114] (1) 复合表面活性剂S-04

[0115] (a) 双子阳离子季铵盐表面活性剂(18-4-18, 2Br^{-}) 的制备

[0116] $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{N}^{+}(\text{CH}_2)_4\text{N}^{+}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}.2\text{Br}^{-}$

[0117] 将十八烷基二羟乙基叔胺357克(1摩尔) 与108克(0.5摩尔) 1,4-二溴丁烷、30wt%乙醇水溶液1220克混合于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的5000毫升的四口烧瓶内, 加热至回流反应7小时, 停止回流。取10克反应液蒸除乙醇, 以四苯硼钠标准溶液滴定双子阳离子表面活性剂(18-4-18, 2Br^{-}) 的含量为98.9%, 其余样品不处理, 备用。

[0118] (b) 阴离子及复配表面活性剂S-04的制备

[0119] 阴离子表面活性剂同【实施例3】(b) 制备。将十二烷基苯酚聚氧丙烯(12) 聚氧乙烯(2) 醚乙酸钠反应液冷却至 40°C , 加入128.9克(0.225摩尔) 步骤(a) 制备的双子阳离子季铵盐表面活性剂(18-4-18, 2Br^{-}), 继续于 45°C 搅拌3小时, 得到所需的组合表面活性剂S-04, 以质量百分比计, 阴阳表面活性剂38.26%, 溴化钠1.68%, 羟乙酸钠1.03%, 混合醇(乙醇+正丙醇) 15.35%, 氢氧化钠0.47%, 水43.21%。

[0120] 同【实施例1】进行相态实验, 结果见图1a、1d所示。S-04的最佳盐含量为10000mg/L, 增溶参数为20.4。

[0121] (2) 聚合物微球同【实施例1】(2) 中的PMS-01, 盐水为1wt%NaCl水溶液。

[0122] (3) 以S-04替代S-01同【实施例1】(3) 进行油水界面张力、封堵和驱油实验, 盐水为1wt%NaCl水溶液, 见表4所示。

[0123] 【实施例5】

[0124] (1) 复合表面活性剂S-05

[0125] (a) 同【实施例4】(a)。

[0126] (b) 阴离子及复合表面活性剂S-05的制备

克(0.48摩尔)十八烷基三甲基溴化铵,继续于45℃搅拌3小时,得到所需的组合表面活性剂S-06,以质量百分比计,阴阳表面活性剂50.23%,氯化钾3.13%,羟乙酸钾4.69%,氢氧化钾1.51%,混合醇(乙醇+正丁醇)9.03%,水31.41%。

[0140] 同【实施例1】进行相态实验,结果见图1b、1d所示。S-05的最佳盐含量为30000mg/L,增溶参数为21.5。

[0141] (2) 聚合物微球同【实施例1】(2)中的PMS-01,盐水为3wt%NaCl水溶液。

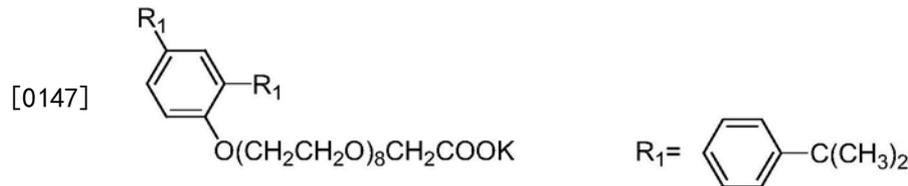
[0142] (3) 以S-06替代S-01同【实施例1】(3)进行油水界面张力、封堵和驱油实验,盐水为3wt%NaCl水溶液,见表6所示。

[0143] 【实施例7】

[0144] (1) 复合表面活性剂S-07

[0145] (a) 阳离子表面活性剂为十八烷基三甲基溴化铵(OTAB,罗地亚公司,含量98.5%)。

[0146] (b) 阴离子及复合表面活性剂S-07的制备



[0148] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入330克2,4-二枯基苯酚(1摩尔)、3.8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140℃缓缓通入356.4克(8.1摩尔)环氧乙烷,控制压力≤0.60MPa反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得2,4-二枯基苯酚聚氧乙烯(8)醚643.1克,收率94.3%。

[0149] ②于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的2000毫升的反应瓶内,搅拌下加入步骤(b)(1)合成的2,4-二枯基苯酚聚氧乙烯(8)醚341.0克(0.5摩尔)和87.0克(1.5摩尔)氢氧化钾,缓慢滴入102.4克(0.75摩尔)氯乙酸异丙酯,控制反应温度100℃反应3小时,冷却后加入300克水及300克95%乙醇,继续加热至回流反应3小时。冷却至40℃,加入45.9克(0.25摩尔)十八烷基三甲基溴化铵,继续于40℃搅拌5小时,得到所需的组合表面活性剂S-07,以质量百分比计,阴阳表面活性剂38.78%,氯化钾3.55%,羟乙酸钠2.98%,混合醇(乙醇+异丙醇)26.43%,水28.26%。

