



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102373053 B

(45) 授权公告日 2015.08.12

(21) 申请号 201010260748.7

磺酸盐的泡沫性能研究.《日用化学研究》.2007,172-175.

(22) 申请日 2010.08.23

审查员 张滢静

(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 何秀娟 张卫东 李应成 沙鸥

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所  
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C09K 8/594(2006.01)

C09K 8/584(2006.01)

E21B 43/22(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101280179 A, 2008.10.08, 全文.

CN 101445722 A, 2009.06.03, 全文.

CN 101670250 A, 2010.03.17, 全文.

张锁兵 等. 脂肪醇聚氧乙烯醚系列

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

泡沫剂组合物及其用途

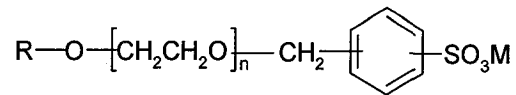
(57) 摘要

本发明涉及一种泡沫剂组合物及其用途,主要解决现有泡沫驱强化采油技术中存在的泡沫剂热稳定性差,遇二价离子沉淀,不能满足高温、高矿化度地层泡沫驱需要的问题。本发明通过采用含有脂肪醇聚氧乙烯醚苯磺酸盐、 $\alpha$ -烯烴磺酸盐和水的泡沫剂组合物的技术方案,较好的解决了该问题,可用于三次采油泡沫驱中。

1. 一种泡沫剂组合物,以重量份数计包括以下组份:

- (1) 0.1 ~ 1 份的脂肪醇聚氧乙烯醚苯磺酸盐;
- (2) 0.1 ~ 1 份的  $\alpha$ -烯烴磺酸盐;
- (3) 90 ~ 100 份的水;

其中脂肪醇聚氧乙烯醚苯磺酸盐,具有以下分子通式:



式中, M 为碱金属、碱土金属或铵基, R 为  $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$  的烷基; n 为 7 ~ 15 中的任一整数。

2. 根据权利要求 1 所述的泡沫剂组合物,其特征在于以重量百分比计,脂肪醇聚氧乙烯醚苯磺酸盐用量为 0.1 ~ 1.0%。

3. 根据权利要求 1 所述的泡沫剂组合物,其特征在于以重量百分比计,  $\alpha$ -烯烴磺酸盐的用量为 0.1 ~ 1.0%。

4. 权利要求 1 所述的泡沫剂组合物应用于泡沫驱强化采油中。

## 泡沫剂组合物及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种泡沫剂组合物及其用途。

### 背景技术

[0002] 我国主要油田经过一次和二次开采后已经进入高含水期,如何提高原油采收率,最大限度地开发剩余储量,三次采油技术在保证油田稳产高产方面发挥了非常重要的作用。在三次采油新技术中,化学复合驱仍然是具有很大发展前途的方法之一。其驱油机理主要为聚合物或胶增加驱替水的粘度,降低油水流动度比,缓解窜流现象,提高波及效率;表面活性剂和碱降低油/水界面张力,增大毛管数,促使原油自岩石上脱附及有效分散,实现对残余油的有效驱动,从而提高采收率。然而化学复合驱中的聚合物大多为干粉、胶板,故其溶解性非常不好,而且聚合物的耐温抗盐性一直是困扰高温高矿化度油藏应用的难题。

[0003] 为了提高封堵高渗透层的能力,人们经过大量的研究发现,泡沫具有比聚合物或胶更好的进入并降低高渗透层渗透性的能力。通过添加泡沫剂和气体混合,以泡沫流体的形式进行驱替,可有选择性地封堵高渗透带,调整吸液剖面,增大波及系数,又由于泡沫剂本身是表面活性剂,具有界面活性,降低油/水界面张力,增大毛管数,将可以发挥更好的效果,大幅度提高采收率。

[0004] 目前市场上的泡沫剂主要有两大类:阴离子型泡沫剂和非离子型泡沫剂。然而,对于高温,高矿化度油藏,由于单独的阴离子泡沫剂与地层水的配伍性较差,容易与地层水中的钙,镁等高价离子形成沉淀,当  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  超过  $300 \mu\text{g/g}$  时便失去驱油效果;而非离子泡沫剂存在浊点,耐温性能差,地层温度高于浊点,表面活性剂即开始从水中析出,限制了其在三次采油中的应用。而且泡沫是一种热力学不稳定体系,当采用泡沫驱油时,又需要泡沫在地层保留尽可能长的时间。因此,泡沫驱的核心问题是研制发泡能力强,稳定性好,与地层水配伍性能良好,抗温耐盐的泡沫剂体系。

