



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108822823 A

(43)申请公布日 2018.11.16

(21)申请号 201810616690.1

(22)申请日 2018.06.15

(71)申请人 吉林石油集团兴业石油化学技术服务有限公司

地址 138000 吉林省松原市经济开发区兴原乡油田综合利用厂院内

(72)发明人 朱彤 张克 陈学东 提宝 孙晖

(74)专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司 22001

代理人 马守忠

(51)Int.Cl.

C09K 8/584(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种耐酸耐油采油采气用起泡剂及其制备方法

(57)摘要

本发明的一种耐酸耐油采油采气用起泡剂及其制备方法,所述的起泡剂包括硫酸酯盐阴离子表面活性剂、磺酸盐阴离子表面活性剂、甜菜碱型两性表面活性剂、氧化叔铵型两性表面活性剂、界面剂、有机助溶剂和水。制备方法简单,得到的起泡剂发泡能力强,泡沫稳定性好。发泡率达500%,析液半衰期450s,抗吸附性发泡445率%,抗吸附性析液半衰期360s,耐油性发泡率490%,耐油性析液半衰期390s,分别是检测标准值的125%、450%、114%、450%、150%、488%。耐油耐酸性能好,可以与pH小于5的高矿化度现场含油污水配伍,有极的稳定性好。原材料均为易生物降解并且均为市场销售品,来源广。各成分配伍性能好,不发生化学反应,静置48h以上没有分层现象。用于30℃~100℃高温条件。

1. 一种耐酸耐油采油采气用起泡剂,其特征在於,材料和重量百分比为:硫酸酯盐阴离子表面活性剂为15~20 wt%,磺酸盐阴离子表面活性剂为9.35~12 wt %, 甜菜碱型两性表面活性剂为8~13.5wt %,氧化叔铵型两性表面活性剂6~10 wt %,界面剂为0.85~1 wt %,有机助溶剂为6.8~8 wt %, 余量为水;所述硫酸酯盐阴离子表面活性剂为十二烷基硫酸钠;所述磺酸盐阴离子表面活性剂为 $\alpha$ -烯烴磺酸钠;所述甜菜碱型两性表面活性剂为椰油酰胺丙基甜菜碱;所述氧化叔铵型两性表面活性剂为十二烷基二甲基氧化胺;所述界面剂为三乙醇胺;所述有机助溶剂为乙醇。

2. 根据权利要求1所述的耐酸耐油采油采气用起泡剂,其特征在於,材料和重量百分比为:硫酸酯盐阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠为17 wt%;磺酸盐阴离子表面活性剂 $\alpha$ -烯烴磺酸钠为9.35 wt %;

甜菜碱型两性表面活性剂椰油酰胺丙基甜菜碱为13.5 wt %;氧化叔铵型两性表面活性剂十二烷基二甲基氧化胺为10 wt %,界面剂为三乙醇胺为0.85 wt %,有机助溶剂乙醇为6.8 wt %,余量为水。

3. 根据权利要求1所述的耐酸耐油采油采气用起泡剂,其特征在於,材料和重量百分比为:硫酸酯盐阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠为15 wt%;磺酸盐阴离子表面活性剂 $\alpha$ -烯烴磺酸钠为10 wt %;

甜菜碱型两性表面活性剂椰油酰胺丙基甜菜碱为10 wt %;氧化叔铵型两性表面活性剂十二烷基二甲基氧化胺为6wt%,界面剂为三乙醇胺为1 wt %,有机助溶剂乙醇为8 wt %,余量为水。

4. 根据权利要求1所述的耐酸耐油采油采气用起泡剂,其特征在於,材料和重量百分比为:硫酸酯盐阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠为20 wt%;磺酸盐阴离子表面活性剂 $\alpha$ -烯烴磺酸钠为12 wt %;

甜菜碱型两性表面活性剂椰油酰胺丙基甜菜碱为8 wt %;氧化叔铵型两性表面活性剂十二烷基二甲基氧化胺为6 wt %,界面剂为三乙醇胺1为1 wt %,有机助溶剂乙醇为8 wt %,余量为水。

