



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110746955 B

(45) 授权公告日 2021.01.12

(21) 申请号 201910914698.0

(22) 申请日 2019.09.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110746955 A

(43) 申请公布日 2020.02.04

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9
号

专利权人 大庆油田有限责任公司

(72) 发明人 伍晓林 侯兆伟 陈劼 王海峰
杨勇

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限
公司 11322

代理人 郭凡 鲁兵

(51) Int.Cl.

C09K 8/584 (2006.01)

C07C 273/18 (2006.01)

C07C 275/10 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

E21B 43/22 (2006.01)

审查员 王新杰

权利要求书3页 说明书10页 附图2页

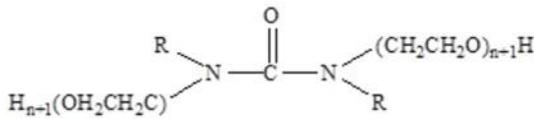
(54) 发明名称

一种驱油用双子表面活性剂、二元复合体系
及其制备方法与应用

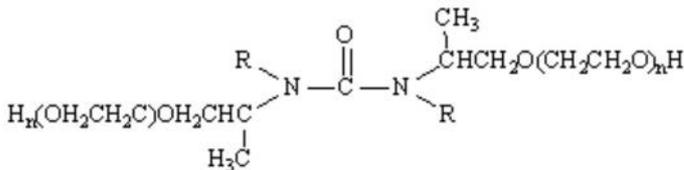
(57) 摘要

本发明公开了一种驱油用双子表面活性剂及其制备方法与应用,为1,3-二烷基-1,3-二聚氧乙烯醚基脲或1,3-二烷基-1,3-二聚氧丙烯醚基脲。本发明的驱油用双子表面活性剂在较广的pH范围内具有良好的化学稳定性和优良的耐盐性,具有优良的降低界面张力的效能,能与石油磺酸盐表面活性剂复配,在无碱条件下使原油/地层水界面张力降至超低,应用于无碱二元(表面活性剂+聚合物)复合驱,提高采收率。

1. 一种驱油用双子表面活性剂,其特征在于,为式1所示结构式的1,3-二烷基-1,3-二聚氧乙烯醚基脲或为式2所示结构式的1,3-二烷基-1,3-二聚氧丙烯醚基脲,



式 1



式 2

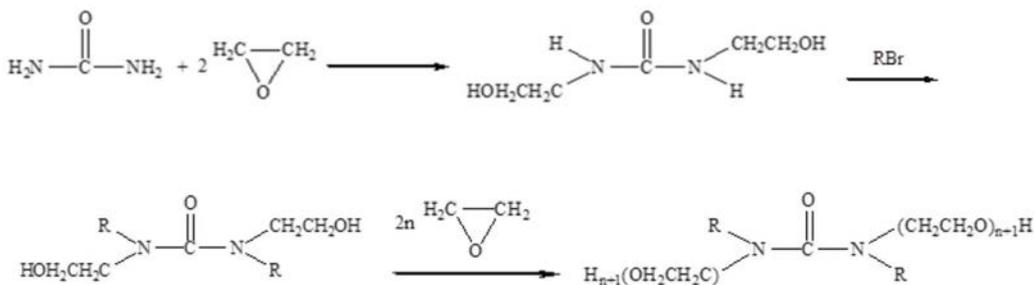
结构式中, $R=C_qH_{2q+1}$, $q=10-18$, $n=1-20$ 。

2. 根据权利要求1所述驱油用双子表面活性剂,其特征在于, $n=5-15$ 。

3. 根据权利要求1或2所述驱油用双子表面活性剂,其特征在于, $q=12$ 。

4. 一种制备权利要求1所述驱油用双子表面活性剂的方法,其特征在于,所述驱油用双子表面活性剂为1,3-二烷基-1,3-二聚氧乙烯醚基脲或1,3-二烷基-1,3-二聚氧丙烯醚基脲,以尿素和环氧烷作原料,先反应得到N,N'-二(2-羟基乙基)-脲或N,N'-二(2-羟基丙基)-脲,再用溴代烷烃取代得到中间体,最后再与环氧乙烷加成得到。