[0005] 文献 CN1648199A 公开了一种用于常规油藏的提高采收率的泡沫剂配方,其中所述的发泡剂主剂是十二烷基聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐,但是由于主剂中硫酸酯键的存在使得该体系只能适用于低于  $100^\circ\text{C}$  的油藏。

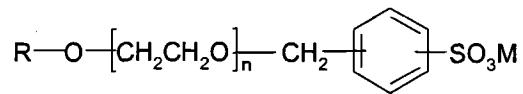
### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中存在的泡沫剂热稳定性差,遇二价离子沉淀,不能满足高温高矿化度地层泡沫驱需要的问题,提供一种新的泡沫剂组合物。该组合物具有在矿化度  $200000\text{mg/L}$ ,钙镁离子浓度  $8000\text{mg/L}$  的地层水条件下澄清透明,  $150^\circ\text{C}$  老化 10 天后泡沫起泡和半衰期基本无变化的优点。本发明所要解决的技术问题之二是提供一种该泡沫剂组合物的用途。

[0007] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种泡沫剂组合物,以重量份数计包括以下组份:

[0008] (1)  $0.1 \sim 1$  份的脂肪醇聚氧乙烯醚苯磺酸盐;

- [0009] (2) 0.1 ~ 1 份的  $\alpha$ -烯烴磺酸盐；  
 [0010] (3) 90 ~ 100 份的水；  
 [0011] 其中脂肪醇聚氧乙炔醚苯磺酸盐，具有以下分子通式：  
 [0012]



[0013] 式中，M 为碱金属、碱土金属或铵基，R 为  $\text{C}_8 \sim \text{C}_{24}$  的烷基，n 为 3 ~ 20 中的任一整数。

[0014] 上述技术方案中，碱金属的优选方案为钠或钾，更优选方案为钠，碱土金属优选方案为镁或钙；R 优选方案为  $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$  的烷基，更优选方案为  $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$  的烷基；n 的优选方案为 3 ~ 15 中的任意一个整数。以重量百分比计，脂肪醇聚氧乙炔醚磺酸盐用量优选范围为 0.1 ~ 1.0%， $\alpha$ -烯烴磺酸盐的用量优选范围为 0.1 ~ 1.0%。

[0015] 为解决上述技术问题之二，本发明采用的技术方案如下：一种泡沫剂组合物应用于泡沫驱强化采油中。

[0016] 本发明中的脂肪醇聚氧乙炔醚苯磺酸盐的制备方法，包括以下步骤：

[0017] a) 脂肪醇和环氧乙烷在反应温度为 85 ~ 160℃，压力为 0 ~ 0.80MPa 表压条件下，在催化剂作用下反应得脂肪醇聚氧乙炔醚；其中所述脂肪醇为含 8 ~ 24 个碳原子的烷基；环氧乙烷与脂肪醇的摩尔比为 3 ~ 20 : 1；所述的催化剂为钙的碱性化合物，用量为脂肪醇重量的 0.3 ~ 3%；

[0018] b) 步骤 a) 合成的脂肪醇聚氧乙炔醚与氯化苳在反应温度为 50 ~ 80℃ 条件下，反应 2 ~ 10 小时得脂肪醇聚氧乙炔醚苳；其中脂肪醇聚氧乙炔醚与氯化苳的摩尔比为 1 : 1 ~ 2；

[0019] c) 步骤 b) 中合成的脂肪醇聚氧乙炔醚苳与浓硫酸在反应温度为 40 ~ 60℃ 条件下，反应 0.5 ~ 10 小时得脂肪醇聚氧乙炔醚苳磺酸；其中浓硫酸与脂肪醇聚氧乙炔醚的摩尔比为 2 ~ 10 : 1。

