



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116194548 A

(43) 申请公布日 2023.05.30

(21) 申请号 202180062343.9

(22) 申请日 2021.07.12

(30) 优先权数据

63/051192 2020.07.13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2021/041337 2021.07.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/015673 EN 2022.01.20

(71) 申请人 艾德凡斯化学公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 E·阿西瓦坦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 段菊兰 彭昶

(51) Int.Cl.

C09K 8/594 (2006.01)

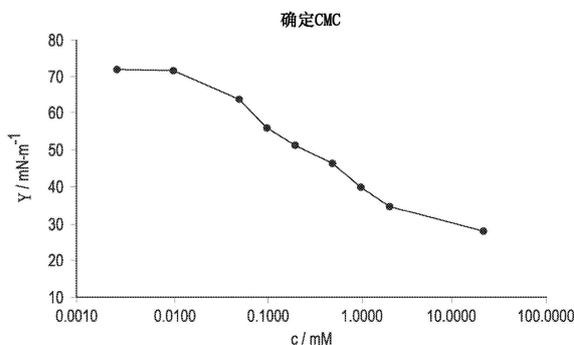
权利要求书5页 说明书41页 附图7页

(54) 发明名称

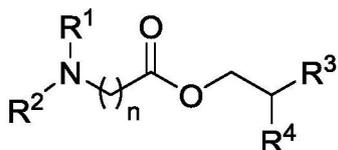
用于油气开采的支链氨基酸表面活性剂

(57) 摘要

用于适于烃采收的制剂和方法的支链表面活性剂。这些制剂包括适于压裂、提高油和或气采收率和生物基油的采收和/或开采的制剂。



1. 用于采收烃的制剂,其包含:
至少一种下式的表面活性剂:



其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、氧原子和 C_1 - C_6 烷基,其中所述 C_1 - C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;

n 是2至5的整数(包括2和5);

R^3 是 C_5 - C_{12} 烷基;

R^4 是 C_3 - C_{10} 烷基;

末端氮任选进一步被 R^5 取代,其中 R^5 选自氢、氧原子和 C_1 - C_6 烷基,其中所述 C_1 - C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;

任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话所述抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根;和

水相。

2. 权利要求1所述的制剂,其进一步包含至少一种另外的表面活性剂,所述另外的表面活性剂选自:阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性离子表面活性剂,所述阴离子表面活性剂具有12至24个碳原子的疏水链,选自磺酸盐表面活性剂、硫酸盐表面活性剂。

3. 权利要求1所述的制剂,其中所述水相包含至少一种无机盐,所述无机盐选自:氯化钠、硫酸钠、氯化钾、硫酸镁和氯化镁。

4. 权利要求1所述的制剂,其进一步包含至少一种聚合物,所述至少一种聚合物选自:季铵化合物,诸如包含二烯丙基二烷基季铵单体的阳离子聚合物,和/或阴离子表面活性剂,优选包含选自丙烯酸、甲基丙烯酸及其组合的阴离子单体的阴离子聚合物,其中所述阴离子聚合物的平均分子量范围为大约50,000至大约10,000,000。

5. 权利要求1所述的制剂,其进一步包含卵磷脂或改性卵磷脂。

6. 权利要求1所述的制剂,其进一步包含至少一种水不混溶性溶剂。

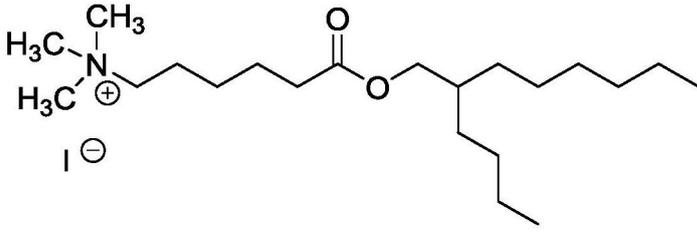
7. 权利要求1所述的制剂,其进一步包含至少一种水混溶性溶剂。

8. 权利要求1所述的制剂,其进一步包含至少一种气体,所述气体选自:空气、氮气、二氧化碳和天然气。

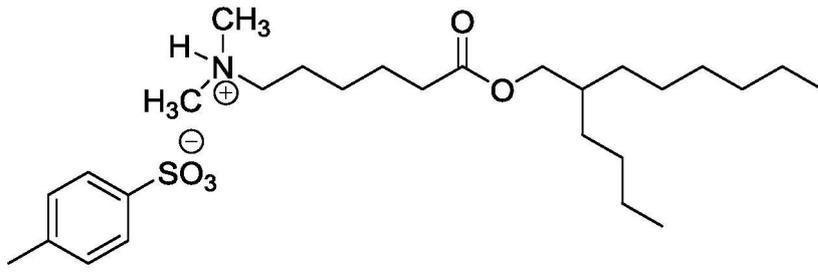
9. 权利要求1所述的制剂,其进一步包含至少一种选自以下的添加剂:氯化氢、铵盐、碳酸氢铵、碳酸铵或氢氧化铵、醇、交联剂、破胶延迟剂(breaker delay agents)、粒子(particles)、支撑剂、气体组分、破胶助剂(breaker aids)、氧清除剂、醇类、结垢抑制剂、腐蚀抑制剂、降滤失剂、杀生物剂/杀细菌剂、减摩剂和胶乳。

10. 权利要求1所述的制剂,其中所述表面活性剂包含以下的至少一种:

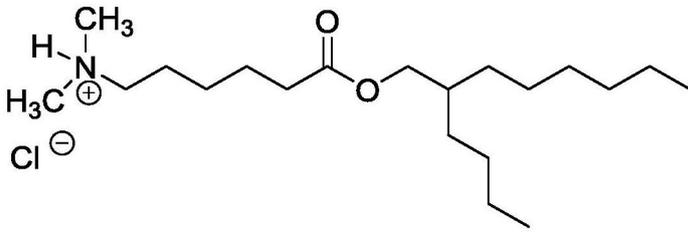
6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N,N-三甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓碘化物,其具有下式:



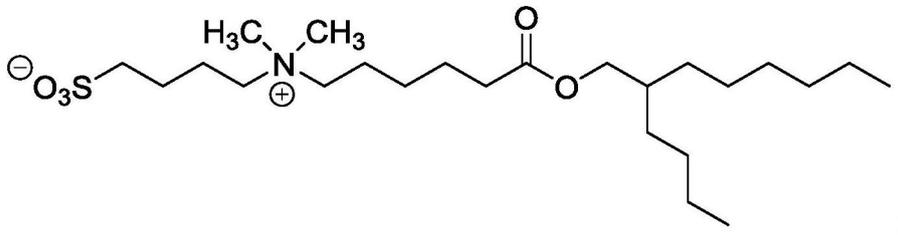
十二烷基-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐,其具有下式:



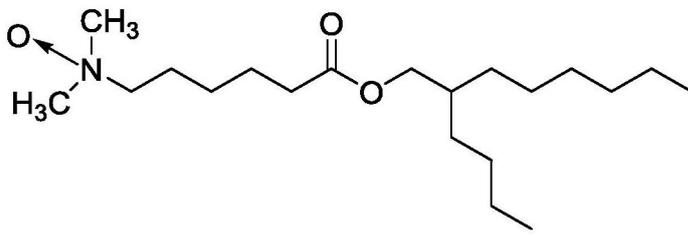
6-(十二烷氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物,其具有下式:



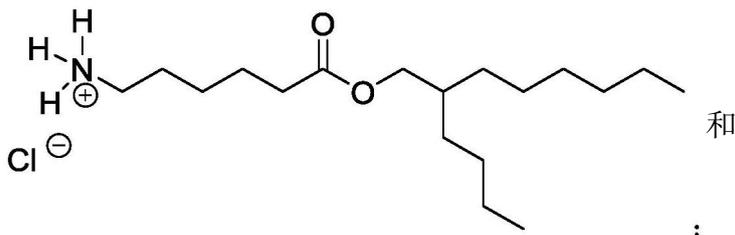
4-((6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己基)二甲基铵基)丁烷-1-磺酸盐,其具有下式:



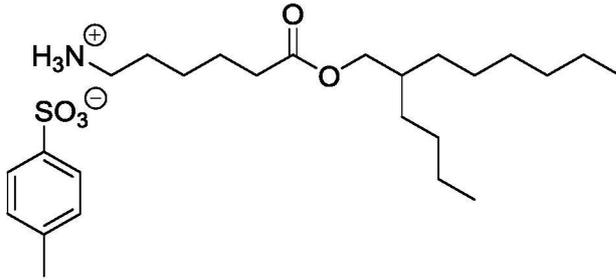
6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯N-氧化物,其具有下式:



6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物,其具有下式:



6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐,其具有下式:



11. 采收烃的方法,其包括以下步骤:

提供至少一种权利要求1所述的制剂;

将所述至少一种制剂注入井中;以及

在将所述制剂注入所述井中的步骤之后从所述井中采收材料。

12. 采收烃的方法,其包括以下步骤:

提供至少一种权利要求1所述的制剂;

将所述制剂与包括生物油的材料混合;以及

从混合物中采收所述生物油。

13. 权利要求12所述的方法,其中所述包括生物油的材料是酒糟。

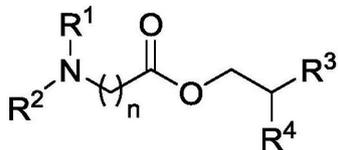
14. 采收烃的方法,其包括以下步骤:

将发泡流体组合物引入油井或气井中,并用所述发泡流体组合物进行作业,其中所述发泡组合物包含:

基础流体,其包含:油基流体或水基流体;

气体;

至少一种下式的表面活性剂:



其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、氧原子和 C_1-C_6 烷基,其中所述 C_1-C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;

n 是2至5的整数(包括2和5);

R^3 是 C_5-C_{12} 烷基;

R^4 是 C_3-C_{10} 烷基;

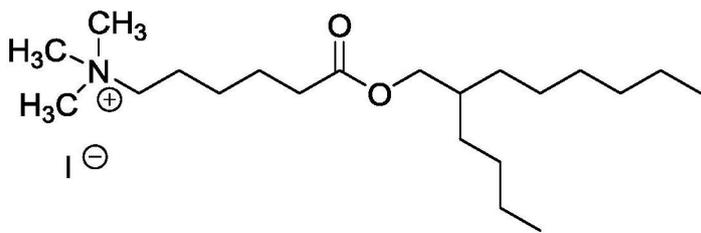
末端氮任选进一步被 R^5 取代,其中 R^5 选自氢、氧原子和 C_1-C_6 烷基,其中所述 C_1-C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;

任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话所述抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根。

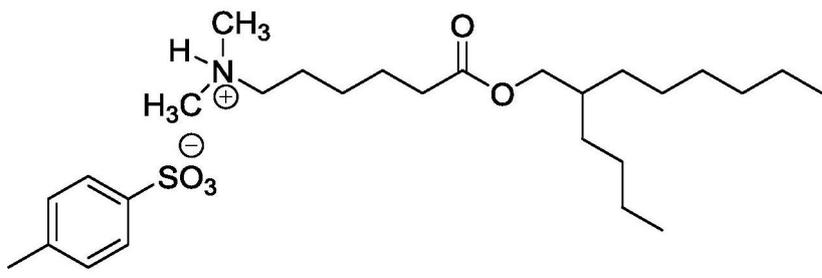
15. 权利要求14所述的方法,其中所述作业选自:气举作业、钻井作业、完井作业、增产作业、压裂作业、注入作业、强化采油作业及其组合。

16. 权利要求14所述的方法,其中所述表面活性剂包含以下的至少一种:

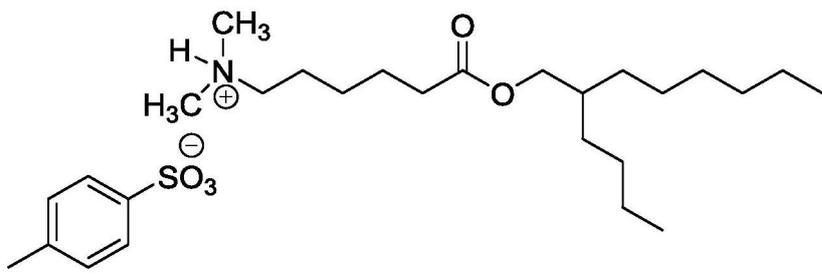
6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N,N-三甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓碘化物,其具有下式:



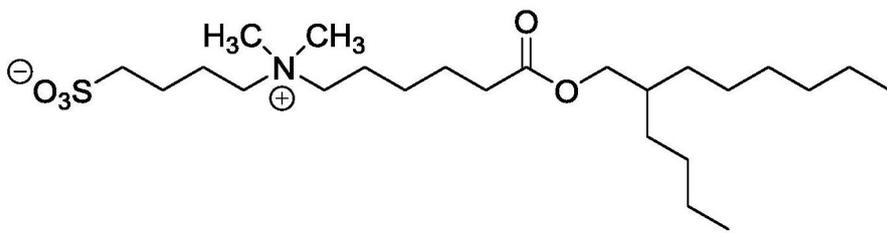
6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐,其具有下式:



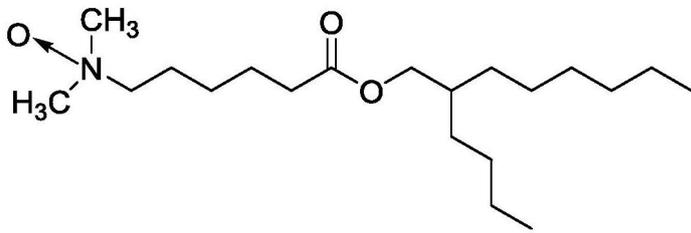
6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐,其具有下式:



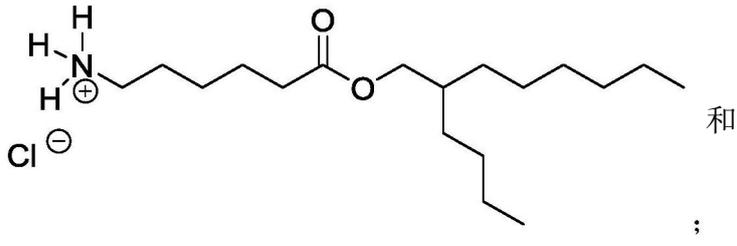
44-((6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己基)二甲基铵基)丁烷-1-磺酸盐,其具有下式:



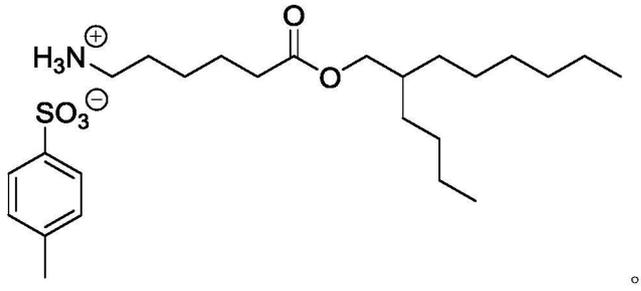
6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯N-氧化物,其具有下式:



6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物,其具有下式:



6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐,其具有下式:



用于油气开采的支链氨基酸表面活性剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2020年7月13日提交的临时申请号63/051,192的优先权,其通过引用以其整体并入本文。

技术领域

[0003] 本公开涉及用于开采和采收烃的支链表面活性剂,所述烃包括来自井的油和气,以及来自生物基工艺的油。此类支链表面活性剂可包括氨基酸的衍生物,其中衍生物具有表面活性性质。

背景技术

[0004] 表面活性剂(具有表面活性性质的分子)广泛用于石油和天然气的商业开采。这些制剂可包括用于从地球和生物基来源采收烃的多种液体、乳液和泡沫。石油和天然气均可被发现与水或与水溶性基质接触,因此,在制剂中可包括表面活性剂以改善油和/或气的采收。理想地,用于此类开采和采收工艺的制剂易于制造、部署和再利用(如果可行的话)。

[0005] 表面活性剂可以是不带电荷的、两性离子的、阳离子的或阴离子的。尽管原则上任何表面活性剂类别(例如阳离子的、阴离子的、非离子的、两性的)均是合适的,但制剂可以包括来自两种或更多种表面活性剂类别的两种或更多种表面活性剂的组合。

[0006] 通常,表面活性剂是两亲性分子,具有相对不溶于水的疏水“尾部”基团和相对水溶性的亲水“头部”基团。这些化合物可以吸附在界面处,诸如两种液体、液体与气体或液体与固体之间的界面。在包含相对极性和相对非极性组分的体系中,疏水尾部优先与相对非极性的一种或多种组分相互作用,而亲水头部优先与相对极性的一种或多种组分相互作用。在水与油之间的界面的情况下,亲水头部基团优先延伸到水中,而疏水尾部优先延伸到油中。当添加到仅水-气体界面时,亲水头部基团优先延伸到水中,而疏水尾部优先延伸到气体中。表面活性剂的存在破坏了水分子之间的至少一部分分子间相互作用,用至少一部分水分子与表面活性剂之间通常较弱的相互作用替代了水分子之间的至少一些相互作用。这导致表面张力降低,并也可用于稳定界面。

[0007] 在足够高的浓度下,表面活性剂可以形成聚集体,其用于限制疏水尾部暴露于极性溶剂。一种此类聚集体是胶束。在典型的胶束中,分子排列成球形,其中一种或多种表面活性剂的疏水尾部优先定位在球内侧,而一种或多种表面活性剂的亲水头部优先定位在胶束的外侧,其中头部优先与极性更高的溶剂相互作用。给定化合物对表面张力的影响及其形成胶束的浓度可作为表面活性剂的定义性特性。

[0008] 从含油地层开发和开采原油可以包括多至三个阶段:一次、二次和三次(或强化)采收。在一次采收期间,地层中存在的自然能(例如水、气体)和/或重力将油驱动到开采井筒中。当从含油地层采出油时,地层内的压力和/或温度可能下降。人工举升技术(诸如泵)可以用于将油带到地面。在一次采收期间通常仅开采储层的原始原油地质储量(Original Oil In Place, OOIP)的大约10%。二次采收技术被用于延长油田的开采寿命,并且通常包

括注入驱替流体诸如水(水驱)以驱替油并将其驱动到开采井筒。

[0009] 二次采收技术通常导致采收储层OOIP的另外20%至40%。但是,即使无限期地继续水驱,通常OOIP的超过一半仍将保持未被采收。水与油之间差的混合效率(由于水与油之间的高界面张力)、地层中的毛细管力、地层的温度、地层中的水的盐度、地层中的油的组成、注入的水通过地层的差的波及和其他因素导致低效率。因此,一次和二次技术在储层中留下了大量的油。

[0010] 鉴于大部分易于开采的油已经从油田中采收,开采者已采用三次技术或强化采收(EOR)技术,该技术提供采收储层OOIP的30%至60%或更多的潜力。EOR的三个主要类别已经在商业上获得成功:热采收、气体注入和化学技术。热采收引入热量(例如,注入蒸汽)以降低原油的粘度,从而改善其流过储层的能力。气体注入使用氮气、二氧化碳或在储层中膨胀的其他气体,以将额外的油推到开采井筒。其他气体溶解在油中以降低其粘度并改善其流动性。化学技术注入表面活性剂(表面活性剂驱)以降低阻止或抑制油滴移动通过储层的界面张力,或者注入使得地层中存在的油能够更容易地移动通过地层的聚合物。

[0011] 化学技术可以在实施一次和/或二次采收技术之前、期间或之后使用。化学技术也可以补充其他EOR技术。表面活性剂驱可包括表面活性剂聚合物(SP)驱和碱表面活性剂聚合物(ASP)驱。在SP驱中,向储层注入含有~1重量%表面活性剂和-0.1重量%聚合物的水和/或盐水。ASP驱除了在SP驱中使用的组分之外还包括碱。ASP体系通常含有~0.5至1重量%的碱、-0.1至1重量%的表面活性剂和~0.1至1重量%的聚合物。通常,SP驱或ASP驱之后注入驱替流体,例如水驱和/或聚合物“推挤流体”。SP或ASP之间的选择取决于待采收的油的酸值、储层盐水中二价阳离子的浓度、项目的经济性、进行水软化或脱盐的能力和其他因素。碱螯合地层盐水中的二价阳离子,并由此减少在穿过地层的驱替期间表面活性剂的吸附。碱还通过与原油中天然存在的环烷酸反应而在地层中原位产生阴离子表面活性剂(环烷酸钠皂)。使用相对便宜的碱减少了表面活性剂保留,并因此降低了所需的表面活性剂的量,并因此也降低了总成本。碱也可以帮助将地层润湿性改变为更加水湿润的状态以改善渗吸速率。

[0012] 在“润湿性改变”(另一种EOR技术)中,将表面活性剂引入到储层中,有时与改变电解质浓度组合,以通过实现水自发渗吸到储层岩石上来驱替吸附的油。该技术不必需要油相和水相之间的低界面张力或形成微乳相。它也不需要驱替流体的良好波及效率,且因此可以用于可被压裂并且通常具有差的一致性的碳酸盐储层。用于SP驱和ASP驱的表面活性剂也在润湿性改变方面展示出实用性。

[0013] 表面活性剂体系,在注入到含油地层中之后,从地层中吸收原油和盐水,以原位形成多相微乳液。当完井时,微乳液与储层原油不混溶,且表现出与原油和盐水的低界面张力(IFT)。商业表面活性剂EOR工艺实现超低IFT(即小于10mN/m)以使地层中不连续的原油液滴移动并产生其中油和水均作为连续相流动的油墙(oil bank)。IFT随盐度、表面活性剂组成、原油组成、地层温度和其他变量而变化。对于阴离子表面活性剂,存在最佳盐度,在该盐度下微乳液溶解等体积的油和水,并且在该盐度下微乳液表现出与油和盐水几乎相等的IFT。超低IFT通常仅存在于与给定微乳液的最佳盐度重叠的窄盐度范围内。

[0014] 如P.Zhao等人(“Development of High-Performance Surfactants for Difficult Oils.”SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium,Tulsa,Okla.,2008年4

月, SPE 113432) 所解释的, “选择用于强化采油应用的表面活性剂需要用来自目标储层的原油进行实验室测试, 并且可能付出相当大的努力以找到合适的表面活性剂和其他……组分……, 诸如聚合物、电解质、助表面活性剂和助溶剂。”