[0150] 同【实施例1】进行相态实验,结果见图1b、1d所示。S-07的最佳盐含量为50000mg/L,增溶参数为17.1。

[0151] (2) 聚合物微球同【实施例1】(2)中的PMS-01,盐水为5wt%NaCl水溶液。

[0152] (3) 以S-07替代S-01同【实施例1】(3)进行油水界面张力、封堵和驱油实验,盐水为5wt%NaCl水溶液,见表7所示。

[0153] 【实施例8】

[0154] 同【实施例1】,不同之处在于以疏水缔合聚丙烯酰胺(P1,共聚AM/AMPS/2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸摩尔比=1/0.35/0.0015,黏均分子量2055万)替代聚合物微球,对S-01和P1形成的二元体系、S-01和P1和碳酸钠形成的三元体系、S-01和P1和二乙醇胺形成的三元体系进行油水界面张力、黏度测定和驱油实验,并与S-01、P1相比较,结果见表8和图3所

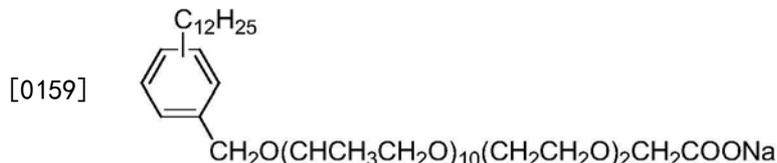
示,其中图3使用的盐水为1.75wt%NaCl,P1浓度为0.1wt%。表观黏度由HAAKE MARS III型旋转流变仪测定。

[0155] 【实施例9】

[0156] (1) 复合表面活性剂S-08

[0157] (a) 双子阳离子季铵盐表面活性剂(10-6-10,2Cl⁻)的制备同【实施例1】。

[0158] (b) 阴离子及复配表面活性剂S-08的制备



[0160] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入克276克(1摩尔)十二烷基苄醇、4.6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585.8克(10.1摩尔)环氧丙烷,控制压力≤0.60MPa,待环氧丙烷反应结束后再将温度调至140℃缓缓通入90.2克(2.05摩尔)环氧乙烷,控制压力≤0.40MPa。反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得十二烷基苄醇聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚898.7克,收率95.2%。

[0161] ②于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的5000毫升的反应瓶内,搅拌下加入步骤(b)(1)合成的十二烷基苄醇聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚472克(0.5摩尔)和48.0克(1.2摩尔)氢氧化钠,缓慢滴入108.6克(0.6摩尔)溴乙酸正丙酯,控制反应温度90℃反应4小时,冷却后加入700克水及100克95%乙醇,继续加热至回流反应3小时。冷却至40℃,加入含55.2克(0.095摩尔)步骤(a)制备的双子阳离子季铵盐表面活性剂(10-6-10,2Cl⁻)的异丙醇混合物,继续于45℃搅拌3小时,得到所需的组合表面活性剂S-08,以质量百分比计,阴离子表面活性剂35.37%,溴化钠3.85%,羟乙酸钠0.62%,混合醇(乙醇+正丙醇+异丙醇)15.42%,水44.74%。

[0162] 同【实施例1】进行相态实验,不同之处在于油相为东部油田脱水原油(黏度为2.3mPa·s),温度为80℃,结果见图1c、1d所示。S-08的最佳盐含量为5000mg/L,增溶参数为23.5。

[0163] (2)以0.5wt%NaCl模拟盐水配制S-08表面活性剂、耐高温抗盐改性聚丙烯酰胺聚合物(P2,共聚AM/AMPS摩尔比=1/0.05,黏均分子量2500万)、碳酸钠或二乙醇胺的水溶液,再混合稀释得到均匀的驱油流体,测定体系在80℃时的黏度及油水界面张力,并与S-08、P2相比较,见表9所示。

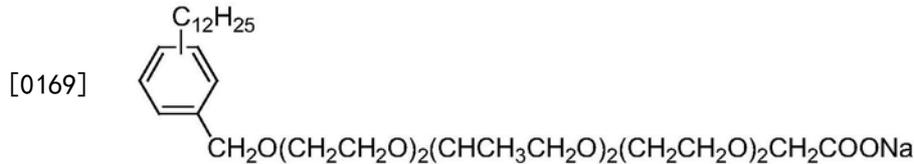
[0164] (3)同【实施例1】进行人造岩心驱油实验,见表9。其中盐水为0.5wt%NaCl水溶液,原油同(1),驱油温度为80℃。

[0165] 【实施例10】

[0166] (1) 复合表面活性剂S-09

[0167] (a) 双子阳离子季铵盐表面活性剂(10-6-10,2Cl⁻)的制备同【实施例1】。

[0168] (b) 阴离子及复配表面活性剂S-09的制备



[0170] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入克276克(1摩尔)十二烷基苄醇、4.6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140℃缓缓通入90.2克(2.05摩尔)环氧乙烷,再于150℃缓缓通入118.9克(2.05摩尔)环氧丙烷,控制压力≤0.60MPa,待环氧丙烷反应结束后再将温度调至140℃缓缓通入90.2克(2.05摩尔)环氧乙烷,控制压力≤0.40MPa。反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得十二烷基苄醇聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(2)聚氧乙烷(2)醚545.8克,收率96.1%。

