



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113930229 B

(45) 授权公告日 2023.05.02

(21) 申请号 202010673218.9

(22) 申请日 2020.07.14

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113930229 A

(43) 申请公布日 2022.01.14

(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 沈之芹 吴春芳 吴国英 李斌

(51) Int. Cl.

C09K 8/584 (2006.01)

E21B 43/22 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106590590 A, 2017.04.26

CN 103965854 A, 2014.08.06

CN 104277814 A, 2015.01.14

CN 111088013 A, 2020.05.01

US 4469608 A, 1984.09.04

潘美贞等. 十六烷基二甲基苯氧乙基溴化铵  
的制备及性能研究.《茂名学院学报》.2003,(第  
04期),

审查员 冯硕

权利要求书2页 说明书22页 附图2页

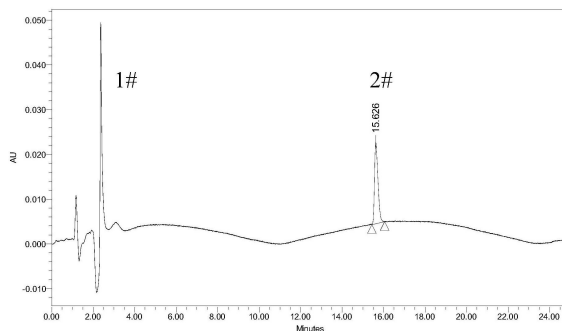
(54) 发明名称

含季铵盐表面活性剂组合物的驱油剂及制  
备方法和应用

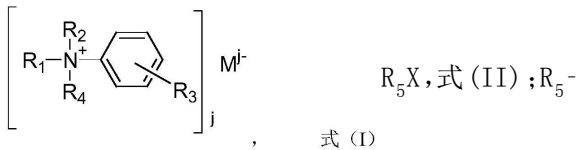
(57) 摘要

本发明涉及一种含季铵盐表面活性剂组  
合物的驱油剂及其制备方法和应用,主要解决现有  
表面活性剂降低油水界面张力的效率较低、对原  
油的增溶能力较差、地层吸附量较大的问题。本  
发明通过采用一种含季铵盐表面活性剂组合物,  
以摩尔份数计,包括以下组分:(1)1份苯胺季  
铵盐;(2)0.1~30份表面活性剂II;其中,所述苯  
胺季铵盐的分子通式为式(I),所述的表面活性  
剂II的分子通式为式(II)、式(III)或式(IV)所  
示的技术方案,较好地解决了该问题,可用于油  
田提高原油产量生产中。

R<sub>6</sub>Y,式(IV)。



CN 113930229 B



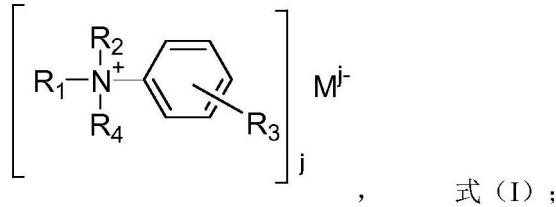
0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m1</sub> (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m2</sub>-H, 式  
(III); R<sub>5</sub>-O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m1</sub> (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m2</sub>-

1. 一种含季铵盐表面活性剂组合物,以摩尔份数计,包括以下组分:

(1) 1份苯胺季铵盐;

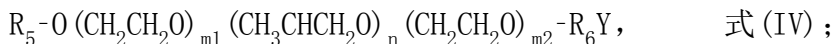
(2) 0.1~30份表面活性剂II;

其中,所述苯胺季铵盐的分子通式为式(I):



式(I)中, $R_1$ 、 $R_2$ 任意选自 $(CH R')$ <sub>c</sub>OH、 $(CH R')$ <sub>d</sub>CH<sub>3</sub>、苯基、取代苯基或苄基中的一种, $R_4$ 为C<sub>2</sub>~C<sub>32</sub>的烃基或取代烃基、 $(CHR'')$ <sub>e</sub>OH、取代苯基或苄基中的一种, $R_3$ 为氢、C<sub>2</sub>~C<sub>32</sub>的烃基或取代烃基、 $(CHR''')$ <sub>e</sub>OH、卤素、氨基中的一种, $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$ 独立选自H、CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>中的一种, $c$ 为1~4中的任一整数、 $d$ 为0~5中的任一整数、 $e$ 为0~4中的任一整数; $M^{j-}$ 为负电荷数为 $j$ 的阴离子或阴离子基团;

所述的表面活性剂II的分子通式为式(II)或式(IV)所示:



式(II)或式(IV)中, $R_5$ 为C<sub>8</sub>~C<sub>30</sub>的烃基或取代烃基中的一种,或由C<sub>4</sub>~C<sub>20</sub>烃基或枯基取代的苯环或萘环,或R<sub>5</sub>O为松香酸根; $m_1$ 、 $m_2$ 为乙氧基团的加合数, $m_1=0\sim 50$ 、 $m_2=0\sim 50$ ;  $n$ 为丙氧基团的加合数, $n=0\sim 100$ ;  $X$ 为-COOZ、-SO<sub>3</sub>Z中的一种; $R_6$ 为C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的亚烷基或羟基取代亚烷基; $Y$ 为-COOZ、-SO<sub>3</sub>Z中的一种; $Z$ 选自阳离子或阳离子基团任意种。

2. 根据权利要求1所述的含季铵盐表面活性剂组合物,其特征在于所述Z任意选自氢离子、碱金属阳离子或者由式N<sup>+</sup>R<sub>7</sub>(R<sub>8</sub>)(R<sub>9</sub>)(R<sub>10</sub>)所示基团中的至少一种,其中, $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 为独立选自H、 $(CHR^0)$ <sub>f</sub>OH或 $(CHR^0)$ <sub>g</sub>CH<sub>3</sub>中的一种, $R^0$ 为H、CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>中的一种, $f$ 为1~4中的任意整数, $g$ 为0~5中的任意整数。

3. 根据权利要求1或2所述的含季铵盐表面活性剂组合物,其特征在于所述R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>任意选自甲基、乙基、羟乙基、羟丙基、苯基、苄基中的一种; $R_4$ 为C<sub>8</sub>~C<sub>24</sub>的烃基或取代烃基、甲基、乙基、羟乙基、羟丙基、苯基、苄基中的一种, $R_3$ 为氢、C<sub>8</sub>~C<sub>24</sub>的烃基或取代烃基、氢、甲基、乙基、苯基、羟基、氨基中的一种; $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$ 、 $R^0$ 独立选自H或CH<sub>3</sub>;  $c=1\sim 2$ ,  $d=0\sim 1$ ,  $e=0\sim 1$ ,  $f=1\sim 2$ ,  $g=0\sim 1$ ; 所述R<sub>5</sub>为C<sub>12</sub>~C<sub>24</sub>的烃基或取代烃基或由C<sub>4</sub>~C<sub>20</sub>直链或支链的饱和及不饱和和烃基或枯基(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)取代的苯环或萘环,或R<sub>5</sub>O为松香酸根; $R_6$ 为C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>的亚烷基中的一种;所述 $m_1=0\sim 10$ ,  $m_2=0\sim 10$ ,  $n=0\sim 20$ 。

4. 根据权利要求1所述的含季铵盐表面活性剂组合物,其特征在于所述 $j=1\sim 3$ 中的任一整数; $j=1$ 时, $M^-$ 为Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCOO<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO<sup>-</sup>、HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>或CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>中的一种; $j=2$ 时, $M^{2-}$ 为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>或C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>中的一种; $j=3$ 时, $M^{3-}$ 为PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>或CH<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>)CH(OH)(COO<sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>)中的一种。

5. 根据权利要求4所述的含季铵盐表面活性剂组合物,其特征在于 $j=1$ 时, $M^-$ 为Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>或CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>中的一种。

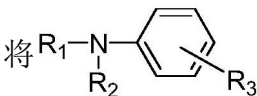
6. 根据权利要求4所述的含季铵盐表面活性剂组合物,其特征在于j=2时, $M^{2-}$ 为 $SO_4^{2-}$ 、 $(COO^-)_2$ 、 $C_2H_2(COO^-)_2$ 或 $C_6H_4(COO^-)_2$ 中的一种。

7. 根据权利要求4所述的含季铵盐表面活性剂组合物,其特征在于j=3时, $M^{3-}$ 为 $CH_2(COO^-)CH(OH)(COO^-)CH_2(COO^-)$ 。

8. 根据权利要求1所述的含季铵盐表面活性剂组合物,其特征在于,以摩尔份数计,所述苯胺季铵盐、表面活性剂II的比为1:(1~30)。

9. 权利要求1~8任一所述的含季铵盐表面活性剂组合物的制备方法,包括以下步骤:

(a) 苯胺季铵盐的制备:

将  与 $R_4M$ 在水或小分子醇水中混合均匀进行季铵化反应,得到式(I)所

示的苯胺季铵盐的水溶液或小分子醇水溶液;其中,小分子醇水溶液的小分子醇的质量百分浓度为0~100wt%,小分子醇选自 $C_1\sim C_5$ 的脂肪醇;

(b) 表面活性剂组合物的制备:

按所需摩尔比将所述苯胺季铵盐、表面活性剂II和任选的短碳链醇、短碳链胺、有机或无机盐、无机碱,混合均匀,得到所述的含季铵盐表面活性剂组合物。

10. 权利要求1~8任一所述的含季铵盐表面活性剂组合物在油田提高原油采收率中的应用。

11. 一种驱油剂,以质量份数计包括:

1) 1份权利要求1~8任一所述的含季铵盐表面活性剂组合物;

2) 0~25份聚合物且大于0份聚合物。

12. 根据权利要求11所述的驱油剂,其特征在于所述聚合物为黄原胶、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚丙烯酰胺中的至少一种。

13. 一种驱油剂的应用,包括以下步骤:

将权利要求11~12任一所述的驱油剂以水溶液的形式与含油地层接触,将所述含油地层中的原油驱替出来。

## 含季铵盐表面活性剂组合物的驱油剂及制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含季铵盐表面活性剂组合物的驱油剂及制备方法和应用。

### 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方法中更适用于化学驱。

[0003] 表面活性剂驱油技术就是将表面活性剂加入到注入水中,通过降低油水界面张力提高洗油能力来改善驱油效率的一种提高采收率方法。聚合物驱油技术是一种重要的提高石油采收率的方法,与一般水驱相比,聚合物驱油主要是增加水相的黏度,控制驱油体系的流度比,起到扩大波及体积的作用,相对于表面活性剂而言,成本较低。碱的加入主要是降低了表面活性剂的吸附量,增加表面活性剂的界面活性。作为化学驱中的重要技术,表面活性剂活性水驱、胶束溶液驱及微乳液驱技术、聚合物表面活性剂形成的二元复合驱油技术和聚合物表面活性剂碱形成的三元复合驱油技术已在中外进行了一些矿场试验,取得了良好的驱油效果。2002年大庆油田在外围低渗透油田开展了注活性水降压增注试验,2003年在外围低渗透油田和喇、萨、杏油田表外储层开展注活性水驱油试验,其目的是使油水界面张力大大降低,减小相间表面的作用,活化、分散滞留油块或剥离黏附的油膜,借助流动孔隙度的增加,提高油层的流动渗透率,达到降低启动压力、提高注水波及体积和驱油效率的效果。实践证明,活性水驱能够大幅度提高已投入开发区块的原油采收率,并且使一部分在目前经济技术条件下不能动用的储量有效投入开发。至1994年以来,大庆油田采用国外进口的重烷基苯磺酸盐开展了5个三元复合驱试验,在水驱采收率基础上再提高原油采收率20%,并依此明确了三元复合驱为聚合物驱之后的三次采油主导技术。油田在三元复合驱先导现场试验取得成功后,考虑到结垢和破乳难的问题,采取了二元复合驱的技术路线,使用以胜利原油为原料合成的石油磺酸盐表面活性剂为主剂,非离子表面活性为辅剂,可以在无碱条件下达到超低界面张力,并于2003年在孤东七区西南开展了矿场先导试验,提高采收率可12%,解决了结垢和破乳难问题。