[0020] 上述技术方案中 a) 步骤中的反应温度优选范围为 140 ~ 160℃，压力优选范围为 0.20 ~ 0.60MPa 表压；b) 步骤优选方案为烷基聚氧乙炔醚先在 50℃ 下碱化 0.5 ~ 2 小时，然后再与氯化苳反应中，反应温度优选范围为 70 ~ 80℃，反应时间优选范围为 2 ~ 5 小时；c) 步骤中的反应温度优选范围为 40 ~ 45℃，反应时间优选范围为 2 ~ 5 小时。所述脂肪醇的烷基优选方案为含有 12 ~ 18 个碳原子的烷基。

[0021] 本发明中的  $\alpha$ -烯烴磺酸盐可以为市售 AOS<sub>1416</sub>，AOS<sub>1418</sub>，AOS<sub>2024</sub> 等 AOS 系列。

[0022] 本发明中脂肪醇聚氧乙炔醚苯磺酸盐将阴离子基团及非离子片段同时设计在一个表面活性剂分子结构中，形成了一类新型的阴-非两性表面活性剂。该分子兼具离子表面活性剂的耐温性能和非离子表面活性剂的抗盐优点，并且与  $\alpha$ -烯烴磺酸盐复配使用产生协同效应，可提高整个组合物体系的抗盐性能。本发明的泡沫剂组合物可适用于油藏温度不高于 250℃，矿化度低于 200000mg/L，钙镁离子浓度低于 10000mg/L 的油藏。该泡沫剂组合物与氮气，空气，二氧化碳和天然气混合形成稳定的泡沫，应用于中原油田三厂明 15 注入水泡沫体系室内试验，85℃ 时罗氏泡沫法测量其发泡体积大于 400mL，泡沫扫描测量其半衰期大于 7min，阻力因子大于 35。

### 具体实施方式

[0023] 在实际设计和实施中,本发明是利用耐盐性能好的脂肪醇聚氧乙烯醚苯磺酸盐可以提高  $\alpha$ -烯烴磺酸盐的耐盐性这一特点,选择一种脂肪醇聚氧乙烯醚苯磺酸盐与  $\alpha$ -烯烴磺酸盐进行复配,通过调节复配比例调整混合泡沫驱油体系的耐盐性能,以适合不同矿化度的油藏地层。下面通过实施例对本发明做进一步阐述。

#### [0024] 【实施例 1】

[0025] (1) 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入 93g(0.5 摩尔) 十二醇和醇重量 1% 的氧化钙催化剂,边通氮气边加热到 135℃ 时,加入 8g 水,搅拌反应 1 小时。然后先常压蒸水,后减压在 20 毫米汞柱真空下,于 140℃ 真空 20 分钟蒸除水分,将该溶液降温至 80℃,慢慢滴加中和催化剂理论酸量 20 重量% 的浓硫酸。将体系温度加热至 80 ~ 90℃,开启真空系统,在高真空下脱水 1 小时,然后用氮气吹扫 3 ~ 4 次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至 150℃ 缓缓通入 155 克环氧乙烷,控制压力 < 0.60MPa 进行烷氧基化反应;反应结束后,用氮气吹扫体系,除去未反应的环氧乙烷,冷却后中和、脱色、过滤、脱水,得十二醇聚氧乙烯 (7) 醚。

[0026] (2) 将步骤 (1) 所合成的十二醇聚氧乙烯 (7) 醚 240g(0.5 摩尔) 及 40g 研细的氢氧化钠粉末置于反应器中,开动搅拌装置  $\leq 50^\circ\text{C}$  下,碱化 2 小时,升温至 80℃ 缓缓滴加含 216 克 35 重量% 的氯化苳苳溶液,加完之后,在回流状态下继续反应 5 小时,经后处理得产品十二醇聚氧乙烯 (7) 醚苳。

[0027] (3) 将步骤 (2) 所合成的十二醇聚氧乙烯 (7) 醚苳 290 克 (0.5 摩尔) 加入装有温度计、搅拌器的反应器中升温至 45℃,搅拌下缓缓滴加 200 克 98 重量% 的浓硫酸,1.5 小时内加完,再保温反应 2 小时,结束反应,经后处理得十二醇聚氧乙烯 (7) 醚苳磺酸钠粘稠液体。