[0015] 在干磨乙醇工艺中, 将黄色马齿玉米碾磨、液化并送至发酵罐。加入酶和酵母以将淀粉转化为乙醇, 随后将乙醇蒸馏掉。这留下称为全酒糟的浆料。然后经由离心将包含浓缩的油级分的全酒糟分离成分别称为稀酒糟和湿饼的液体级分和固体级分。在将稀酒糟的一部分再循环以帮助液化磨碎的玉米的同时, 剩余的部分经由蒸发浓缩到稠酒糟 (或糖浆) 中, 其经干燥并与湿饼混合以形成干酒糟及其可溶物 (distillers' dried gains with solubles, DDGS)。这作为牛饲料出售, 并且是蛋白质的良好来源。

[0016] 由于干磨对油级分的浓缩作用, 从稠酒糟中提取的玉米油已经成为乙醇工业的有益副产品。尽管除去玉米油降低了 DDGS 的能量密度, 但一些研究表明 DDGS 中的高油含量干扰奶牛的产奶并导致猪中不期望的猪腹。因此, 除去一部分油不仅导致有价值的副产物, 而且还可以改善 DDGS 质量。

[0017] 从稠酒糟中提取玉米油的现有方法包括溶剂提取 (通常是己烷) 和倾析。己烷提取虽然有效, 但耗能大, 且需要大量资本投资。倾析需要很少的资本投资, 并且具有与己烷提取同样有效的潜力。

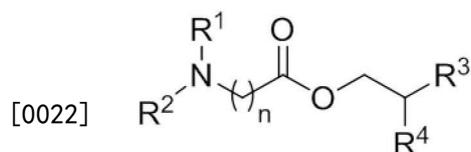
[0018] 使用离心机的倾析利用油和水相之间的密度差来对悬浮在溶液中的油产生浮力。为了使浮力足够强以克服作用在油上的界面相互作用和表面摩擦, 各个油滴必须足够大以便可以产生足够的力。目前工业上使用的分离装置可以分离直径小至二十微米的粒子。目前玉米油倾析的成功高度依赖于上游加工条件。使用高温、高或低 pH、较细的研磨程度和长保留期的工艺倾向于表现出提高的油产率。这些苛刻的条件可能不是提取用于人或动物消耗的油的优选方式, 因为此类条件可能不利地影响最终产品的营养和感官性质。

发明内容

[0019] 本公开提供了用于从井中以及在一些应用中从用于生物基工艺的油基燃料和水性介质的混合物中提取油和天然气以生产烃燃料 (诸如生物柴油) 的制剂。这些产品可以配制成包含一种或多种来自本文中公开的一种或多种表面活性剂类别的表面活性剂。表面活性剂可用作乳化剂、润湿剂、分散剂和/或用于改善烃的采收率和或烃从包含水的环境中的分离的试剂。

[0020] 本公开提供了具有表面活性性质的氨基酸衍生物形式的用于油气开采的表面活性剂。氨基酸可以是天然存在的或合成的氨基酸, 或它们可以经由分子, 诸如内酰胺 (例如己内酰胺) 的开环反应来获得。氨基酸可以官能化以形成具有表面活性性质的化合物。特征性地, 这些化合物可具有低临界胶束浓度 (CMC) 和/或降低液体表面张力的能力。

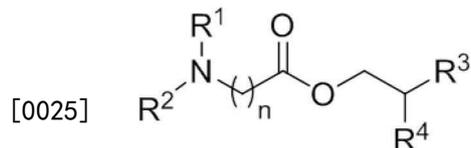
[0021] 本公开提供了压裂流体制剂, 其包含至少一种式 I 的表面活性剂:



式I

[0023] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、氧原子和 C_1 - C_6 烷基,其中 C_1 - C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代; n 是2至5的整数(包括2和5); R^3 是 C_5 - C_{12} 烷基; R^4 是 C_3 - C_{10} 烷基;末端氮任选进一步被 R^5 取代,其中 R^5 选自氢、氧原子和 C_1 - C_6 烷基,其中 C_1 - C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;并且任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根;聚合物或粘弹性表面活性剂。

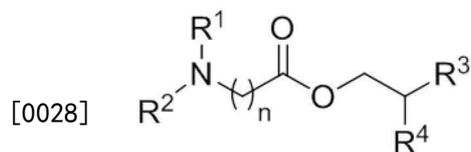
[0024] 本公开进一步提供了用于改进采油(Improved Oil Recovery)的流体,其包含至少一种式I的表面活性剂:



式I

[0026] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、氧原子和 C_1 - C_6 烷基,其中 C_1 - C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代; n 是2至5的整数(包括2和5); R^3 是 C_5 - C_{12} 烷基; R^4 是 C_3 - C_{10} 烷基;末端氮任选进一步被 R^5 取代,其中 R^5 选自氢、氧原子和 C_1 - C_6 烷基,其中 C_1 - C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;并且任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根;线性、交联和/或嵌段共聚物;和/或任选的粘弹性表面活性剂;和任选的助表面活性剂。

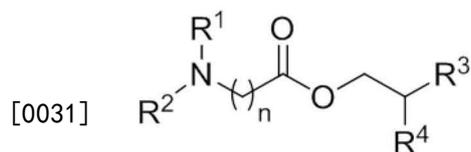
[0027] 本公开还提供了用于回收生物生产的油的制剂,其包含至少一种式I的表面活性剂:



式I

[0029] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、氧原子和 C_1 - C_6 烷基,其中 C_1 - C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代; n 是2至5的整数(包括2和5); R^3 是 C_5 - C_{12} 烷基; R^4 是 C_3 - C_{10} 烷基;末端氮任选进一步被 R^5 取代,其中 R^5 选自氢、氧原子和 C_1 - C_6 烷基,其中 C_1 - C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;并且任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根;和水。

[0030] 本公开进一步提供了用于压裂流体和油或天然气的混合物的制剂,其包含至少一种式I的表面活性剂:



式I

[0032] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、氧原子和 C_1 - C_6 烷基,其中 C_1 - C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代; n 是2至5的整数(包括2和5); R^3 是 C_5 - C_{12} 烷基; R^4 是 C_3 - C_{10} 烷基;末端

氮任选进一步被 R^5 取代,其中 R^5 选自氢、氧原子和 C_1-C_6 烷基,其中 C_1-C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;并且任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根;和水,以及任选的气体。

[0033] 本公开的上述和其他特征以及实现它们的方式将通过参考以下结合附图对实施方案的描述而变得更加明显且将被更好地理解。

附图说明

[0034] 图1显示了如实施例1B中所述,在 $pH=7$ 时测得的表面张力对浓度的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力(γ),且X轴描绘了以毫摩尔(mM)为单位的浓度(c)。

[0035] 图2A显示了如实施例2B中所述,在 $pH=7$ 时测得的表面张力对浓度的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力(γ),且X轴描绘了以毫摩尔(mM)为单位的浓度(c)。

[0036] 图2B显示了如实施例2C中所述,作为表面张力对时间的变化的动态表面张力的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力,且X轴描绘了以毫秒(ms)为单位的表面寿命(surface age)。

[0037] 图3显示了如实施例3B中所述,在 $pH=7$ 时测得的表面张力对浓度的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力(γ),且X轴描绘了以毫摩尔(mM)为单位的浓度(c)。

[0038] 图4A显示了如实施例4B中所述,在 $pH=7$ 时测得的表面张力对浓度的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力(γ),且X轴描绘了以毫摩尔(mM)为单位的浓度(c)。

[0039] 图4B显示了如实施例4C中所述,作为表面张力对时间的变化的动态表面张力的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力,且X轴描绘了以毫秒(ms)为单位的表面寿命。

[0040] 图5A显示了如实施例5B中所述,在 $pH=7$ 时测得的表面张力对浓度的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力(γ),且X轴描绘了以毫摩尔(mM)为单位的浓度(c)。

[0041] 图5B显示了如实施例5C中所述,作为表面张力对时间的变化的动态表面张力的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力,且X轴描绘了以毫秒(ms)为单位的表面寿命。

[0042] 图6A显示了如实施例6B中所述,在 $pH=7$ 时测得的表面张力对浓度的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力(γ),且X轴描绘了以毫摩尔(mM)为单位的浓度(c)。

[0043] 图6B显示了如实施例6C中所述,作为表面张力对时间的变化的动态表面张力的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力,且X轴描绘了以毫秒(ms)为单位的表面寿命。

[0044] 图7A显示了如实施例7B中所述,在 $pH=7$ 时测得的表面张力对浓度的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力(γ),且X轴描绘了以毫摩尔(mM)为单位的浓

度(c)。

[0045] 图7B显示了如实施例7C中所述,作为表面张力对时间的变化的动态表面张力的图,其中Y轴描绘了以毫牛顿/米(mN/m)为单位的表面张力,且X轴描绘了以毫秒(ms)为单位的表面寿命。

具体实施方式

[0046] I. 定义

[0047] 本文中所述的短语“在使用这些端点的任何范围内”在字面上是指可选自此短语前列出的任何两个值的任何范围,无论这些值在列表的较低部分还是在列表的较高部分。例如,一对值可以选自两个较低的值、两个较高的值或一个较低的值和一个较高的值。

[0048] 本文中所述的词语“烷基”是指任何饱和碳链,其可以是直链或支链。

[0049] 本文中所述的短语“表面活性”是指相关化合物能够降低其至少部分溶于其中的介质的表面张力,和/或与其他相的界面张力,并因此可以至少部分吸附在液体/蒸气和/或其他界面处。术语“表面活性剂”可应用于此类化合物。

[0050] 关于不精确的术语,术语“大约”和“大致”可互换地用于指包括所述测量值并还包括与所述测量值相当接近的任何测量值的测量值。如相关领域普通技术人员所理解和容易确定的那样,与所述测量值相当接近的测量值偏离所述测量值相当小的量。例如,此类偏差可归因于测量误差或为优化性能而进行的微小调整。在确定相关领域普通技术人员不容易确定此类相当小的差异的值的值的情况下,术语“大约”和“大致”可理解为是指所述值的加或减10%。

[0051] 本公开提供了用于烃的开采和/或采收的制剂。此类制剂包括:压裂流体;改进采油(IOR)注入流体;用于增加天然气产量的制剂;用于从诸如酒糟;以及蔬菜、水果和坚果等来源采收生物油的制剂。

[0052] II. 压裂流体

[0053] 为了从含烃地下地质地层中采收烃,将井筒钻入地层中,以提供烃从地层内的储层到地面的流动路径。但是,通常需要被称为水力压裂的增产技术来改进流动路径和烃从油井或气井中的采收。

[0054] 在水力压裂中,将专用流体以超过可通过地层岩石的天然渗透性散逸的速率泵入目标地层中。在该技术中使用的专用流体被称为压裂流体。流体导致压力逐渐增加,直到这种压力超过地层岩石的强度。当这种情况发生时,地层岩石破裂并且开始出现所谓的“裂缝”。随着连续的泵送,裂缝在长度、宽度和高度上增长。通过应用这种增产技术产生的裂缝为烃生成了到井筒的传导路径。

[0055] 理想地,压裂流体应在安置期间在井筒内的管道中赋予最小压降,并且具有足够的粘度以携带防止裂缝闭合的支撑剂材料。此外,压裂流体应具有最小的漏失速率以避免流体迁移到地层岩石中,尤其是使得裂缝可以生成和扩展,并且应降解以便不留下可能阻止烃准确流入井筒中的残余物质。

[0056] 一些压裂流体包含:(a)水性介质,和(b)增稠量的增稠剂组合物,该组合物包含(i)水溶性或水分散性互聚物,该互聚物具有与其化学键合的疏水性侧基,(ii)非离子表面活性剂,该非离子表面活性剂具有能够与所述有机聚合物上的疏水性基团缔合的一个或多

个疏水性基团,和(iii)水溶性电解质。此外,流体优选含有稳定量的硫代硫酸盐。作为一个实例,丙烯酰胺和丙烯酸十二烷基酯的互聚物与非离子表面活性剂(HLB为10至14)结合使用,以增稠KCl和硫代硫酸钠的稀水溶液;该水溶液具有用于用作高温水力压裂流体的优异性质。参见例如,标题为“Hydraulic Fracturing Process and Compositions”(水力压裂方法和组合物)的公开PCT申请W0 87/01758。

[0057] 一些压裂流体包含:具有增加的低剪切粘度的水性液体介质,所述增加的低剪切粘度通过将以下分散到水性介质中来提供:(1)具有疏水性侧基的水溶性聚合物,例如丙烯酰胺-丙烯酸十二烷基酯共聚物,和(2)水分散性表面活性剂,例如油酸钠,或十二烷基聚氧乙二醇单醚。参见,例如,标题为“Water-Dispersible Hydrophobic Thickening Agent”(水分散性疏水性稠化剂)的美国专利号4,432,881。在这些制剂中可以包含本文中所述的本发明的表面活性剂中的至少一些。

[0058] 许多压裂流体包含:水、增稠剂、聚合物凝胶和表面活性剂。备选的压裂流体可以包含粘弹性表面活性剂代替聚合物凝胶。

[0059] 1. 聚合物凝胶

[0060] 聚合物凝胶可以包含以下的一种或多种:线性聚合物、交联聚合物和/或共嵌段聚合物。

[0061] 可用的线性聚合物包括但不限于:瓜尔胶、瓜尔胶衍生物、羟基乙基纤维素、羟基乙基纤维素衍生物、及其混合物。

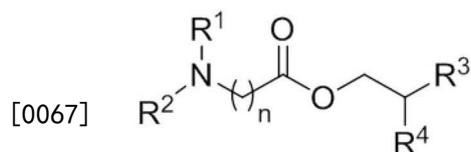
[0062] 可用的交联聚合物包括但不限于与硼酸盐、锆酸盐和/或钛酸盐的离子交联的聚合物。

[0063] 可用的共嵌段聚合物包括但不限于烷基酚的聚环氧乙烷缩合物,例如具有含有大约6至大约20个碳原子的直链或支链构型的烷基基团的烷基酚与环氧乙烷的缩合产物,环氧乙烷以等于每摩尔烷基酚大约1至大约10摩尔环氧乙烷的量存在。此类化合物中的烷基取代基可以衍生自聚合的丙烯、二异丁烯、辛烷或壬烷。

[0064] 2. 表面活性剂

[0065] 本公开的农药制剂包含一种或多种表面活性剂,也称为表面活性剂体系。包含表面活性剂体系以乳化组合物,和/或充当辅助剂。表面活性剂体系包含至少一种表面活性剂,其可以是两性表面活性剂、两性离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂,以及任选的至少一种其他表面活性剂,所述至少一种表面活性剂可以是两性表面活性剂、两性离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂或其组合。此类表面活性剂应与本文中描述的基本组分在物理和化学上相容,或不应以其他方式不适当地损害产品稳定性、美观性或性能。

[0066] 用于本公开的压裂流体的合适表面活性剂包括一种或多种式I的表面活性剂和/或助表面活性剂:



式I

[0068] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、氧原子和 C_1-C_6 烷基,其中 C_1-C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代; n 是2至5的整数(包括2和5); R^3 是 C_5-C_{12} 烷基; R^4 是 C_3-C_{10} 烷基;末端氮任选进一步被 R^5 取代,其中 R^5 选自氢、氧原子和 C_1-C_6 烷基,其中 C_1-C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;并且任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根。

[0069] 合适的表面活性剂或助表面活性剂可包括本文中所述的表面活性剂1-7的任何的一种或多种。

[0070] 表面活性剂体系在压裂流体制剂中的浓度范围可以为按组合物的重量计大约20重量%或更大、大约30重量%或更大、大约40重量%或更大,或大约50重量%或更小、大约60重量%或更小、大约70重量%或更小、或大约80重量%或更小,或在使用这些端点的任何范围内。

[0071] 3. 稠化剂

[0072] 压裂流体制剂可包括具有疏水性侧基的水溶性聚合物,例如丙烯酰胺-丙烯酸十二烷基酯共聚物。

[0073] 4. 粘弹性表面活性剂

[0074] 粘弹性表面活性剂通常定义为基本上不含聚合物的试剂。各种粘弹性表面活性剂流体公开在例如美国专利号4,615,825、4,725,372、4,735,731、CA-1298697、美国专利号5,551,516、5,964,295、5,979,555和6,232,274中。一种公知的不含聚合物的水性压裂流体包含粘弹性表面活性剂(其已由Schlumberger公司以商标ClearFRAC商业化)以及季铵盐(N-二十二碳烯基-N,N-双(2-羟基乙基)-N-甲基氯化铵)与异丙醇和盐水的混合物,所述盐水优选包含3重量%的氯化铵和4重量%的氯化钾。

[0075] 5. 其他添加剂

[0076] 任选的添加剂包括可以降低或减轻可能夹带在采收的油中的固体(诸如砂)的影响的化合物。这些化合物包括粘土稳定或砂稳定材料。合适的粘土稳定或砂稳定材料包括环氧树脂、多官能阳离子聚合物。诸如聚(N-丙烯酰胺基甲基三乙基氯化铵)或聚(乙烯基苄基三甲基氯化铵)。

[0077] 可以加入到本发明的流体中的另外其他任选的成分包括但不限于腐蚀抑制剂、氧清除剂和杀细菌剂。

[0078] 6. 制造方法

[0079] 方法包括将表面活性剂或表面活性剂体系、聚合物和/或粘弹性表面活性剂与水组合的步骤。该步骤还可以包括添加任何上述添加剂。上述组分和化合物可以以任何顺序加入到彼此的一个或多个中,并且可以以任何量加入,以及在一个或多个单独的步骤中加入,例如全部或部分加入。在使用压裂流体的一些方法中,在注入到井中时,将大量的水与该流体组合。

[0080] 7. 使用方法

[0081] 本公开的压裂流体制剂在室温和大气压下可以为液体形式,关键组分溶解于其中。

[0082] 如果生成浓缩压裂流体,则其意在与水性介质混合,与水性介质的混合可以在使用该流体之前和/或期间发生。可以在水性介质(水)加入到罐中之前、同时或之后,将浓缩

制剂加入到罐中。浓缩流体在注入到井中时可被明显稀释,其中井本身已经包括水。在一些情况下,可以将流体注入到井中,并然后引入水或在一些情况下引入额外的水。

[0083] 本公开的稀释的压裂制剂中的水含量可以为基于稀释的组合物的总重量的大约75重量%或更大、大约90重量%或更大、大约99重量%或更大、或大约99.9重量%或更大,并且最终将取决于将本公开的浓缩农药制剂中的压裂成分稀释至即用型组合物中的期望浓度所需的水量。

[0084] 当与水性介质混合并稀释于其中时,流体的组分意在均匀地分布于水性介质中。

[0085] III. 用于改进采油 (IOR) 的制剂

[0086] 原油和/或天然存在的气体存在于某些地下岩石的孔隙内。通常,原油和/或天然存在气体的初次或一次采收利用储油层内的压力来驱动原油向上通过井筒。在一次采收期间,仅提取了原油地质储量的小的百分比,对于大多数储油层而言,通常为大约10%至30%。

[0087] 可以使用水驱或注气来开采额外量的油,这被称为二次采收。二次采收在开采储层中原始原油的高至额外5%至20%的方面是相对便宜且有效的。二次采收向储油层施加压力以驱动原油向上通过井筒。但是,一次和二次采收工艺可以提取储层中原始原油的不到一半。保留的油中的大部分是不连续的,并且通过非常强的毛细作用力保持在岩石中。由于成本,在一次和二次采收工艺完成之后,许多井不再使用。

[0088] 增加所提取的油的量的另外的方法有时被称为强化采油 (EOR), 或改进采油 (IOR) 或三次采收。EOR通过降低油和水之间的界面张力 (IFT) 和通过恢复地层压力以提取原油来改善驱油。三种主要类型的EOR包括化学或苛性碱驱、使用二氧化碳 (CO₂) 注入或烃注入的混相驱替和使用蒸汽驱或原位燃烧的热采收。

[0089] 用于改善从井中采油的另一种方法是混相气驱。混相气驱可以用二氧化碳进行,以降低存在于地下地层中的原油的粘度,以便增加烃向开采井的流动。充当溶剂以降低原油的粘度的二氧化碳是一种有效且相对便宜的混相气体。在混相二氧化碳驱程序期间,二氧化碳通常处于液相和/或超临界相。用于提高混相气驱有效性的方法是向工艺中加入发泡表面活性剂。

[0090] 混相驱替将混相气体引入到储油层中。二氧化碳是最常用的,因为该气体降低了油的粘度并且比液化石油气更便宜。

[0091] 热采收将热量引入储油层中以使原油降低其粘度,从而使油流向井筒。在热采收期间,原油由于所供应的热量的影响而经历物理和化学变化。改变了物理性质,诸如粘度、比重和IFT。化学变化涉及不同的反应,诸如裂化和脱氢。但是,建造巨大的设施和管道系统以产生和运输大量的CO₂是昂贵的,并且许多油田位于建造此类设施不可行的地区。此外,CO₂最适用于较轻质的油田。虽然热采收仅适用于某些油田,尤其是具有浅的深度和重油驱采的那些,但是可以在注入之后注入较便宜的流体(诸如粘性水),然后是单独的水。表面活性剂、粘性水和水的注入涉及将原油驱替到开采井中。

[0092] 再另一种三次采收工艺涉及化学或苛性碱驱。这种类型的EOR使用包含表面活性剂、聚合物和/或苛性化合物的水驱。水驱降低了IFT并将原油从岩石中推出。可以通过注入含有表面活性剂的水驱来使这种呈不流动的、毛细捕获的液滴形式的原油流动。表面活性剂与原油相互作用形成微乳液,其将毛细捕获力降低到非常低的水平。一旦流动起来,原油

就会形成增长的墙 (growing bank), 这在储层的经驱采部分中几乎没有留下油。在水驱之后, 可以在注入之后注入较便宜的流体 (诸如粘性水), 然后是单独的水。表面活性剂、粘性水和水的注入涉及将原油驱替到开采井中。若干专利和出版物已经论述了使用表面活性剂来强化采油的方法。