[0004] 国内外研究结果表明,表面活性剂由于使用量大、制备成本高,单一表面活性剂使用效果差,作为驱油剂在实际应用中受到了一定的限制。本发明所述的正是这种在油藏条件下结构稳定的驱油用的含季铵盐表面活性剂组合物和驱油剂及其制备方法和应用。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中的表面活性剂降低油水界面张力的效率较低、对原油的增溶能力较差、地层吸附量较大,以及耐温抗盐性能差,不能适用于高温高盐油藏的问题,提供一种新的含季铵盐表面活性剂组合物,该表面活性剂组合物,降低油水界面张力的效率较高,对原油具有较强的增溶能力,最大增溶参数为可达25.0,且能

很好地乳化原油,具有良好的耐温抗盐性能、在地层中的吸附量较低,从而可以有效提高原油采收率。

[0006] 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含季铵盐表面活性剂组合物的制备方法。

[0007] 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含季铵盐表面活性剂组合物在驱油中的应用。

[0008] 本发明所要解决的技术问题之四是现有技术中的含有表面活性剂的驱油剂体系存在的降低油水界面张力的效率较低、对原油的增溶能力较差、地层吸附量较大,以及耐温抗盐性能差,不能适用于高温高盐油藏的问题,提供一种新的驱油剂,此驱油剂可将油水界面张力降至 $10^{-4}$  mN/m的量级,从而有效提高了原油驱油效率,具有很好的提高采收率应用前景。

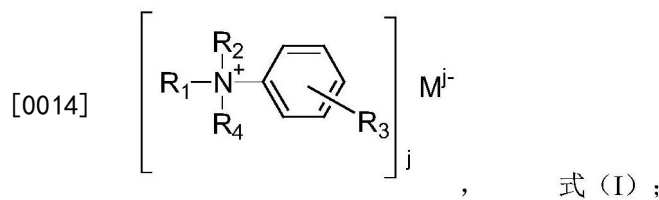
[0009] 本发明所要解决的技术问题之五是提供一种与解决上述技术问题之四相对应的驱油剂的制备方法。

[0010] 为了解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种含季铵盐表面活性剂组合物,以摩尔份数计,包括以下组分:

[0011] (1) 1份苯胺季铵盐;

[0012] (2) 0.1~30份表面活性剂II;

[0013] 其中,所述苯胺季铵盐的分子通式为式(I):



[0015] 式(I)中, $R_1$ 、 $R_2$ 任意选自氢、 $(CH_2R')_cOH$ 、 $(CH_2R')_dCH_3$ 、苯基、取代苯基或苄基中的一种, $R_4$ 为氢、 $C_2\sim C_{32}$ 的烃基或取代烃基、 $(CHR'')_cOH$ 、苯基、取代苯基或苄基中的一种, $R_3$ 为氢、 $C_2\sim C_{32}$ 的烃基或取代烃基、 $(CHR''')_eOH$ 、卤素、氨基中的一种, $R'$ 、 $R''$ 、 $R'''$ 独立选自H、 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ 中的一种, $c$ 为1~4中的任一整数、 $d$ 为0~5中的任一整数、 $e$ 为0~4中的任一整数; $M^{j-}$ 为负电荷数为 $j$ 的阴离子或阴离子基团;

[0016] 所述的表面活性剂II的分子通式为式(II)、式(III)或式(IV)所示:

[0017]  $R_5X$ , 式(II);

[0018]  $R_5-O(CH_2CH_2O)_{m_1}(CH_2CH(CH_3)O)_n(CH_2CH_2O)_{m_2}-H$ , 式(III);

[0019]  $R_5-O(CH_2CH_2O)_{m_1}(CH_2CH(CH_3)O)_n(CH_2CH_2O)_{m_2}-R_6Y$ , 式(IV);

[0020] 式(II)、式(III)或式(IV)中, $R_5$ 为 $C_8\sim C_{30}$ 的烃基或取代烃基中的一种,或由 $C_4\sim C_{20}$ 烃基或烷基取代的苯环或萘环,或 $R_5O$ 为松香酸根; $m_1$ 、 $m_2$ 为乙氧基团的加合数, $m_1=0\sim 50$ 、 $m_2=0\sim 50$ ;  $n$ 为丙氧基团的加合数, $n=0\sim 100$ ;  $X$ 为 $-COON$ 、 $-SO_3N$ 中的一种; $R_6$ 为 $C_1\sim C_5$ 的亚烷基或羟基取代亚烷基; $Y$ 为 $-COON$ 、 $-SO_3N$ 中的一种; $N$ 选自阳离子或阳离子基团任意种。

[0021] 上述技术方案中, $R_1$ 、 $R_2$ 优选为氢、甲基、乙基、羟乙基、羟丙基、苯基、苄基中的一种; $R_3$ 优选为氢、 $C_8\sim C_{24}$ 的烃基或取代烃基、氢、甲基、乙基、苯基、羟基、氨基、羧酸基或磺酸基中的一种; $R_4$ 优选为氢、 $C_8\sim C_{24}$ 的烃基或取代烃基、甲基、乙基、羟乙基、羟丙基、苯基、苄

基中的一种;R'、R''、R''' 优选为H或CH<sub>3</sub>;优选c=1~2、d=0~1、e=0~1。

[0022] 上述技术方案中,M<sup>-</sup>优选为Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCOO<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO<sup>-</sup>、HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>或CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>中的一种,M<sup>2-</sup>优选为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>或C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>中的一种,M<sup>3-</sup>优选为PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>或CH<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>)CH(OH)(COO<sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>)中的一种。

[0023] 上述技术方案中,M<sup>-</sup>更优选为Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COO<sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>或CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>中的一种,M<sup>2-</sup>更优选为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>或C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>中的一种,M<sup>3-</sup>更优选为CH<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>)CH(OH)(COO<sup>-</sup>)CH<sub>2</sub>(COO<sup>-</sup>)。

[0024] 上述技术方案中,R<sub>5</sub>优选为C<sub>12</sub>~C<sub>24</sub>的烃基或取代烃基或由C<sub>4</sub>~C<sub>20</sub>直链或支链的饱和及不饱和烃基或枯基(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)取代的苯环或萘环,或R<sub>5</sub>O为松香酸根;R<sub>6</sub>优选为C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>的亚烷基;优选m<sub>1</sub>=0~10,m<sub>2</sub>=0~10,n=0~20,更优选m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>、n都大于0;N优选为氢、碱金属阳离子或者由式N<sup>+</sup>R<sub>7</sub>(R<sub>8</sub>)(R<sub>9</sub>)(R<sub>10</sub>)所示基团中的至少一种,其中,R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>优选为H、(CHR<sup>0</sup>)<sub>f</sub>OH或(CHR<sup>0</sup>)<sub>g</sub>CH<sub>3</sub>中的一种;R<sup>0</sup>优选为H、CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>中的一种,优选f=1~2,g=0~1。

[0025] 上述技术方案中,所述含季铵盐表面活性剂组合物中,以摩尔份数计,所述苯胺季铵盐、表面活性剂II的摩尔比优选为1:(1~30),更优选为1:(1~20)。

[0026] 上述技术方案中,所述含季铵盐表面活性剂组合物,优选还含有短碳链醇、短碳链胺、有机或无机盐、无机碱;进一步优选:所述短碳链醇优选为C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>脂肪醇,所述短碳链胺优选为C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>的脂肪胺,所述无机盐优选为金属卤化物,所述有机盐优选为羟基取代的羧酸盐,无机碱选自碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐中的至少一种。

[0027] 上述技术方案中,所述短碳链醇优选为C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>的一元醇或多元醇,更优选为C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的一元醇或多元醇;所述短碳链胺优选为C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>的伯胺、仲胺或叔胺中的至少一种,更优选为C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的伯胺、仲胺或叔胺中的至少一种;所述无机盐优选为氯化钠、氯化钾、溴化钠、溴化钾中的至少一种;所述有机盐优选为羟基乙酸钠、羟基乙酸钾中的至少一种。

[0028] 上述技术方案中,所述短碳链醇、短碳链胺、无机盐或有机盐、无机碱与苯胺季铵盐的摩尔比优选为(0~20):(0~20):(0~10):(0~10):1;更优选为(0~15):(0~15):(0~5):(0~5):1,且所述短碳链醇、短碳链胺、无机盐或有机盐、无机碱的量大于0。

[0029] 上述技术方案中,式(I)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,M<sup>j</sup>没有特别限制,只要能够使与式(I)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,M<sup>j</sup>可以是j=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)、j=1的有机阴离子(例如醋酸根等一元羧酸根),可以是j=2的无机阴离子(例如硫酸根、磷酸氢二根等)、j=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j>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,M<sup>j</sup>优选氯离子、溴离子氢氧根或乙酸根离子。

[0030] 本发明表面活性剂组合物关键有效成分是式(I)所示苯胺季铵盐和式(II)、式(III)或式(IV)所示表面活性剂II,可以将所述苯胺季铵盐、表面活性剂II、和任选的所述有机或无机盐、短碳链醇、短碳链胺、无机碱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。

[0031] 为解决上述技术问题之二,本发明所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含季铵盐表面活性剂组合物的制备方法,包括以下步骤:

[0032] (a) 苯胺季铵盐的制备:

[0033] 将  $R_1-N(R_2)-C_6H_4-R_3$  与  $R_4M$  在水或小分子醇水中混合均匀进行季铵化反应,得到式

(I) 所示的苯胺季铵盐的水溶液或小分子醇水溶液;其中,小分子醇水溶液的浓度为0~100wt% (醇占醇水溶液的质量百分数),小分子醇选自  $C_1 \sim C_5$  的脂肪醇;

[0034] (b) 表面活性剂组合物的制备:

[0035] 按所需摩尔比将所述苯胺季铵盐、表面活性剂II和任选的所述短碳链醇、短碳链胺、有机或无机盐、无机碱,混合均匀,得到所述的含季铵盐表面活性剂组合物。

[0036] 上述技术方案中,所述  $R_1-N(R_2)-C_6H_4-R_3$  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  $M^j$  为氯离子、溴离子或氢氧根离子之外的季铵盐化合物,可以通过本领域常规技术合成得到,例如至少也可以通过  $M^j$  为氢氧根离子的季胺碱经过相应的酸中和至所需程度得到式(I)所示的季铵盐化合物; $M^j$  为氢氧根离子的季胺碱化合物,例如可以通过  $M^j$  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  $M^{j-}$  氯离子、溴离子的季铵盐化合物用强碱性氢氧型阴离子交换树脂处理得到。