[0171] ②于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的5000毫升的反应瓶内,搅拌下加入步骤(b)(1)合成的十二烷基苄醇聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(2)聚氧乙烷(2)醚284克(0.5摩尔)和48.0克(1.2摩尔)氢氧化钠,缓慢滴入108.6克(0.6摩尔)溴乙酸正丙酯,控制反应温度90℃反应4小时,冷却后加入700克水及100克95%乙醇,继续加热至回流反应3小时。冷却至40℃,加入含55.2克(0.095摩尔)步骤(a)制备的双子阳离子季铵盐表面活性剂(10-6-10, 2Cl⁻)的异丙醇混合物,继续于45℃搅拌3小时,得到所需的组合表面活性剂S-10,以质量百分比计,阴阳表面活性剂26.54%,溴化钠4.46%,羟乙酸钠0.57%,混合醇(乙醇+正丙醇+异丙醇)18.12%,水50.31%。

[0172] 同【实施例1】进行相态实验,不同之处在于油相为中部油田脱水原油(黏度为1.8mPa·s),温度为108℃,结果见图1c、1d所示。S-09的最佳盐含量为90000mg/L,增溶参数为18.7。

[0173] (2)以9wt%NaCl模拟盐水配制S-09表面活性剂和疏水缔合聚丙烯酰胺(P3,共聚AM/AMPS/2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸摩尔比=1/0.45/0.002,黏均分子量1750万)、碳酸钠或二乙醇胺的水溶液,再混合稀释得到均匀的驱油剂,测定体系在108℃时的黏度及油水界面张力,并与S-09、P3相比较,见表10所示。表观黏度由HAAKE MARS III型旋转流变仪测定,界面张力由德国Dataphysics生产的SVT型高温高压旋转滴界面张力仪测定。

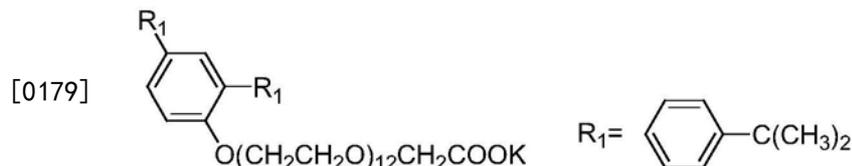
[0174] (3)同【实施例1】进行人造岩心驱油实验,见表10,原油同(1),驱油温度为108℃,盐水为9wt%NaCl水溶液。

[0175] 【实施例11】

[0176] (1)复合表面活性剂S-10

[0177] (a)双子阳离子季铵盐表面活性剂(10-6-10, 2Cl⁻)的制备同【实施例1】。

[0178] (b)阴离子及复配表面活性剂S-10的制备



[0180] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入330克2,4-二枯基苯酚(1摩尔)、3.8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140℃缓缓通入532.4克(12.1摩尔)环氧乙烷,控制压力 ≤ 0.60 MPa反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得2,4-二枯基苯酚聚氧乙烯(12)醚833.1克,收率97.1%。

[0181] ②于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的2000毫升的反应瓶内,搅拌下加入步骤(b)(1)合成的2,4-二枯基苯酚聚氧乙烯(12)醚429克(0.5摩尔)和87.0克(1.5摩尔)氢氧化钾,缓慢滴入102.4克(0.75摩尔)氯乙酸异丙酯,控制反应温度100℃反应3小时,冷却后加入300克水及300克95%乙醇,继续加热至回流反应3小时。冷却至40℃,加入45.9克(0.25摩尔)十八烷基三甲基溴化铵,继续于40℃搅拌5小时,得到所需的组合表面活性剂S-11,以质量百分比计,阴阳表面活性剂41.51%,氯化钾3.05%,羟乙酸钠2.32%,混合醇(乙醇+异丙醇)26.48%,水26.64%。

[0182] 同【实施例1】进行相态实验,结果见图1c、1d所示。S-10的最佳盐含量为25000mg/L,增溶参数为19.1。

[0183] (2) 聚合物微球同【实施例1】(2)中的PMS-01,盐水为25wt%NaCl水溶液。

[0184] (3) 以S-10替代S-01同【实施例1】(3)进行油水界面张力、封堵和驱油实验,见表11和图4所示,其中盐水为25wt%NaCl水溶液,PMS-01的浓度为0.3wt%,温度为95℃。

[0185] 【实施例12】

[0186] 静态吸附试验主要是探索表面活性剂在地层岩心上的吸附损耗量,以评估实施例合成的表面活性剂在提高原油采收率现场应用的经济性。实验过程为:表面活性剂的盐水溶液3g与1g含黏土的石英砂混合后,震荡24h,冷却后离心分离,取上层清液,采用高效液相色谱(HPLC)分析仪测定表面活性剂阴离子和阳离子的浓度,计算表面活性剂的吸附量,单位mg/g,结果见表12所示。其中,含黏土的石英砂组成为:5wt%高岭土+95wt%100~200目石英砂。

[0187] 【比较例1】

[0188] 分别配制0.15wt%【实施例1】~【实施例11】中的双子阳离子季铵盐表面活性剂(10-6-10,2Cl⁻)(S-11)、十二烷基三甲基溴化铵(S-12)、十二烷基二甲基苄基氯化铵(S-13)、双子阳离子季铵盐表面活性剂(18-4-18,2Br⁻)(S-14)、十八烷基三甲基溴化铵(S-15)、十二烷基苄醇聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚乙酸钠(S-16)、十二烷基苯酚聚氧丙烯(12)聚氧乙烯(2)醚乙酸钠(S-17)、松香酸聚氧乙烯(8)醚乙酸钠(S-18)、壬基苯酚聚氧丙烯(6)聚氧乙烯(5)醚乙酸钾(S-19)、2,4-二枯基苯酚聚氧乙烯(8)醚乙酸钾(S-20)、十二烷基苄醇聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚乙酸钠(S-21)、十二烷基苄醇聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(2)聚氧乙烯(2)醚乙酸钠(S-22)、2,4-二枯基苯酚聚氧乙烯(12)醚乙酸钾(S-23)的盐水溶液,同【实施例】进行人造岩心驱油实验,并与相应的复合表面活性剂结果相比较,结果见表13所示。其中,阳离子季铵盐表面活性剂S-11~S-15与相应的聚合物微球等混合时出现絮凝、分层现象,未进行驱油实验。