5. 根据权利要求4所述方法,其特征在于,所述驱油用双子表面活性剂为1,3-二烷基-1,3-二聚氧乙醚基脲,由尿素和环氧乙烷先反应得到N,N'-二(2-羟基乙基)-脲,再与1-溴代烷烃反应得到1,3-二烷基-1,3-二羟乙基脲中间体,最后再与环氧乙烷加成得到,合成反应方程式如式I所示:

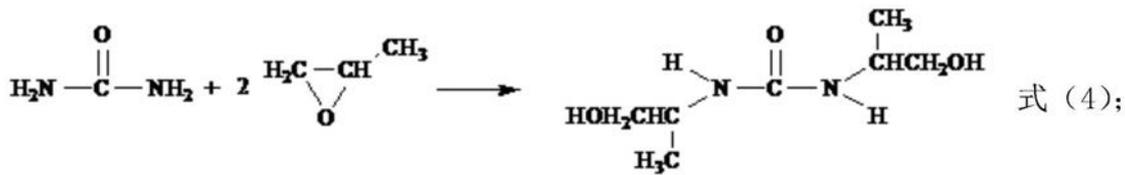


式 I

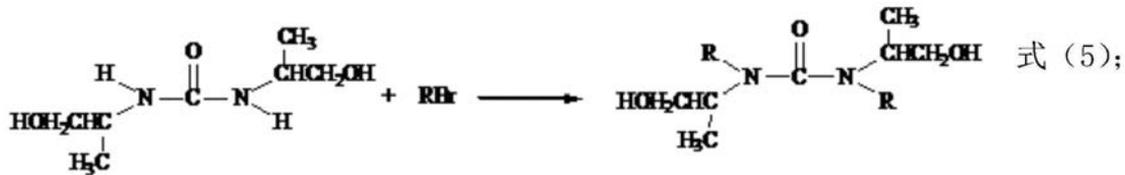
式中, $R=C_qH_{2q+1}$, $q=10-18$; $n=1-20$;

所述1,3-二烷基-1,3-二羟乙基脲中间体是由N,N'-二(2-羟基乙基)-脲在70℃、KOH作催化劑下与1-溴代烷烃反应得到,所述1,3-二烷基-1,3-二聚氧乙醚基脲是由所述1,3-二烷基-1,3-二羟乙基脲中间体在140~150℃,KOH催化劑下与环氧乙烷反应得到。

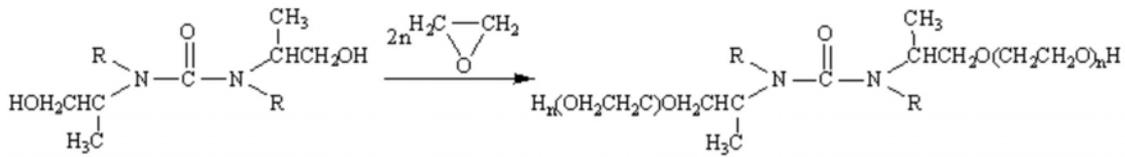
6. 根据权利要求4所述方法,其特征在于,所述驱油用双子表面活性剂为1,3-二烷基-1,3-二聚氧丙醚基脲,由尿素和环氧丙烷先反应得到N,N'-二(2-羟基丙基)-脲,再与1-溴代烷烃反应得到1,3-二烷基-1,3-二羟丙基脲中间体,最后再与环氧乙烷加成得到,合成



(2)、N,N'-二(2-羟基丙基)-脲的甲苯溶液与1-溴代烷烃在80℃、KOH和三辛基甲基氯化铵催化下反应得到1,3-二烷基-1,3-二羟丙基脲中间体,如式(5)所示:



(3)、1,3-二烷基-1,3-二羟丙基脲中间体与环氧乙烷在140~150℃,KOH催化剂下反应得到1,3-二烷基-1,3-二聚氧丙烯醚基脲,如式(6)所示:



式(6)。

9. 一种驱油用复合表面活性剂,包括权利要求1或2或3所述驱油用双子表面活性剂和其它驱油用常规表面活性剂,所述常规表面活性剂与所述驱油用双子表面活性剂按质量比(1-9):(9-1)混合;所述常规表面活性剂包括石油磺酸盐和重烷基苯磺酸盐中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述驱油用复合表面活性剂,其特征在于,所述常规表面活性剂与所述驱油用双子表面活性剂按质量比(4-6):(4-6)混合。