[0037] 为了解决上述技术问题之三,本发明采取的技术方案如下:一种解决上述技术问题之一所述技术方案中任一所述的含季铵盐表面活性剂组合物在油田驱油中的应用。

[0038] 上述技术方案中,所述驱油剂可以根据现有技术加以应用,可以单独使用,也可以与油田常用助剂复配使用;作为优选方案:所述应用优选油藏的地层盐水的总矿化度5000~200000mg/L,其中  $Ca^{2+}+Mg^{2+}$  为10~15000mg/L、 $HCO_3^-$  为0~2000mg/L;原油黏度为1.0~60.0mPa.s;地层温度为50~100℃。

[0039] 本发明制备的含季铵盐表面活性剂组合物,由于组分(1)和组分(2)电性相反,具有静电作用,促进了两种表面活性剂离子间的缔合作用,再者二者的疏水基碳氢链间还有一定的疏水作用,使得不同表面活性剂分子采取更加紧密的排列方式,组分之间的呈现出良好的协同增效的作用,因此,该含有该表面活性剂组合物的驱油剂具有优异的乳化原油的能力、增溶能力,同时本发明的含季铵盐表面活性剂组合物具有超高的界面效率,从而使得低浓度表面活性剂仍可保持超低的油水界面张力,从而能够经济、高效的提高原油采收率。另外,本发明采用的表面活性剂组合物制备方法,无需去除杂质,所含短碳链醇、短碳链胺、有机或无机盐、无机碱等可进一步提高表面活性剂对原油的增溶能力,进一步提高含季铵盐表面活性剂组合物的洗油效率,实现了表面活性剂的绿色生产。

[0040] 本发明中涉及到表面活性剂组合物含量或者浓度的场合,均指含有上述技术方案中分子通式(I)和分子通式(II)、式(III)或式(IV)组份的总浓度。

[0041] 为了解决上述技术问题之四,本发明采用的技术方案为:一种驱油剂,以质量份数计,包括以下组分:

[0042] 1) 1份解决上述技术问题之一所述技术方案中任一所述的含季铵盐表面活性剂组合物(以所含苯胺季铵盐和表面活性剂II的量计);

[0043] 2) 0.005~20份聚合物;

[0044] 上述技术方案中,所述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,例如但不限定选自黄原胶、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚丙烯酰胺中的至少一种。

[0045] 上述技术方案中,所述聚丙烯酰胺可以是阴离子型聚丙烯酰胺、耐温抗盐改性聚丙烯酰胺、疏水缔合聚丙烯酰胺、聚丙烯酰胺微球中任意种;例如但不限定黏均分子量为800~2500万的包含丙烯酰胺结构单元、耐温抗盐单体结构单元的耐温抗盐改性聚丙烯酰胺,黏均分子量为500~2500万由丙烯酰胺、耐温抗盐单体或疏水单体共聚而成疏水缔合聚丙烯酰胺,黏均分子量为500~2500万部分水解聚丙烯酰胺(阴离子聚丙烯酰胺)。

[0046] 上述技术方案中,所述驱油剂优选还包含0.0005~30份碱,所述碱可以是无机碱或有机碱;进一步优选,所述无机碱优选为碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐中的至少一种;更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;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,更优选为 $C_1\sim C_8$ 短碳链有机胺中的至少一种,最优选为乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或三乙胺中的至少一种。

[0047] 上述技术方案中,所述含季铵盐表面活性剂组合物(以所含苯胺季铵盐和表面活性剂II的量计)、聚合物、碱的质量比优选为1:(0.05~2.5):(0.005~5.5)。

[0048] 本发明驱油剂组合物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。

[0049] 本发明驱油剂组合物还可以含有本领域常用的泡沫剂、小分子有机物(例如乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、DMSO等)等采油助剂。

[0050] 为了解决上述技术问题之五,本发明采用的技术方案为:一种驱油剂的应用,包括以下步骤:

[0051] 将上述解决技术问题之四所述技术方案中任一所述的驱油剂以水溶液的形式与含油地层接触,将所述含油地层中的原油驱替出来

[0052] 上述技术方案中,所述含油地层的温度优选25~150℃,地层水总矿化度优选>500毫克/升。

[0053] 上述技术方案中,所述驱油剂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,将所述驱油组合物中各组分分别溶解于水中得到驱油剂用于驱油。制备中所用的水可以为自来水、河水、海水,油田地层水。

[0054] 上述技术方案中,所述驱油剂可以根据现有技术加以应用,可以单独使用,也可以与油田常用助剂复配使用;作为优选方案:所述应用优选油藏的地层水的总矿化度5000~200000mg/L,其中 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ 为10~15000mg/L、 $HCO_3^-$ 为0~2000mg/L;原油黏度为1.0~



60.0mPa.s;地层温度为50~100℃。

[0055] 本发明采用物理模拟驱替评价方法进行效果评价,评价方法为: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(c)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。

[0056] 本发明界面张力的测试方法为:(1)预置温度至测定所需的温度,等待温度稳定;(2)注入外相液体,装满离心管,再注入内相液体,去除起泡,盖紧;(3)将离心管装入仪器的旋转轴内,设定转速,调节显微镜使视野中的内相液滴或气泡十分清晰;(4)读数与计算,按公式(1)计算界面张力:

[0057]  $\gamma = 0.25 \omega^2 r^3 \Delta \rho (L/D \geq 4)$  公式(1);

[0058] 其中, $\gamma$ 为界面张力( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ), $\Delta \rho$ 为两相密度差( $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), $\omega$ 为角速度( $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ), $r$ 为液滴短轴半径(m), $L$ 为长轴(离心管轴向)直径, $D$ 为短轴(离心管径向)直径。

[0059] 本发明静态吸附量的测试方法为:表面活性剂的模拟盐水溶液与吸附质按一定液固比充分混合后,于设定温度和频率下震荡一定时间,冷却后离心分离,取上层清液,测定表面活性剂有效组分的浓度,计算表面活性剂吸附量,见公式(2);

[0060]  $\Gamma = W(C_0 \times A - C_e) / m$  公式(2);

[0061] 其中, $\Gamma$ 为静态吸附量( $\text{mg/g}$ ), $W$ 为表面活性剂溶液的重量(g), $C_0$ 为表面活性剂溶液的初始浓度( $\text{mg/g}$ ), $A$ 为表面活性剂产品的有效物含量(%), $C_e$ 表面活性剂溶液的吸附后有效浓度( $\text{mg/g}$ ), $m$ 为吸附剂的质量(g)。

[0062] 本发明增溶参数的测试方法为:(1)先将5mL耐温玻璃移液管的尖端封住,截取需用长度备用;(2)配制一定浓度的表面活性剂溶液,用移液器量取一定体积水溶液加入到尖端封口的玻璃移液管中,同时分析天平记录加入溶液的质量,按照同样的方法加入一定量的原油或者模拟油(油水比根据实验需要确定),记录体积和质量,记录水相和油相刻度;(3)样品加完后,密封玻璃移液管上口;(4)采用涡流震荡或旋转混合均匀;(5)在设定温度下静置一段时间,不断摇晃使其逐步达到平衡,拍照记录相态随时间的变化,计算增溶参数,见公式(3);

[0063]  $SP^* = \frac{V_O}{V_S} = \frac{V_W}{V_S}$  公式(3);

[0064] 其中, $SP^*$ 为增溶参数, $V_S$ 、 $V_O$ 、 $V_W$ 分别为表面活性剂的体积、表面活性剂增溶原油的体积、表面活性剂增溶水的体积。

[0065] 本发明羧化度和磺化度的测试方法为:用电位测量装置指示滴定分析过程中电位差(或电极电位)的变化来确定滴定终点的分析方法。利用电极的电极电位与待测组分的活度之间的关系来进行测定。

[0066] 海尔敏阳离子溶液作滴定剂

[0067]  $S^- + \text{Hyamine} = S\text{-Hyamine}$

[0068] 在碱性条件下( $\text{pH} = 11$ ),羧酸盐和磺酸盐两种表面活性剂均以盐的形式存在,都能与海尔敏阳离子反应,用海尔敏阳离子溶液作滴定剂,可测得两种表面活性剂的含量。采

用两相电位滴定法,以海门敏阳离子溶液作滴定剂,通过电位滴定仪判别等当量电位可测得阴离子表面活性剂的羧化度或磺化度。

[0069] 准确称取待测表面活性剂样品溶液5.0g,每次平行取样3-4份,记录称量重量 $W_s$ (g),分别加入40mL蒸馏水,以0.2M NaOH标准溶液调节各平行样品pH值在11.00左右;在调好pH值的溶液中依次加入10mL乙醇、10mL甲基异丁基酮(MIBK),采用0.004M的海明1622标准溶液滴定,记录消耗海门敏的体积 $V_H$ (mL)。采用下列公式计算表面活性剂样品的羧化度或磺化度。其中 $M_w$ 为待测表面活性剂样品的分子量。

$$[0070] \quad \text{羧化度(磺化度)}\% = \frac{0.004 * V_H * M_w}{W_s * W\%} * 100\%$$

[0071] 采用本发明的含季铵盐表面活性剂组合物,使用浓度(以苯胺季铵盐和表面活性剂II的质量之和计)为0.01~0.15wt%的范围内,在120℃、矿化度为200000毫克/升、 $Mg^{2+} + Ca^{2+}$ 为12000毫克/升、 $HCO_3^-$ 为2000mg/L的高温高矿化度条件下,降低油水界面张力可达 $10^{-4}$ mN/m,最大增溶参数可达25.0以上,取得了较好的技术效果。

[0072] 采用本发明的驱油剂,含季铵盐表面活性剂组合物使用浓度(以苯胺季铵盐和表面活性剂II的质量之和计)为0.01~0.15wt%、聚合物使用浓度为0~0.5wt%、碱使用浓度为0~1.5wt%,降低油水界面张力可达 $10^{-4}$ mN/m,在水驱基础上提高原油采收率最高可达26.23%,取得了较好的技术效果。

## 附图说明

[0073] 本发明制备的季铵盐表面活性剂可应用美国Nicolet-5700光谱仪,采用全反射(ATR)红外光谱法进行红外光谱分析(扫描范围4000~400 $cm^{-1}$ ),确定被测样品的化学结构,以达到对本发明所述化合物的红外表征。

[0074] 图1为【实施例1】制备的N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵反应液HPLC图。紫外检测器(PDA),波长260nm,Xcharge C18色谱柱(2.1×150mm,2.8 $\mu$ m),乙腈-0.1%甲酸水溶液梯度洗脱,流速0.2mL/min,柱温35度。其中1为溶剂组峰,2为N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵。

[0075] 图2为N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的红外光谱图。其中,3287.3 $cm^{-1}$ 为O-H伸缩振动特征峰,2930.3 $cm^{-1}$ 和2853.1 $cm^{-1}$ 为甲基与亚甲基C-H伸缩特征峰,1508.6 $cm^{-1}$ 和1599.7 $cm^{-1}$ 为苯环的伸缩振动峰,1438.4 $cm^{-1}$ 为C-N弯曲振动吸收峰,1123.4 $cm^{-1}$ 和1228.4 $cm^{-1}$ 为C-N的伸缩振动峰,1053.5 $cm^{-1}$ 为伯醇中C-O的伸缩振动峰,745.1 $cm^{-1}$ 和682.2 $cm^{-1}$ 为苯环中CH面外面内摇摆吸收峰。