[0189] 【比较例2】

[0190] 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,而是混合后一步进行反应,即在110~150℃缓缓通入585.8克(10.1摩尔)环氧丙烷和180.4克(4.1摩尔)环氧乙烷混合物,控制压力 ≤ 0.60 MPa,其余相同,得到S-24+PMS-01的混合流体,进行人造岩心封堵和驱油实验,并与相应的复合表面活性剂结果相比较,结果见表14所

示。

[0191] 【比较例3】

[0192] 同【实施例3】，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，而是将混合后一步进行反应，即在110~150℃缓缓通入701.8克(12.1摩尔)环氧丙烷和88.0克(2.0摩尔)环氧乙烷混合物，控制压力 $\leq 0.60\text{MPa}$ ，其余相同，得到S-25+PMS-01的混合流体，进行人造岩心封堵和驱油实验，并与相应的复合表面活性剂结果相比较，结果见表14所示。

[0193] 【比较例4】

[0194] 同【实施例1】，不同之处在于，(a)步骤中反应结束时，减压蒸除异丙醇，得到阳离子表面活性剂产品；(b)步骤中皂化反应结束后，减压蒸除反应产生的乙醇和正丙醇，以20wt%盐酸调节 $\text{pH}=1-2$ ，分去水相，有机相以30%氢氧化钠调节至 $\text{pH}=12-13$ 。将阳离子和阴离子按同【实施例1】比例混合，得到所需的复合表面活性剂S-26，进行S-26+PMS-01的混合流体的人造岩心封堵和驱油实验，并与相应的复合表面活性剂结果相比较，结果见表14所示。通过与实施例1相比，本发明人惊奇的发现，一般认为的需要精制除去的杂质短碳链醇以及盐类，并不影响表面活性剂的作用，相反还具有协同提高采收率的增效作用。

[0195] 【比较例5】

[0196] 同【实施例9】，不同之处在于，以高分子量部分水解聚丙烯酰胺P4(黏均分子量为2500万，水解度20%)替代疏水缔合聚合物P3，其余相同，结果见14所示。

[0197] 【比较例6】

[0198] 同【实施例1】，不同之处在于，以市售的聚苯乙烯微球(平均粒径为 $1\mu\text{m}$)PMS-02替代PMS-01进行实验，其余相同，结果见14所示。

[0199] 表1

驱油体系	界面张力 / $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	阻力因子	提高采收率 /%
0.15wt%S-01	0.00067	-	5.89
0.3wt%PMS-01	1.66	65.3	9.66
0.15wt%S-01+0.3wt%PMS-01	0.00098	52.9	19.84

[0201] 表2

驱油体系	界面张力 / $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	阻力因子	提高采收率 /%
0.15wt%S-02	0.0012	-	5.47
0.3wt%PMS-01	2.98	59.8	10.11
0.15wt%S-02+0.3wt%PMS-01	0.00098	50.3	19.23

[0203] 表3

	驱油体系	界面张力 / mN.m ⁻¹	阻力因子	提高采收率 /%
[0204]	0.15wt%S-03	0.00089	-	5.47
	0.3wt%PMS-01	3.07	62.3	10.41
	0.15%wtS-03+0.3wt%PMS-01	0.00098	46.9	18.26

[0205] 表4

	驱油体系	界面张力 / mN.m ⁻¹	阻力因子	提高采收率 /%
[0206]	0.15wt%S-04	0.00053	-	5.88
	0.3wt%PMS-01	2.67	62.7	8.58
	0.15%wtS-04+0.3wt%PMS-01	0.00098	46.9	17.22

[0207] 表5

	驱油体系	界面张力 / mN.m ⁻¹	阻力因子	提高采收率 /%
[0208]	0.15wt%S-05	0.00067	-	4.89
	0.3wt%PMS-01	2.98	59.8	10.11
	0.15%wtS-05+0.3wt%PMS-01	0.00098	46.9	16.99

[0209] 表6

	驱油体系	界面张力 / mN.m ⁻¹	阻力因子	提高采收率 /%
[0210]	0.15wt%S-06	0.00034	-	6.21
	0.3wt%PMS-01	2.98	59.8	10.11
	0.15%wtS-06+0.3wt%PMS-01	0.00098	46.9	20.33

[0211] 表7

	驱油体系	界面张力 / mN.m ⁻¹	阻力因子	提高采收率 /%
[0212]	0.15wt%S-07	0.0024	-	4.89
	0.3wt%PMS-01	4.55	58.7	9.67
	0.15%wtS-07+0.3wt%PMS-01	0.0012	51.3	18.75