11. 一种用于驱油的二元复合体系,包括0.025-0.3wt%表面活性剂和500-1500mg/LHPAM聚合物,HPAM聚合物的分子量为1600-1900万,不包括碱,其特征在于,所述表面活性剂为权利要求1或2或3所述驱油用双子表面活性剂或权利要求9或10所述驱油用复合表面活性剂。

12. 根据权利要求11所述用于驱油的二元复合体系,其特征在于,包括0.1-0.3wt%表面活性剂和500-1500mg/L聚合物,不包括碱。

13. 根据权利要求11或12所述用于驱油的二元复合体系,其特征在于,所述二元复合体系与原油和地层水的界面张力在作用20分钟时达到0.01mN/m以下。

14. 根据权利要求13所述用于驱油的二元复合体系,其特征在于,所述二元复合体系与原油和地层水的界面张力在作用10分钟时达到0.01mN/m以下。

15. 一种二元复合体系的驱油方法,其特征在于,在水驱后,使用权利要求11-14任一所述二元复合体系与聚合物进行交替注入,然后再水驱;所述驱油注入方式为(0.025-0.3)PV二元复合体系+(0.05-0.3)PV聚合物交替注入1-5次+(0.1-0.3)PV聚合物。

一种驱油用双子表面活性剂、二元复合体系及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及驱油用表面活性剂,特别是涉及一种驱油用双子表面活性剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 大多数油藏在发现以后,均可以利用油藏本身的天然能量采出一部分,这一阶段称之为一次采油。为了延缓或防止油藏压力下降,在一次采油后一定时间内会向油藏内注入水等流体,利用流体“保压”再采出一部分,这种采油方法通常称之为二次采油。在二次采油达到经济极限时,会向地层中注入能引起物理和/或化学变化或能量变化的流体进一步采油,这种采油方法通常被称为三次采油。化学驱是三次采油过程中常用的技术,包括碱驱、聚合物驱、表面活性剂驱和复合驱。各种化学驱技术都具有显著的特点和优势,但是也都存在一些局限性。

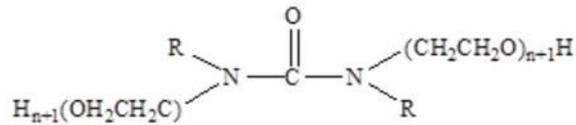
[0003] 复合驱技术是上世纪80年代发展起来的三次采油新技术,其特点是采用碱、表面活性剂和高分子,将其有机复合,发挥各化学剂之间的协同作用,大幅度提高驱油效率。它是一种基于碱驱、聚合物驱和表面活性剂驱等技术但又有所革新的技术,发挥了这三种驱油技术的优势,在提高原油采收率的同时大幅度降低成本。因此,复合驱被认为是继聚合物驱之后的又一种更有潜力的三次采油新方法。

[0004] 在过去的二、三十年中,国内外广泛开展了碱-表面活性剂-聚合物三元复合驱技术的研究。结果表明,三元复合驱能将原油和地层水的界面张力降至超低,达到 10^{-3} mN/m数量级,在水驱基础上可再提高15%-20%的采收率,是一种有效的三次采油方法。2001年大庆油田自行研制了具有独立知识产权的表面活性剂,并实现国产化和工业化生产,截至2010年底各试验区累计注入表面活性剂10万吨,已完成杏二中、北三西、三厂小井距、北一区断东和南五等五个试验区,均取得了良好的增油降水效果。然而矿场试验逐渐暴露出三元复合驱的缺陷,即碱会降低聚合物的增稠效果,腐蚀设备,并与岩石或地层水中矿物质反应,生成不溶性物质,导致注入设备和油井结垢,毛细通道堵塞,即破坏油藏的多孔性毛细结构,严重时可能导致油井报废。鉴于这些副作用尤其是对地层结构造成的不可逆破坏,三元复合驱被取代是技术发展的必然趋势。

[0005] 然而三元复合驱中常用的廉价表面活性剂,如石油磺酸盐、重烷基苯磺酸盐、天然羧酸盐、石油羧酸盐以及木质素磺酸盐等,在无碱条件下通常难以将原油和水的界面张力降至超低,为此需要开发一种新型的表面活性剂。