5. 根据权利要求1所述的耐酸耐油采油采气用起泡剂,其特征在於,其制备方法的步骤和条件如下:按配比,在转数为300r/min的搅拌条件下,在65℃的水中加入硫酸酯盐阴离子表面活性剂,溶解完全后停止加热,同时加入磺酸盐阴离子表面活性剂,自然降温至50℃以下,再依次加入有机助溶剂、界面剂、甜菜碱型两性表面活性剂和氧化叔铵型两性表面活性剂,搅拌均匀后,即得到耐酸耐油采油采气用起泡剂。

## 一种耐酸耐油采油采气用起泡剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种石油开采增产技术领域,涉及一种耐酸耐油采油采气用起泡剂及其制备方法,特别是用CO<sub>2</sub>泡沫驱采收原油的油藏区块的起泡剂。

### 背景技术

[0002] 随着油田开采时间的推移,如何进一步提高油藏的采收率已成为日益突出的问题。泡沫驱是利用起泡剂与气体混合形成的泡沫体系驱油方式。产生驱油泡沫所用起泡剂一般为活性很强的阴离子表面活性剂。它能大幅度降低油水界面张力,改变岩石表面湿润性,使原来呈束缚状态的油通过乳化、液膜置换成为可动油。目前的起泡剂虽然单纯的起泡能力较强,但是与地层水配伍性不好,尤其在酸性条件下泡沫稳定性能较差,不能满足油田开采生产需求。(参考文献:端祥刚,侯吉瑞,李实等,耐油起泡剂的研究现状与发展趋势,石油化工,2013,42(8),935-940)。

### 发明内容

[0003] 为了解决已有技术存在的问题,本发明的目的是提供一种耐酸耐油采油采气用起泡剂及其制备方法。

[0004] 本发明提供的一种耐酸耐油采油采气用起泡剂的材料和重量百分比为:硫酸酯盐阴离子表面活性剂为15~20 wt%,磺酸盐阴离子表面活性剂为9.35~12 wt%,甜菜碱型两性表面活性剂为8~13.5wt%,氧化叔铵型两性表面活性剂6~10 wt%,界面剂为0.85~1 wt%,有机助溶剂为6.8~8 wt%,余量为水;所述硫酸酯盐阴离子表面活性剂为十二烷基硫酸钠;所述磺酸盐阴离子表面活性剂为 $\alpha$ -烯烴磺酸钠;所述甜菜碱型两性表面活性剂为椰油酰胺丙基甜菜碱;所述氧化叔铵型两性表面活性剂为十二烷基二甲基氧化胺;所述界面剂为三乙醇胺;所述有机助溶剂为乙醇。

[0005] 本发明提供的一种耐酸耐油采油采气用起泡剂中各成分的作用机理如下:

(1) 硫酸酯盐阴离子表面活性剂,用作起泡剂乳化、降界面张力。十二烷基硫酸钠在热水中的溶解性较好。十二烷基硫酸钠的两亲分子结构使得它既亲水又亲油,以致必然要吸附在油水界面上,以亲水基伸进水中,亲油基伸进油中,定向排列在油水界面上形成界面膜,从而降低了两相界面间的界面张力,使油与水能充分乳化。膜的机械强度决定了乳状液的稳定性,十二烷基硫酸钠的分子构型为直链型,它在界面上的排列较带有支链的乳化剂更为紧密,从而增大了膜的机械强度,有利于乳状液的稳定。

[0006] (2) 磺酸盐阴离子表面活性剂,用作起泡剂发泡, $\alpha$ -烯烴磺酸钠不仅发泡性能优越,还有优于其他表面活性剂的抗硬水能力,可适应地层盐水的高矿化度,且在酸性条件下极为稳定;其生物降解性好,环保无伤害。 $\alpha$ -烯烴磺酸钠可以使气-液两相界面间形成由液体膜包围的泡孔结构,从而降低界面间表面张力,增加体系能量,有利于泡沫形成。

[0007] (3) 甜菜碱型两性表面活性剂,用作起泡剂降表面张力。椰油酰胺丙基甜菜碱溶于水后,产生的泡沫会使液体表面积增加,体系能量也增加,从而使界面间表面张力下降。