[0213] 表8

驱油体系	界面张力 / mN.m ⁻¹	黏度 /mPa·s	提高采收率 /%
0.15wt%S-01	0.00067	0.97	5.89
0.10wt%P1	2.68	31.27	9.28
0.15wt%S-01+0.10wt%P1	0.00064	40.44	19.14
0.15wt%S-01+0.10wt%P1+0.3wt%Na ₂ CO ₃	0.00051	27.12	21.55
0.15wt%S-01+0.10wt%P1+0.1wt%NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	0.00045	30.24	23.08

[0215] 表9

驱油体系	界面张力 / mN.m ⁻¹	黏度 /mPa·s	提高采收率 /%
0.15wt%S-08	0.00041	1.11	5.53
0.12wt%P2	3.52	25.67	10.76
0.15wt%S-08+0.12wt%P2	0.00077	29.76	20.65
0.15wt%S-08+0.12wt%P2+0.3wt%Na ₂ CO ₃	0.00085	223.88	23.98
0.15wt%S-08+0.12wt%P2+0.1wt%NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	0.00032	26.32	24.19

[0217] 表10

驱油体系	界面张力 / mN.m ⁻¹	黏度 /mPa·s	提高采收率 /%
0.15wt%S-09	0.00045	0.86	4.23
0.15wt%P3	3.77	32.89	8.90
0.15wt%S-09+0.15wt%P3	0.0016	35.71	17.22
0.15wt%S-09+0.15wt%P3+0.3wt%Na ₂ CO ₃	0.00065	28.90	19.89
0.15wt%S-09+0.15wt%P3+0.1wt%NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	0.00023	33.9833	20.07

[0219] 表11

驱油体系	界面张力 / mN.m ⁻¹	阻力因子	提高采收率 /%
0.15wt%S-10	0.00081	-	5.89
0.3wt%PMS-01	0.97	57.98	9.63
0.15wt%S-10+0.3wt%PMS-01	0.00098	52.45	18.71

[0221] 表12

[0222]

表面活性剂	模拟 盐水 NaCl%	温度 /°C	吸附量 mg/g
S-01	1.75	95	1.14
S-02	1.75	95	1.55
S-03	1.75	95	1.77
S-04	1.75	95	2.08
S-05	1.75	95	1.78
S-06	1.75	95	1.45
S-07	1.75	95	1.58
S-08	0.5	80	0.98
S-09	9.0	108	1.54
S-10	25.0	95	1.93

[0223] 表13

[0224]

驱油体系	模拟 盐水 NaCl%	原油黏度 /mPa.s	温度 /°C	提高采收率 /%
0.15wt%S-01+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	19.84
0.15wt%S-02+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	19.23
0.15wtS-16+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	13.44
0.15wtS-03+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	18.26
0.15wtS-04+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	17.22
0.15wtS-17+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	12.02
0.15wtS-05+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	16.99
0.15wtS-18+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	12.17
0.15wtS-06+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	20.33
0.15wtS-19+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	14.16
0.15wtS-07+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	18.75
0.15wtS-20+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	12.71
0.15wt%S-08+0.12wt%P2	0.5	2.3	80	20.65
0.15wt%S-21+0.12wt%P2	0.5	2.3	80	14.73
0.15wt%S-09+0.15wt%P3	9.0	1.8	108	17.22
0.15wt%S-22+0.15wt%P3	9.0	1.8	108	12.55
0.15wt%S-10+0.3wt%PMS-01	25.0	27.4	95	18.71
0.15wt%S-23+0.3wt%PMS-01	25.0	27.4	95	13.38

[0225] 表14

[0226]

驱油体系	模拟 盐水 NaCl%	原油黏度 /mPa.s	温度 /°C	阻力因子	提高采收率 /%
0.15wt%S-01+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	52.9	19.84
0.15wt%S-24+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	53.7	14.87
0.15wtS-03+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	46.9	18.26
0.15wtS-25+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	42.8	14.09
0.15wtS-26+0.3wt%PMS-01	1.75	27.4	95	51.5	18.81
0.15wt%S-09+0.15wt%P3	9.0	1.8	108	-	17.22
0.15wt%S-09+0.15wt%P4	9.0	1.8	108	-	7.52
0.15wt%S-01+0.3wt%PMS-02	1.75	27.4	95	11.4	6.21