[0093] 本发明涉及各种两性表面活性剂作为低吸附表面活性剂用于包括但不限于IOR、钻井、粘弹性表面活性剂、酸化、压裂、发泡和开采的应用的用途, 所述两性表面活性剂包括但不限于烷基酰胺丙基甜菜碱磺酸盐、烷基二甲基甜菜碱磺酸盐、烷基羟基磺基甜菜碱磺酸盐、烷基磺基甜菜碱磺酸盐和烷基胺氧化物磺酸盐。本发明涉及使用磺化剂来与某些两性表面活性剂的双键反应以制备相应的磺化两性表面活性剂, 所述两性表面活性剂包括但不限于亚烷基酰胺丙基甜菜碱、亚烷基二甲基甜菜碱、亚烷基羟基磺基甜菜碱、亚烷基磺基甜菜碱和亚烷基胺氧化物。已经发现磺化两性表面活性剂提供超低界面张力 (IFT)、粘弹性性质、与含有高盐和二价离子的盐水的相容性, 以及在储层岩石上的低吸附。本发明的一些实施方案涉及各种两性表面活性剂作为低吸附表面活性剂用于包括但不限于IOR、钻井、粘弹性表面活性剂、酸化、压裂、发泡和开采的应用的用途, 所述两性表面活性剂包括但不限于烷基酰胺丙基甜菜碱磺酸盐、烷基二甲基甜菜碱磺酸盐、烷基羟基磺基甜菜碱磺酸盐、烷基磺基甜菜碱磺酸盐和烷基胺氧化物磺酸盐。

[0094] 1. 水性注入流体/载体

[0095] 可用于各种制剂的水性载体包括但不限于水、盐水、河水、合成盐水和海水。盐水通常包含一种或多种盐, 诸如一价和/或二价无机盐。

[0096] 在许多本发明的制剂中, 所公开的水性水力压裂组合物的大约40重量%包含载体 (例如, 载体以在至少大约40重量%至大约99.88重量%的范围内 (诸如40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、95重量%或更多) 的量存在于组合物中)。载体可以是能够溶解活性成分和辅助成分并将水力压裂组合物递送至水力压裂位点的任何合适的材料。水是所公开的组合物的液体实施方案的方便载体。水力压裂组合物还可以制备成凝胶、浸液、泡沫或喷雾。

[0097] 2. 碱

[0098] 如本领域已知的, 使用碱形成“原位”表面活性剂, 在一些情况下, 其与注入的表面活性剂协同作用。可用于实践本发明的碱的实例包括但不限于氢氧化钠、碳酸钠、硼酸钠、硅酸钠。通常, 碱以注入流体的0至大约5重量%的浓度使用, 尽管可以根据需要添加更多。

[0099] 3. 增粘剂

[0100] 可用于实践本发明的增粘剂的实例包括但不限于聚丙烯酰胺、AMPS共聚物、黄原胶、其他天然物; 以及本领域通常已知并用于在需要控制流动性和波及效率时增加注入流体粘度的合成胶和聚合物。通常, 增粘剂以注入流体的0至大约1重量%的浓度使用, 尽管可以根据需要使用。

[0101] 4. 助溶剂

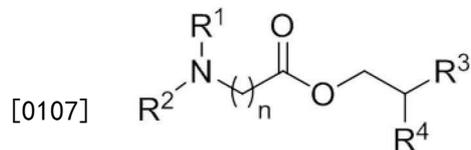
[0102] 可以使用本领域已知的助溶剂, 以降低注入流体的粘度, 改善高浓度下的冻融或相容性。示例性的助溶剂包括但不限于C1-C8醇、C1-C8醇烷氧基化物和甘油。助溶剂以注入流体的0至大约50重量%的浓度使用。

[0103] 5. 表面活性剂和助表面活性剂

[0104] 可以使用的表面活性剂和助表面活性剂的实例包括一种或多种选自阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂的化合物。这些已经被本领域技术人员使用。通常,助表面活性剂以总注入液制剂的0至大约5重量%的浓度使用,尽管可以根据需要添加更多。

[0105] 本发明的IOR流体制剂包含一种或多种表面活性剂,也称为表面活性剂体系。表面活性剂体系可用作分散剂或润湿剂。当制备用于农业应用时,表面活性剂体系也可用作乳化剂组分以形成液体杀真菌剂形成物的稳定乳液。乳化剂组分也可用于形成稳定的可乳化浓缩物。表面活性剂体系包含少一种表面活性剂,其可以是两性表面活性剂、两性离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂,以及任选至少一种其他表面活性剂,所述其他表面活性剂可以是两性表面活性剂、两性离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂或其组合。

[0106] 用于本公开的杀真菌制剂的合适表面活性剂包括一种或多种式I的表面活性剂和/或助表面活性剂:



式I

[0108] 其中R¹和R²独立地选自氢、氧原子和C₁-C₆烷基,其中C₁-C₆烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;n是2至5的整数(包括2和5);R³是C₅-C¹²烷基;R⁴是C₃-C₁₀烷基;末端氮任选进一步被R⁵取代,其中R⁵选自氢、氧原子和C₁-C₆烷基,其中C₁-C₆烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;并且任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根。

[0109] 合适的表面活性剂或助表面活性剂可包括本文中所述的表面活性剂1-7的任何的一种或多种。

[0110] 杀真菌制剂中一种或多种表面活性剂的总量可以为大约1重量%或更大、大约5重量%或更大、大约10重量%或更大,或大约15重量%或更小、大约20重量%或更小、大约25重量%或更小、大约30重量%或更小、大约35重量%或更小,或在使用这些端点的任何范围内。6. 助乳化剂或助表面活性剂

[0111] 本发明的一些实施方案包括使用泡沫形成表面活性剂组合物,所述组合物包含至少一种根据本公开的表面活性剂以及至少一种另外的表面活性剂,诸如磺基琥珀酰胺酸盐(sulfosuccinamate)表面活性剂与至少一种选自单酯磺基琥珀酸盐表面活性剂和二酯磺基琥珀酸盐表面活性剂及其共混物的磺基琥珀酸盐表面活性剂的表面活性剂混合物,以及与另外的表面活性剂(其尤其是链烷醇酰胺、烷基硫酸盐、 α -烯炔磺酸盐、甜菜碱类、脂肪酸皂、脂肪醇烷氧基化物、乙氧基化脱水山梨糖醇酯和磺基甜菜碱类)共混的这些表面活性剂混合物产生增加量的稳定泡沫,所述稳定泡沫尤其在海水、海水/柴油混合物和盐水中表现出延长的泡沫半衰期。这些表面活性剂混合物可任选地包含溶剂(其优选为水,或还包含盐的水溶液)、泡沫促进剂(诸如黄原胶)、油(其可以是烃油或植物油)和增稠剂或防腐剂。与现有技术的泡沫形成组合物相比,这些制剂提供了泡沫生成量、泡沫稳定性和泡沫寿命方

面的改进。

[0112] 如本文中所述的一些商业上合意的泡沫形成表面活性剂组合物在各种水性介质中提供改善的发泡性能,所述水性介质包括海水(通常含有大约3.5%的溶解盐的平均质量分数,其最大部分是氯化钠)和盐水(即通常含有最高达12%(诸如0.1%至11%)的一价和二价阳离子的溶解盐的质量分数的水性盐溶液)。改进的表面活性剂组合物在环境温度(通常23°C)和较低温度(诸如1°C直至23°C)或升高的温度(诸如高于23°C直至95°C)下均具有功能。这包括产生提供更大的总泡沫体积、改善的泡沫稳定性和泡沫最大寿命(即泡沫半衰期,50%体积的液体介质从原始泡沫中分离出来所需的时间)的制剂。此外,如本文中充分描述的泡沫形成表面活性剂组合物有利地在较低浓度下提供改善的性能,从而减少环境和工作者暴露,而同时表现出较低的形成水包油乳液的倾向,这也是有利的,因为其将简化开采中的油采收。

[0113] IV. 乳液和/或泡沫

[0114] 水性泡沫形成表面活性剂组合物可以通过添加水或水性盐溶液(诸如海水或盐水,任选地与烃或烃的混合物混合)和有效形成泡沫量的一种或多种本文中所述的泡沫形成表面活性剂组合物而由其制备。也可以使用超临界气体作为液体介质,向其中加入有效形成泡沫量的本文中所述的泡沫形成表面活性剂组合物。本发明中详述的表面活性剂的类型包括阴离子表面活性剂、两种或更多种阴离子表面活性剂的混合物、以及这些中的任何与阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、两性离子表面活性剂和非离子表面活性剂的组合,并且气体可包括例如空气、二氧化碳、氮气、甲烷、或其他天然气体和生产的气体中的一种或多种。

[0115] 用于改进从井中采油的一种方法是混相气驱。混相气驱可以用二氧化碳进行,以降低存在于地下地层中的原油的粘度,以便增加烃向开采井的流动。充当溶剂以降低原油的粘度的二氧化碳是一种有效且相对便宜的混相气体。在混相二氧化碳驱程序期间,二氧化碳通常处于液相和/或超临界相。用于提高混相气驱有效性的方法是向工艺中加入发泡表面活性剂。

[0116] 本发明的一个方面包括在注入气体期间使用根据本发明的泡沫形成表面活性剂组合物从储层或地下含油或气的地质地层中采收石油或天然气的方法。本发明所预期的方法包括使地层中的油或气与泡沫形成表面活性剂组合物中的任何一种或多种以及注入的气体接触,以便帮助采油。本文所预期的使用本文中所述的泡沫形成表面活性剂组合物采收石油或天然气的方法可作为工业标准的一级、二级或三级采收技术中的任何一项或多项的一部分来进行。

[0117] 本发明的泡沫形成表面活性剂组合物可以作为在溶剂或液体溶媒中的溶液使用,其中所述溶剂选自水、水性盐溶液、液化气体、超临界气体和这些的混合物。通常,将表面活性剂掺入到水性介质中,并产生泡沫。如果使用水性盐溶液作为溶剂,则获得水性泡沫形成表面活性剂组合物,其中泡沫形成表面活性剂组合物和水或水性盐溶液的组合优选包含质量分数为至少0.2%,且优选至多10%的溶解的无机盐,并且泡沫可通过在泡沫发生器中与气体紧密混合而由其产生。还可以通过在压力下将气体和泡沫形成表面活性剂组合物的交替段塞引入到地下含油或气的地质地层中而原位产生泡沫,所述泡沫形成表面活性剂组合物在许多情况下还含有水或水性盐溶液。由此通常获得至少0.2%,且优选至多10%的相同

质量分数的溶解的无机盐。

[0118] 乳液在烃(诸如油和天然气)的采收中所起的作用包括泡沫,其可用于例如提高从井源中的气或油的采收。在一些实施方案中,乳液可以与待从例如井或从生物工艺的产物中采收的油或气一起形成。在一些实施方案中,本文中公开的本发明的表面活性剂用于产生乳液,例如泡沫。在另外其他实施方案中,表面活性剂可用于破坏包含待采收的油或气的乳液。

[0119] 泡沫可通过添加有效量的至少一种阴离子表面活性剂来形成,所述阴离子表面活性剂以产生低至10-mN/m的IFT的有效量存在于高盐度发泡流体组合物中。阴离子表面活性剂可以是本发明的表面活性剂或磺酸盐表面活性剂和/或硫酸盐表面活性剂。发泡流体组合物可用于进行作业,包括但不限于气举作业、钻井作业、完井作业、增产作业、压裂作业、注入作业、强化采油作业及其组合。

[0120] 发泡流体在从地下储层采收烃期间用于多种应用。发泡流体包括包含基础流体、发泡剂和气体的流体,所述气体包括但不限于氮气、二氧化碳、空气、甲烷等。基础流体可以发泡以减少所需基础流体的量,从而减少漏失到地层中的流体的量,和/或提供压裂流体中强化的支撑剂悬浮液。“发泡剂”在本文中定义为当气体与基础流体混合时促进基础流体发泡的试剂。

[0121] 在增产作业(例如气井的排液(unloading))期间也可以使用发泡流体来驱替存在于井筒中的任何预先存在的流体和/或地层流体。“预先存在的流体”在本文中定义为在将发泡添加剂和/或发泡流体组合物引入地下储层井筒中之前存在于地下储层井筒中的流体。“地层流体”在本文中定义为从含油地下地层中开采的任何流体,包括但不限于油、天然气、水等。地层流体可以被认为预先存在的流体,但是预先存在的流体可以不必是地层流体。例如,其他井下流体可被注入到地下储层井筒中,并且当将发泡添加剂引入井筒中时,其仍存在于井筒中。因此,在将发泡添加剂和气体引入地下储层井筒中时,井下流体(例如钻井流体、完井流体、压裂流体、注入流体等)可以是“基础流体”。

[0122] 发泡流体的基础流体可以是钻井流体、完井流体、增产流体、压裂流体、注入流体及其组合。此类流体的用途的非限制性实例可以包括将油井或气井排液、强化采油作业、重油采收、钻井作业、压裂作业、压力泵送、注水泥、酸化或其他增产作业等。

[0123] 发泡的钻井流体的非限制性实例可以是其中钻井作业要求钻井流体具有低密度的一种;例如,发泡的钻井流体的密度可以在约2.0ppg(大约0.24g/cm³)独立地至大约8.0ppg(约0.96g/cm³)的范围内。

[0124] 钻井流体通常根据其基础流体进行分类。在水基流体中,固体粒子悬浮在由水或盐水组成的连续相中。油可以在水中乳化,水是连续相。本文中所用的“水基流体”包括具有水性连续相的流体,其中水性连续相可以是全部的水或盐水、水包油乳液或盐水包油乳液。当然,基于盐水的流体是水基流体,其中水性组分是基于水的。油基流体与水基流体相对或相反。

[0125] 本文中所用的“油基流体”包括具有非水连续相的流体,其中所述非水连续相是全部的油、非水流体、油包水乳液、非水包水乳液、油包盐水乳液或非水包盐水乳液。在油基流体中,固体粒子悬浮在由油或另一种非水流体组成的连续相中。水或盐水可以在油中乳化;因此,油是连续相。在油基流体中,油可以由任何油或水不混溶的流体组成,所述水不混溶

的流体可以包括但不限于柴油、矿物油、酯、精炼厂馏分和共混物、或 α -烯烃。如本文所定义的油基流体还可以包括合成基流体或料浆(SBM),其是合成产生的而不是由天然存在的材料精制的。合成基流体通常包括但不必限于乙烯的烯烃低聚物、由植物脂肪酸和醇制成的酯、由醇和多元醇制成的醚和聚醚、链烷烃或芳烃、烷基苯、萜烯和其他天然产物以及这些盐水类型的混合物。

[0126] 一种类型的钻井作业涉及其中将水泥泵送到井筒中的位置的注水泥。注水泥作业可用于在套管柱下入后密封环空、密封漏失层(lost circulation zone)、在现有井中设置用定向工具从井中推出的塞、或堵塞井使得其可被丢弃。在开始注水泥作业之前,确定待置于井筒中的水泥的体积,以及所需的浆料和凝固水泥的物理性质,包括密度和粘度。可驱替钻井流体以将水泥置于井筒中。在井筒中进行初次注水泥以及补注水泥作业时,所使用的水泥浆料通常必须是轻质的,以防止过大的静水压力施加在井筒所穿过的地下地层上。作为结果,已经开发和使用了各种轻质水泥浆料,包括发泡的水泥浆料。

[0127] 除了轻质之外,发泡的水泥浆料还含有压缩气体,这改善了浆料保持压力和防止地层流体在其过渡时间期间流入和流过浆料的能力,所述过渡时间即水泥浆料从真实流体变为硬凝块的时间。除了用作发泡剂的那些之外,其他表面活性剂也可以用作用于防止泡沫浆料过早地分离成浆料和气体组分的泡沫稳定剂,并且其也可以加入到浆料中。发泡的水泥浆料可具有低滤失性质。

[0128] 完井流体具有多种预期的功能和特性。可以将完井流体置于井中以促进在开始开采之前的最终作业。完井流体通常是盐水,包括氯化物、溴化物、甲酸盐,但也可以是任何具有适当密度和流动特性的非破坏性流体。用于形成盐水的合适的盐包括,但不必限于,氯化钠、氯化钙、氯化锌、氯化钾、溴化钾、溴化钠、溴化钙、溴化锌、甲酸钠、甲酸钾、甲酸铵、甲酸铯、及其混合物。完井流体与储层地层以及流体的化学相容性可以是非常重要的。出于各种原因,包括但不限于增加粘度和增加盐水的密度,将化学添加剂(诸如聚合物和表面活性剂)引入到用于修井流体的盐水中是本领域已知的。

[0129] 维修流体,诸如补救流体、增产流体、修井流体等,具有修复受损井所必需的几种功能和特性。此类流体可以用于破坏已经形成的乳液,并且用于除去在钻井、完井和/或开采作业期间可能已经发生的地层损害。术语“补救作业”和“补救剂(remediate)”在本文中定义为包括降低凝胶损害的粘度和/或从地下地层中部分或完全去除任何类型的损害。类似地,术语“补救流体”在本文中定义为包括可用于补救作业的任何流体。增产流体可以是制备用于增产、恢复或提高井的生产率的处理流体,诸如在一个非限制性实例中的压裂流体和/或基质增产流体。

[0130] 水力压裂是一种类型的增产作业,30其在用于改善从地层中的烃采收的方法中使用泵送速率和水压来使地下地层压裂或破裂。一旦产生一个或多个裂缝,将相对于地层渗透性的高渗透性支撑剂泵入断口中以撑开裂缝。当所施加的泵送速率和压力降低或从地层中移除时,裂缝或断口不能完全闭合或复原,因为高渗透性支撑剂使裂缝保持张开。支撑的裂缝或断口提供将开采井筒连接到更大地层区域以提高烃产量的高渗透性路径40。

[0131] 另一种类型的增产作业是其中将油井或气井“排液”的作业。在大多数气井中,水和/或凝析物与气一起产生。在成熟的气井中,逐渐降低的地层压力和气体速度逐渐65导致井变得“积液”。由于在处理具有较高凝析物馏分(condensate cuts)的积液井方面的困难,

因此作业者可以使用各种方法来防止边缘气井中的积液。

[0132] 当一次开采技术(即仅使用初始地层能量来采收原油)、随后的二次水驱技术仅采收存在于地层中的原始原油地质储量的小百分比时,将油井或气井排液可能是必要的。在二次采收作业后,油田的平均采收率为大约25%至35%,而气田的平均采收率为大约70%。由于出油管中的油和水的负荷,因此气井开采系统和油井开采系统通常在其产量方面受到限制。

[0133] 井的气举和/或除液可以使具有积液问题的井能够恢复到连续流动状态,增强当前开采井的流动,重新启动井,及其组合。通常,随着从储层中开采出油和/或气,储层地层的压力降低并且产量下降。另外,由于完井问题,因此井的产量可能随着时间的推移而下降,并且井可能变得难以重新启动。通常用于将这些井除液或“排液”的方法是通过施加化学发泡剂。

[0134] 在R.F.Li等人,“Foam Mobility Control for Surfactant Enhanced Oil Recovery”,SPE 113910,SPE/DOE Symposium on 20 Improved Oil Recovery,Tulsa,Okla.,SPE Journal,March,2010中,描述了通过表面活性剂-交替-气体(SAG)注入原位产生的泡沫在碱/表面活性剂/聚合物(ASP)强化采油(EOR)方法中作为聚合物驱的替代物的用途。

[0135] 胶束、碱性、皂样物质等可用于降低储层中油和水之间的界面张力并使存在于储层内的油流动;然而,可以使用聚合物(诸如聚丙烯酰胺或多糖)来改善流度比和波及效率,这是EOR作业有效性的量度,其取决于注入流体接触的储层的体积。

[0136] 在该方法的一个替代的非限制性实施方案中,该方法可以包括通过将发泡流体组合物引入到其中具有预先存在的流体的地下储层井筒中,将地下含油地层内的油井或气井排液。发泡流体组合物可具有或包含基础流体、气体、至少一种阴离子表面活性剂和至少一种第二表面活性剂,所述第二表面活性剂选自阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂及其组合。至少一种阴离子表面活性剂选自磺酸盐表面活性剂和/或硫酸盐表面活性剂,其中阴离子表面活性剂包含C₂₀-C₂₄碳链和内烯烃。发泡流体组合物具有等于或大于30,000TDS的盐度。表面活性剂以有效使组合物发泡的量存在。该方法还包括至少部分地驱替地下储层井筒内预先存在的流体。

[0137] 在另一种形式中,进一步提供了一种发泡流体组合物,其具有基础流体、气体、至少一种阴离子表面活性剂和至少一种第二表面活性剂。基础流体可以是油基流体、水基流体及其组合或包括上述。阴离子表面活性剂具有至少20个碳原子的疏水链,其中阴离子表面活性剂为磺酸盐表面活性剂、硫酸盐表面活性剂或其组合。阴离子表面活性剂以有效地得到在大约10-1mN/m和大约10-3mN/m之间的IFT的量存在于发泡流体组合物中。至少一种第二表面活性剂包括但不必限于阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂及其组合。发泡流体组合物具有等于或大于30,000总溶解固体(TDS)的盐度。

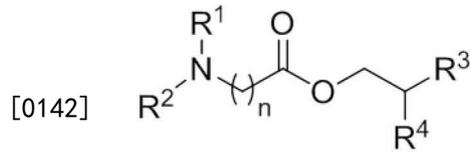
[0138] 在发泡流体组合物的另一个非限制性实施方案中,一种或多种阴离子磺酸盐表面活性剂在其中可具有C₂₀-C₂₄碳链和内烯烃或包含上述,且至少一种阴离子表面活性剂的量范围为基于总的发泡流体组合物的大约1体积%至大约50体积%。

[0139] 在一种形式中,提供了一种方法,该方法可以包括用发泡流体组合物进行作业。发泡流体组合物可以具有基础流体、气体、至少一种具有至少20个碳原子的疏水链的阴离子

表面活性剂或包含上述,其中所述阴离子表面活性剂选自磺酸盐。

[0140] 1. 表面活性剂

[0141] 用于本公开的除草剂制剂的合适表面活性剂包括一种或多种式I的表面活性剂和/或助表面活性剂:



式I

[0143] 其中R¹和R²独立地选自氢、氧原子和C₁-C₆烷基,其中C₁-C₆烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;n是2至5的整数(包括2和5);R³是C₅-C¹²烷基;R⁴是C₃-C₁₀烷基;末端氮任选进一步被R⁵取代,其中R⁵选自氢、氧原子和C₁-C₆烷基,其中C₁-C₆烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;并且任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根。

[0144] 特别地,合适的表面活性剂或助表面活性剂可包括本文中所述的表面活性剂1-7的任何的一种或多种。

[0145] 2. 第二表面活性剂

[0146] 至少一种具有12至24个碳原子的疏水链的阴离子表面活性剂,其中阴离子表面活性剂选自磺酸盐表面活性剂、硫酸盐表面活性剂及其组合,以及至少一种选自阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂及其组合的第二表面活性剂。

[0147] 3. 基础流体

[0148] 基础流体可以是油基流体或水基流体,其选自钻井流体、完井流体、增产流体、压裂流体、气井除液流体、连续管(coiled tubing)作业流体、再循环钻井流体、维修流体、洗井(well clean-out)流体、井干预流体、毛细管连续管流体及其组合。

[0149] 4. 气体

[0150] 本领域中已知的任何合适的气体可与液体制剂的任何合适的液体部分混合。此类气体包括但不限于空气、氮气、二氧化碳、天然气及其任何组合。

[0151] V. 用于采收生物油的流体

[0152] 生物基油包括来自天然存在来源的食用油,其是人类营养的主要成分,并且直到相对近期,还是光甚至能量的来源。油的天然存在来源包括种子和果实,其中一些基本上作为油的来源栽培。可用于燃料(包括生物柴油燃料)的生物基油的来源包括天然存在的大豆和生物工程藻类。可用于提高采收的油的采收率和/或品质的任何制剂和/或方法是有益的。

[0153] 生物基油的其他来源包括来自原料(诸如玉米)发酵和来自富含油的植物(诸如大豆和藻类)加工的酒糟。本发明的一些实施方案包括用于帮助从油和水乳液中提取乳化油的制剂。组合物可包含非离子表面活性剂,所述非离子表面活性剂选自烷氧化化植物油、烷氧化化植物脂肪、烷氧化化动物油、烷氧化化动物脂肪、烷基多糖苷、烷氧化化甘油、及其混合物。组合物可包含含硅粒子。还提供了一些从玉米至乙醇工艺中采收油的方法。这些方法可包括将组合物加入玉米至乙醇工艺的工艺流中,以及从工艺流中提取油的步骤。

[0154] 用于采收食用油的制剂仅包含其特征在于通常被管理机构(诸如美国农业部和美国食品和药品管理局)视为安全的(GRAS)的试剂。

[0155] 可用于燃料(包括生物柴油燃料)的生物基油的来源包括天然存在的大豆和生物工程藻类。

[0156] (新段落或先前的一部分?)大多数商品玉米油是在湿磨玉米工艺期间通过玉米胚芽的前端分馏来生产的。最近,玉米油的新来源作为乙醇工业中使用的干磨工艺的副产物而出现。干磨是一种比湿磨需要更少能量和更少资本投资的工艺。尽管在干磨工艺的尾端获取的玉米油不适于食品用途,但它可用作生物柴油原料。

[0157] 1. 水性组分

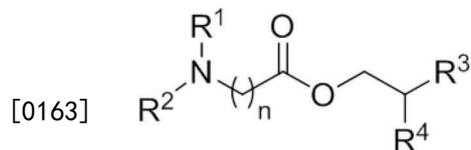
[0158] 水性组分可包括例如淡水、海水,最常见的是水相包含含有一种或多种无机盐的水。

[0159] 2. 超临界气体

[0160] 一些本发明的泡沫包含超临界气体,例如二氧化碳。超临界二氧化碳(CO₂)是气体的流体状态,其中气体保持在其临界温度和临界压力或在其临界温度和临界压力以上。在这种状态下的气体表现出一些介于气体和液体的性质之间的性质。超临界二氧化碳在处于或高于大约31.1°C的温度和高于大约7.39MPa的压力下存在。

[0161] 3. 表面活性剂

[0162] 用于本公开的除草剂制剂的合适表面活性剂包括一种或多种式I的表面活性剂和/或助表面活性剂:



式I

[0164] 其中R¹和R²独立地选自氢、氧原子和C₁-C₆烷基,其中C₁-C₆烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;n是2至5的整数(包括2和5);R³是C₅-C¹²烷基;R⁴是C₃-C₁₀烷基;末端氮任选进一步被R⁵取代,其中R⁵选自氢、氧原子和C₁-C₆烷基,其中C₁-C₆烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;并且任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根。

[0165] 特别地,合适的表面活性剂或助表面活性剂可包括本文中所述的表面活性剂1-7的任何的一种或多种。

[0166] 前述表面活性剂可与其他表面活性剂组合,所述其他表面活性剂包括例如下式的磺基琥珀酸盐类型的表面活性剂(surfaces):

[0167] R-NX-CO-CHY¹-CHY²-CO-O-M⁴⁺,

[0168] 其中Y¹是H且Y²是(SO₃M³⁺),或Y¹是(SO₃M³⁺)且Y²是H。M³⁺和M⁴⁺是阳离子,且可以相同或可以不同,并且选自元素周期表的由碱金属和碱土金属组成的第1和2族,优选选自Li⁺、Na⁺、K⁺,且还选自铵NH⁴⁺;R是具有八至二十四个碳原子,和任选的一个或多个碳-碳双键的直链或支链或环状脂族基团,或两个或更多个此类基团的混合。X可以是氢原子,或可以是烷基羧酸盐基团-(CRR')-COOM²⁺,其中R'和R可以都是H,或R是H,且R是-CHCOOM³⁺,其中M³⁺和M

⁺是阳离子,且可以相同或可以不同,并且选自元素周期表的由碱金属和碱土金属组成的第1和2族,优选选自Li、Na⁺、K⁺,且还选自铵NH₄⁺、M³⁺、M⁺、M²⁺和M⁴⁺的特别优选的碱金属离子彼此独立地是钠阳离子Na⁺和钾阳离子K⁺。

[0169] 任选地包含在所述分离助剂组合物中的另外其他的表面活性剂可以是例如非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或阴离子表面活性剂。表面活性剂(其可以是一种或多种)可以是非离子表面活性剂,例如乙氧基化蓖麻油、乙氧基化脱水山梨糖醇酯、PEG、泊洛沙姆(poloxamer)、炔属二醇或磺酸盐、或其组合。非离子表面活性剂可以是例如非离子聚乙二醇,诸如羧酸的乙氧基化物、甘油单酯、二酯或三酯的乙氧基化物、脱水山梨糖醇的单酯、二酯或三酯的乙氧基化物或脂肪醇的乙氧基化物。乙氧基化脱水山梨糖醇酯可以作为TWEEN或聚山梨醇酯系列表面活性剂商业获得。其他合适的非离子表面活性剂是基于具有12-22个碳原子的脂肪酸的甘油单酯、二酯或三酯,或基于具有12-22个碳原子的脂肪酸的脱水山梨糖醇的单酯、二酯或三酯。可用于本发明的分离助剂的非离子表面活性剂的商业来源包括例如来自Lambert Technologies Corporation(Gurnee, Ill. USA)的Lumisorb聚山梨醇酯。非离子表面活性剂可以是至少一种泊洛沙姆。泊洛沙姆可以是非离子三嵌段共聚物,其包含疏水性聚氧化烯嵌段的中心嵌段,该中心嵌段两侧为亲水性聚氧化烯嵌段。食品级的泊洛沙姆是商业可获得的。泊洛沙姆的商业来源是例如来自BASF公司(Florham Park, N. J., U.S.A.)的PLURONIC®共聚物。

[0170] 表面活性剂(诸如非离子表面活性剂)的水溶性可与它们的亲水-亲油平衡(HLB)值或数值相关。非离子表面活性剂的HLB值可以为至少大约6,或至少大约9,或至少大约12,或大约6至20,或大约7至大约19,或大约8至大约18,或大约9至大约17,或大约10至大约16,或其他值。非离子表面活性剂的水溶性可与它们的亲水-亲油平衡(HLB)值或数值相关。HLB值可以用常规方式计算。例如,非离子表面活性剂的HLB值可以通过将非离子表面活性剂的亲水部分的分子量百分数除以五来计算。例如,含有80摩尔%亲水部分(总计)的非离子表面活性剂的HLB值计算为16(即80/5-16)。超过20的HLB值是相对值或比较值。

[0171] 一些本发明的制剂可以以大约0重量%或更大、大约2重量%或更大、大约4重量%或更大、大约6重量%或更大、大约8重量%或更大,或大约10重量%或更小、大约12重量%或更小、大约14重量%或更小、大约16重量%或更小,或使用这些端点的任何范围内的量包括一种或多种表面活性剂。

[0172] 4. 油

[0173] 可用于实践本发明的油包括烷氧基化植物油,其选自乙氧基化蓖麻油、乙氧基化大豆油、乙氧基化棕榈仁油、乙氧基化扁桃仁油、乙氧基化玉米油、乙氧基化芥花油(canola oil)、乙氧基化菜籽油和乙氧基化椰子油。

[0174] 包含在所述分离助剂中的油可以是例如矿物油、甘油三酯植物油、烃油或其任何组合。矿物油可以是例如白矿油(white mineral oil)或矿质海豹油。矿物油的实例可以是在原油蒸馏中获得的常压渣油、减压瓦斯油和通过常压渣油的减压蒸馏获得的减压渣油、它们的加氢处理油、热解油和或它们的混合物。在这些矿物油中,常压渣油、减压渣油和它们的加氢处理产物或热解产物在本发明中被称为渣油。甘油三酯植物油可以是例如甘油三酯玉米油。烃油可以是例如白矿油或其任何组合。可用于本发明的分离助剂的油的商业来源包括例如Clarion白矿油70, CITGO Petroleum(Houston, USA)。

[0175] 5. 卵磷脂

[0176] 用于分离助剂中的卵磷脂可以是天然来源、改性来源或合成的。可用于本发明中的卵磷脂可以是衍生自任何植物、动物或微生物来源的卵磷脂。合适的卵磷脂起始材料是商业可获得的,并且包括可获得的大豆卵磷脂和蛋黄卵磷脂产品。卵磷脂可从天然来源(诸如蛋黄和植物,诸如大豆、玉米、油菜籽等)获得,其中卵磷脂是植物油精炼的副产物。大豆油是商业卵磷脂的最大来源。商业卵磷脂的组成取决于来源、制备方法和纯化程度,但在最纯的形式中,其主要由磷脂构成。例如,商业卵磷脂是脱胶步骤期间获得的油加工的副产物。例如,大豆卵磷脂是复杂的混合物,且包含磷脂和甘油三酯,以及少量的其他成分,如植物糖脂、植物甾醇、生育酚和脂肪酸。植物卵磷脂中存在的主要磷脂是磷脂酰胆碱、磷脂酰乙醇胺和磷脂酰肌醇。蛋黄卵磷脂含有磷脂酰胆碱和磷脂酰乙醇胺作为主要的磷脂。卵磷脂可以化学(使用己烷)或机械提取自容易获得的来源,诸如大豆。卵磷脂在水中具有低溶解度。在水溶液中,其磷脂可形成脂质体、双层片、胶束或层状结构,这取决于水合作用和温度。这产生通常被分类为两亲性的材料类型。如本文中所示,“改性卵磷脂”是指但不限于卵磷脂的乙酰化、羟基化、氢化、水解产物、氯化、溴化、碘化、卤化、磷酸化和磺化,以及本领域技术人员已知的任何其他改性。乙酰化卵磷脂可以例如使用羧酸酐(如乙酸酐)使来自植物卵磷脂的磷脂乙酰化来生产,诸如美国专利号3,301,881中所示那样,该专利通过引用以其整体并入本文。酶促方法可用于由植物卵磷脂(诸如大豆卵磷脂、油菜籽卵磷脂)和动物卵磷脂(如蛋黄卵磷脂)或从上述卵磷脂中分离的纯磷脂酰乙醇胺制备乙酰化磷脂。商业卵磷脂可以例如通过在作为催化剂的来自Mucor-Miehei的具有1,3-位特异性的脂肪酶存在下,使用乙酸乙烯酯作为酰化剂来乙酰化,诸如美国专利号6,403,344中所示那样,该专利通过引用以其整体并入本文。例如,在乙酰化卵磷脂中,乙酰化主要发生在磷脂酰乙醇胺的氨基基团上。如果使用的话,改性卵磷脂上的乙酰化程度可以是部分或完全的。改性卵磷脂上的乙酰化程度可以是,例如,大约5%至100%,或大约10%至约99%,或大约15%至大约95%,或大约20%至大约90%,或大约25%至大约75%,或其他值。卵磷脂还含有许多化学官能基团,这使其易于发生各种化学反应。这些基团包括碳-碳双键、酯、磷酸酯、胺和羟基基团。改性也可产生经酯交换的卵磷脂。此外,卵磷脂可以是酶改性的。如本文中所示,“磷脂(phosphatides)”(磷脂(Phospholipids))是指但不限于,磷脂酰胆碱、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰肌醇、磷脂酸、N-酰基磷脂酰乙醇胺和其他相关次要成分的混合物。可用于本发明的分离助剂的卵磷脂或改性卵磷脂的商业来源包括例如来自Solae LLC (Memphis, Tenn. USA)的Solec HR2B。

[0177] 6. 二氧化硅

[0178] 例如,分离助剂可以含有二氧化硅,诸如热解法二氧化硅。热解法二氧化硅可以是疏水性或亲水性的。热解法二氧化硅是食品级的,并且由于这个原因可以是更合意的。熔融的、热解法二氧化硅可以以例如大约1重量%至10重量%的量包含在分离助剂中。

[0179] 7. 水不溶性溶剂和油

[0180] 合适的水不溶性不混溶有机溶剂包括衍生自天然非石油来源(诸如植物和动物)或由其制备的那些,并且包括植物油、种子油、动物油等,诸如N,N-二甲基辛酰胺(N,N-二甲基辛酰胺)、N,N-二甲基癸酰胺(N,N-二甲基癸酰胺)及其混合物,其可作为Agnique® AMD 810和Agnique® AMD 10从BASF公司(Florham Park, N.J.)商业获得、作为Genegen® 4166、

Genegen®4231和Genegen®4296从Clariant(Charlotte,N.C.)商业获得、作为Hallcomid M-8-10和Hallcomid M-10从Stepan(Northfield, Ill.)商业获得,以及作为Amid DM10和DM810从AkzoNobel(Chicago, Ill.)商业获得。天然衍生的有机溶剂的其他实例包括辛酸/癸酸脂肪酸(C8/C10)的吡啶酰胺,其可作为JEFFSOL®AG-1730溶剂从Huntsman International LLC(The Woodlands, Tex.)商业获得。

[0181] 其他合适的水不溶性溶剂可包括芳族烃、混合的萘和烷基萘级分、芳族溶剂,特别是烷基取代的苯,诸如二甲苯或丙基苯级分等;衍生自植物油、种子油或动物油的脂肪酸的C1-C6酯,诸如己酸甲酯、辛酸甲酯、癸酸甲酯、月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯等;酮,诸如异佛尔酮和三甲基环己酮(二氢异佛尔酮);乙酸酯,诸如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸己酯或乙酸庚酯等;和环状碳酸烷基酯,诸如碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯,其可作为JEFFSOL®碳酸亚烷基酯从Huntsman(The Woodlands, Tex.)获得,和碳酸二丁酯,也从Huntsman获得,以及任何本文中所述的水不混溶有机溶剂的混合物。

[0182] 水不溶性溶剂可以以大约0重量%或更大、大约10重量%或更大、大约20重量%或更大,或大约30重量%或更小、大约40重量%或更小、大约50重量%或更小,或在使用这些端点的任何范围内的量存在于除草剂制剂中。

[0183] 8. 水

[0184] 水可以存在于本公开的制剂中以便在所述组合物中充当水性溶剂和成分的载体。本公开的一些制剂可以以大约200克/升或更大、大约300克/升或更大、大约400克/升或更大,或大约500克/升或更小、大约600克/升或更小、大约700克/升或更小、大约800克/升或更小,或在使用这些端点的任何范围内的量包括水。

[0185] 9. 其他添加剂

[0186] 除草制剂可包含一种或多种附加的相容成分。这些附加成分可包括例如一种或多种农药或其他成分,其可以溶解或分散在组合物中并且可以选自杀螨剂、杀藻剂、拒食剂、杀鸟剂、杀细菌剂、驱鸟剂、化学绝育剂。此外,这些组合物中可包含提供功能效用的任何其他附加成分,诸如消泡剂、抗微生物剂、缓冲剂、腐蚀抑制剂、分散剂、染料、芳香剂、冰点抑制剂、中和剂、气味剂、渗透助剂、多价螯合剂、稳定剂、粘着剂、粘度调节添加剂、水溶性溶剂等。

[0187] 当制剂与诸如另外的活性成分组合使用时,本文中所述的组合物可以与其他一种或多种活性成分一起配制为预混浓缩物,与其他活性成分在水中桶混。

[0188] 10. 制造方法

[0189] 本公开的制剂可以通过以下步骤制备:1) 制备在有机溶剂和表面活性剂中的溶液;2) 将步骤1)中制备的溶液加入到水溶性盐在水中的浓溶液中,充分混合形成澄清溶液;和3) 任选地,加入任何另外的相容活性或惰性成分。

[0190] 备选地,本公开的制剂可以通过以下步骤制备:1) 提供油,任选地,将其与有机溶剂和表面活性剂混合;2) 将步骤1)中制备的组合物加入到水溶性盐的浓溶液中,充分混合形成澄清溶液;和3) 任选地,加入任何另外的相容活性或惰性成分。

[0191] 可以加入到制剂中的合适的水相容性成分包括但不限于水溶性或水不溶性分散表面活性剂(诸如本公开的表面活性剂)、水不溶性活性成分和任选的其他惰性成分,诸如

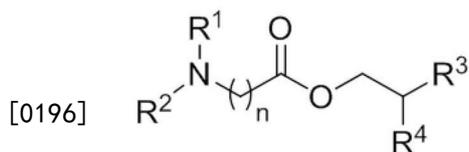
pH缓冲剂、润湿剂、防冻剂、消泡剂和杀生物剂。

[0192] 11. 使用方法

[0193] 可以将溶液加入到油的天然存在来源中, 诸如大豆醪液或藻类生物质, 或加入到油的合成来源中, 诸如来自玉米乙醇生产工艺的酒糟。一旦与生物油来源混合, 则可以通过本领域已知的任何方法与油源分离, 所述方法包括例如沉降、加热、冷却、冷冻等。

[0194] VI. 表面活性剂

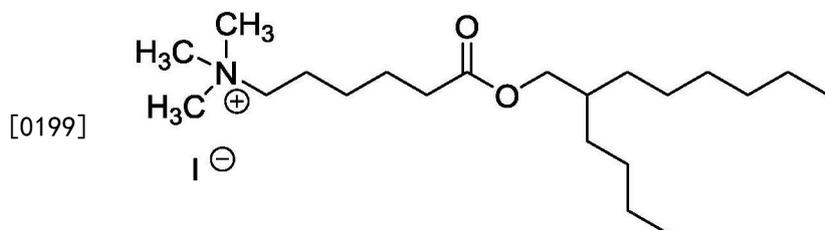
[0195] 本公开提供了氨基酸衍生物形式的用于农业产品的表面活性剂。氨基酸可以是天然存在的或合成的, 或它们可以获自内酰胺, 诸如己内酰胺的开环反应。本公开的化合物已经显示具有表面活性性质, 并可用作例如表面活性剂和润湿剂。特别地, 本公开提供了式I的化合物:



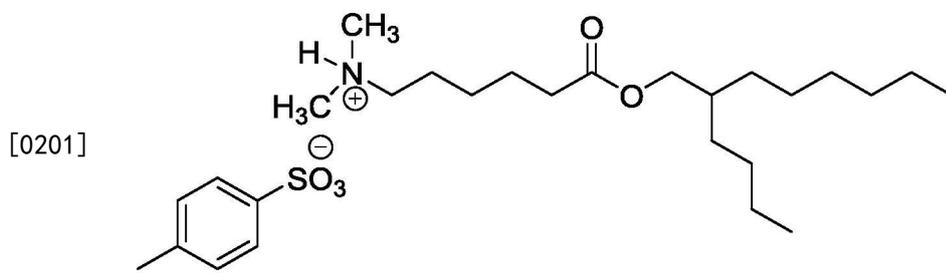
式I

[0197] 其中R¹和R²独立地选自氢、氧原子和C₁-C₆烷基, 其中C₁-C₆烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代; n是2至5的整数(包括2和5); R³是C₅-C₁₂烷基; R⁴是C₃-C₁₀烷基; 末端氮任选进一步被R⁵取代, 其中R⁵选自氢、氧原子和C₁-C₆烷基, 其中C₁-C₆烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代; 并且任选的抗衡离子可以与化合物缔合, 并且如果存在的话抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根。

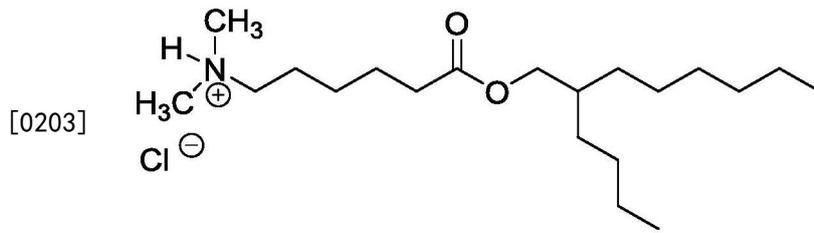
[0198] 本公开提供的一种特定化合物(表面活性剂1)是6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N,N-三甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓碘化物, 其具有下式:



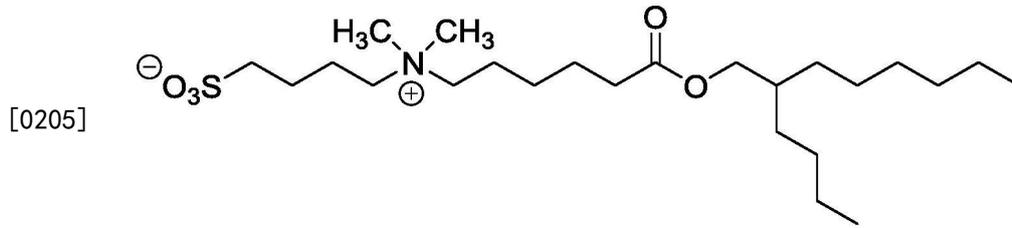
[0200] 本公开提供的第二特定化合物(表面活性剂2)是6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐, 其具有下式:



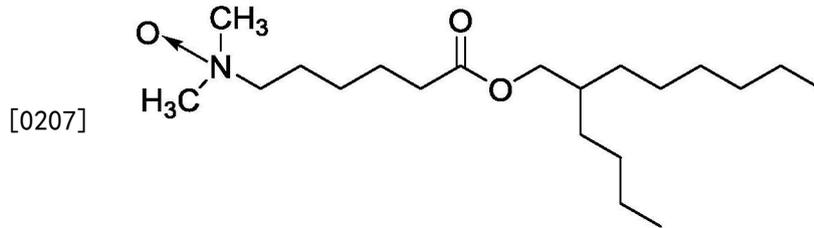
[0202] 本公开提供的第三特定化合物(表面活性剂3)是6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物, 其具有下式:



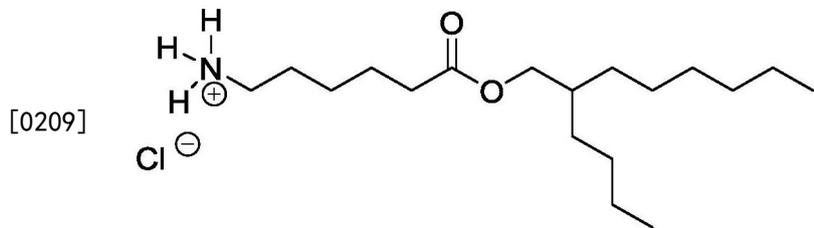
[0204] 本公开提供的第四特定化合物(表面活性剂4)是4-((6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己基)二甲基铵基)丁烷-1-磺酸盐,其具有下式:



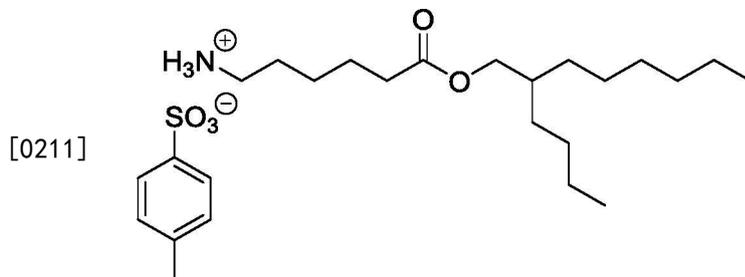
[0206] 本公开提供的第五特定化合物(表面活性剂5)是6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯N-氧化物,其具有下式:



[0208] 本公开提供的第六特定化合物(表面活性剂6)是6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物,其具有下式:



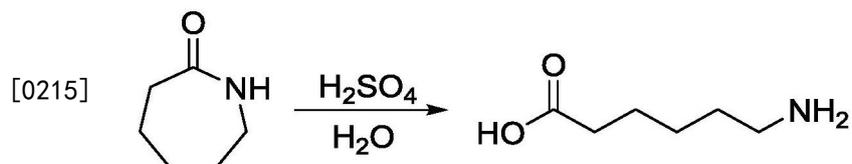
[0210] 本公开提供的第七特定化合物(表面活性剂7)是6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐,其具有下式:



[0212] 这些表面活性剂可以通过各种方法合成。一种此类方法包括打开内酰胺以产生具有N-端和C-端的氨基酸。N-端可以与一种或多种烷基化剂和/或酸反应以产生季铵盐。备选地,N-端可以与氧化剂反应以产生胺N-氧化物。C-端可以在酸的存在下与醇反应以产生酯。

[0213] 氨基酸可以是天然存在的或合成的,或者可以衍生自内酰胺(诸如己内酰胺)的开环反应。开环反应可以是酸或碱催化的反应,且酸催化的反应的实例显示在以下方案1中。

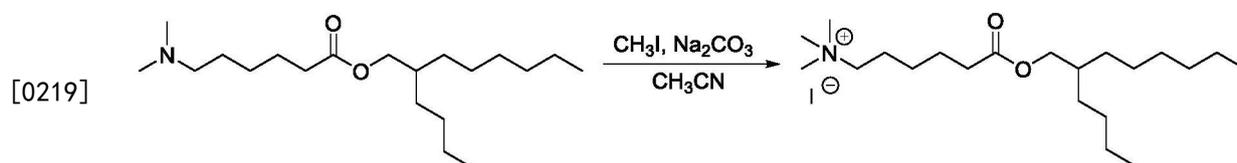
[0214] 方案1



[0216] 氨基酸在N端和C端之间可具有少至1个或多至12个碳。烷基链可以是支链或直链。烷基链可以被氮、氧或硫中断。烷基链可以进一步被一个或多个选自羟基、氨基、酰胺基、磺酰基、磺酸根、羧基和羧酸根的取代基取代。N-端氮可以用一个或多个烷基基团酰化或烷基化。例如,氨基酸可以是6-(二甲基氨基)己酸或6-氨基己酸。

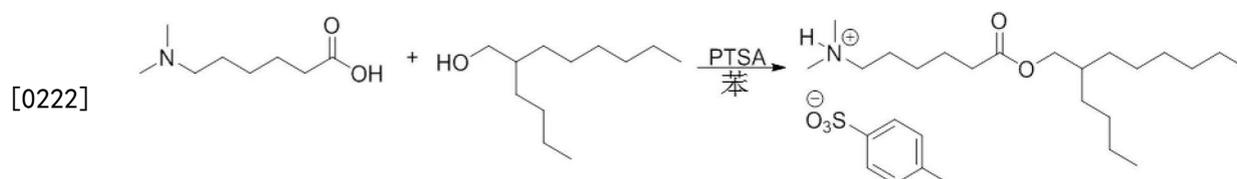
[0217] 表面活性剂1可以如以下方案2中所示来合成。如所示那样,6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯的N-端在碳酸钠的存在下用碘甲烷烷基化。

[0218] 方案2



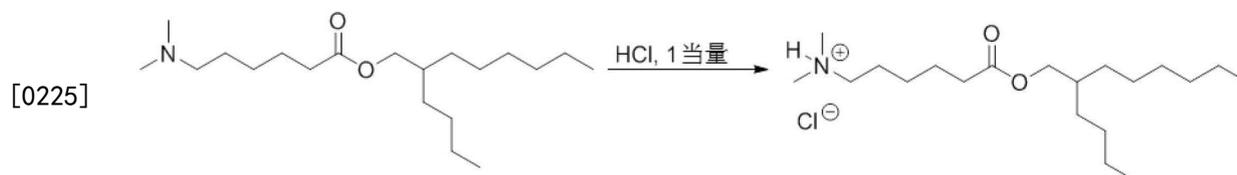
[0220] 表面活性剂2可以如以下方案3中所示来合成。如所示那样,6-(二甲基氨基)己酸的C-端在对甲苯磺酸(PTSA)的存在下在甲苯中用2-丁基辛醇处理以获得作为4-甲基苯磺酸盐的相应酯,6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯。

[0221] 方案3



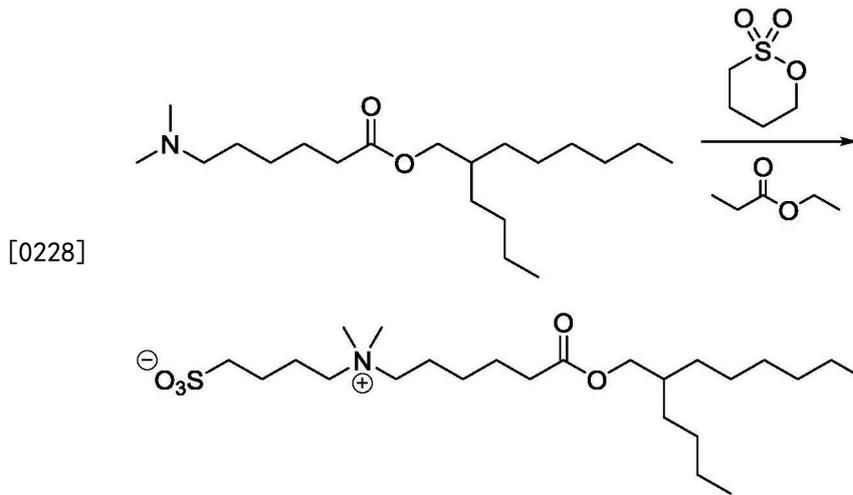
[0223] 表面活性剂3可以如以下方案4中所示来合成。如所示那样,6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯用一当量的盐酸处理以获得作为氯盐的6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯。

[0224] 方案4



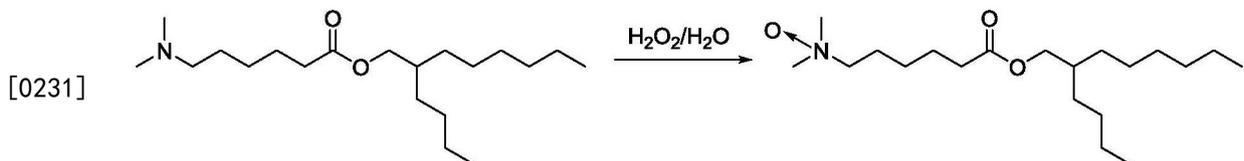
[0226] 表面活性剂4可以如以下方案5中所示来合成。如所示那样,6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯的N-端在回流的乙酸乙酯中用1,4-丁烷磺内酯处理以产生所需磺酸盐。

[0227] 方案5



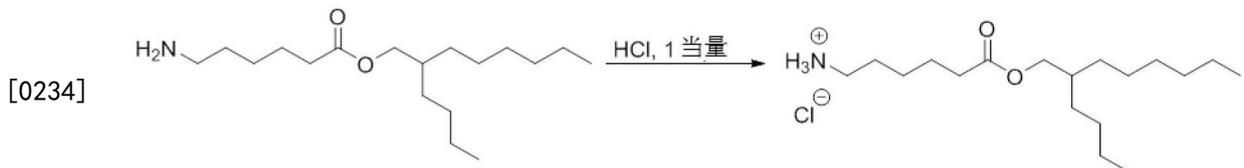
[0229] 表面活性剂5可以如以下方案6中所示来合成。如所示那样,6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯的N-端在水中用过氧化氢处理以提供所需N-氧化物。

[0230] 方案6



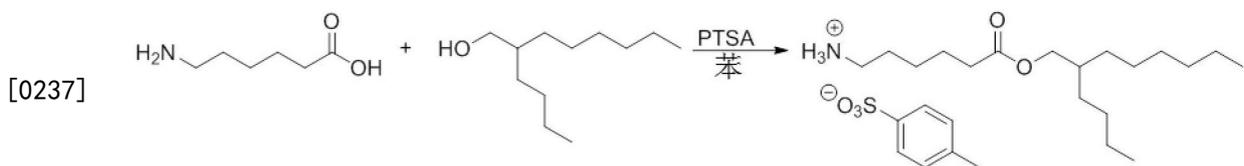
[0232] 表面活性剂6可以如以下方案7中所示来合成。如所示那样,6-氨基己酸2-丁基辛酯的N-端用一当量的盐酸处理以提供相应的氯盐。

[0233] 方案7



[0235] 表面活性剂7可以如以下方案8中所示来合成。如所示那样,6-氨基己酸在苯中用2-丁基辛醇和对甲苯磺酸(PTSA)处理以提供相应的4-甲基苯磺酸盐。

[0236] 方案8



[0238] 本公开的化合物表现出表面活性性质。这些性质可通过各种方法来测量和描述。可以描述表面活性剂的一种方法是通过分子的临界胶束浓度(CMC)。CMC可以定义为胶束形成时表面活性剂的浓度,并且超过该浓度所有另外的表面活性剂均掺入胶束中。

[0239] 随着表面活性剂浓度增加,表面张力降低。一旦表面完全被表面活性剂分子覆盖,胶束就开始形成。这个点代表CMC以及最小表面张力。进一步加入表面活性剂将不会进一步影响表面张力。因此可以通过观察作为表面活性剂浓度的函数的表面张力的变化来测量CMC。测量该值的一种此类方法是Wilhemy吊板法。Wilhelmy板通常是薄的铍-铂板,其通过金属丝连接到天平上并垂直于空气-液体界面放置。天平用于测量通过润湿而施加在板上

的力。随后根据等式1使用该值来计算表面张力(γ):

[0240] 等式1: $\gamma = F/l \cos\theta$

[0241] 其中 l 等于润湿的周长($2w+2d$,其中 w 和 d 分别是板的厚度和宽度),且 $\cos\theta$ 为液体与板之间的接触角,其在没有现有文献值的情况下假定为0。

[0242] 用于评价表面活性剂性能的另一个参数是动态表面张力。动态表面张力是对于特定表面或界面寿命的表面张力值。在添加表面活性剂的液体的情况下,这可以不同于平衡值。在表面刚产生之后,表面张力等于纯液体的表面张力。如上所述,表面活性剂降低表面张力;因此,表面张力下降,直到达到平衡值。达到平衡所需的时间取决于表面活性剂的扩散速率和吸附速率。

[0243] 测量动态表面张力的一种方法依赖于气泡压力张力计。该装置通过毛细管测量在液体中形成的气泡的最大内部压力。测得的值对应于在某一表面寿命(从气泡形成开始到出现压力最大值的时间)时的表面张力。表面张力对表面寿命的依赖性可以通过改变产生气泡的速度来测量。

[0244] 表面活性化合物还可以通过它们在固体基材上的润湿能力(如通过接触角测量的)来评估。当液滴在第三介质(诸如空气)中发生与固体表面接触时,在液体、气体和固体之间形成三相线。作用于三相线并与液滴相切的表面张力单位矢量与表面之间的角度被描述为接触角。接触角(也称为润湿角)是液体对固体的润湿性的量度。在完全润湿的情况下,液体完全铺展在固体上,且接触角为 0° 。通常在 $1-10 \times \text{CMC}$ 的浓度下测量给定化合物的润湿性质,但是,其并非是非浓度依赖性的性质,因此润湿性质的测量可以在更高或更小的浓度下测量。

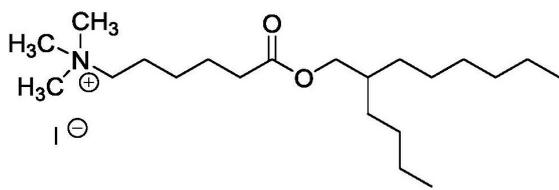
[0245] 在一种方法中,可使用光学接触角测角仪来测量接触角。该装置使用数码相机和软件,通过分析表面上固着液滴的轮廓形状来得到接触角。

[0246] 本公开的表面活性化合物的潜在应用包括用作洗发水、护发素、洗涤剂、无斑点冲洗液、地板和地毯清洁剂、用于去除涂鸦的清洁剂、用于作物保护的润湿剂、用于作物保护的助剂和用于气溶胶喷涂的润湿剂的制剂。

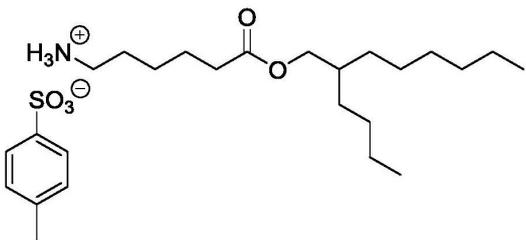
[0247] 本领域技术人员将理解的是,化合物之间小的差异可导致显著不同的表面活性剂性质,使得不同的化合物可在不同的应用中与不同的基材一起使用。

[0248] 提供以下非限制性实施方案以展示不同表面活性剂的不同性质。在下表1中,表面活性剂的简称与它们相应的化学结构相关。

[0249] 表1

表面活性剂	分子式&名称
[0250] 表面活性剂 1	 <p>6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N,N-三甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓碘化物</p>
表面活性剂 2	

表面活性剂	分子式&名称
	<p>6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓 4-甲基苯磺酸盐</p>
表面活性剂 3	<p>6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物</p>
[0251] 表面活性剂 4	<p>4-((6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己基)二甲基铵基)丁烷-1-磺酸盐</p>
表面活性剂 5	<p>6-(二甲基氨基)己酸 2-丁基辛酯 N-氧化物</p>
表面活性剂 6	<p>6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物</p>

表面活性剂	分子式&名称
[0252] 表面活性剂 7	 <p data-bbox="544 517 1246 551">6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓 4-甲基苯磺酸盐</p>

[0253] 七种化合物中的每一种作为表面活性剂都是有效的,尤其可用于润湿剂或发泡剂、分散剂、乳化剂和洗涤剂。

[0254] 表面活性剂1、表面活性剂2、表面活性剂3、表面活性剂6和表面活性剂7是阳离子的。这些表面活性剂可用于上述应用和一些其他特殊应用,诸如表面处理,诸如个人毛发护理产品,并且还可用于生成防水表面。

[0255] 表面活性剂4是两性离子的。这些表面活性剂在所有上述应用中可用作助表面活性剂。

[0256] 表面活性剂5是非离子的,并可用于洗发水、洗涤剂、硬表面清洁剂和多种其他表面清洁制剂。

[0257] 实施例

[0258] 在Bruker 500MHz光谱仪上进行核磁共振(NMR)光谱法。临界胶束浓度(CMC)通过Wilhelmy吊板法在23°C下用装有Pt-Ir板的张力计(DCAT 11,DataPhysics Instruments GmbH)来确定。动态表面张力用气泡压力张力计(Krüß BP100,Krüß GmbH)在23°C下确定。接触角用装有数码相机的光学接触角测角仪(OCA 15 Pro,DataPhysics GmbH)确定。

[0259] 实施例1a:

[0260] 合成6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N,N-三甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓碘化物

[0261] 将6-((二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯(2.04毫摩尔,700毫克)溶解在乙腈(10毫升)中。加入碳酸钠(2.44毫摩尔,259毫克),并将混合物在室温下搅拌10分钟。加入碘甲烷(6.12毫摩尔,0.38毫升),并将混合物加热到40°C持续24小时,随后冷却至室温。将混合物过滤并在真空下除去溶剂,获得作为黄色固体的6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N,N-三甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓碘化物,产率为90%。¹H NMR(500MHz,DMSO) δ3.93(d,J=5.7Hz,2H),3.29-3.22(m,2H),3.04(s,9H),2.34(t,J=7.4Hz,2H),1.73-1.53(m,5H),1.33-1.25(m,18H),0.88-0.85(m,6H)。实施例1b:

[0262] 确定临界胶束浓度(CMC)

[0263] 测试来自实施例1a的6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N,N-三甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓碘化物的临界胶束浓度(CMC)。从图1中显示的结果的图来看,在高达10毫克/毫升的浓度下不能清楚地确定CMC值,其中表面张力渐近地接近大约27mN/m的值。图1是这些结果的图,显示了表面张力对浓度。从结果的图来看,在CMC处的表面张力等于或小于大约27mN/m。

[0264] 实施例2a:

[0265] 合成6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐

[0266] 6-(二甲基氨基)己酸在苯中在120℃下用2-丁基辛-1-醇和对甲苯磺酸处理12小时。分离作为白色蜡状固体的6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐,并从丙酮中再结晶,产率为49%。¹H NMR (500MHz, DMSO) δ 7.48 (dd, J=8.4, 0.6Hz, 2H), 7.12 (dd, J=8.4, 0.6Hz, 1H), 3.93 (d, J=5.7Hz, 2H), 3.02-3.00 (m, 2H), 2.76 (d, J=5.0Hz, 6H), 2.37-2.25 (m, 6H), 1.59-1.53 (m, 5H), 1.25-1.29 (m, 18H), 0.87 (td, J=6.8, 2.7Hz, 6H)。

[0267] 实施例2b:

[0268] 确定临界胶束浓度(CMC)

[0269] 测试来自实施例2a的6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐的临界胶束浓度(CMC)。根据表面张力随水中浓度的变化,CMC确定为大约0.97毫摩尔。该表面活性剂可达到的最小表面张力的平台值为大约27mN/m,即27mN/m \pm 3mN/m。图2A是这些结果的图,显示了表面张力对浓度。从结果的图来看,在CMC处的表面张力等于或小于大约30mN/m。

[0270] 实施例2c:

[0271] 确定动态表面张力

[0272] 用测量新产生的空气-水界面的表面张力随时间的变化的气泡压力张力计来确定来自实施例2a的6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐的动态表面张力。图2B示出了表面张力对时间的图,显示了表面张力在10ms至100ms的时间间隔内由大约46mN/m快速下降至大约30mN/m。在100ms至8,000ms的时间间隔内,表面张力由30mN/m缓慢下降至大约27mN/m,渐近地接近在CMC处的表面张力的饱和值。

[0273] 实施例2d:

[0274] 确定润湿性质除表面张力和表面动力学之外,在各种表面上测试来自实施例2a的6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐的润湿性质。例如,疏水基材(诸如聚乙烯-HD)表现出接触角为24.3°的表面润湿。在疏油和疏水基材(诸如特氟龙(Teflon))上,测得的接触角远小于水的接触角119°,为48.2°(表2)。

[0275] 表2

基材	表面活性剂的 CA (°)	浓度	水的 CA (°)
特氟龙	48.2	10 \times CMC	119
聚乙烯-HD	24.3	10 \times CMC	93.6
尼龙(Nylon)	13.5	10 \times CMC	50
聚对苯二甲酸乙二酯	7.7	10 \times CMC	65.3

[0277] 实施例3a:

[0278] 合成6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物

[0279] 用一当量的盐酸处理6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯以提供6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物。

[0280] 实施例3b:

[0281] 确定临界胶束浓度(CMC)

[0282] 测试来自实施例3a的6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物的临界胶束浓度(CMC)。根据表面张力随水中浓度的变化,CMC确定为大约27.47毫摩尔。该表面活性剂可达到的最小表面张力为大约29mN/m,即 $29\text{mN/m} \pm 3\text{mN/m}$ 。图3是这些结果的图,显示了表面张力对浓度。从结果的图来看,在高达27.4毫摩尔的浓度下不能清楚地确定CMC值,其中表面张力渐近地接近大约29mN/m的值。