[0076] 图3为0.15%表面活性剂经不同时间老化后的油水界面张力图。

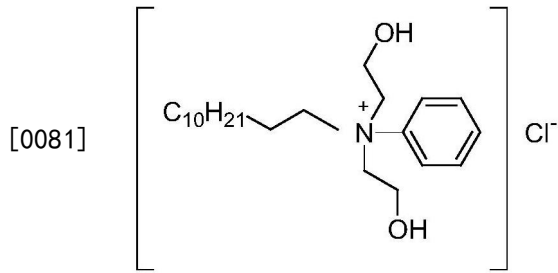
[0077] 图4为室内岩心驱替实验流程图。

[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] (a) N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的制备



[0082] 将N,N-二羟乙基苯胺181.2克(1摩尔)与204.8克(1摩尔)1-氯十二烷、75wt%乙醇水溶液500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36小时,停止反应。取少量反应液进行HPLC分析,N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的含量约为100%(面积归一法),见图1。减压蒸除水和乙醇等低沸物,得到的产品进行红外分析,见图2。其余样品不处理,备用。

[0083] (b) 表面活性剂组合物S01的制备

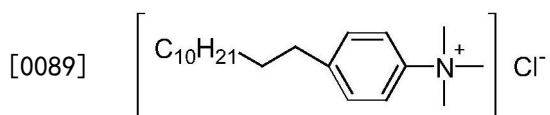
[0084]  $RO(CH_2CH_2O)_2(CHCH_3CH_2O)_{10}CH_2CH_2O)_2CH_2COOH \cdot N(C_2H_5)_3$

[0085] 其中,R的碳链分布为: $C_{14}=5.53\%$ 、 $C_{16}=62.93\%$ 、 $C_{18}=31.54\%$ 。

[0086] 以248克(1摩尔)混合醇( $C_{14\sim 18}$ )为起始原料,得到混合醇( $C_{14\sim 18}$ )聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(10)聚氧乙醚。称取混合醇( $C_{14\sim 18}$ )聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(10)聚氧乙醚502.0克(0.5摩尔)和61.6克(1.1摩尔)氢氧化钾在反应瓶中混合后,缓慢滴入91.9克(0.55摩尔)溴乙酸乙酯,控制反应温度90℃反应5小时,冷却后加入600克水和100克95%乙醇,继续加热至回流反应3小时,冷却至30℃,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除乙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海门敏阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为93.2%。剩余物加入浓盐酸调节pH=3,加入55.5克(0.55摩尔)的三乙胺中和生成的羧酸,再加入含57.9克(0.17摩尔)N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的异丙醇水溶液,得到所需的表面活性剂组合物S01。

[0087] 【实施例2】

[0088] (a) N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的制备



[0090] 将N,N-二甲基-(4-十二烷基)苯胺289.0克(1摩尔)与50wt%异丙醇水溶液500克混合于2000毫升的压力釜中,经氮气多次置换去氧后,慢慢通入75.8克(1.5摩尔)氯甲烷,保持压力为0.3~0.5MPa反应6小时。降至常温,放空,抽去低沸物,取少量反应液进行HPLC分析,N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的含量为96.8%,N,N-二甲基-(4-十二烷基)苯胺为1.2%。其余样品不处理,备用。

[0091] (b) 表面活性剂组合物S02的制备

[0092]  $RO(CHCH_3CH_2O)_{12}(CH_2CH_2O)_2CH_2COONa$

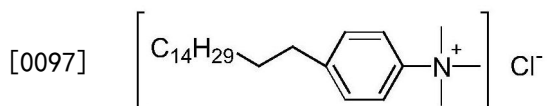
[0093] 其中,R=iso- $C_{13}H_{27}$ 。

[0094] 以200克(1摩尔)异构十三醇为起始原料,得到异构十三醇聚氧丙烯(12)聚氧乙醚(2)醚。称取异构十三醇聚氧丙烯(12)聚氧乙醚(2)醚492克(0.5摩尔)和60.0克(1.5摩尔)氢氧化钠在反应瓶中混合,缓慢滴入79.6克(0.65摩尔)氯乙酸乙酯,控制反应温度90℃反

应4小时。冷却,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除乙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海尔敏阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为96.6%。剩余未处理的反应液冷却后加入755克水及45克95%乙醇,继续加热至回流反应5小时。冷却至40℃,加入含96.5克(0.25摩尔)N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的乙醇水溶液,继续于40℃搅拌4小时,得到所需的表面活性剂组合物S02。

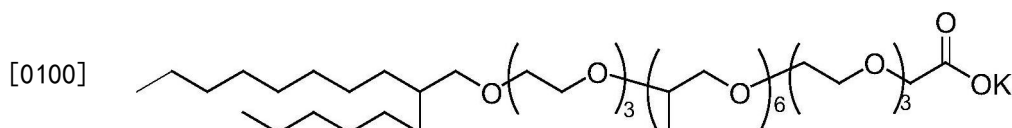
[0095] 【实施例3】

[0096] (a) N,N,N-三甲基-(4-十六烷基)苯基氯化铵的制备



[0098] 将N,N-二甲基-(4-十六烷基)苯胺345.0克(1摩尔)与80wt%异丙醇水溶液600克混合于2000毫升的压力釜中,经氮气多次置换去氧后,慢慢通入101.0克(2.0摩尔)氯甲烷,保持压力为0.3~0.5MPa反应8小时。降至常温,放空,抽去低沸物,取少量反应液进行HPLC分析,N,N,N-三甲基-(4-十六烷基)苯基氯化铵的含量为95.4%,N,N-二甲基-(4-十六烷基)苯胺为1.9%。其余样品不处理,备用。

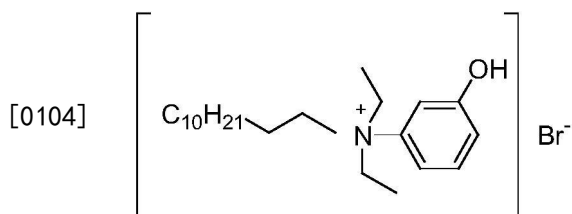
[0099] (b) 表面活性剂组合物S03的制备



[0101] 以242克(1摩尔)异构十六醇为起始原料,得到异构十六醇聚氧乙烯(3)聚氧丙烯(6)聚氧乙烯(3)醚。称取异构十六醇聚氧乙烯(3)聚氧丙烯(6)聚氧乙烯(3)醚475.0克(0.5摩尔)和87.0克(1.5摩尔)氢氧化钾在反应瓶中混合,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600克水,继续加热至回流反应3小时。冷却,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除异丙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海尔敏阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为91.5%。剩余未出液反应液冷却至40℃,加入含19.8克(0.05摩尔)N,N,N-三甲基-(4-十六烷基)苯基氯化铵的异丙醇水溶液,继续于40℃搅拌5小时,得到所需的表面活性剂组合物S03。

[0102] 【实施例4】

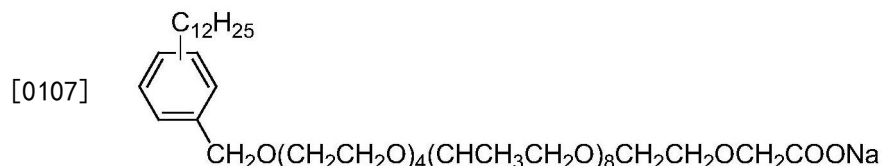
[0103] (a) N-十二烷基-N,N-二乙基-(3-羟基)苯基溴化铵的制备



[0105] 将N,N-二乙基-(3-羟基)苯胺165.0克(1摩尔)与249.0克(1摩尔)1-溴十二烷、50wt%异丙醇水溶液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36小时,停止反应。取少量反应液进行HPLC分析,N-十二烷基-N,N-

二乙基-(3-羟基)苯基溴化铵的含量为98.8%,N,N-二乙基-(3-羟基)苯胺为0.3%,其余样品不处理,备用。

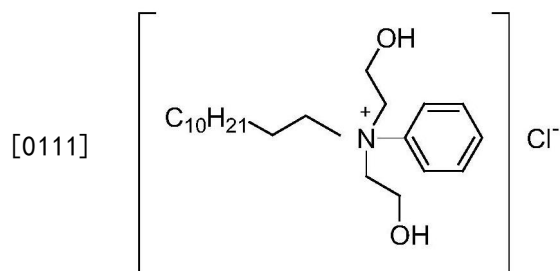
[0106] (b) 表面活性剂组合物S04的制备



[0108] 以276克(1摩尔)十二烷基苄醇为起始原料,得到十二烷基苄醇聚氧乙烯(4)聚氧丙烯(8)聚氧乙烯(1)醚。称取十二烷基苄醇聚氧乙烯(4)聚氧丙烯(8)聚氧乙烯(1)醚480.0克(0.5摩尔)和48.0克(1.2摩尔)氢氧化钠在反应瓶中混合,缓慢滴入108.6克(0.6摩尔)溴乙酸异丙酯,控制反应温度90℃反应4小时,冷却后加入800克水,继续加热至回流反应3小时。冷却,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除异丙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海门敏阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为87.6%。剩余未出液反应液冷却至40℃,加入含55.1克(0.133摩尔)N-十二烷基-N,N-二乙基-(3-羟基)苯基溴化铵的异丙醇水溶液,继续于45℃搅拌3小时,得到所需的表面活性剂组合物S04。

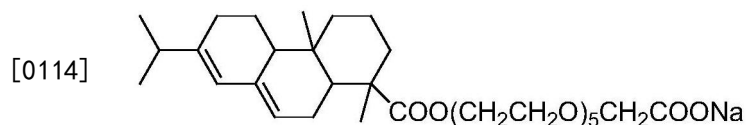
[0109] 【实施例5】

[0110] (a) N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的制备



[0112] 将N,N-二羟乙基苯胺181.2克(1摩尔)与204.8克(1摩尔)1-氯十二烷、75wt%乙醇水溶液500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36小时,停止反应。取少量反应液进行HPLC分析,N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的含量约为100%(面积归一法),见图1。减压蒸除水和乙醇等低沸物,得到的产品进行红外分析,见图2。其余样品不处理,备用。

[0113] (b) 表面活性剂组合物S05的制备

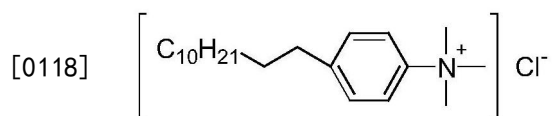


[0115] 以303克(1摩尔)松香酸为起始原料,得到松香酸聚氧乙烯(5)醚酯。称取松香酸聚氧乙烯(5)醚酯261.5克(0.5摩尔)和60.0克(1.5摩尔)氢氧化钠在反应瓶中混合,缓慢滴入135.8克(0.75摩尔)溴乙酸正丙酯,控制反应温度95℃反应5小时,冷却后加入400克水及75克95%乙醇,继续加热至回流反应3小时。冷却,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除异丙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海门敏阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为87.6%。剩余未出液