[0008] (4) 氧化叔铵型两性表面活性剂, 用作起泡剂稳泡。十二烷基二甲基氧化胺溶于水后, 极大地增加了液体的表面黏度, 同时液膜表面强度增加, 会使液膜中的液体流动减缓, 临近液膜的液体不易排出, 由于排液受阻, 从而延缓了液膜的破裂时间, 增加泡沫的稳定性。

[0009] (5) 界面剂, 用作起泡剂降界面张力。三乙醇胺协同乳化剂在界面上形成混合膜而使表面黏度升高, 界面膜变得致密, 从而大大提高界面膜的强度, 有效降低界面张力, 有利于乳状液的稳定。有机助溶剂, 用作起泡剂助溶、增溶, 乙醇溶于水形成胶束后具有使其他表面活性剂的溶解度增大并加快溶解的能力, 且溶液流动性能变好。

[0010] (6) 有机助溶剂, 用作起泡剂助溶、增溶, 乙醇溶于水形成胶束后具有使其他表面活性剂的溶解度增大并加快溶解的能力, 且溶液流动性能变好。

[0011] 本发明提供一种耐酸耐油采油采气用起泡剂的制备方法, 步骤和条件如下:

按配比, 在转速为300r/min的搅拌条件下, 在65℃的水中加入硫酸酯盐阴离子表面活性剂, 溶解完全后停止加热, 同时加入磺酸盐阴离子表面活性剂, 自然降温至50℃以下, 再依次加入有机助溶剂、界面剂、甜菜碱型两性表面活性剂和氧化叔铵型两性表面活性剂, 搅拌均匀后, 即得到耐酸耐油采油采气用起泡剂。

[0012] 所述耐酸耐油采油采气用起泡剂用于用CO<sub>2</sub>泡沫驱采收原油的岩性构造油藏区块作业过程中。

[0013] 有益效果: 本发明提供一种耐酸耐油采油采气用起泡剂, (1) 发泡能力强, 泡沫稳定性好。发泡率达500%, 是检测标准值的125%;

析液半衰期450s, 是检测标准值的450%; 抗吸附性发泡445率%, 是检测标准值的114%; 抗吸附性析液半衰期360s, 是检测标准值的450%; 耐油性发泡率490%, 是检测标准值的150%; 耐油性析液半衰期390s是检测标准值的488%。(2) 耐油耐酸性能好, 可以与pH小于5的高矿化度现场含油污水配伍, 有极好的稳定性; (3) 所用原材料均为易生物降解并且均为市场公开的销售品, 来源广, 配制方便; (4) 各成分配伍性能好, 不发生化学反应, 静置48h以上没有分层现象。(5) 可用于30℃~100℃的高温条件。

## 具体实施方式

[0014] 实施例1 一种耐酸耐油采油采气用起泡剂的材料和重量百分比为:

硫酸酯盐阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠170kg, 为17 wt%;

磺酸盐阴离子表面活性剂 $\alpha$ -烯炔磺酸钠93.5kg, 为9.35 wt %;

甜菜碱型两性表面活性剂椰油酰胺丙基甜菜碱135kg, 为13.5 wt %;

氧化叔铵型两性表面活性剂十二烷基二甲基氧化胺100kg, 为10 wt %,

界面剂为三乙醇胺8.5kg, 为0.85 wt %,

有机助溶剂乙醇68kg, 为6.8 wt %,

余量为水。

[0015] 按配比, 在转速为300r/min的搅拌条件下, 在65℃的水中加入硫酸酯盐阴离子表面活性剂, 溶解完全后停止加热, 同时加入磺酸盐阴离子表面活性剂, 自然降温至50℃以下, 再依次加入有机助溶剂、界面剂、甜菜碱型两性表面活性剂和氧化叔铵型两性表面活性剂, 搅拌均匀后, 即得到耐酸耐油采油采气用起泡剂。

[0016] 耐酸耐油采油采气用起泡剂的性能指标检测标准要求值、本实施例的起泡剂的检测值与同类产品的性能指标对比,如表1所示。

[0017]