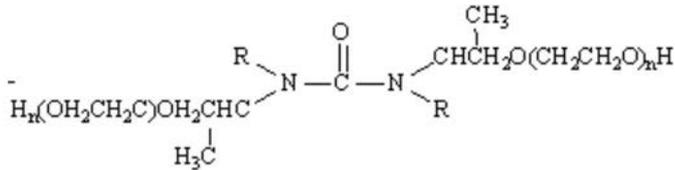
发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术中存在的技术缺陷,提供一种在无碱条件下能将原油和水的界面张力降至超低的驱油用双子表面活性剂,为1,3-二烷基-1,3-二聚氧乙烯醚基脲(结构式为式1)或1,3-二烷基-1,3-二聚氧丙烯醚基脲(结构式为式2),



式 1

[0007]

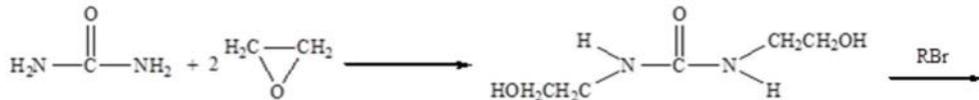


式 2

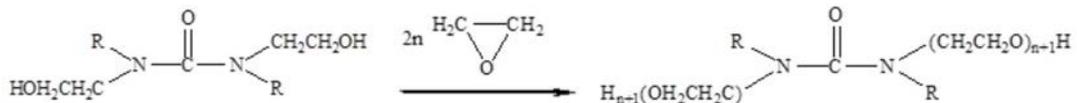
[0008] 结构式中, $\text{R}=\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$, $q=10-18$ (优选 $q=12$), $n=1-20$ (优选 $5-15$)。

[0009] 本发明还有一目的在于提供上述驱油用双子表面活性剂的制备方法, 所述驱油用双子表面活性剂为 1,3-二烷基-1,3-二聚氧乙烯醚基脲或 1,3-二烷基-1,3-二聚氧丙烯醚基脲, 以尿素和环氧烷基 (环氧乙烷或环氧丙烷) 作原料, 先反应得到 N,N'-二(2-羟基乙基)-脲或 N,N'-二(2-羟基丙基)-脲, 再用溴代烷烃取代得到中间体, 最后再与环氧乙烷加成得到。

[0010] 所述驱油用双子表面活性剂为 1,3-二烷基-1,3-二聚氧乙烯醚基脲, 由尿素和环氧乙烷先反应得到 N,N'-二(2-羟基乙基)-脲, 再与 1-溴代烷烃反应得到 1,3-二烷基-1,3-二羟乙基脲中间体, 最后再与环氧乙烷加成得到, 合成反应方程式如式 I 所示:



[0011]



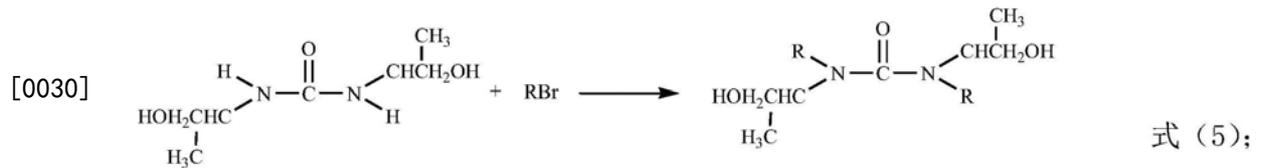
式 I

[0012] 式中, $\text{R}=\text{C}_q\text{H}_{2q+1}$, $q=10-18$; $n=1-20$;

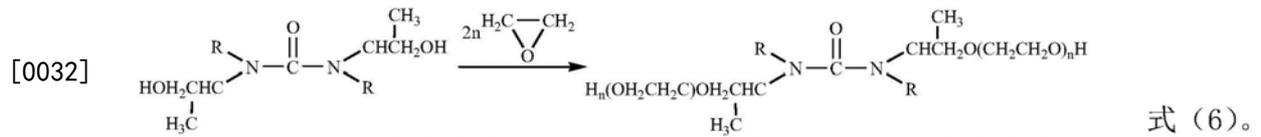
[0013] 所述 1,3-二烷基-1,3-二羟乙基脲中间体是由 N,N'-二(2-羟基乙基)-脲在 70°C 、KOH 作催化剂下与 1-溴代烷烃反应得到, 所述 1,3-二烷基-1,3-二聚氧乙烯醚基脲是由所述 1,3-二烷基-1,3-二羟乙基脲中间体在 $140\sim 150^\circ\text{C}$, KOH 催化剂下与环氧乙烷反应得到。