反应液冷却至40℃,加入含38.6克(0.1摩尔)N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的乙醇水溶液,继续于45℃搅拌3小时,得到所需的表面活性剂组合物S05。

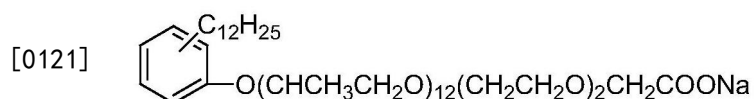
[0116] 【实施例6】

[0117] (a) N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的制备



[0119] 将N,N-二甲基-(4-十二烷基)苯胺289.0克(1摩尔)与50wt%异丙醇水溶液500克混合于2000毫升的压力釜中,经氮气多次置换去氧后,慢慢通入75.8克(1.5摩尔)氯甲烷,保持压力为0.3~0.5MPa反应6小时。降至常温,放空,抽去低沸物,取少量反应液进行HPLC分析,N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的含量为96.8%,N,N-二甲基-(4-十二烷基)苯胺为1.2%。其余样品不处理,备用。

[0120] (b) 表面活性剂组合物S06的制备



[0122] 以262克(1摩尔)十二烷基苯酚为起始原料,得到十二烷基苯酚聚氧丙烯(12)聚氧乙烯(2)醚。称取十二烷基苯酚聚氧丙烯(12)聚氧乙烯(2)醚523克(0.5摩尔)和80.0克(2.0摩尔)氢氧化钠在反应瓶中混合,缓慢滴入79.6克(0.65摩尔)氯乙酸乙酯,控制反应温度90℃反应4小时,冷却后加入600克水及100克50%异丙醇,继续加热至回流反应3小时。冷却,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除异丙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海门敏阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为95.7%。剩余未出液反应液冷却至40℃,加入含152.8克(0.45摩尔)N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的异丙醇水溶液,继续于40℃搅拌4小时,得到所需的表面活性剂组合物S06。

[0123] 【实施例7】

[0124] 同【实施例1】,不同之处在于502.0克(0.5摩尔)混合醇(C<sub>14~18</sub>)聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚无需继续反应,加入600克水,100克正丙醇,73.0克(1.0摩尔)正丁胺,含8.5克(0.025摩尔)N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的异丙醇水溶液,得到所需的表面活性剂组合物S07。

[0125] 【实施例8】

[0126] 同【实施例1】,不同之处在于,(a)步骤中反应结束时,减压蒸除乙醇,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,以20wt%盐酸调节pH=1-2,分去水相,有机相以30%氢氧化钠调节至pH=12-13。将阳离子和阴离子按同【实施例1】比例混合,得到所需的表面活性剂组合物S08。

[0127] 【实施例9】

[0128] 同【实施例1】,不同之处在于以椰油酸三乙胺盐替代混合醇(C<sub>14~18</sub>)聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚乙酸三乙胺盐,得到所需的表面活性剂组合物S09。

[0129] 【实施例10】

[0130] 表面活性剂组合物作为驱油剂的性能实验。

[0131] 配制不同盐含量的模拟水,组成见表1所示。实验用原油来至油田,原油性质见表2所示,经脱水后使用。

[0132] 相态实验可以很好反映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4.0wt%不同盐含量的水溶液(1<sup>#</sup>~9<sup>#</sup>模拟水),取2.5mL加入一端封口的5mL移液管中,再加入2.5mL脱水原油(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最佳盐含量,结果见表2所示。

[0133] 静态吸附试验主要是从研究表面活性剂在地层岩心上的吸附损耗量入手,探索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和可形性。实验过程为:表面活性剂的模拟盐水溶液3g与1g含黏土的石英砂混合后,于设定温度下震荡24h,冷却后离心分离,取上层清液,采用TOC测定表面活性剂有效组分的浓度,计算表面活性剂吸附量,单位mg/g,结果见表3所示。其中,含黏土的石英砂组成为:10wt%高岭土+90wt%100~200目石英砂。

[0134] 将表面活性剂组合物以相应的模拟水溶解,测定表面活性剂溶液对原油的油水界面张力,结果见表4所示。将0.15wt%的表面活性剂组合物模拟盐水溶液装入20毫升安瓿瓶中,密封后放入烘箱内,测定不同老化时间后的油水界面张力,发现老化后油水界面张力仍可保持 $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$ mN/m的超低值,见图3所示。油水界面张力(IFT)由美国德克萨斯大学生产的TX500型旋转滴界面张力仪测定。

[0135] 【比较例1】

[0136] 同【实施例1】,不同之处在于步骤(a)中以N,N-二羟乙基苄胺195.2克(1摩尔)替代N,N-二羟乙基苄胺181.2克(1摩尔),其余相同,得到表面活性剂组合物S10。同【实施例10】进行性能实验,结果见表5所示。

[0137] 【比较例2】

[0138] 同【实施例1】,不同之处在于以市售的苄基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵替代N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苄基氯化铵,其余相同,得到表面活性剂组合物S11、S12。同【实施例10】进行性能实验,结果见表5所示。

[0139] 【比较例3】

[0140] 同【实施例1】,不同之处在于分别以市售的十二烷基二甲基苄基氯化铵、十八烷基二甲基苄基氯化铵替代N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苄基氯化铵,其余相同,得到表面活性剂组合物S13和S14。同【实施例10】进行性能实验,结果见表5所示。

[0141] 【比较例4】

[0142]  $C_{18}H_{37}(CH_2CH_2OH)_2N^+(CH_2)_4N^+(CH_2CH_2OH)_2C_{18}H_{37}.2Br^-$  (18-4-18, 2Br<sup>-</sup>)

[0143] 同【实施例1】,不同之处在于以双子阳离子季铵盐表面活性剂(18-4-18, 2Br<sup>-</sup>)替代N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苄基氯化铵,其余相同,得到表面活性剂组合物S15。同【实施例10】进行性能实验,结果见表5所示。

[0144] 【比较例5】

[0145]  $RO(CH_2CH_2O)_2(CHCH_3CH_2O)_{12}CH_2COONa$

[0146] 同【实施例2】,不同之处在于环氧乙烷和环氧丙烷的加入次序相反,得到异构十三

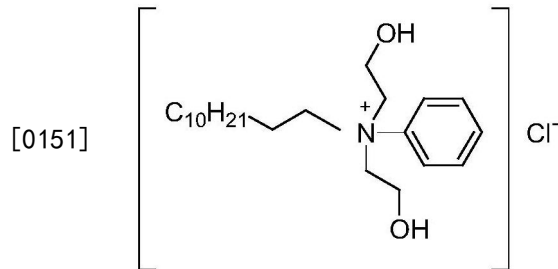
醇聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(12)醚,其余相同,得到表面活性剂组合物S16。同【实施例10】进行性能实验,结果见表5所示。

[0147] 【比较例6】

[0148] 同【实施例2】,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,其余相同,得到S17,同【实施例10】进行性能实验,结果见表5所示。

[0149] 【实施例11】

[0150] (a) N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的制备



[0152] 将N,N-二羟乙基苯胺181.2克(1摩尔)与204.8克(1摩尔)1-氯十二烷、75wt%乙醇水溶液500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36小时,停止反应。取少量反应液进行HPLC分析,N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的含量约为100.0%(面积归一法),见图1。减压蒸除水和乙醇等低沸物,得到的产品进行红外分析,见图2。其余样品不处理,备用。

[0153] (b) 表面活性剂组合物S01的制备

[0154]  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{COOH}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

[0155] 其中,R的碳链分布为: $\text{C}_{14}=5.53\%$ 、 $\text{C}_{16}=62.93\%$ 、 $\text{C}_{18}=31.54\%$ 。

[0156] 以248克(1摩尔)混合醇( $\text{C}_{14\sim 18}$ )为起始原料,得到混合醇( $\text{C}_{14\sim 18}$ )聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(10)聚氧乙烷(2)醚。称取混合醇( $\text{C}_{14\sim 18}$ )聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(10)聚氧乙烷(2)醚502.0克(0.5摩尔)和61.6克(1.1摩尔)氢氧化钾在反应瓶中混合后,缓慢滴入91.9克(0.55摩尔)溴乙酸乙酯,控制反应温度90℃反应5小时,冷却后加入600克水和100克95%乙醇,继续加热至回流反应3小时,冷却至30℃,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除乙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海门敏阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为93.2%。剩余物加入浓盐酸调节pH=3,加入55.5克(0.55摩尔)的三乙胺中和生成的羧酸,再加入含57.9克(0.17摩尔)N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的异丙醇水溶液,得到所需的表面活性剂组合物S01。

[0157] 配制不同盐含量的模拟水,组成见表1所示。实验用原油来至油田,原油性质见表2所示,经脱水后使用。

[0158] 相态实验可以很好反映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4.0wt%不同盐含量的表面活性剂水溶液(1<sup>#</sup>~9<sup>#</sup>模拟水),取2.5mL加入一端封口的5mL移液管中,再加入2.5mL脱水原油(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最佳盐含量,结果见表2所示。



[0159] 将表面活性剂模拟水溶液3g与1g含黏土的石英砂混合后震荡24h,冷却后离心分离,取上层清液测定吸附量,单位mg/g,结果见表3所示。其中,吸附量采用TOC方法测定,含黏土的石英砂组成为:10wt%高岭土+90wt%100~200目石英砂。

[0160] (c) 驱油剂的性能实验

[0161] (1) 驱油剂水溶液的配制

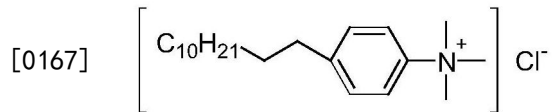
[0162] 以模拟水配制S01表面活性剂组合物、疏水缔合聚合物(P1,共聚AM/AMPS/2-丙烯酸胺基十二烷基磺酸摩尔比=1/0.35/0.0015,黏均分子量2055万)和二乙醇胺的水溶液,再按所需比例混合稀释得到均匀的驱油剂。

[0163] (2) 测定驱油剂的黏度及油水界面张力,并与S01、P1相比较,见表6所示。其中,表观黏度由HAAKE MARS III型旋转流变仪测定,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。

[0164] (3) 将人造岩心恒温烘干至恒重,测量岩心的平均直径及岩心长度,称量岩心干重,测定岩心的气测渗透率。以上述模拟盐水饱和岩心,测试其孔隙体积。以油田脱水原油饱和岩心,记录饱和原油的体积。于85℃温度下,以10#模拟水驱至采出液含水达100%,计算水驱提高原油的采收率,转注0.3PV(岩心孔隙体积)驱油剂后,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,同时与注相同PV的表面活性剂和聚合物相对比,见表6所示。采用的模拟岩心驱替试验流程如图4所示。脱水原油黏度为57.5mPa.s。

[0165] 【实施例12】

[0166] (a) N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的制备



[0168] 将N,N-二甲基-(4-十二烷基)苯胺289.0克(1摩尔)与50wt%异丙醇水溶液500克混合于2000毫升的压力釜中,经氮气多次置换去氧后,慢慢通入75.8克(1.5摩尔)氯甲烷,保持压力为0.3~0.5MPa反应6小时。降至常温,放空,抽去低沸物,取少量反应液进行HPLC分析,N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的含量为96.8%,N,N-二甲基-(4-十二烷基)苯胺为1.2%。其余样品不处理,备用。