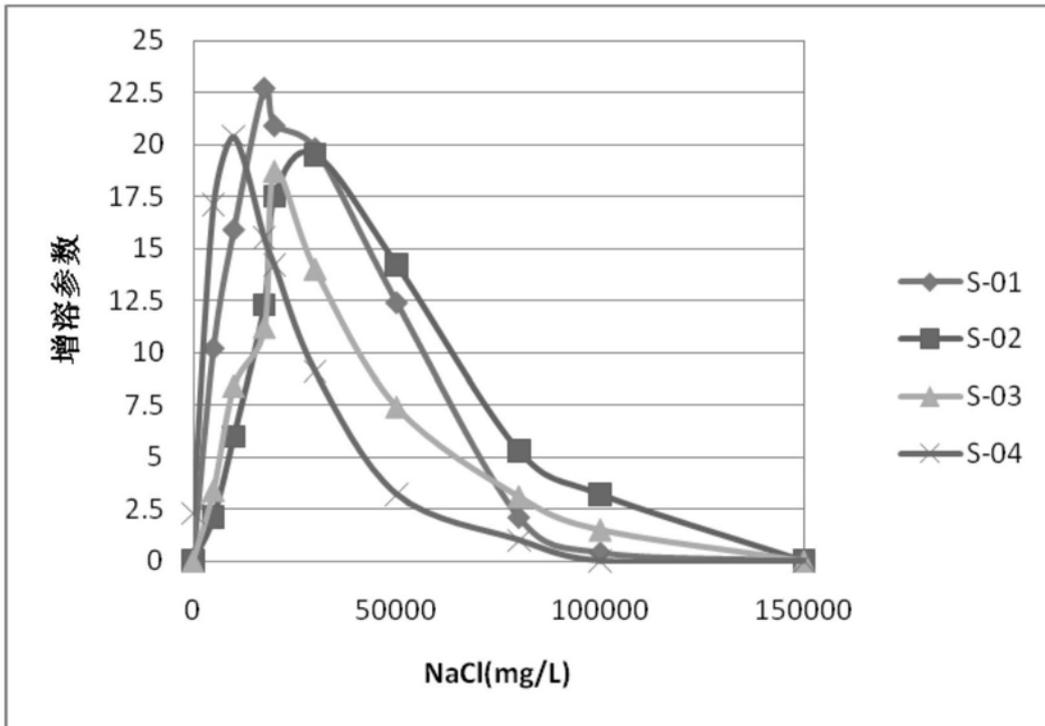


图1a

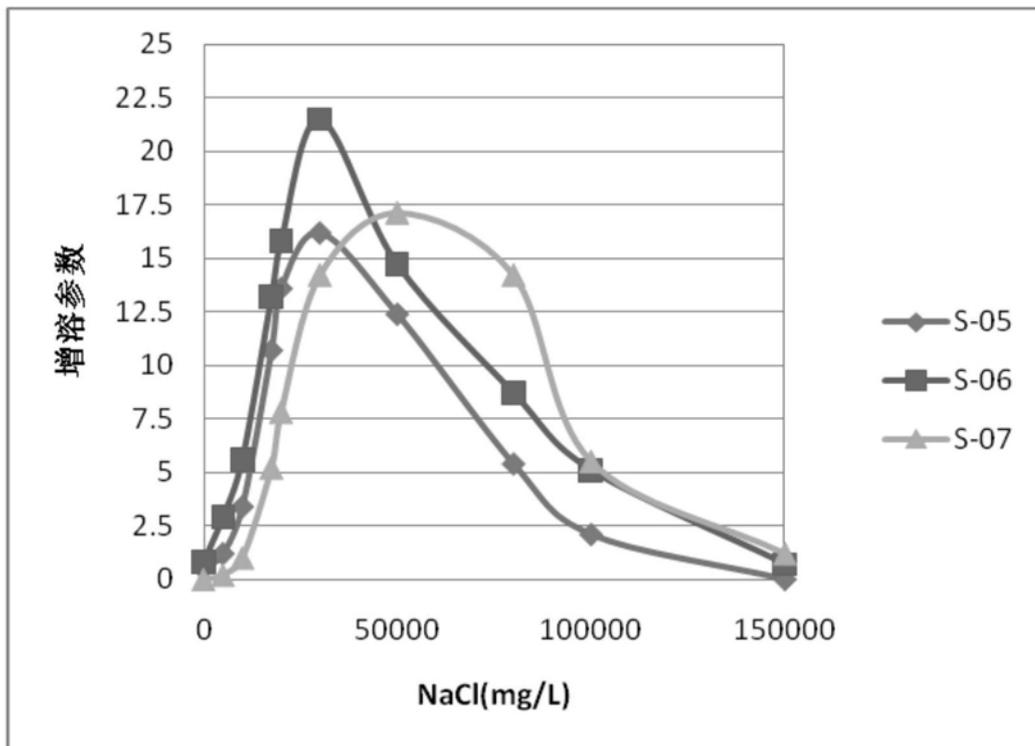


图1b