[0028] (4) 取合成的十二醇聚氧乙烯 (7) 醚苳磺酸钠 X(重量)%,  $\alpha$ -烯烴磺酸盐 AOS<sub>1416</sub>Y(重量)%,中原油田三厂明 15 注入水,搅拌 20 分钟,得一泡沫剂组合物。中原油田三厂明 15 注入水水质分析结果见表 1。在 85℃ 水浴条件下,罗氏法测量该组合物起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 2。

[0029] 表 1

[0030]

水样	K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	总矿化度 mg/L
三厂明 15 块	24719	2871	592	37101	13939	217	79439

[0031] 表 2

[0032]

X(重量)%	0.3	0.5	0.5
Y(重量)%	0.1	0.1	0.2

起泡量 (mL)	450	490	520
半衰期 (min)	7	7.5	8

## [0033] 【实施例 2】

[0034] 取【实施例 1】中的泡沫剂组合物装入压力容弹内,放入烘箱在 150℃老化 10 天取出,在 85℃水浴条件下,罗氏法测量老化后该组合物起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 3。

[0035] 表 3

[0036]

X(重量)%	0.3	0.5
Y(重量)%	0.1	0.1
起泡量 (mL)	440	470
半衰期 (min)	7	7.5

## [0037] 【实施例 3】

[0038] 取【实施例 1】中的泡沫剂组合物十二醇聚氧乙烯 (7) 醚苯磺酸钠 0.5(重量)%, $\alpha$ -烯烴磺酸盐 AOS<sub>1416</sub> 0.1(重量)%进行封堵性能评价实验,石英砂填制岩心管渗透率 4D,以 2mL/min 速度向砂管注入泡沫剂组合物水溶液,同时以 9mL/min 的速度压入氮气,测定封堵压差 1.55MPa,计算阻力因子为 38.8。

## [0039] 【实施例 4】

[0040] (1) 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入 135g(0.5 摩尔)十八醇和醇重量 1%的氧化钙催化剂,边通氮气边加热到 135℃时,加入 10 克水,搅拌反应 1 小时。然后先常压蒸水,后减压在 20 毫米汞柱真空下,于 140℃真空 20 分钟蒸除水分,将该溶液降温至 80℃,慢慢滴加中和催化剂理论酸量 20 重量%的浓硫酸。将体系温度加热至 80~90℃,开启真空系统,在高真空下脱水 1 小时,然后用氮气吹扫 3~4 次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至 150℃缓缓通入 330 克环氧乙烷,控制压力 < 0.60MPa 进行烷氧基化反应;反应结束后,用氮气吹扫体系,除去未反应的环氧乙烷,冷却后中和、脱色、过滤、脱水,得十八醇聚氧乙烯 (15) 醚。

[0041] (2) 将步骤 (1) 所合成的十八醇聚氧乙烯 (15) 醚 465g(0.5 摩尔)及 40 克研细的氢氧化钠粉末置于反应器中,开动搅拌装置 50℃下,碱化 2 小时,升温至 85℃缓缓滴加含 216 克 35 重量%的氯化苄苯溶液,加完之后,在回流状态下继续反应 5 小时,经后处理得产品十八醇聚氧乙烯 (15) 醚苯。

[0042] (3) 将步骤 (2) 所合成的十八醇聚氧乙烯 (15) 醚苯 510 克 (0.5 摩尔)加入装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的反应器中升温至 45℃,搅拌下缓缓滴加 150 克 98 重量%的浓硫酸,1.5 小时内加完,再保温反应 2 小时,结束反应,经后处理得十八醇聚氧乙烯 (15) 醚苯磺酸钠粘稠液体。

[0043] (4) 取合成的十八醇聚氧乙烯 (15) 醚苯磺酸钠 X(重量)%, $\alpha$ -烯烴磺酸盐

AOS<sub>2024</sub>Y(重量)%,中原油田三厂明 15 注入水,搅拌 20 分钟,得一泡沫剂组合物。在 85℃ 水浴条件下,罗氏法测量该组合物起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 4。

[0044] 表 4

[0045]