[0283] 实施例4a:

[0284] 合成4-((6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己基)二甲基铵基)丁烷-1-磺酸盐

[0285] 将6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯(2.04毫摩尔,700毫克)溶解在乙酸乙酯(30毫升)中。加入1,4-丁烷磺内酯(3.06毫摩尔,0.31毫升)。将混合物加热至回流持续12小时,接着蒸发溶剂。将所得白色蜡状固体用丙酮洗涤,获得4-((6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己基)二甲基铵基)丁烷-1-磺酸盐,产率为89%。¹H NMR (500MHz, DMSO) δ 3.93 (d, J=5.7Hz, 2H), 3.30-3.28 (m, 4H), 2.97 (s, 3H), 2.49-2.43 (m, 2H), 2.34 (t, J=7.4Hz, 2H), 1.96-1.76 (m, 9H), 1.27-1.25 (m, 18H), 0.88-0.85 (m, 6H)。

[0286] 实施例4b:

[0287] 确定临界胶束浓度(CMC)

[0288] 测试来自实施例4a的4-((6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己基)二甲基铵基)丁烷-1-磺酸盐的临界胶束浓度(CMC)。根据表面张力随水中浓度的变化,CMC确定为大约0.54毫摩尔。该表面活性剂可达到的最小表面张力的平台值为大约32mN/m,即 $32\text{mN/m} \pm 3\text{mN/m}$ 。图4A是这些结果的图,显示了表面张力对浓度。从结果的图来看,在CMC处的表面张力等于或小于大约32mN/m。

[0289] 实施例4c:

[0290] 确定动态表面张力

[0291] 用测量新产生的空气-水界面的表面张力随时间的变化的气泡压力张力计来确定来自实施例4a的4-((6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己基)二甲基铵基)丁烷-1-磺酸盐的动态表面张力。图4B示出了表面张力对时间的图,显示了表面张力在10ms至100ms的时间间隔内由大约66mN/m快速下降至大约36mN/m。在100ms至8,000ms的时间间隔内,表面张力由36mN/m缓慢下降至大约32mN/m,渐近地接近在CMC处的表面张力的饱和值。

[0292] 实施例4d:

[0293] 确定润湿性质

[0294] 除表面张力和表面动力学之外,在各种表面上测试来自实施例4a的4-((6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己基)二甲基铵基)丁烷-1-磺酸盐的润湿性质。例如,疏水基材(诸如聚乙烯-HD)表现出接触角为 44.4° 的表面润湿。在疏油和疏水基材(诸如特氟龙)上,测得的接触角远小于水的接触角 119° ,为 62.2° (表3)。

[0295] 表3

	基材	表面活性剂的 CA (°)	浓度	水的 CA (°)
[0296]	特氟龙	62.2	10×CMC	119
	聚乙烯-HD	44.4	10×CMC	93.6
	尼龙	28.7	10×CMC	50

	基材	表面活性剂的 CA (°)	浓度	水的 CA (°)
[0297]	聚对苯二甲酸乙二酯	29.8	10×CMC	65.3

[0298] 实施例5a:

[0299] 合成6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯N-氧化物

[0300] 在水中在70°C下用过氧化氢处理6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯24小时,获得作为油的6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯N-氧化物,产率为90%。¹H NMR (500MHz, DMSO) δ 3.93 (d, J=5.7Hz, 2H), 3.30-3.28 (m, 4H), 2.97 (s, 3H), 2.49-2.43 (m, 2H), 2.34 (t, J=7.4Hz, 2H), 1.96-1.76 (m, 9H), 1.27-1.25 (m, 18H), 0.88-0.85 (m, 6H)。

[0301] 实施例5b:

[0302] 确定临界胶束浓度(CMC)

[0303] 测试来自实施例5a的6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯N-氧化物的临界胶束浓度(CMC)。根据表面张力随水中浓度的变化,CMC确定为大约0.29毫摩尔。该表面活性剂可达到的最小表面张力的平台值为大约28mN/m,即28mN/m±3mN/m。图5A是这些结果的图,显示了表面张力对浓度。从结果的图来看,在CMC处的表面张力等于或小于大约28mN/m。

[0304] 实施例5c:

[0305] 确定动态表面张力

[0306] 用测量新产生的空气-水界面的表面张力随时间的变化的气泡压力张力计来确定来自实施例5a的6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯N-氧化物的动态表面张力。图5B示出了表面张力对时间的图,显示了表面张力在10ms至1,000ms的时间间隔内由大约60mN/m快速下降至大约30mN/m。在1,000ms至8,000ms的时间间隔内,表面张力由30mN/m缓慢下降至大约28mN/m,渐近地接近在CMC处的表面张力的饱和值。

[0307] 实施例5d:

[0308] 确定润湿性质

[0309] 除表面张力和表面动力学之外,在各种表面上测试来自实施例5a的6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯N-氧化物的润湿性质。例如,疏水基材(诸如聚乙烯-HD)表现出接触角为31.6°的表面润湿。在疏油和疏水基材(诸如特氟龙)上,测得的接触角远小于水的接触角119°,为41.5°(表4)。

[0310] 表4

	基材	表面活性剂的 CA (°)	浓度	水的 CA (°)
[0311]	特氟龙	41.0	10×CMC	119
	聚乙烯-HD	31.9	10×CMC	93.6
	尼龙	38.5	10×CMC	50
	聚对苯二甲酸乙二酯	9.2	10×CMC	65.3

[0312] 实施例6a:

[0313] 合成6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物

[0314] 用1当量的盐酸处理6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯以提供6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物。

[0315] 实施例6b:

[0316] 确定临界胶束浓度(CMC)

[0317] 测试来自实施例6a的6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物的临界胶束浓度(CMC)。根据表面张力随水中浓度的变化,CMC确定为大约0.15毫摩尔。该表面活性剂可达到的最小表面张力的平台值为大约27mN/m,即27mN/m±3mN/m。图6A是这些结果的图,显示了表面张力对浓度。从结果的图来看,在CMC处的表面张力等于或小于大约30mN/m。

[0318] 实施例6c:

[0319] 确定动态表面张力

[0320] 用测量新产生的空气-水界面的表面张力随时间的变化的气泡压力张力计来确定来自实施例6a的6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物的动态表面张力。图6B示出了表面张力对时间的图,显示了表面张力在10ms至8,000ms的时间间隔内由大约69mN/m缓慢下降至大约29mN/m,在1,000ms的表面寿命处具有大约49mN/m的轻微平台,接近在CMC处的表面张力的饱和值。

[0321] 实施例6d:

[0322] 确定润湿性质

[0323] 除表面张力和表面动力学之外,在各种表面上测试来自实施例6a的6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物的润湿性质。例如,疏水基材(诸如聚乙烯-HD)表现出接触角为25.8°的表面润湿。在疏油和疏水基材(诸如特氟龙)上,测得的接触角远小于水的接触角119°,为48.7°(表5)。

[0324] 表5

基材	表面活性剂的 CA (°)	浓度	水的 CA (°)
[0325] 特氟龙	48.7	10×CMC	119
聚乙烯-HD	25.8	10×CMC	93.6
尼龙	24.5	10×CMC	50
聚对苯二甲酸乙二酯	20.1	10×CMC	65.3

[0326] 实施例7a:

[0327] 合成6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐

[0328] 在装有Dean Stark收集器的100毫升圆底烧瓶中将6-氨基己酸 (38.11毫摩尔, 5克) 溶解在苯 (50毫升) 中。加入对甲苯磺酸一水合物 (38.11毫摩尔, 7.25克) 和2-丁基辛醇 (38.11毫摩尔, 7.1克, 8.5毫升), 并将混合物加热至回流持续一周, 直到在Dean-Stark收集器中不再分离出水。在真空下除去溶剂, 并将产物在-20°C下从丙酮中结晶以除去残余的未反应醇。将所得白色蜡状固体过滤, 获得6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐, 产率为82%。¹H NMR (500MHz, DMSO) δ 7.49 (d, J=8.0Hz, 2H), 7.12 (dd, J=8.4, 0.6Hz, 2H), 3.93 (d, J=5.7Hz, 2H), 2.79-2.73 (m, 2H), 2.31-2.28 (m, 5H), 1.55-1.50 (m, 5H), 1.31-1.25 (m, 18H), 0.88-0.85 (m, 6H)。

[0329] 实施例7b:

[0330] 确定临界胶束浓度 (CMC)

[0331] 测试来自实施例7a的6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐的临界胶束浓度 (CMC)。根据表面张力随水中浓度的变化, CMC确定为大约2.12毫摩尔。该表面活性剂可达到的最小表面张力的平台值为大约27mN/m, 即27mN/m ± 3mN/m。图7A是这些结果的图, 显示了表面张力对。从结果的图来看, 在CMC处的表面张力等于或小于大约30mN/m, 并且在大约1.0毫摩尔或更大的浓度下表面张力等于或小于大约28.5mN/m。

[0332] 实施例7c:

[0333] 确定动态表面张力

[0334] 用测量新产生的空气-水界面的表面张力随时间的变化的气泡压力张力计来确定来自实施例7a的6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐的动态表面张力。图7B示出了表面张力对时间的图, 显示了表面张力在10ms至100ms的时间间隔内由大约46mN/m快速下降至大约30mN/m。在100ms至8,000ms的时间间隔内, 表面张力由30mN/m缓慢下降至大约27mN/m, 渐近地接近在CMC处的表面张力的饱和值。

[0335] 实施例7d:

[0336] 确定润湿性质

[0337] 除表面张力和表面动力学之外, 在各种表面上测试来自实施例7a的6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐的润湿性质。例如, 疏水基材 (诸如聚乙烯-HD) 表现出接触角为14.6°的表面润湿。在疏油和疏水基材 (诸如特氟龙) 上, 测得的接触角远小于水的接触角119°, 为49.4° (表6)。

[0338] 表6

	基材	表面活性剂的 CA (°)	浓度	水的 CA (°)
[0339]	特氟龙	49.4	10×CMC	119
	聚乙烯-HD	14.6	10×CMC	93.6
	尼龙	12.6	10×CMC	50
	聚对苯二甲酸乙二酯	13.2	10×CMC	65.3

[0340] 实施例8

[0341] 压裂流体

[0342] 本发明的组合物之一包含水、水溶性嵌段共聚物和非离子表面活性剂以及含有一价和/或二价和/或三价离子的无机盐的混合物。本发明的优选组合物含有水、水溶性嵌段共聚物的混合物。组合物中上述组分的相对量可以变化。通常，组合物具有0.05至20重量%的水溶性嵌段共聚物、0.01至10重量%的非离子表面活性剂和0.1至20重量%的含有一价和/或二价和/或三价离子的无机盐(以湿基计)。水溶性一价和/或二价电解质的用量通常为水性组合物的大约1重量%至大约15重量%，或大约1至10重量%，基于水性组合物的重量(湿基)计。

[0343] 本发明的一些组合物包括水、水溶性嵌段共聚物的混合物。本发明的优选组合物包括水、水溶性嵌段共聚物聚合物、无机盐和非离子表面活性剂的混合物，并且基本上不含阴离子表面活性剂。

[0344] 组合物中上述组分的相对量可以变化。通常，组合物具有0.05至20重量%的水溶性嵌段共聚物、0.01至10重量%的非离子表面活性剂和0.1至20重量%的含有一价和/或二价和/或三价离子的无机盐(以湿基计)。水溶性一价和/或二价电解质的用量通常为水性组合物的大约1重量%至大约15重量%，或大约1至10重量%，基于水性组合物的重量(湿基)计。

[0345] 组合物中上述组分的相对量可以变化。但是，本发明的一些实施方案的总组合物的水溶性嵌段共聚物和非离子表面活性剂的典型范围以湿基计列示在表7中。

[0346] 表7

	水溶性嵌段聚合物 (重量%湿基)	非离子表面活性剂 (重量%湿基)	无机盐
[0347] 重量% (宽)	0.05-20	0.01-10	0.1-20
重量% (优选)	0.1-10	0.08-3	
重量% (更优选)	0.3-3	0.1-2	
聚合物平均分子量, 克/摩尔(宽)	5000 -1,000,000		
聚合物平均分子量, 克/摩尔(优选)	10,000-200,000		
HLB (宽)		1-12	
HLB (优选)		2-10	
HLB (更优选)		6-10	

[0348] 水溶性无机盐含有一价和/或二价和/或三价离子。无机盐浓度通常以基于水性介质的重量的大约0.01重量%至大约20重量%或大约1重量%至大约15重量%的量使用,例如以大约1至10重量%的量使用。

[0349] 实施例9

[0350] 压裂流体

[0351] 本发明的制剂的非限制性实例包括表8中列示的组合物。

[0352] 表8

成分	1	2	3	4	5
氯化氢与碳酸氢铵	5.0	7.5	10.0	12.25	15.0
α -烯烴磺酸钠(表面活性剂)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PEG 6	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
瓜尔胶	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
载体	余量	余量	余量	余量	余量

[0354] 实施例10

[0355] 玉米油破乳

[0356] 用于玉米油破乳的本发明的制剂的非限制性实例包括表9中列出的组合物。

[0357] 表9

组分	重量%
HCl与 NH_4HCO_3	10-20
表面活性剂	2-5

六乙二醇	1-4
瓜尔胶	1
载体	70-87

[0359] 实施例11:

[0360] 用于改进采油的流体

[0361] 适于改善从井中采收油或气的注入流体的示例性组成如下:10(a) 0.01至5重量%的一种或多种本发明的表面活性剂, (b) 水性注入流体, (c) 0-5重量%的一种或多种碱, 15 (d) 0-1%的一种或多种增粘剂, (e) 0-50重量%的一种或多种助溶剂; (f) 0-50重量%的一种或多种助表面活性剂; 和 (g) 0-5重量%的一种或多种助表面活性剂。水性载体包括但不限于水、采出盐水(produced brine)、河水、合成盐水、海水。

[0362] 实施例12

[0363] 用于从酒糟中采收玉米油的制剂

[0364] 一些示例性的玉米油提取制剂概述在表10中。每种制剂均可用于玉米油破乳。

[0365] 聚甘油酯可以以产品名Lumulse POE (26) Glyc获自Lambent Technologies。其包括聚合甘油, 并具有每摩尔聚合甘油平均26摩尔的乙氧基化。所用烷基多糖苷是BASF Glucopon® 225DK, 其为一种包括C8-C10烷基基团和每摩尔烷基多糖苷平均1.7个葡萄糖单元的烷基多糖苷。

[0366] 所用Peg 400是平均分子量为400道尔顿的聚乙二醇。所用Peg 400M0是平均分子量为400道尔顿的聚乙二醇单油酸酯。所用Peg 400D0是平均分子量为400道尔顿的聚乙二醇二油酸酯。

[0367] 所用PEG 400单大豆脂肪酸酯(PEG400 Mono Soyate)是聚乙二醇(平均分子量为400道尔顿)和衍生自大豆油的脂肪酸的酯。大豆油是甘油三酯, 通常包括如下脂肪酸:肉豆蔻酸0.1%; 棕榈酸11.0%; 棕榈油酸0.1%, 硬脂酸4.0%, 油酸23.4%, 亚油酸53.2%, 亚麻酸7.8%, 花生酸0.3%, 和山萘酸0.1%。

[0368] 疏水性二氧化硅可作为PP-35-FGK获得。

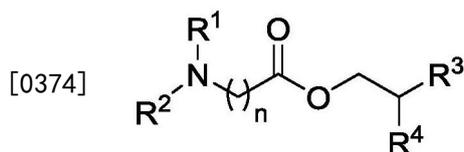
[0369] 亲水性二氧化硅可作为Sipernat 35获得。

[0370] 表10

组分	重量%
白矿油	0-60
表面活性剂	10-100
疏水性二氧化硅	0-10
PEG 400	0-30
聚山梨醇酯80	0-90
亲水性二氧化硅	0-80
水	0-90

[0372] 方面

[0373] 方面1是用于采收烃的制剂, 其包含:至少一种下式的表面活性剂:



[0375] 其中R¹和R²独立地选自氢、氧原子和C₁-C₆烷基,其中C₁-C₆烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;n是2至5的整数(包括2和5);R³是C₅-C₁₂烷基;R⁴是C₃-C₁₀烷基;末端氮任选进一步被R⁵取代,其中R⁵选自氢、氧原子和C₁-C₆烷基,其中C₁-C₆烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根;和水相。

[0376] 方面2是根据方面1的制剂,其进一步包含至少一种另外的表面活性剂,所述另外的表面活性剂选自:阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性离子表面活性剂,所述阴离子表面活性剂具有12至24个碳原子的疏水链,选自磺酸盐表面活性剂、硫酸盐表面活性剂。

[0377] 方面3是根据方面1或方面2的制剂,其中水相包含至少一种无机盐,所述无机盐选自:氯化钠、硫酸钠、氯化钾、硫酸镁和氯化镁。

[0378] 方面4是根据方面1-3任一项的制剂,其进一步包含至少一种聚合物。

[0379] 方面5是根据方面4的制剂,其中至少一种聚合物选自:季铵化合物,诸如包含二烯丙基二烷基季铵单体的阳离子聚合物,和/或阴离子表面活性剂,优选包含选自丙烯酸、甲基丙烯酸及其组合的阴离子单体的阴离子聚合物,其中所述阴离子聚合物的平均分子量范围为大约50,000至大约10,000,000。

[0380] 方面6是根据方面1-3任一项的制剂,其进一步包含卵磷脂或改性卵磷脂。

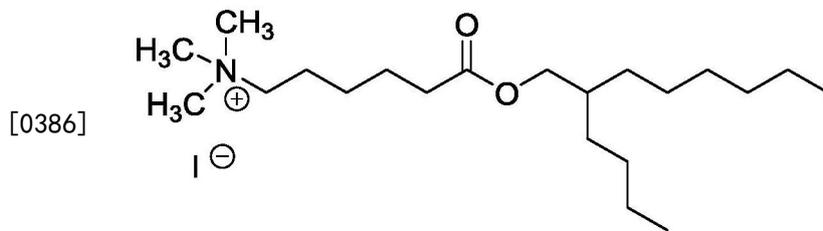
[0381] 方面7是根据方面1-6任一项的制剂,其进一步包含至少一种水不混溶性溶剂。

[0382] 方面8是根据方面1-7任一项的制剂,其进一步包含至少一种水混溶性溶剂。

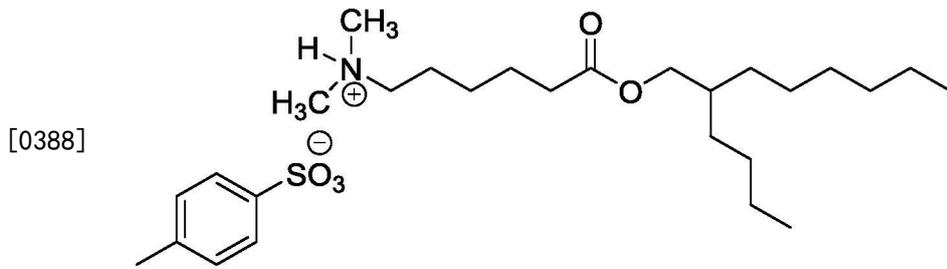
[0383] 方面9是根据方面1-8的制剂,其进一步包含至少一种气体,所述气体选自:空气、氮气、二氧化碳和天然气。

[0384] 方面10是根据方面1-9的制剂,其进一步包含至少一种选自以下的添加剂:氯化氢、铵盐、碳酸氢铵、碳酸铵或氢氧化铵、醇、交联剂、破胶延迟剂(breaker delay agents)、粒子(particles)、支撑剂、气体组分、破胶助剂(breaker aids)、氧清除剂、醇类、结垢抑制剂、腐蚀抑制剂、降滤失剂、杀生物剂/杀细菌剂、减摩剂和胶乳。

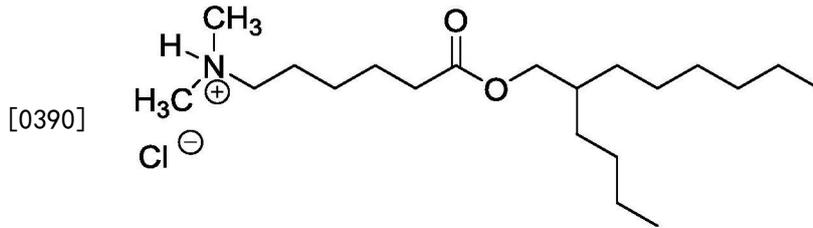
[0385] 方面11是根据方面1-10任一项的制剂,其中表面活性剂是6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N,N-三甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓碘化物,其具有下式:



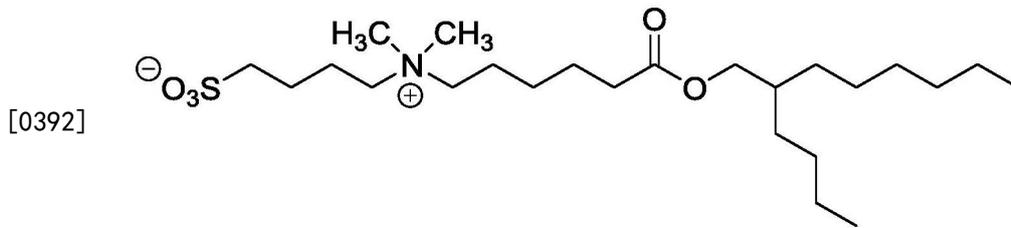
[0387] 方面12是根据方面1-10任一项的制剂,其中表面活性剂是6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐,其具有下式:



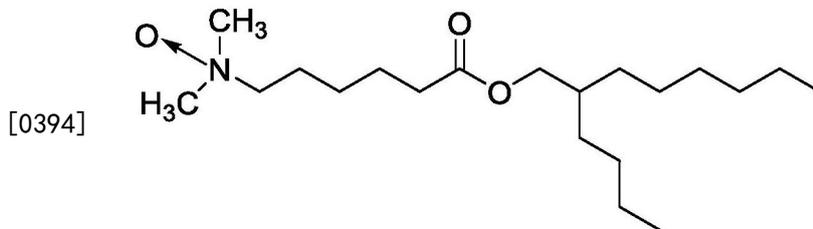
[0389] 方面13是根据方面1-10任一项的制剂,其中表面活性剂是6-(十二烷氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物,其具有下式:



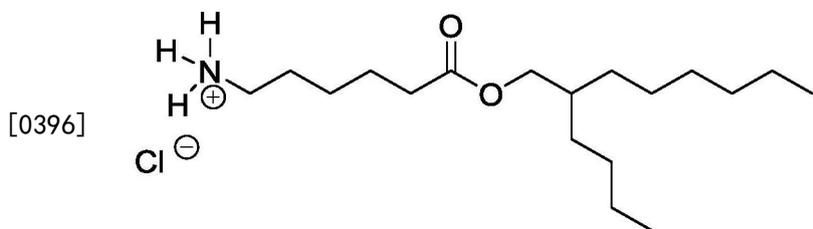
[0391] 方面14是根据方面1-10任一项的制剂,其中表面活性剂是4-((6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己基)二甲基铵基)丁烷-1-磺酸盐,其具有下式:



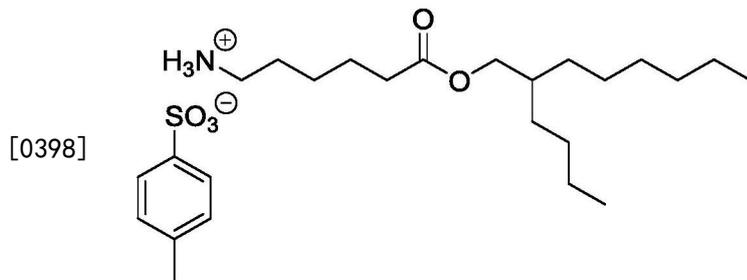
[0393] 方面15是根据方面1-10任一项的制剂,其中表面活性剂是6-(二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯N-氧化物,其具有下式:



[0395] 方面16是根据方面1-10任一项的制剂,其中表面活性剂是6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物,其具有下式:



[0397] 方面17是根据方面1-10任一项的制剂,其中表面活性剂是6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐,其具有下式:

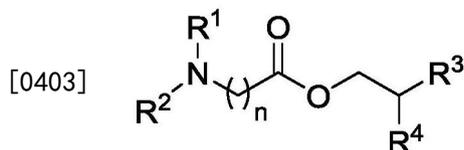


[0399] 方面18是采收烃的方法,其包括以下步骤:提供至少一种方面1-17任一项的制剂;将至少一种制剂注入井中;在将制剂注入井中的步骤之后从井中采收材料。

[0400] 方面19是采收烃的方法,其包括以下步骤:提供至少一种方面1-17任一项的制剂;将制剂与包括生物油的材料混合;并从混合物中采收生物油。

[0401] 方面20是根据方面19的方法,其中包括生物油的材料是酒糟。

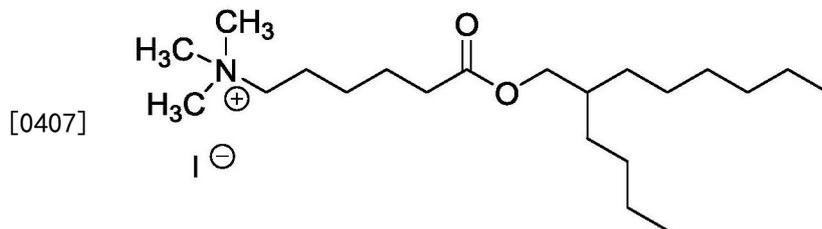
[0402] 方面21是采收烃的方法,其包括以下步骤:将发泡流体组合物引入油井或气井中并用该发泡流体组合物进行作业,其中发泡组合物包含:基础流体,其包含:油基流体或水基流体;气体;和至少一种下式的表面活性剂:



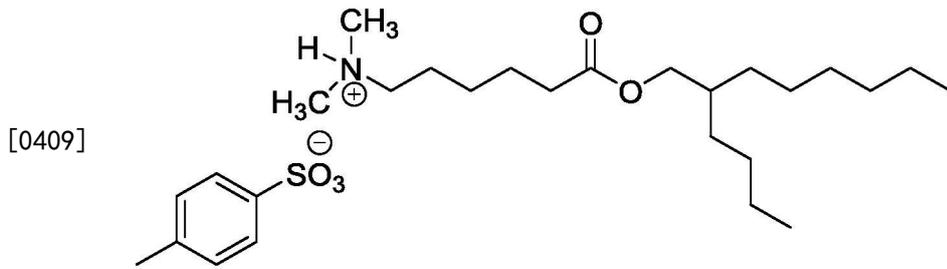
[0404] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、氧原子和 C_1 - C_6 烷基,其中 C_1 - C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代; n 是2至5的整数(包括2和5); R^3 是 C_5 - C_{12} 烷基; R^4 是 C_3 - C_{10} 烷基;末端氮任选进一步被 R^5 取代,其中 R^5 选自氢、氧原子和 C_1 - C_6 烷基,其中 C_1 - C_6 烷基可以被羧酸根、羟基、磺酰基或磺酸根取代;任选的抗衡离子可以与化合物缔合,并且如果存在的话抗衡离子可以选自氯离子、溴离子、碘离子和4-甲基苯磺酸根。

[0405] 方面22是方面21的方法,其中作业选自:气举作业、钻井作业、完井作业、增产作业、压裂作业、注入作业、强化采油作业及其组合。

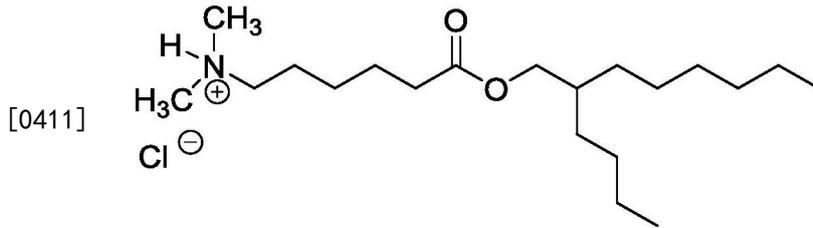
[0406] 方面23是方面21或方面22的制剂,其中表面活性剂是6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N,N-三甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓碘化物,其具有下式:



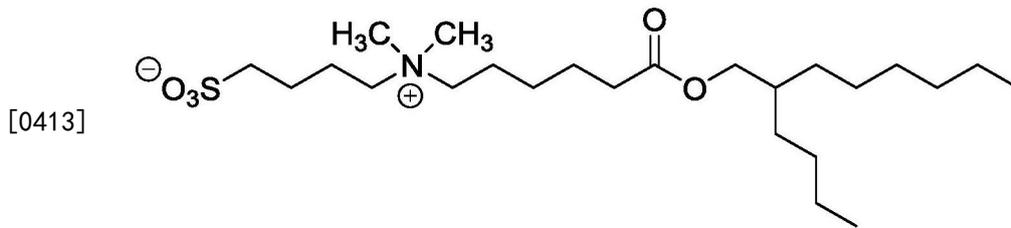
[0408] 方面24是方面21或方面22的制剂,其中表面活性剂是6-((2-丁基辛基)氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐,其具有下式:



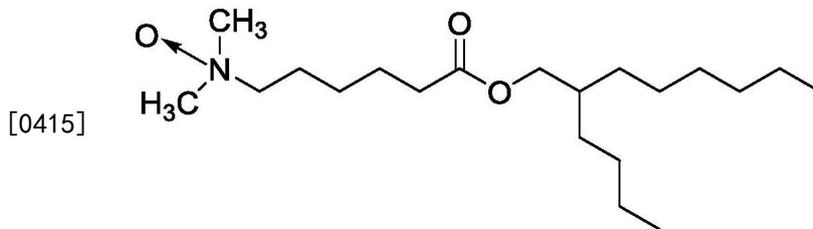
[0410] 方面25是方面21或方面22的制剂,其中表面活性剂是6-((十二烷氧基)-N,N-二甲基-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物,其具有下式:



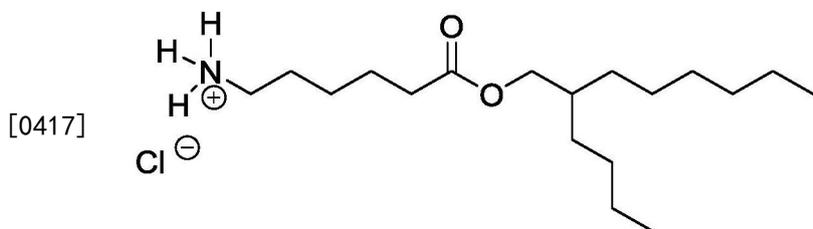
[0412] 方面26是方面21或方面22的制剂,其中表面活性剂是4-((6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己基)二甲基铵基)丁烷-1-磺酸盐,其具有下式:



[0414] 方面27是方面21或方面22的制剂,其中表面活性剂是6-((二甲基氨基)己酸2-丁基辛酯N-氧化物,其具有下式:

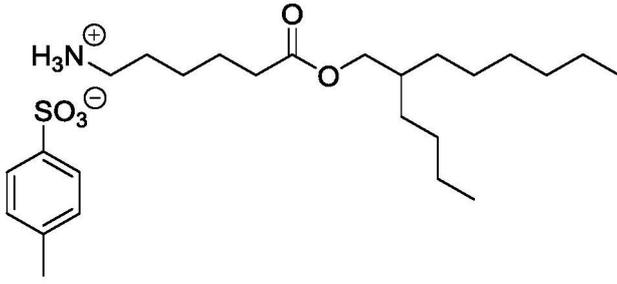


[0416] 方面28是方面21或方面22的制剂,其中表面活性剂是6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓氯化物,其具有下式:



[0418] 方面29是方面21或方面22的制剂,其中表面活性剂是6-((2-丁基辛基)氧基)-6-氧代己烷-1-胺鎓4-甲基苯磺酸盐,其具有下式:

[0419]