[0169] (b) 表面活性剂组合物S02的制备

[0170] RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONa

[0171] 其中,R=iso-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>。

[0172] 以200克(1摩尔)异构十三醇为起始原料,得到异构十三醇聚氧丙烯(12)聚氧乙烯(2)醚。称取异构十三醇聚氧丙烯(12)聚氧乙烯(2)醚492克(0.5摩尔)和60.0克(1.5摩尔)氢氧化钠在反应瓶中混合,缓慢滴入79.6克(0.65摩尔)氯乙酸乙酯,控制反应温度90℃反应4小时。冷却,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除乙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海门敏阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为96.6%。剩余未处理的反应液冷却后加入755克水及45克95%乙醇,继续加热至回流反应5小时。冷却至40℃,加入含96.5克(0.25摩尔)N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的乙醇水溶液,继续于40℃搅拌4小时,得到所需的表面活性剂组合物S02。

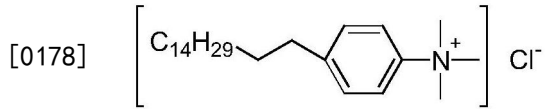
[0173] 同【实施例11】进行相态和静态吸附实验,结果见表2和表3所示。

[0174] (c) 驱油剂的性能实验

[0175] 同【实施例11】,不同之处在于以S02替代S01,以碳酸钠替代二乙醇胺,配制驱油剂水溶液,结果见表6所示。

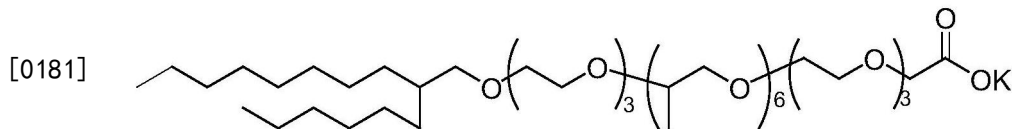
[0176] 【实施例13】

[0177] (a) N,N,N-三甲基-(4-十六烷基)苯基氯化铵的制备



[0179] 将N,N-二甲基-(4-十六烷基)苯胺345.0克(1摩尔)与80wt%异丙醇水溶液600克混合于2000毫升的压力釜中,经氮气多次置换去氧后,慢慢通入101.0克(2.0摩尔)氯甲烷,保持压力为0.3~0.5MPa反应8小时。降至常温,放空,抽去低沸物,取少量反应液进行HPLC分析,N,N,N-三甲基-(4-十六烷基)苯基氯化铵的含量为95.4%,N,N-二甲基-(4-十六烷基)苯胺为1.9%。其余样品不处理,备用。

[0180] (b) 表面活性剂组合物S03的制备



[0182] 以242克(1摩尔)异构十六醇为起始原料,得到异构十六醇聚氧乙烯(3)聚氧丙烯(6)聚氧乙烯(3)醚。称取异构十六醇聚氧乙烯(3)聚氧丙烯(6)聚氧乙烯(3)醚475.0克(0.5摩尔)和87.0克(1.5摩尔)氢氧化钾在反应瓶中混合,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600克水,继续加热至回流反应3小时。冷却,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除异丙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海阳敏阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为91.5%。剩余未出液反应液冷却至40℃,加入含19.8克(0.05摩尔)N,N,N-三甲基-(4-十六烷基)苯基氯化铵的异丙醇水溶液,继续于40℃搅拌5小时,得到所需的表面活性剂组合物S03。

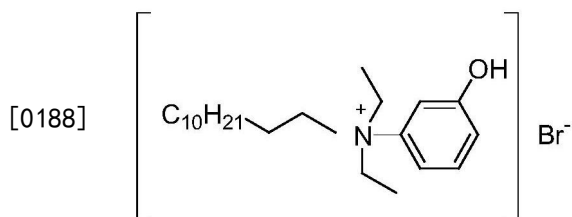
[0183] 同【实施例11】进行相态和静态吸附实验,结果见表2和表3所示。

[0184] (c) 驱油剂的性能实验

[0185] 同【实施例11】,不同之处在于以S03替代S01,配制驱油剂水溶液,结果见表6所示。

[0186] 【实施例14】

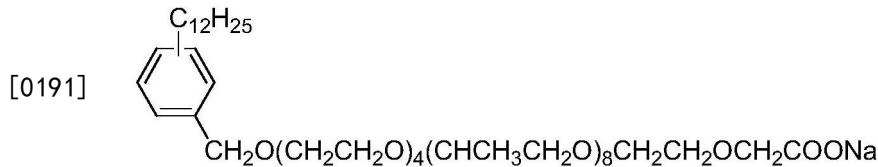
[0187] (a) N-十二烷基-N,N-二乙基-(3-羟基)苯基溴化铵的制备



[0189] 将N,N-二乙基-(3-羟基)苯胺165.0克(1摩尔)与249.0克(1摩尔)1-溴十二烷、50wt%异丙醇水溶液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36小时,停止反应。取少量反应液进行HPLC分析,N-十二烷基-N,N-二乙基-(3-羟基)苯基溴化铵的含量为98.8%,N,N-二乙基-(3-羟基)苯胺为0.3%,其余样品不处理,备用。

[0190] (b) 表面活性剂组合物S04的制备



[0192] 以276克(1摩尔)十二烷基苄醇为起始原料,得到十二烷基苄醇聚氧乙烯(4)聚氧丙烯(8)聚氧乙炔(1)醚。称取十二烷基苄醇聚氧乙烯(4)聚氧丙烯(8)聚氧乙炔(1)醚480.0克(0.5摩尔)和48.0克(1.2摩尔)氢氧化钠在反应瓶中混合,缓慢滴入108.6克(0.6摩尔)溴乙酸异丙酯,控制反应温度90℃反应4小时,冷却后加入800克水,继续加热至回流反应3小时。冷却,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除异丙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为87.6%。剩余未出液反应液冷却至40℃,加入含55.1克(0.133摩尔)N-十二烷基-N,N-二乙基-(3-羟基)苯基溴化铵的异丙醇水溶液,继续于45℃搅拌3小时,得到所需的表面活性剂组合物S04。

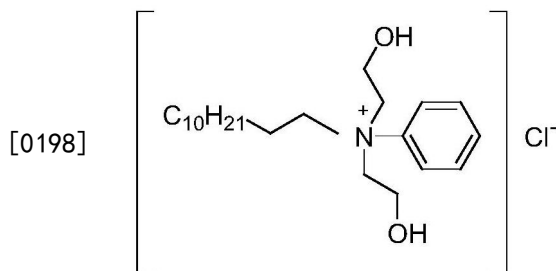
[0193] 同【实施例11】进行相态和静态吸附实验,结果见表2和表3所示。

[0194] (c) 驱油剂的性能实验

[0195] 同【实施例11】,不同之处在于以S04替代S01,以疏水缔合聚合物P2(共聚AM/AMPS/2-丙烯酸胺基十二烷基磺酸摩尔比=1/0.45/0.002,黏均分子量1750万)替代P1配制驱油剂水溶液,温度为95℃,脱水原油黏度为33.5mPa.s,结果见表7所示。

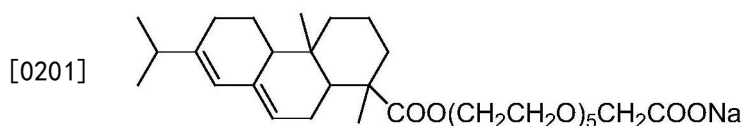
[0196] 【实施例15】

[0197] (a) N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的制备



[0199] 将N,N-二羟乙基苯胺181.2克(1摩尔)与204.8克(1摩尔)1-氯十二烷、75wt%乙醇水溶液500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36小时,停止反应。取少量反应液进行HPLC分析,N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的含量约为100.0%(面积归一法),见图1。减压蒸除水和乙醇等低沸物,得到的产品进行红外分析,见图2。其余样品不处理,备用。

[0200] (b) 表面活性剂组合物S05的制备



[0202] 以303克(1摩尔)松香酸为起始原料,得到松香酸聚氧乙烯(5)醚酯。称取松香酸聚氧乙烯(5)醚酯261.5克(0.5摩尔)和60.0克(1.5摩尔)氢氧化钠在反应瓶中混合,缓慢滴入135.8克(0.75摩尔)溴乙酸正丙酯,控制反应温度95℃反应5小时,冷却后加入400克水及75克95%乙醇,继续加热至回流反应3小时。冷却,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除异丙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海尔敏阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为87.6%。剩余未出液反应液冷却至40℃,加入含38.6克(0.1摩尔)N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵的乙醇水溶液,继续于45℃搅拌3小时,得到所需的表面活性剂组合物S05。

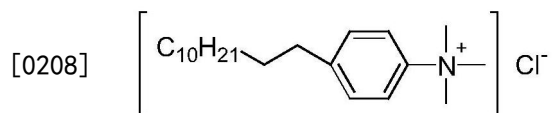
[0203] 同【实施例11】进行相态和静态吸附实验,结果见表2和表3所示。

[0204] (c) 驱油剂的性能实验

[0205] 同【实施例14】,不同之处在于以S05替代S04,结果见表7所示。

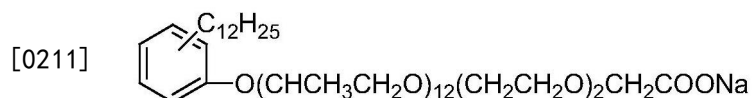
[0206] 【实施例16】

[0207] (a) N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的制备



[0209] 将N,N-二甲基-(4-十二烷基)苯胺289.0克(1摩尔)与50wt%异丙醇水溶液500克混合于2000毫升的压力釜中,经氮气多次置换去氧后,慢慢通入75.8克(1.5摩尔)氯甲烷,保持压力为0.3~0.5MPa反应6小时。降至常温,放空,抽去低沸物,取少量反应液进行HPLC分析,N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的含量为96.8%,N,N-二甲基-(4-十二烷基)苯胺为1.2%。其余样品不处理,备用。

[0210] (b) 表面活性剂组合物S06的制备



[0212] 以262克(1摩尔)十二烷基苯酚为起始原料,得到十二烷基苯酚聚氧丙烯(12)聚氧乙烯(2)醚。称取十二烷基苯酚聚氧丙烯(12)聚氧乙烯(2)醚523克(0.5摩尔)和80.0克(2.0摩尔)氢氧化钠在反应瓶中混合,缓慢滴入79.6克(0.65摩尔)氯乙酸乙酯,控制反应温度90℃反应4小时,冷却后加入600克水及100克50%异丙醇,继续加热至回流反应3小时。冷却,取20克均匀反应液以20wt%盐酸酸化,蒸除异丙醇,加入苯50克,分去水层,以饱和食盐水洗涤3次,蒸除苯,得到的产物采用梅特勒公司T90自动电位滴定仪,以海尔敏阳离子溶液作滴定剂,测得羧化度为95.7%。剩余未出液反应液冷却至40℃,加入含152.8克(0.45摩尔)N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的异丙醇水溶液,继续于40℃搅拌4小时,得到所需的表面活性剂组合物S06。