X(重量)%	0.3	0.5
Y(重量)%	0.15	0.2
起泡量 (mL)	440	490
半衰期 (min)	8.7	10

[0046] 【实施例 5】

[0047] 取【实施例 4】中的泡沫剂组合物装入压力容弹内,放入烘箱在 150℃ 老化 10 天取出,在 85℃ 水浴条件下,罗氏法测量老化后该组合物起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 5。

[0048] 表 5

[0049]

X(重量)%	0.3	0.5
Y(重量)%	0.15	0.2
起泡量 (mL)	430	470
半衰期 (min)	8.7	9.9

[0050] 【实施例 6】

[0051] 取【实施例 4】中的十八醇聚氧乙烯 (15) 醚苯磺酸钠 0.5(重量)%, $\alpha$ -烯烴磺酸盐 AOS<sub>2024</sub>0.2(重量)%,中原油田三厂明 15 注入水组成的泡沫剂组合物按照【实施例 3】中的条件进行封堵性能评价实验,测定封堵压差为 1.89MPa,计算阻力因子 47.3。

[0052] 【实施例 7】

[0053] (1) 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入 135g(0.5 摩尔)十八醇和醇重量 1% 的氧化钙催化剂,边通氮气边加热到 135℃ 时,加入 10 克水,搅拌反应 1 小时。然后先常压蒸水,后减压在 20 毫米汞柱真空下,于 140℃ 真空 20 分钟蒸除水分,将该溶液降温至 80℃,慢慢滴加中和催化剂理论酸量 20 重量% 的浓硫酸。将体系温度加热至 80~90℃,开启真空系统,在高真空下脱水 1 小时,然后用氮气吹扫 3~4 次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至 150℃ 缓缓通入 220 克环氧乙烷,控制压力 < 0.60MPa 进行烷氧基化反应;反应结束后,用氮气吹扫体系,除去未反应的环氧乙烷,冷却后中和、脱色、过滤、脱水,得十八醇聚氧乙烯 (10) 醚。

[0054] (2) 将步骤 (1) 所合成的十八醇聚氧乙烯 (10) 醚 355g(0.5 摩尔) 及 40 克研细的氢氧化钠粉末置于反应器中,开动搅拌装置 50℃ 下,碱化 2 小时,升温至 85℃ 缓缓滴加含 216 克 35 重量% 的氯化苄苯溶液,加完之后,在回流状态下继续反应 5 小时,经后处理得产

品十八醇聚氧乙烯(10)醚苯。

[0055] (3) 将步骤(2)所合成的十八醇聚氧乙烯(10)醚苯 400 克(0.5 摩尔)加入装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的反应器中升温至 45℃,搅拌下缓缓滴加 200 克 98 重量%的浓硫酸,1.5 小时内加完,再保温反应 2 小时,结束反应,经后处理得十八醇聚氧乙烯(10)醚苯磺酸钠粘稠液体。

[0056] (4) 取合成的十八醇聚氧乙烯(10)醚苯磺酸钠 X(重量)%, $\alpha$ -烯烴磺酸盐 AOS<sub>1418</sub>Y(重量)%,中原油田三厂明 15 注入水,搅拌 10 分钟,得一泡沫剂组合物。在 85℃ 水浴条件下,罗氏法测量该溶液起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 6。

[0057] 表 6

[0058]

X(重量)%	0.3	0.5
Y(重量)%	0.2	0.2
起泡量(mL)	490	510
半衰期(min)	8	8.7

[0059] 【实施例 8】

[0060] 取【实施例 7】中的泡沫剂组合物装入压力容弹内,放入烘箱在 150℃ 老化 10 天取出,在 85℃ 水浴条件下,罗氏法测量老化后该组合物起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 7。

[0061] 表 7

[0062]

X(重量)%	0.3	0.5
Y(重量)%	0.2	0.2
起泡量(mL)	490	500
半衰期(min)	7.8	8.5

[0063] 【实施例 9】

[0064] 取【实施例 7】中十八醇聚氧乙烯(10)醚苯磺酸钠 0.5%,AOS<sub>1418</sub>0.2%,中原油田三厂明 15 注入水组成的泡沫剂组合物,在【实施例 3】实验条件下进行封堵性能评价实验,测定封堵压差为 1.67MPa,计算阻力因子为 41.8。