表1 起泡剂实施例1性能指标检测结果及同类产品对比

序号	项目	标准要求	实测指标值	同类产品
1	发泡率,%	≥400	500	325
2	析液半衰期,s	≥100	450	400
3	抗吸附性发泡率,%	≥390	445	240
4	抗吸附性析液半衰期,s	≥80	360	320
5	耐油性发泡率,%	≥350	420	305
6	耐油性析液半衰期,s	≥80	350	290
7	表面张力,m/Nm	≤30	24.03	30.16
8	界面张力,m/Nm	≤1	0.42	0.85
9	外观	透明自由流动液体	透明自由流动液体	透明自由流动液体
10	pH值	6~8	6.5	6.5

注:表1中的标准是Q/SY 1816-2015《泡沫驱用起泡剂技术规范》

本实施例提供的一种耐酸耐油采油采气用起泡剂用于用CO<sub>2</sub>泡沫驱采收原油的油藏区块作业过程中。

[0018] 根据Q/SY 1816-2015《泡沫驱用起泡剂技术规范》,所述起泡剂性能指标检测方法如下:

(1) 水分含量,按卡尔·费休法。

[0019] (2) 闪点,按GB/T 261测定。

[0020] (3) 发泡率和析液半衰期检测方法:将质量浓度为0.4%、是稳泡剂质量0.1%的起泡剂溶液200g密闭放入90℃烘箱中,恒温30min。采用转速为7000r/min的吴茵搅拌器搅拌1min,立即倒入2000mL的量筒中,保鲜膜封口,开始计时,记录停止搅拌时泡沫的体积V mL以及从泡沫中分离出100mL液体所需要的时间 $t_{1/2}$ 。

[0021]  $t_{1/2}$ 表示泡沫析液半衰期,用秒表计时,单位为s;

用发泡率 $\phi$ 表示发泡能力,而

$$\phi = (V/200) \times 100$$

抗吸附性:将质量浓度为0.4%、是稳泡剂质量0.1%并含砂10%的起泡剂溶液200g,密闭放入90℃烘箱中恒温24h,再按照以上方法测出V和 $t_{1/2}$ 。

[0022] 耐油性:将质量浓度为0.4%、是稳泡剂质量0.1%并含油10%的起泡剂溶液200g密闭放入90℃烘箱中恒温30min,再按照以上方法测出V和 $t_{1/2}$ 。

[0023] (4) 表面张力:将配制好的质量浓度为0.4%的起泡剂溶液100.00g,在25℃条件下,按GB/T 22237-2008测定。

[0024] (5) 界面张力:将配制好的质量浓度为0.4%的起泡剂溶液100 g,按国家石油和化学工业局的标准SY/T 6424-2014第四章中的测定方法,设定测试温度为95℃,转速为3000r/min~6000r/min,采用目标区块原油,测定起泡剂溶液与原油之间的界面张力。

[0025] 有表1可知,(1)本实施例的起泡剂的发泡率是同类产品发泡率的153.8%;(2)本实施例的起泡剂的析液半衰期是同类产品析液半衰期的112.5%;(3)本实施例的起泡剂的抗

吸附性发泡率是同类产品抗吸附性发泡率的185.4%；(4)本实施例的起泡剂的抗吸附性析液半衰期是同类产品抗吸附性析液半衰期的112.5%；(5)本实施例的起泡剂的耐油性发泡率是同类产品耐油性发泡率的137.7%；(6)本实施例的起泡剂的耐油性析液半衰期是同类产品耐油性析液半衰期的120.7%；(7)本实施例的起泡剂表面张力是同类产品表面张力的79.7%；(8)本实施例的起泡剂界面张力是同类产品界面张力的49.4%。

[0026] 无论在现场水中还是在含油污水中，本实施例的起泡剂的发泡率都远远高于标准要求，而同类产品则很难在酸性条件下达到标准。

[0027] 在现场水中或在含油污水中，本实施例的起泡剂的析液半衰期要高于同类产品40~60s，可以说在酸性条件下本实施例的起泡剂起泡后的稳定性更好。同时，表面张力、界面张力也均是本实施例的起泡剂效果更优。