[0213] 同【实施例11】进行相态和静态吸附实验,结果见表2和表3所示。

[0214] (c) 驱油剂的性能实验同【实施例14】,不同之处在于以S06替代S04配制驱油剂水溶液,结果见表7所示。

[0215] 【实施例17】

[0216] 同【实施例1】,不同之处在于502.0克(0.5摩尔)混合醇(C<sub>14~18</sub>)聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚无需继续反应,加入600克水,100克正丙醇,73.0克(1.0摩尔)正丁

胺,含8.5克(0.025摩尔)N,N,N-三甲基-(4-十二烷基)苯基氯化铵的异丙醇水溶液,得到所需的表面活性剂组合物S07。

[0217] 同【实施例11】进行相态和静态吸附实验,结果见表2和表3所示。以S07替代S01配制驱油剂水溶液,分别进行吸附和驱油实验,结果见表6所示。

[0218] 【实施例18】

[0219] 同【实施例1】,不同之处在于,(a)步骤中反应结束时,减压蒸除乙醇,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,以20wt%盐酸调节pH=1-2,分去水相,有机相以30%氢氧化钠调节至pH=12-13。将阳离子和阴离子按同【实施例1】比例混合,得到所需的表面活性剂组合物S08。

[0220] 同【实施例11】进行相态和静态吸附实验,结果见表2和表3所示。以S08替代S01配制驱油剂水溶液,分别进行吸附和驱油实验,结果见表6所示。

[0221] 【实施例19】

[0222] 同【实施例1】,不同之处在于以椰油酸三乙胺盐替代混合醇(C<sub>14~18</sub>)聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(12)聚氧乙烯(2)醚乙酸三乙胺盐,得到所需的表面活性剂组合物S09。

[0223] 同【实施例11】进行相态和静态吸附实验,结果见表2和表3所示。以S09替代S01配制驱油剂水溶液,分别进行吸附和驱油实验,结果见表6所示。

[0224] 【比较例7】

[0225] 同【实施例1】,不同之处在于步骤(a)中以N,N-二羟乙基苄胺195.2克(1摩尔)替代N,N-二羟乙基苄胺181.2克(1摩尔),其余相同,得到表面活性剂组合物S10。

[0226] 同【实施例11】进行相态实验和静态吸附实验,结果见表5所示。以S10替代S01配制驱油剂水溶液,结果见表8所示。

[0227] 【比较例8】

[0228] 同【实施例1】,不同之处在于以市售的苯基三甲基氯化铵、苄基三乙基氯化铵替代N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵,其余相同,得到表面活性剂组合物S11、S12。

[0229] 同【实施例11】进行相态实验和静态吸附实验,结果见表5所示。以S11、S12替代S01配制驱油剂水溶液,分别进行驱油实验,结果见表8所示。

[0230] 【比较例9】

[0231] 同【实施例1】,不同之处在于分别以市售的十二烷基二甲基苄基氯化铵、十八烷基二甲基苄基氯化铵替代N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵,其余相同,得到表面活性剂组合物S13和S14。

[0232] 同【实施例11】进行相态实验,结果见表5所示。以S13和S14替代S01配制驱油剂水溶液,结果见表8所示。

[0233] 【比较例10】

[0234] C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>·2Br<sup>-</sup>(18-4-18,2Br<sup>-</sup>)

[0235] 同【实施例1】,不同之处在于以双子阳离子季铵盐表面活性剂(18-4-18,2Br<sup>-</sup>)替代N-十二烷基-N,N-二(2-羟乙基)苯基氯化铵,其余相同,得到表面活性剂组合物S15。

[0236] 同【实施例11】进行相态实验和静态吸附实验,结果见表5所示。以S15替代S01配制驱油剂水溶液,结果见表8所示。

[0237] 【比较例11】

[0238] RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(CHCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>CH<sub>2</sub>COONa

[0239] 同【实施例2】，不同之处在于环氧乙烷和环氧丙烷的加入次序相反，得到异构十三醇聚氧乙烯(2)聚氧丙烯(12)醚，其余相同，得到表面活性剂组合物S16。

[0240] 同【实施例11】进行相态实验和静态吸附实验，结果见表5所示。以S16替代S01配制驱油剂水溶液，结果见表8所示。

[0241] 【比较例12】

[0242] 同【实施例2】，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，其余相同，得到S17，同【实施例10】进行性能实验，结果见表5所示。

[0243] 同【实施例11】进行相态实验和静态吸附实验，结果见表5所示。以S17替代S01配制驱油剂水溶液，结果见表8所示。

[0244] 【比较例13】

[0245] 同【实施例11】，不同之处在于，以高分子量阴离子聚丙烯酰胺P4(黏均分子量为2300万)替代疏水缔合聚合物P1，其余相同，结果见8所示。

[0246] 表1

模拟水	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	TDS (mg/L)
1 <sup>#</sup>	1966	0	0	3034	0	5000
2 <sup>#</sup>	3932	0	0	6068	0	10000
3 <sup>#</sup>	7864	0	0	12136	0	20000
4 <sup>#</sup>	11796	0	0	18204	0	30000
5 <sup>#</sup>	19660	0	0	30340	0	50000
6 <sup>#</sup>	31453	0	0	48547	0	80000
7 <sup>#</sup>	39316	0	0	60684	0	100000
8 <sup>#</sup>	58974	0	0	91026	0	150000
9 <sup>#</sup>	98290	0	0	151709	0	250000
10 <sup>#</sup>	12421	800	300	21479	0	35000
11 <sup>#</sup>	2345	25	10	3620	1500	7500
12 <sup>#</sup>	64479	8000	3000	99521	0	175000

[0247] 表2

表面活性剂组合物	原油黏度 (mPa.s)	原油酸值 (mgKOH/g)	原油密度 (25℃,g/cm <sup>3</sup> )	温度 (℃)	最大增溶参数
S01	57.5	1.01	0.905	85	25.0
S01	2.1	0.22	0.884	65	18.8
S01	1.8	0.18	0.875	80	23.9
S02	57.5	1.01	0.905	85	21.2
S03	57.5	1.01	0.905	85	19.8
S04	33.5	0.41	0.908	95	24.4
S05	33.5	0.41	0.908	95	23.7
S06	33.5	0.41	0.908	95	17.8
S07	57.5	1.01	0.905	57.5	21.5
S07	57.5	1.01	0.905	57.5	21.6
S09	57.5	1.01	0.905	57.5	18.5

[0250] 表3

表面活性剂组合物	模拟水	原油黏度 (mPa.s)	温度 (°C)	静态吸附量 (mg/g)
S01	10 <sup>#</sup>	57.5	85	1.07
S01	11 <sup>#</sup>	2.1	65	1.25
S01	12 <sup>#</sup>	1.8	80	1.49
S02	10 <sup>#</sup>	58.0	85	1.55
S03	10 <sup>#</sup>	58.0	85	1.48
S04	10 <sup>#</sup>	33.5	95	1.59
S05	10 <sup>#</sup>	33.5	95	1.69
S06	10 <sup>#</sup>	33.5	95	1.64
S07	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.59
S08	10 <sup>#</sup>	57.5	85	1.45
S09	10 <sup>#</sup>	57.5	85	1.64

[0251]

[0252] 表4

表面活性剂组合物	模拟水	原油黏度 (mPa.s)	温度 (°C)	浓度 (wt%)	IFT (mN/m)
S01	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.15	0.00065
S01	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.01	0.00254
S01	11 <sup>#</sup>	2.1	65	0.15	0.00321
S01	11 <sup>#</sup>	2.1	65	0.01	0.00585
S01	12 <sup>#</sup>	1.8	80	0.15	0.00088
S01	12 <sup>#</sup>	1.8	80	0.005	0.00769
S02	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.15	0.00098
S02	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.01	0.00421
S03	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.15	0.00227
S03	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.01	0.00654
S04	10 <sup>#</sup>	33.5	95	0.15	0.00121
S04	10 <sup>#</sup>	33.5	95	0.01	0.00075
S05	10 <sup>#</sup>	33.5	95	0.15	0.00219
S05	10 <sup>#</sup>	33.5	95	0.01	0.00087
S06	10 <sup>#</sup>	33.5	95	0.15	0.00366
S06	10 <sup>#</sup>	33.5	95	0.01	0.00175
S07	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.15	0.00064
S07	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.01	0.02218
S08	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.15	0.00059
S08	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.01	0.00322
S09	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.15	0.00122
S09	10 <sup>#</sup>	57.5	85	0.01	0.00355

[0253]

[0254] 表5

表面活性剂组合物	浓度 (wt%)	IFT (mN/m)	最大增溶 参数	静态吸附量 (mg/g)
S01	0.15	0.00065	25.0	1.07
S10	0.15	0.00557	6.8	1.58
S11	0.15	0.00095	12.5	1.39
S12	0.15	0.00133	13.9	1.48
S13	0.15	0.01581	2.5	1.79
S14	0.15	0.02382	0.5	2.37
S15	0.15	0.03354	0.3	1.89
S16	0.15	0.00886	5.7	1.43
S17	0.15	0.00675	7.1	1.29

[0256] 表6

驱油体系	界面张力 (mN.m <sup>-1</sup> )	黏度 (mPa·s)	提高采 收率(%)
0.15wt%S01	0.00065	0.89	6.54
0.10wt%P1	2.11	36.77	11.09
0.15wt%S01+0.10wt%P1	0.00133	41.45	20.55
0.15wt%S01+0.10wt%P1+0.2%NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	0.00043	34.15	26.23
0.15wt%S02	0.00098	0.94	6.03
0.15wt%S02+0.10wt%P1	0.00244	37.97	19.01
0.15wt%S02+0.10wt%P1+0.3%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.00076	33.14	25.55
0.15wt%S03	0.00227	0.88	5.89
0.15wt%S03+0.10wt%P1	0.00385	39.94	20.01
0.15wt%S03+0.10wt%P1+0.2% NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	0.00115	34.29	23.07
0.15wt%S07	0.00064	0.69	5.89
0.15wt%S07+0.10wt%P1	0.00221	38.18	18.17
0.15wt%S07+0.10wt%P1+0.2%NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	0.00208	34.73	21.28
0.15wt%S08	0.00059	0.94	6.21
0.15wt%S08+0.10wt%P1	0.00574	39.41	19.48
0.15wt%S08+0.10wt%P1+0.2%NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	0.00309	35.56	23.09
0.15wt%S09	0.00122	0.85	6.01
0.15wt%S09+0.10wt%P1	0.00343	36.54	18.05
0.15wt%S09+0.10wt%P1+0.3%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.00081	32.07	23.06

[0258] 表7



驱油体系	界面张力 (mN.m <sup>-1</sup> )	黏度 (mPa·s)	提高采收率(%)
0.15wt%S04	0.00121	0.82	5.31
0.12wt%P2	3.55	32.43	11.89
0.15wt%S04+0.12wt%P2	0.00298	33.78	18.91
0.15wt%S04+0.12wt%P2+0.2% NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	0.00084	29.09	21.22
0.15wt%S05	0.00219	0.87	5.98
0.15wt%S05+0.12wt%P2	0.00451	35.45	19.85
0.15wt%S05+0.12wt%P2+0.2% NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	0.00102	31.47	22.07
0.15wt%S06	0.00366	0.79	6.35
0.15wt%S06+0.12wt%P2	0.00381	35.17	19.42
0.15wt%S06+0.10wt%P2+0.2% NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	0.00209	32.11	24.74