[0014] 所述驱油用双子表面活性剂为 1,3-二烷基-1,3-二聚氧丙烯醚基脲, 由尿素和环氧丙烷先反应得到 N,N'-二(2-羟基丙基)-脲, 再与 1-溴代烷烃反应得到 1,3-二烷基-1,3-二羟丙基脲中间体, 最后再与环氧乙烷加成得到, 合成反应方程式如式 II 所示:

[0029] (2)、N,N'-二(2-羟基丙基)-脲的甲苯溶液与1-溴代烷烃在80℃、KOH和三辛基甲基氯化铵催化下反应得到1,3-二烷基-1,3-二羟丙基脲中间体,如式(5)所示:



[0031] (3)、1,3-二烷基-1,3-二羟丙基脲中间体与环氧乙烷在140~150℃,KOH催化剂下反应得到1,3-二烷基-1,3-二聚氧丙烯醚基脲,如式(6)所示:



[0033] 本发明另有一目的在于提供一种驱油用复合表面活性剂,包括上述驱油用双子表面活性剂和其它驱油用常规表面活性剂,所述常规表面活性剂与所述驱油用双子表面活性剂按质量比(1-9):(9-1)混合,优选混合比例为(4-6):(4-6);所述常规表面活性剂包括石油磺酸盐和重烷基苯磺酸盐等中的至少一种。

[0034] 本发明另有一目的在于提供一种用于驱油的二元复合体系,包括0.025-0.3wt%(优选0.1-0.3wt%)表面活性剂和500-1500mg/L聚合物,不包括碱,所述表面活性剂为上述驱油用双子表面活性剂或上述驱油用复合表面活性剂;优选的,所述二元复合体系与原油和地层水的界面张力在作用20分钟时达到0.01mN/m以下(优选在作用10分钟时达到0.01mN/m以下)。

[0035] 本发明另有一目的在于提供一种用上述二元复合体系的驱油方法,在水驱后,使用上述驱油用双子表面活性剂配制而成的二元复合体系、上述驱油用复合表面活性剂配制而成的二元复合体系或上述二元复合体系与聚合物进行交替注入,然后再水驱;所述驱油注入方式为(0.025-0.3)PV二元复合体系+(0.05-0.3)PV聚合物交替注入(1-5次)+(0.1-0.3)PV聚合物。

[0036] 本发明提供的驱油用双子表面活性剂由于分子中具有双子的酰胺和醚氧结构,使得该表面活性剂在较广的pH范围内都具有良好的化学稳定性和优良的耐盐性;并且由于其具有线状分子结构,使该表面活性剂能够紧密排列在水/空气界面和油/水界面,具有优良的降低界面张力的效能,尤其通过与石油磺酸盐表面活性剂复配能在无碱条件下,使原油/地层水界面张力降至超低,应用于无碱二元(表面活性剂+聚合物)复合驱,能在水驱基础上提高采收率18%左右。

附图说明

[0037] 图1所示为本发明驱油用双子表面活性剂的红外光谱图;

[0038] 图2所示为双子表面活性剂和石油磺酸盐表面活性剂复配得到的无碱驱油剂的原油/地层水界面张力(45℃)动态图;

[0039] 图3所示为羧化月桂醇聚氧乙烯醚马来酸双酯双子表面活性剂溶液的动态油/水界面张力。

具体实施方式

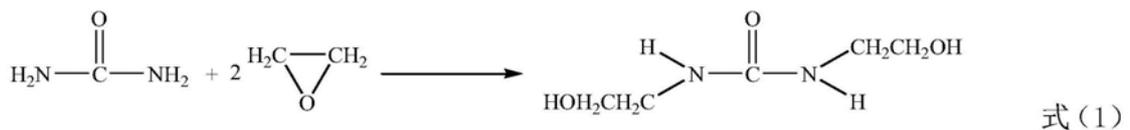
[0040] 近年来国内外广泛开展了无碱驱油用表面活性剂的研究,已报道的无碱驱油用表面活性剂包括阴离子型如石油磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐衍生物、磺基琥珀酸酯、烷基萘磺酸盐;阳离子型如双子表面活性剂(是由两个双亲分子的离子头经联接基团通过化学键联接而成);两性表面活性剂以及非离子型表面活性剂。