[0028] 实施例2 配制1m<sup>3</sup>耐酸耐油采油采气用起泡剂的材料和重量百分比为：

硫酸酯盐阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠150kg，为15 wt%；

磺酸盐阴离子表面活性剂 $\alpha$ -烯炔磺酸钠100kg，为10 wt %；

甜菜碱型两性表面活性剂椰油酰胺丙基甜菜碱100kg，为10 wt %；

氧化叔铵型两性表面活性剂十二烷基二甲基氧化胺60kg，为6wt%，

界面剂为三乙醇胺10kg，为1 wt %，

有机助溶剂乙醇80kg，为8 wt %，

余量为水。

[0029] 按配比，在搅拌条件下，在65℃的水中加入硫酸酯盐阴离子表面活性剂，溶解完全后加入磺酸盐阴离子表面活性剂并停止加热，自然降温至50℃以下，再依次加入有机助溶剂、界面剂、甜菜碱型两性表面活性剂和氧化叔铵型两性表面活性剂，搅拌均匀后，即得到耐酸耐油采油采气用起泡剂。

[0030] 本实施例提供的一种耐酸耐油采油采气用起泡剂用于用CO<sub>2</sub>泡沫驱采收原油的油藏区块作业过程中。

[0031] 耐酸耐油采油采气用起泡剂的性能指要求值、本实施例的起泡剂的检测值与同类产品的性能指标对比，如表2所示。

[0032]

表2 起泡剂实施例2性能指标检测结果

序号	检测项目	标准要求	实测指标
1	发泡率,%	≥400	490
2	析液半衰期,s	≥100	420
3	抗吸附性发泡率,%	≥390	410
4	抗吸附性析液半衰期,s	≥80	330
5	耐油性发泡率,%	≥350	375
6	耐油性析液半衰期,s	≥80	270
7	表面张力,m/Nm	≤30	27.4
8	界面张力,m/Nm	≤1	0.37

检测方法同实施例1。

[0033] 实施例3 配制1m<sup>3</sup>耐酸耐油采油采气用起泡剂的材料和重量百分比为：

硫酸酯盐阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠200kg,为20 wt%;  
 磺酸盐阴离子表面活性剂 $\alpha$ -烯烴磺酸钠120kg,为12 wt %;  
 甜菜碱型两性表面活性剂椰油酰胺丙基甜菜碱80kg,为8 wt %;  
 氧化叔铵型两性表面活性剂十二烷基二甲基氧化胺60kg,为6 wt %,  
 界面剂为三乙醇胺10kg,为1 wt %,  
 有机助溶剂乙醇80kg,为8 wt %,  
 余量为水。

[0034] 按配比,在搅拌条件下,在65℃的水中加入硫酸酯盐阴离子表面活性剂,溶解完全后加入磺酸盐阴离子表面活性剂并停止加热,自然降温至50℃以下,再依次加入有机助溶剂、界面剂、甜菜碱型两性表面活性剂和氧化叔铵型两性表面活性剂,搅拌均匀后,即得到耐酸耐油采油采气用起泡剂。

[0035] 本实施例提供的一种耐酸耐油采油采气用起泡剂用于用CO<sub>2</sub>泡沫驱采收原油的油藏区块作业过程中。

[0036] 耐酸耐油采油采气用起泡剂的性能指要求值、本实施例的起泡剂的检测值与同类产品的性能指标对比,如表2所示。

[0037]

表3 起泡剂实施例3性能指标检测结果

序号	检测项目	标准要求	实测指标
1	发泡率,%	$\geq 400$	495
2	析液半衰期,s	$\geq 100$	450
3	抗吸附性发泡率,%	$\geq 390$	435
4	抗吸附性析液半衰期,s	$\geq 80$	360
5	耐油性发泡率,%	$\geq 350$	490
6	耐油性析液半衰期,s	$\geq 80$	390
7	表面张力,m/Nm	$\leq 30$	23.65
8	界面张力,m/Nm	$\leq 1$	0.74

检测方法同实施例1。