[0260] 表8

驱油体系	界面张力 (mN.m <sup>-1</sup> )	黏度 (mPa·s)	提高采收率(%)
0.15wt%S01	0.00065	0.89	6.54
0.10wt%P1	2.11	36.77	11.09
0.15wt%S01+0.10wt%P1	0.00133	41.45	20.55
0.15wt%S01+0.10wt%P1+0.2%NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	0.00043	34.15	26.23
0.15wt%S10	0.00557	0.82	3.99
0.15wt%S10+0.10wt%P1	0.00628	36.89	15.28
0.15wt%S10+0.10wt%P1+0.2%NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	0.00315	33.57	17.83
0.15wt%S11	0.01905	0.78	2.86
0.15wt%S11+0.10wt%P1	0.05054	37.05	12.69
0.15wt%S12	0.01343	0.76	2.79
0.15wt%S12+0.10wt%P1	0.04412	38.12	13.78
0.15wt%S13	0.01581	0.74	2.25
0.15wt%S13+0.10wt%P1	0.04171	34.21	13.99
0.15wt%S14	0.02382	0.79	2.08
0.15wt%S14+0.10wt%P1	0.06422	32.36	13.34
0.15wt%S15	0.03354	0.85	2.19
0.15wt%S15+0.10wt%P1	0.12575	35.59	11.99
0.15wt%S16	0.00886	0.74	3.57
0.15wt%S16+0.10wt%P1	0.02447	34.07	14.73
0.15wt%S16+0.10wt%P1+0.2%NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	0.00645	28.21	16.55
0.15wt%S17	0.00675	0.88	3.58
0.15wt%S17+0.10wt%P1	0.00723	38.09	15.76
0.15wt%S17+0.10wt%P1+0.2%NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	0.00215	35.11	18.27
0.15wt%S01+0.10wt%P4	0.00208	20.12	8.02

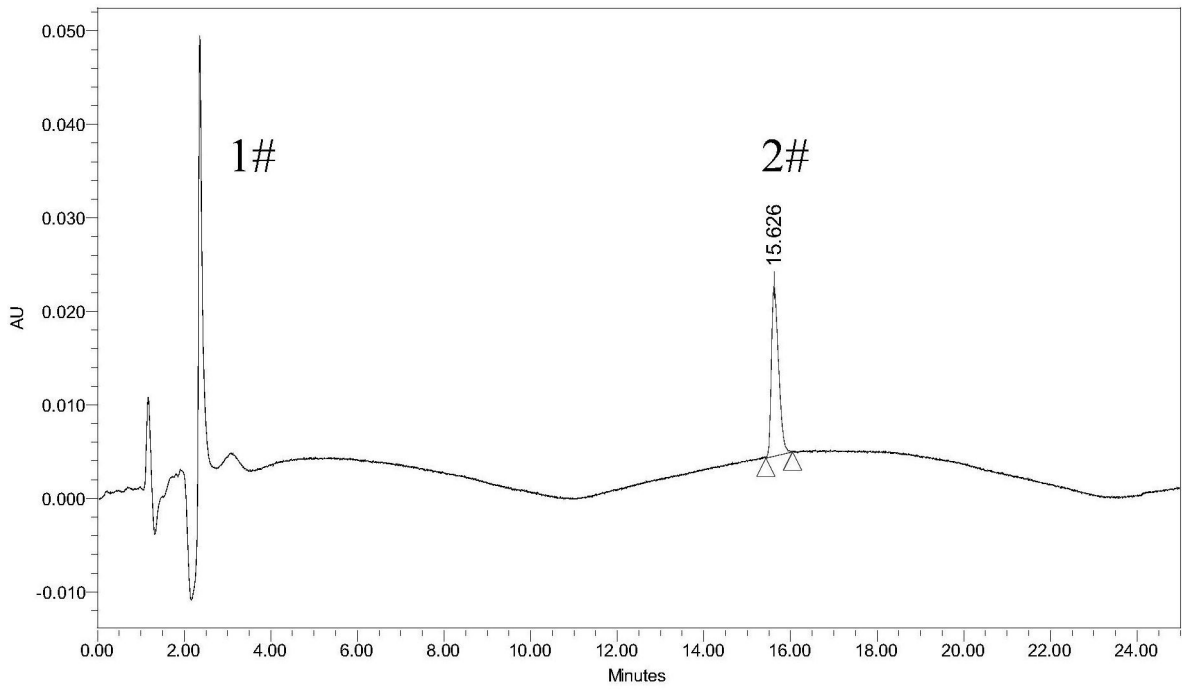


图1

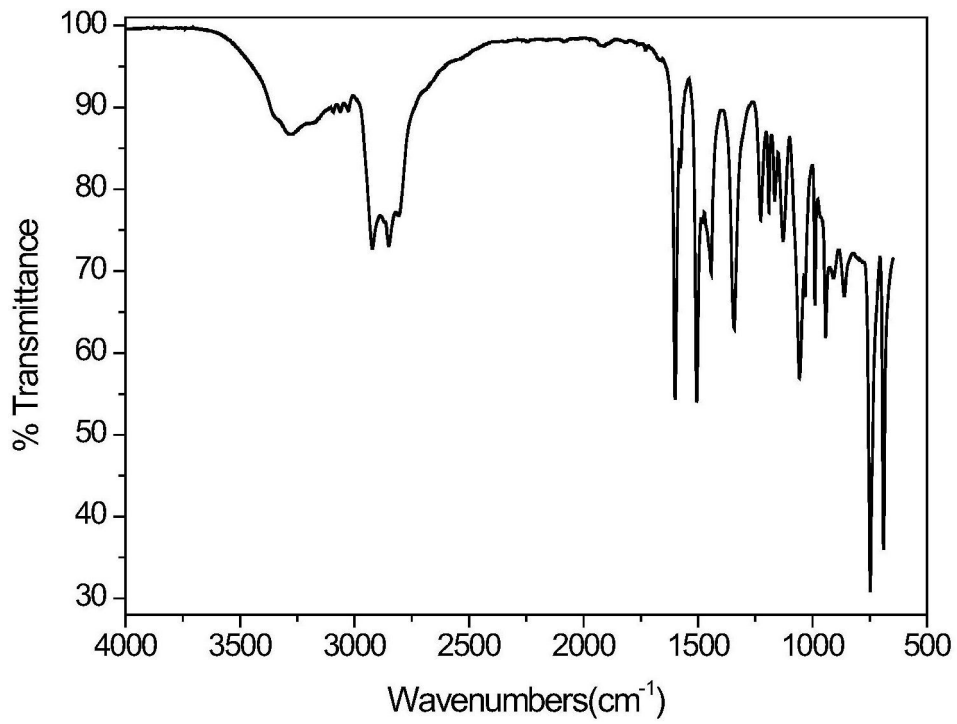


图2

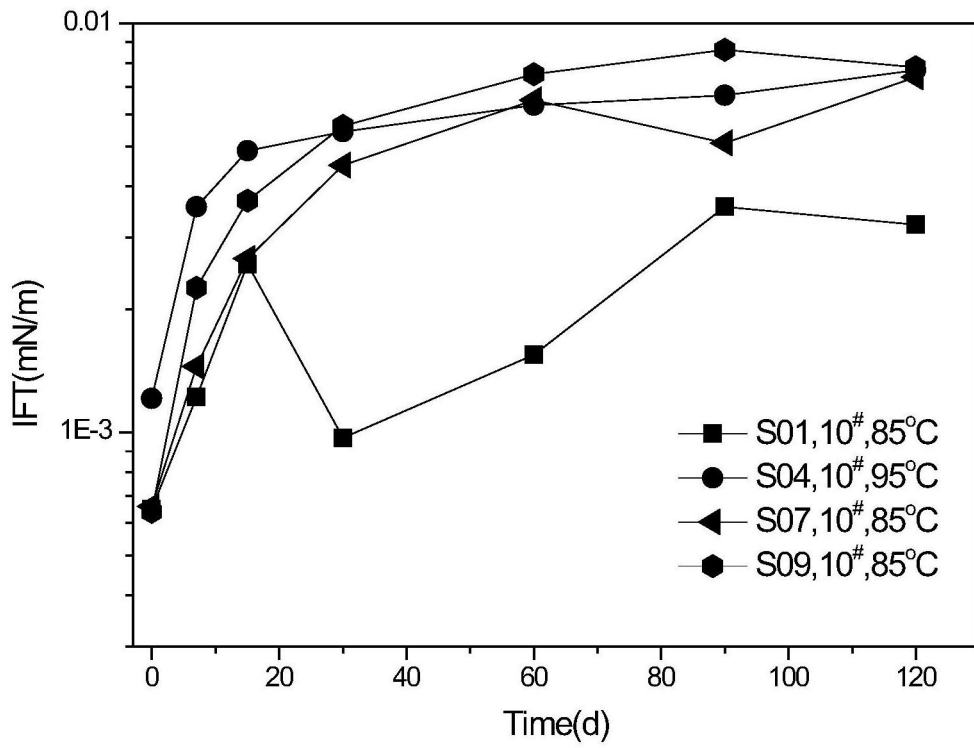


图3

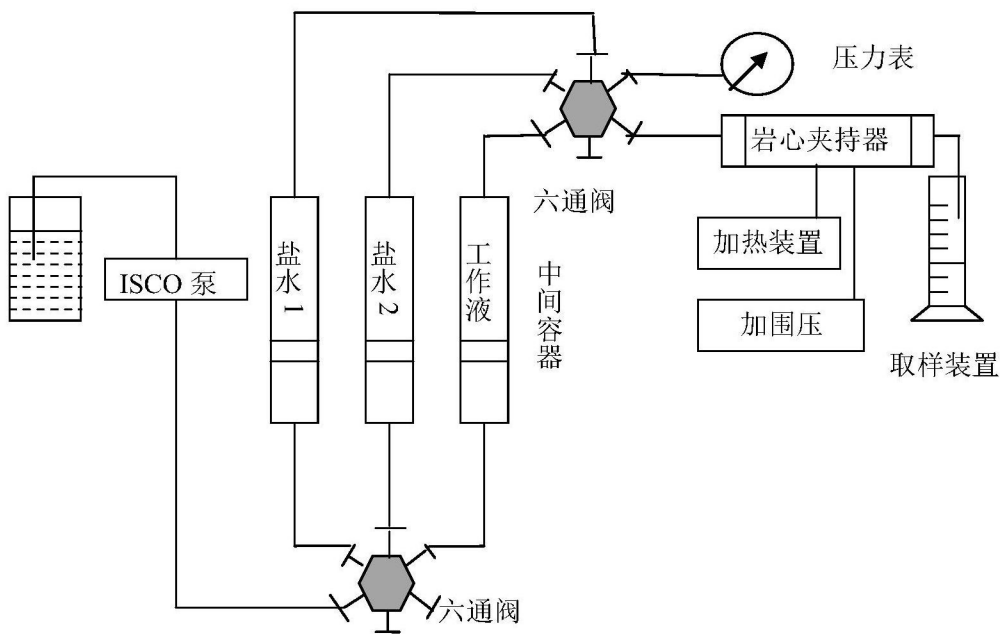


图4