[0041] 其中无碱驱油用阳离子型表面活性剂中的双子表面活性剂(Gemini surfactants)是一种具有特殊结构的表面活性剂,其分子中一般含有两个疏水链、两个亲水基团和一个桥联基团。双子表面活性剂不仅具有极高的表面活性,而且具有很低的临界胶束浓度和很好的水溶性。双子表面活性剂在稀溶液中还会表现出奇特的粘度行为,可以有效地调节水相粘度。双子表面活性剂在未加任何助剂的情况下,具有降低油水界面张力的能力。在不同的盐浓度下,双子表面活性剂具有较高的界面活性,与盐具有很好的协同性,可以在较宽的表面活性剂浓度和盐度范围内有效地降低油水界面张力。另外,双子表面活性剂与常规表面活性剂的混合物表现出比常规表面活性剂二元混合物更强倾向的协同效应。但是现有的双子表面活性剂大多结构复杂、反应步骤多,产率低,无碱二元驱油体系普遍驱油效果较低。

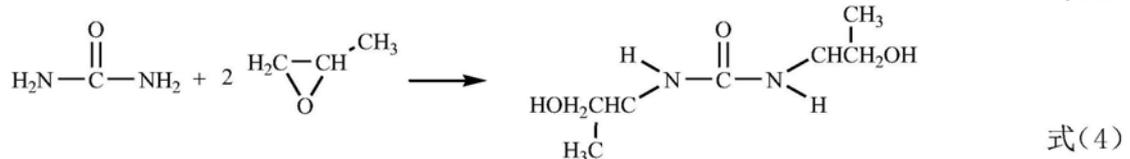
[0042] 以下结合附图和具体实施例,更具体地说明本发明的内容,并对本发明作进一步阐述,但这些实施例绝非对本发明有任何限制。本领域技术人员在本说明书的启示下对本发明实施例中所作的任何变动都将属于本发明的范围内。

[0043] 实施例一、本发明驱油用双子表面活性剂的制备

[0044] (1)、以市售尿素(含量98%)和环氧乙烷(也可用环氧丙烷)为原料制取N,N'-二(2-羟基乙基/丙基)-脲,反应方程式见式(1)和式(4),在三口瓶中加入61.22g含50wt%尿素的尿素水溶液,温度保持在5~10℃,再通入88g环氧乙烷,加入10ml醋酸,然后反应液在5~10℃下保温搅拌120分钟,常压蒸除水分和低沸物后,粗产物利用柱层析进行分离,得到126.68gN,N'-二(2-羟基乙基/丙基)-脲,反应收率为85.6%。

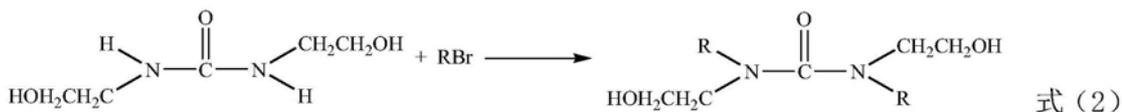


[0045]

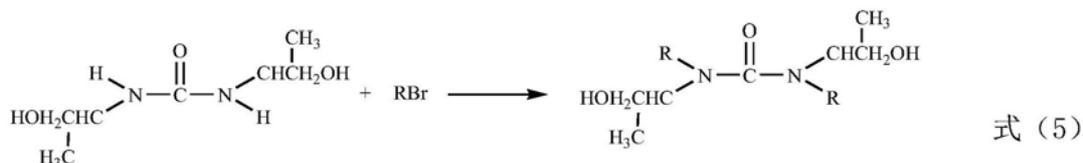


[0046] (2)、将N,N'-二(2-羟基乙基/丙基)-脲与1-溴代烷烃进行取代反应,得到1,3-二烷基-1,3-二羟乙基/丙基脲中间体,反应方程式见式(2)和式(5);具体为:向三口瓶中加入100ml甲苯溶解14.8g N,N'-二(2-羟基乙基/丙基)-脲和49.8g 1-溴代十二烷(q=12),再加入11.2g氢氧化钾,将反应液在70℃条件下反应12小时,冷却后使用稀盐酸酸化呈酸性,旋转蒸发去除溶剂,利用柱层析进行分离,得到41.2g1,3-二(十二烷基)-1,3-二羟乙基/丙基脲中间体,反应收率为85.2%。1,3-二烷基-1,3-二羟乙基/丙基脲中间体具有较小的HLB值(Hydrophile-Lipophile Balance,亲水疏水平衡值,用来表示分子中的亲水基团与亲油基团的平衡关系,值越小,越疏水,值越大,越亲水),其水溶性较弱。发明人发现在适当条件下将其与环氧乙烷加成,可以改善其水溶性,调节HLB值,从而满足作为驱油用表面活性剂