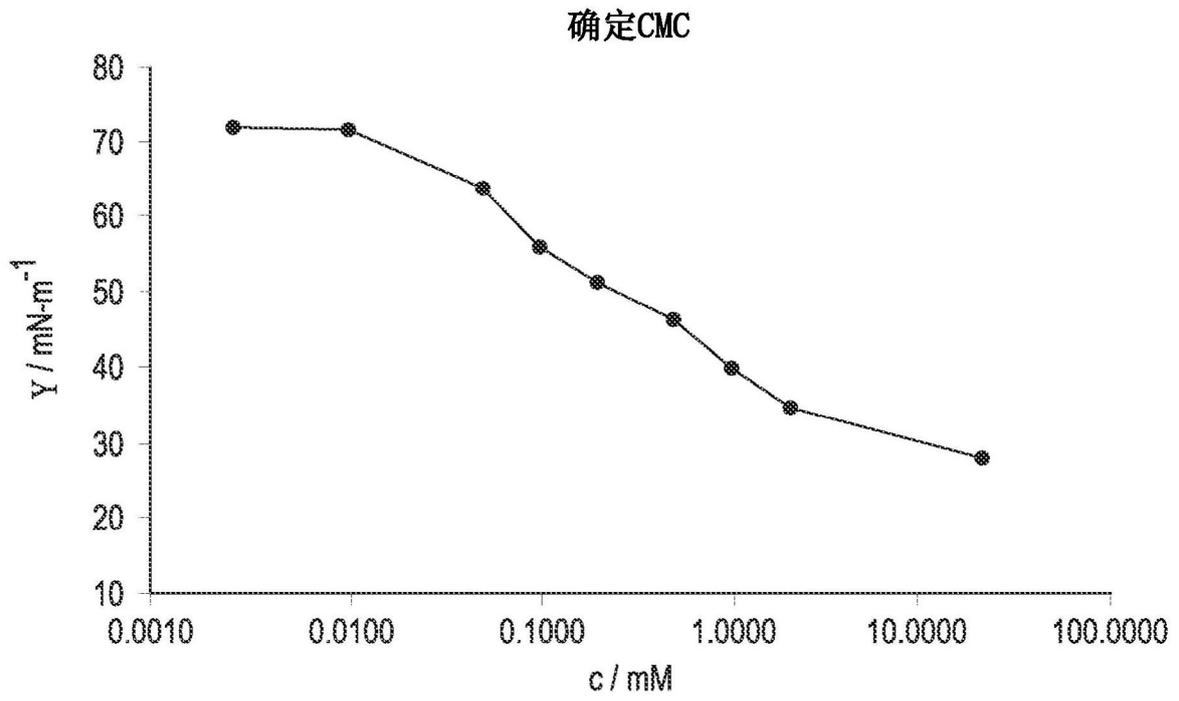


图1

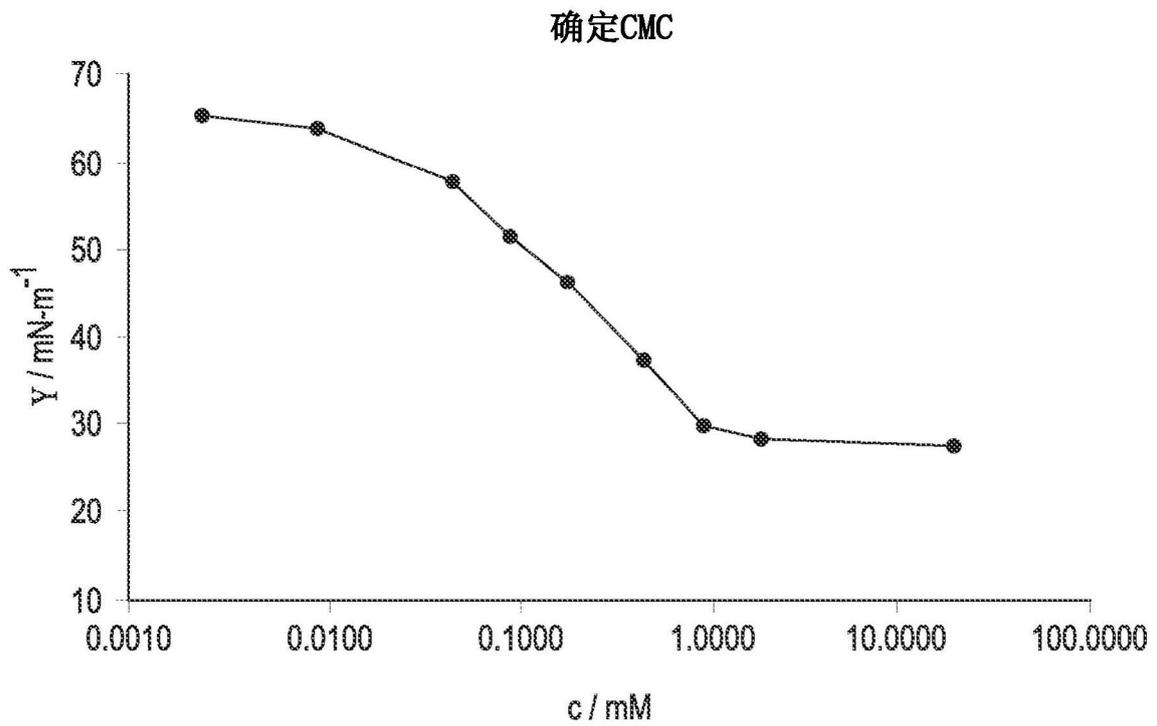


图2A

表面张力对表面寿命

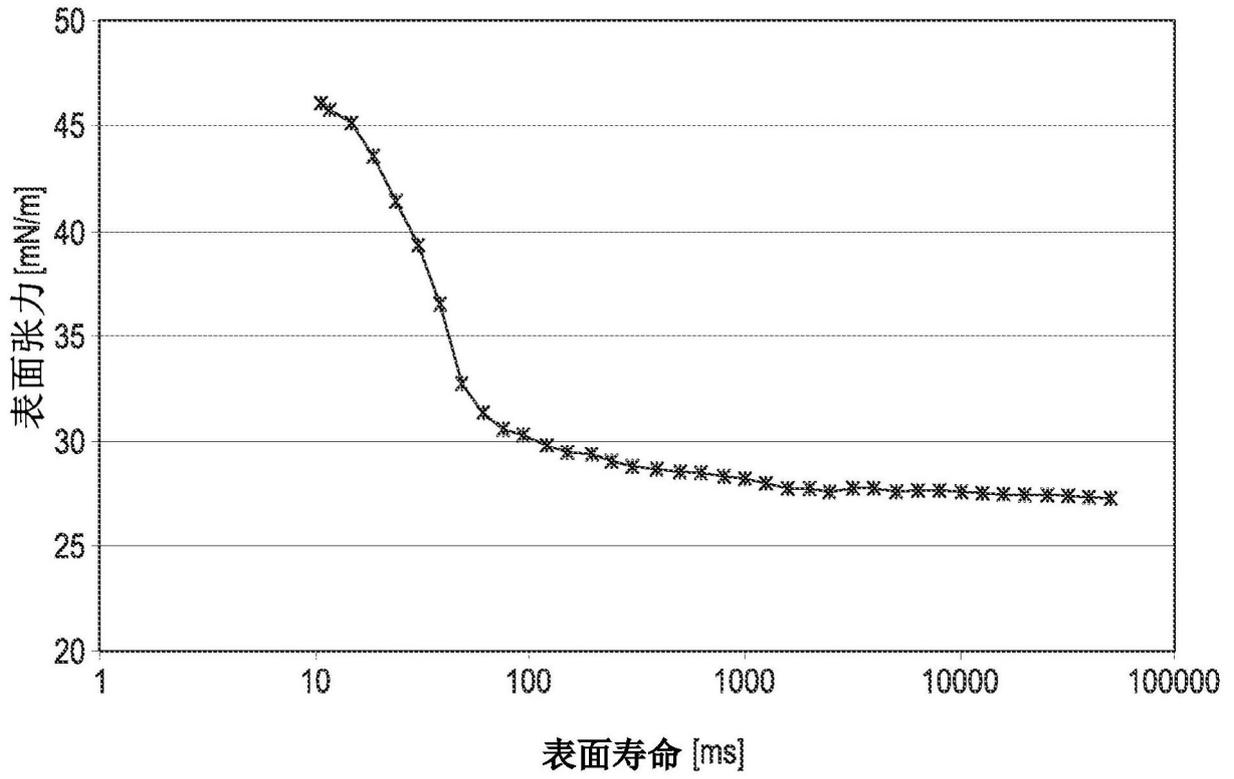


图2B

确定CMC

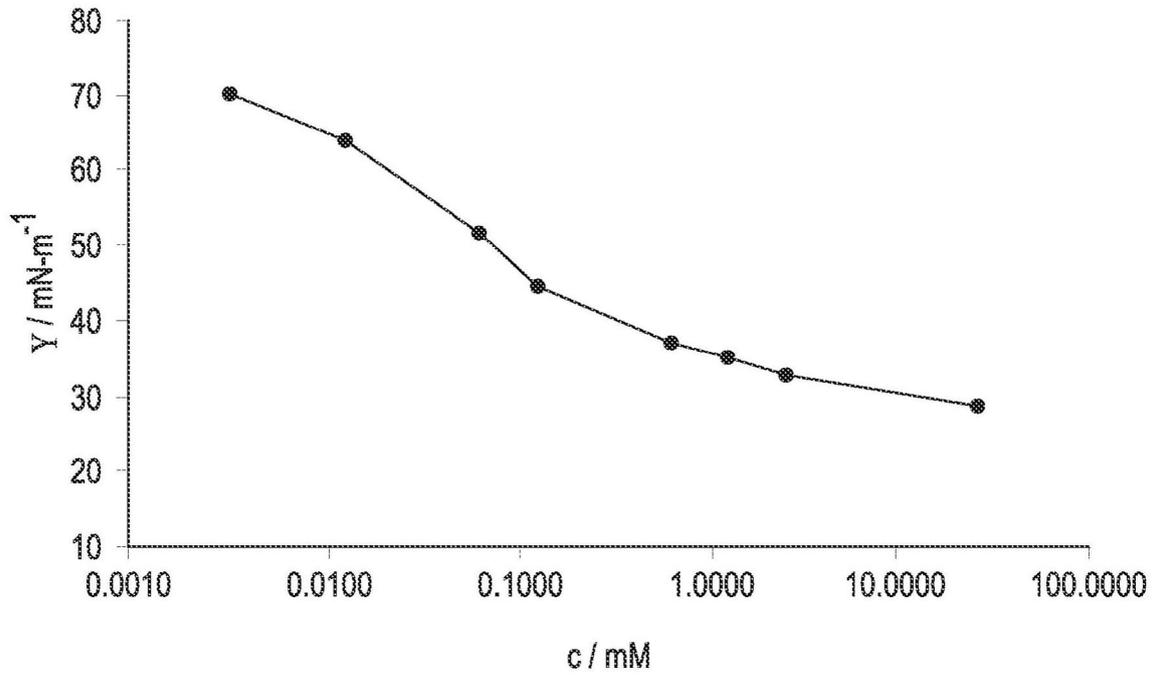


图3

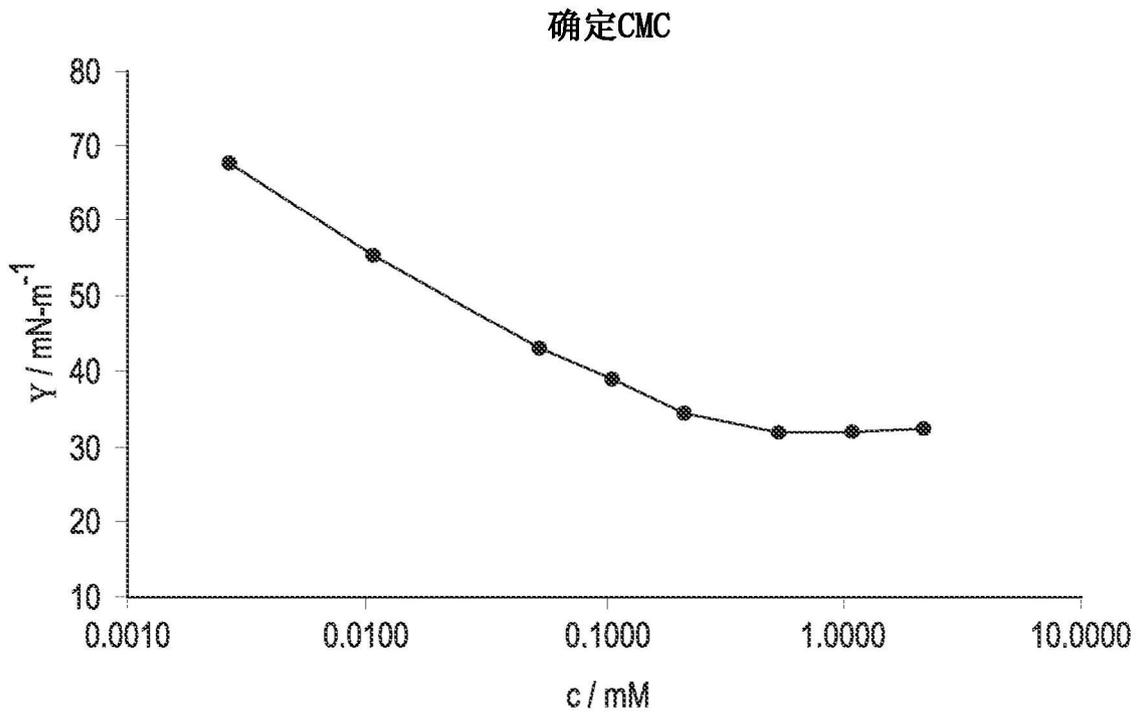


图4A

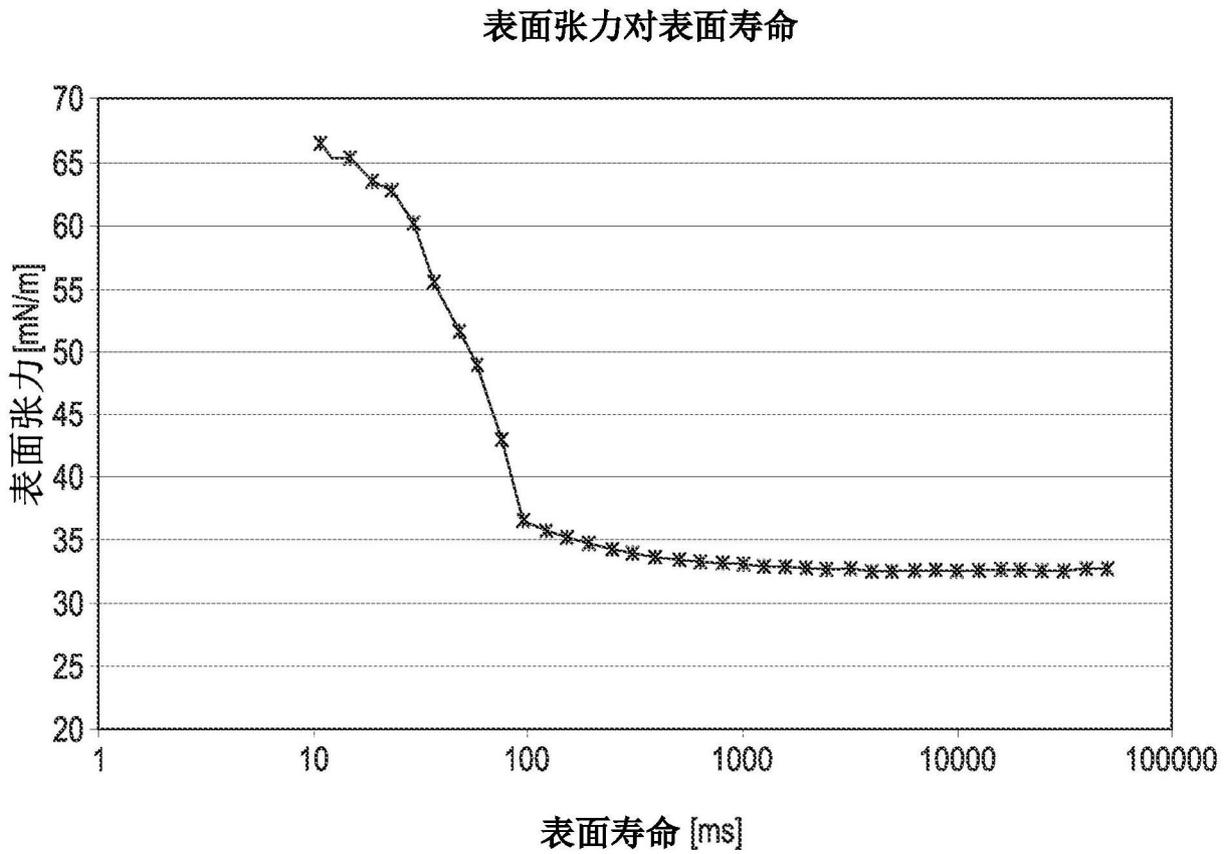


图4B

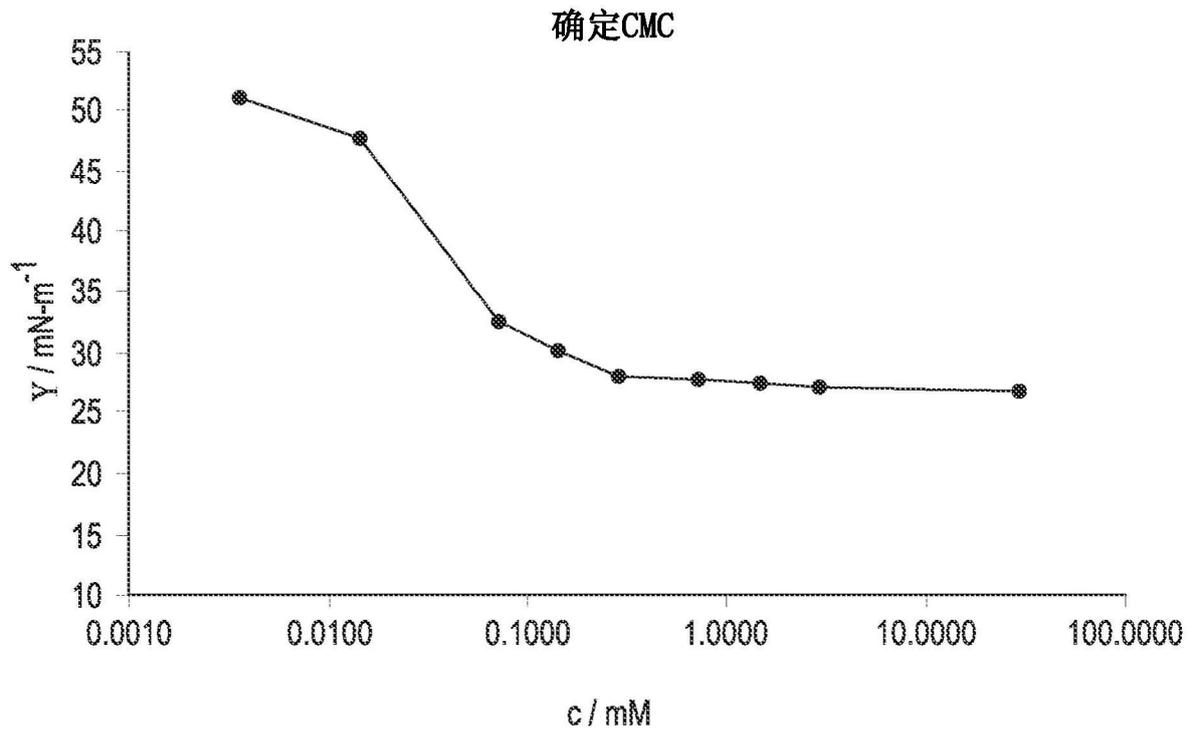


图5A

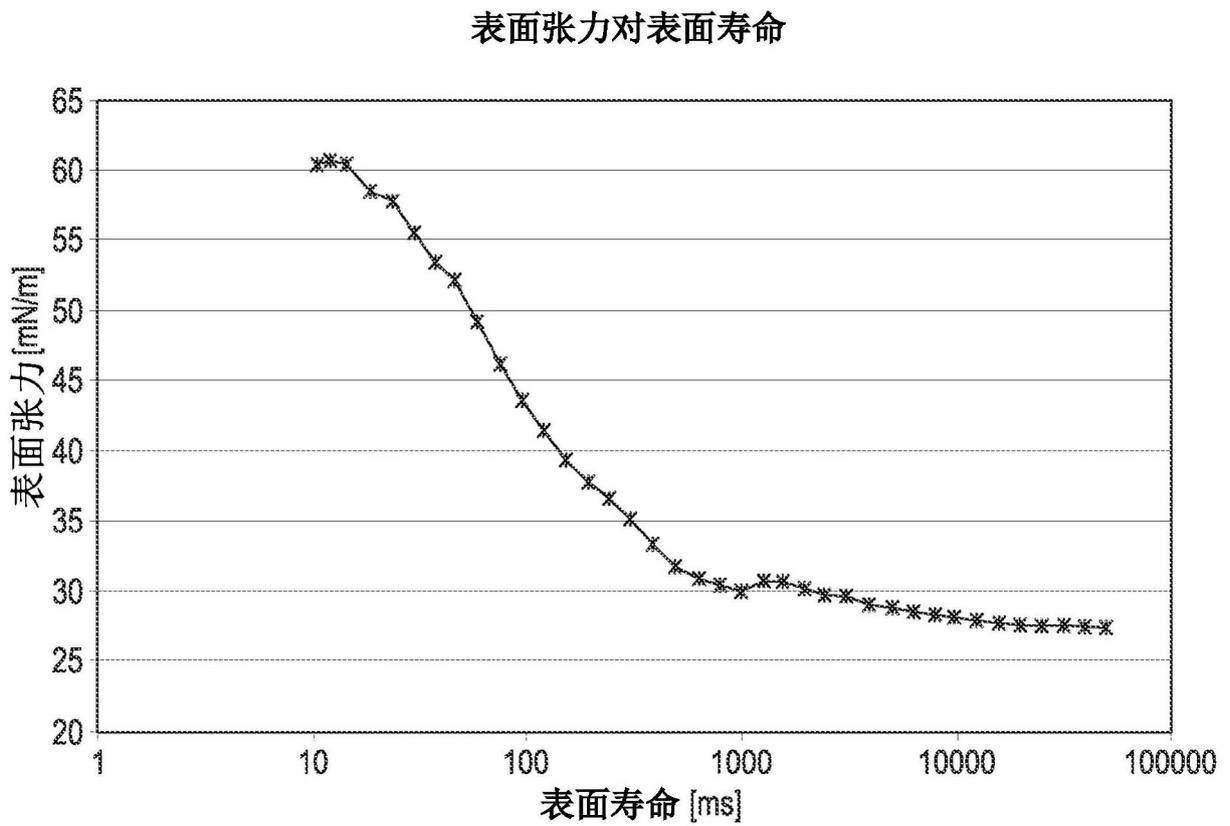


图5B

确定CMC

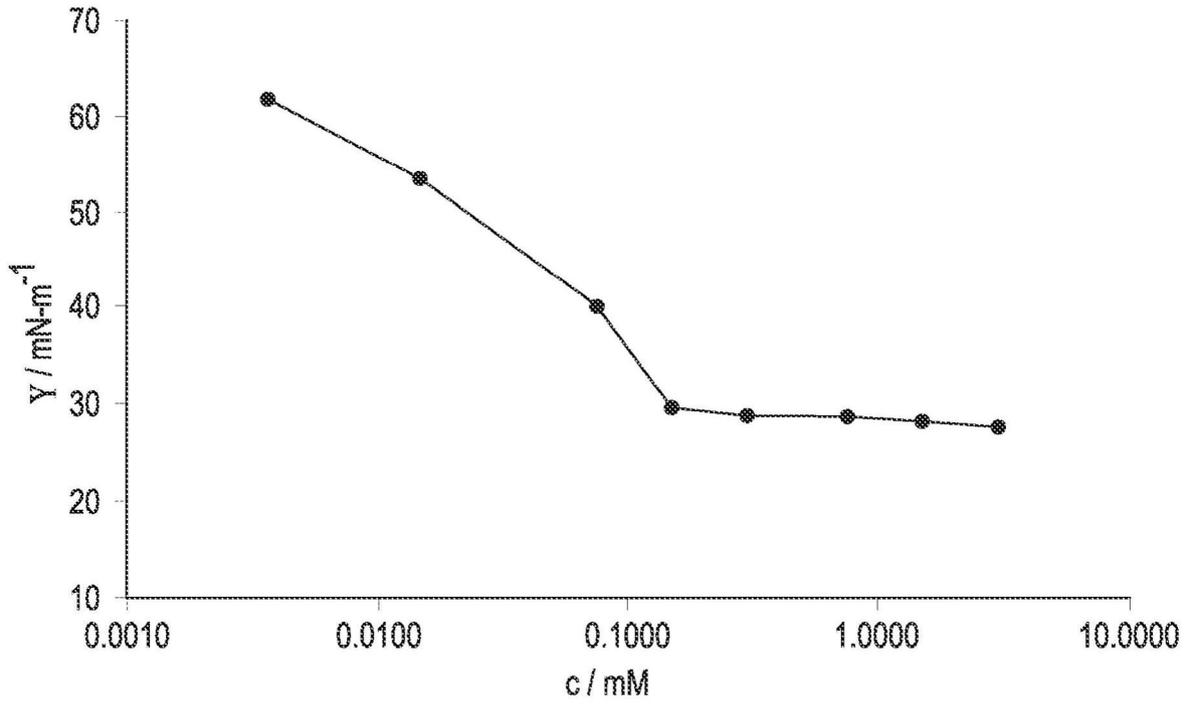


图6A

表面张力对表面寿命

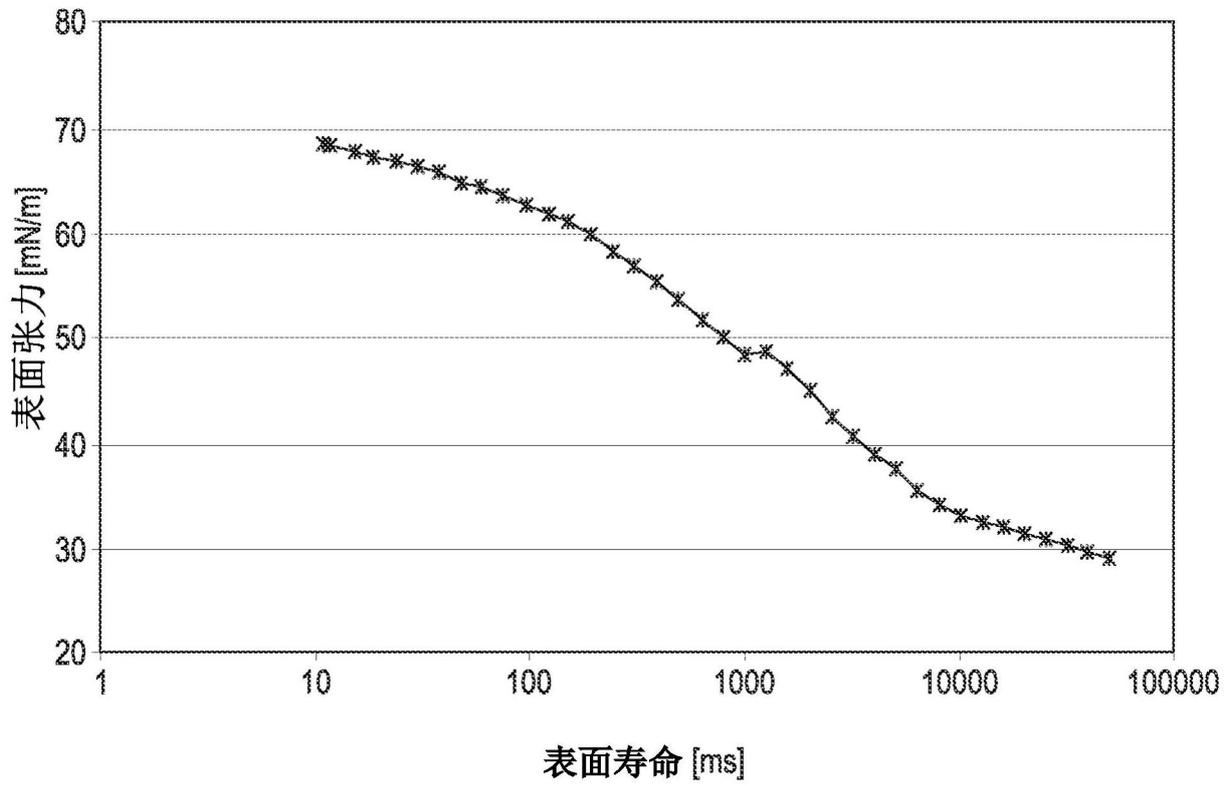


图6B

确定CMC

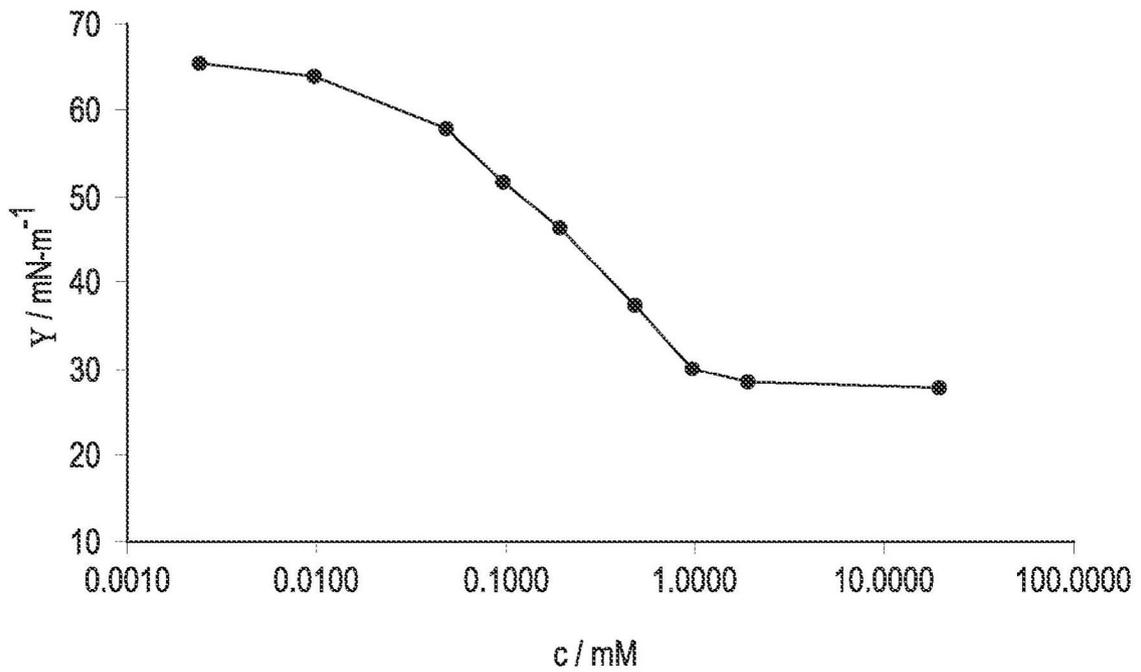


图7A

表面张力对表面寿命

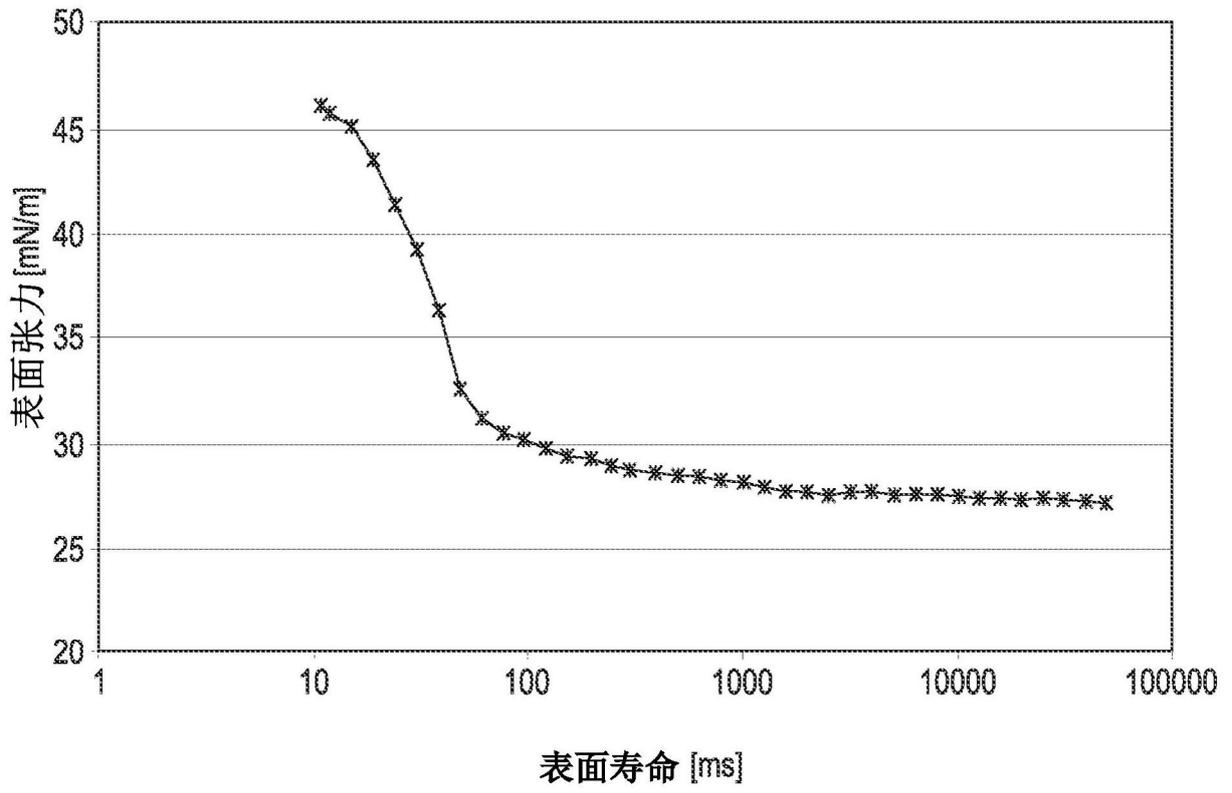


图7B