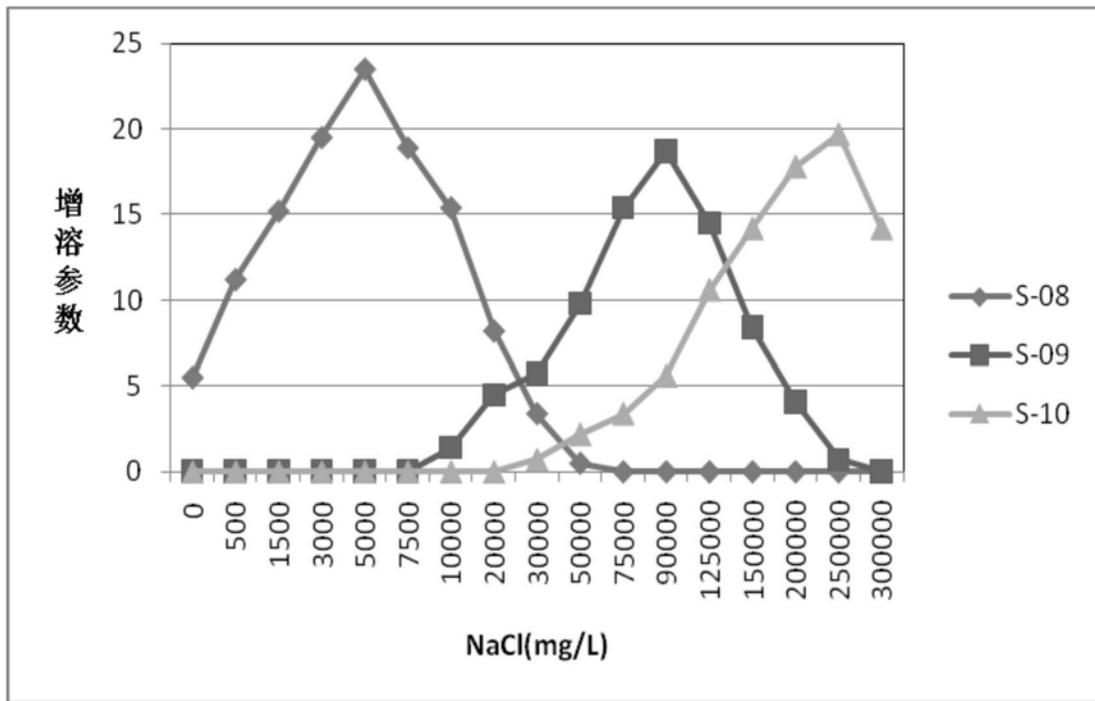


图1c

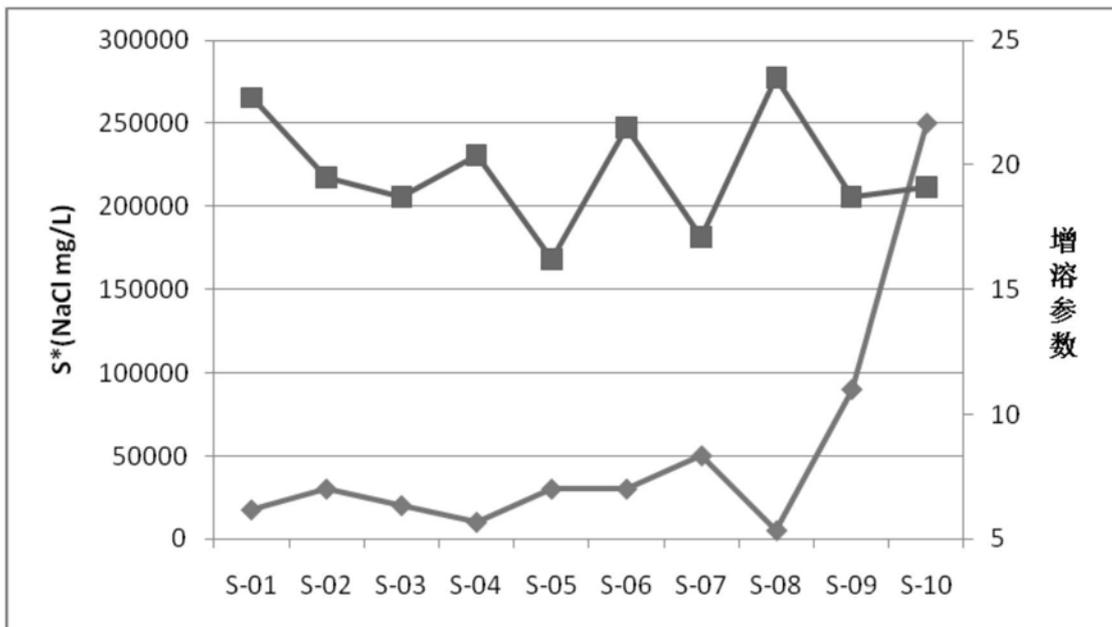


图1d

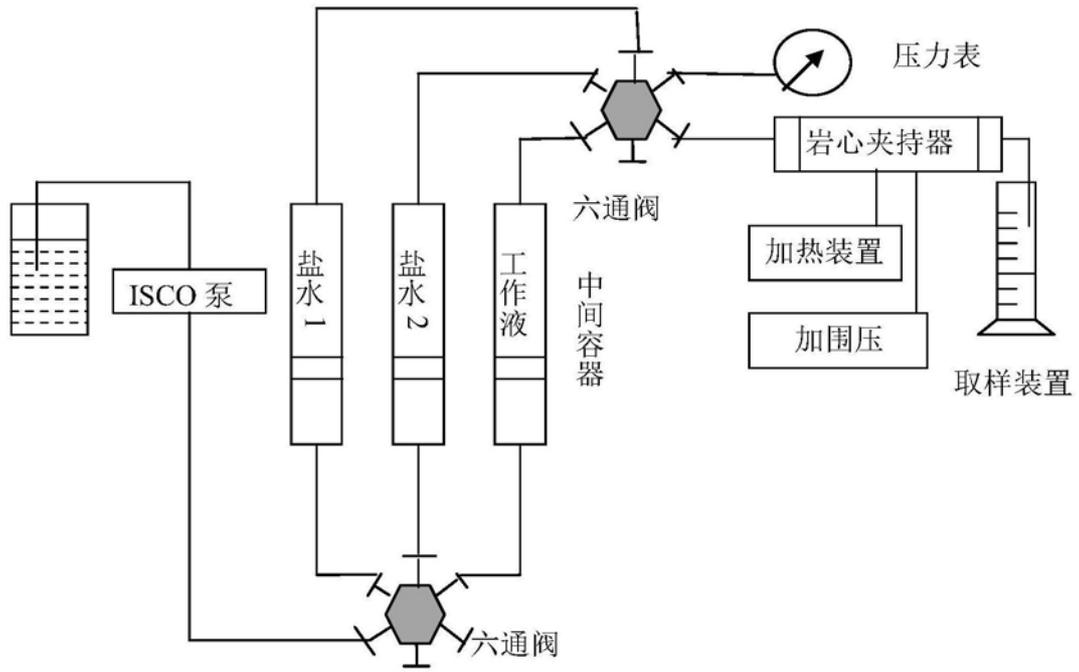