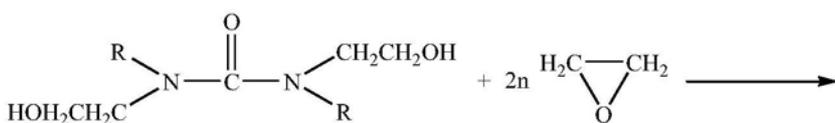
的要求,因此设计了下一步的反应。



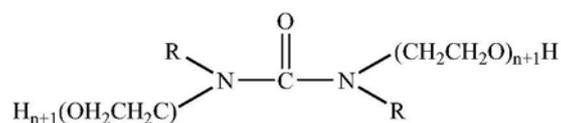
[0047]



[0048] (3)、将1,3-二烷基-1,3-二羟乙基/丙基脲中间体与环氧乙烷(或环氧丙烷)在KOH催化下发生加成反应,催化剂用量为1,3-二烷基-1,3-二羟乙基脲中间体质量的1%,反应温度为140~150℃,控制环氧乙烷加成数 $n=1-20$ (优选5-15),得到白色1,3-二烷基-1,3-二聚氧乙烯/丙烯醚基脲产品,化学反应式见式(3)和式(6),具体为:在高压反应釜中加入11g 1,3-二(十二烷基)-1,3-二羟乙基/丙基脲和1.2g氢氧化钾,用氮气吹扫置换釜内空气两次后升温至120℃,搅拌,向釜中通入氮气后抽真空。升温至140℃,导入环氧乙烷至反应釜压力为0.3-0.7MPa,通冷却水使反应体系温度在140℃-150℃下反应,不断通入环氧乙烷至加成数的理论量,继续反应至体系压力降至0MPa,停止加热,温度降为100℃出料。反应完毕用冰醋酸中和催化剂至中性,水洗过滤即得到白色粘稠状固体产品。制备得到的1,3-二(十二烷基)-1,3-二聚氧乙烯/丙烯醚基脲的红外光谱图见图1。由图1可以看出,图中3279.5-3432.4 cm^{-1} 处的宽峰为成键的-OH吸收峰;在1687.9 cm^{-1} 处的强而尖锐的吸收峰为酰胺键中的C=O伸缩振动;1651.8 cm^{-1} 处的尖峰为叔酰胺的伸缩振动峰;1055.7 cm^{-1} 处的吸收峰为伯醇C-OH的伸缩振动;在723.9 cm^{-1} 处的吸收峰为长链烷基的弯曲振动,据此可以推断产品为1,3-二(十二烷基)-1,3-二聚氧乙烯醚基脲。控制每个1,3-二烷基-1,3-二羟乙基脲中间体分子加成的环氧乙烷数为 $n=1-20$,以5-15为最佳。这一步加成反应在普通高压釜中进行,以碱(KOH)作催化剂,在140-150℃下反应,直至体系压力(表压)降为0。这一反应在工业上亦很成熟,所得产品为同系混合物,即聚氧乙烯(聚氧乙烯是反应底物与加成后的分子中的链节。这里所说的同系混合物是指 n 个环氧乙烷分子为不同数值的产物的混合物。)具有一定的链长分布。

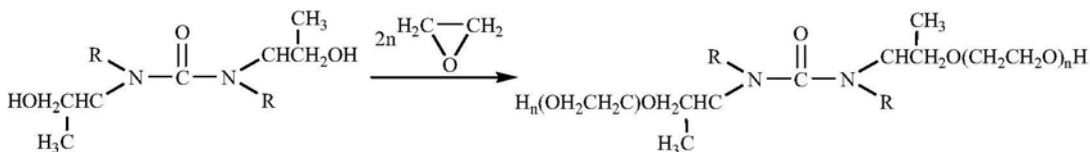


[0049]