图2

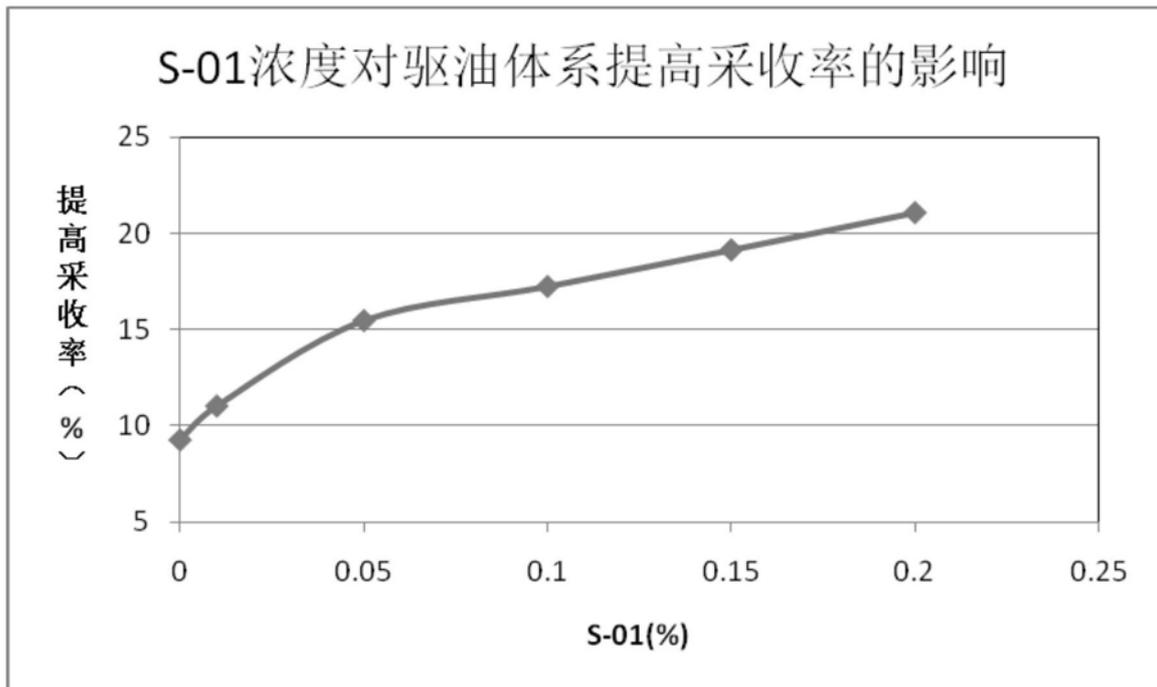


图3

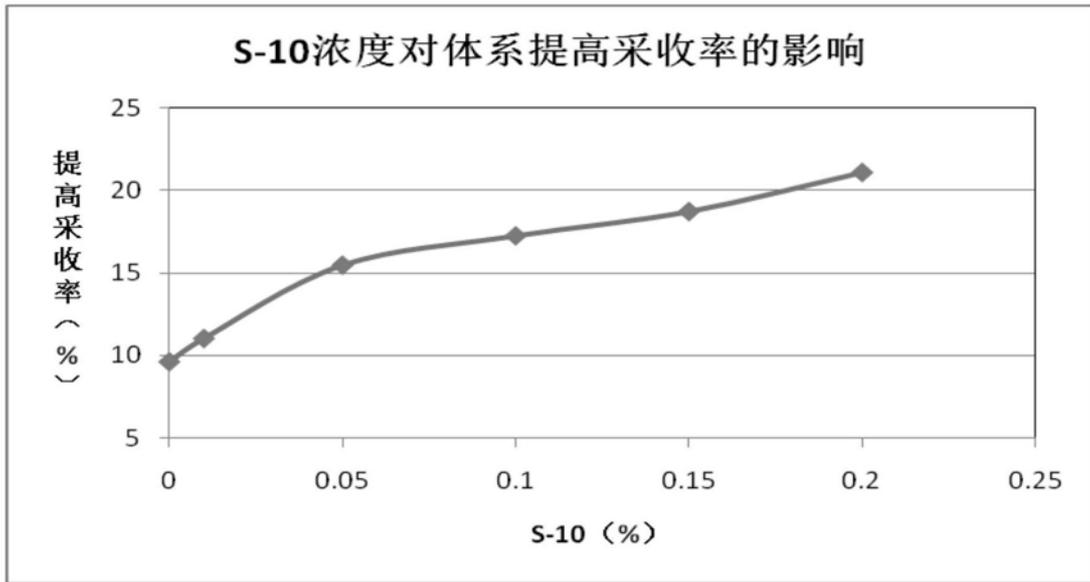


图4