式 (3)

[0050]



式 (6)

[0051] 用本实施例的步骤还可制备得到 $q=10-18$ 的任一产品,在此不一一赘述。

[0052] 实施例二、本发明驱油用双子表面活性剂对油水界面张力的影响

[0053] 以本发明驱油用双子表面活性剂,即1,3-二(烷基)-1,3-二聚氧乙烯/丙烯醚基脲为主表面活性剂,与石油磺酸盐表面活性剂复配(本发明驱油用双子表面活性剂在两种复配的表面活性剂中的摩尔分数 ≥ 0.5 ,总摩尔分数为1),本发明双子表面活性剂和石油磺酸盐的质量比是6:4,两种表面活性剂的总浓度见表1,得到二元复合体系。在 50°C 和 $6000\text{r}/\text{min}$ 的条件下,使用旋转滴界面张力仪测得界面张力,以 $n=14, q=12$ 的1,3-二(十二烷基)-1,3-二聚氧乙烯醚基脲为例,结果如图2和表1所示。表1中第2-6列的质量分数分别为本发明的双子表面活性剂+石油磺酸盐表面活性剂复配后的总质量分数。

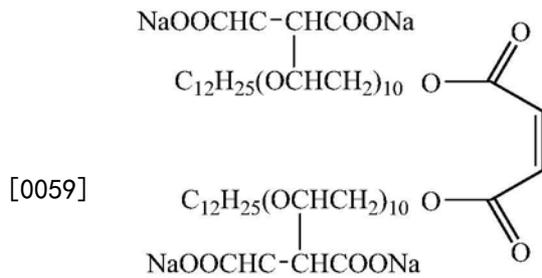
[0054] 表1表面活性剂动态界面张力

| 界面张力 (mN/m) 时间(分) | 双子表活剂+石油磺酸盐复配浓度 | | | | | 双子表活剂浓度 | |
|-------------------------|-----------------|---------|--------|--------|--------|----------|--------|
| | 0.025wt% | 0.05wt% | 0.1wt% | 0.2wt% | 0.3wt% | 0.025wt% | 0.3wt% |
| 10 | 0.026 | 0.015 | 0.0085 | 0.0071 | 0.0043 | 0.037 | 0.025 |
| 20 | 0.0071 | 0.0051 | 0.0080 | 0.0063 | 0.0031 | 0.0250 | 0.0200 |
| 30 | 0.0062 | 0.0042 | 0.0056 | 0.0054 | 0.0011 | 0.0220 | 0.0170 |
| 40 | 0.0045 | 0.0035 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0009 | 0.0210 | 0.0150 |
| 50 | 0.0043 | 0.0025 | 0.0019 | 0.0009 | 0.0010 | 0.0150 | 0.0100 |
| 60 | 0.0011 | 0.0019 | 0.0015 | 0.0008 | 0.0012 | 0.0110 | 0.0099 |
| 70 | 0.00092 | 0.0016 | 0.0011 | 0.0008 | 0.0013 | 0.0095 | 0.0085 |
| 80 | 0.00085 | 0.0012 | 0.0009 | 0.0007 | 0.0008 | 0.0089 | 0.0083 |
| 90 | 0.00076 | 0.0010 | 0.0008 | 0.0008 | 0.0008 | 0.0099 | 0.0083 |
| 100 | 0.00089 | 0.0011 | 0.0006 | 0.0021 | 0.0008 | 0.0120 | 0.0096 |
| 110 | 0.00097 | 0.0009 | 0.0008 | 0.0025 | 0.0016 | 0.0130 | 0.0110 |
| 120 | 0.00099 | 0.0012 | 0.0009 | 0.0023 | 0.0022 | 0.0150 | 0.0123 |

[0055] 从图2和表1的结果可见:本发明的双子表面活性剂单独使用时可在不加任何碱、碱性盐、任何中性无机盐的条件下,能使大庆油田一厂原油和地层水的界面张力降至超低(界面张力 $< 0.01\text{mN}/\text{m}$ 即为超低)。当本发明驱油用双子表活剂与石油磺酸盐复配后,界面张力下降速度比本发明的双子表面活性剂单独使用更快,一般在10分钟内界面张力即可以降至超低(图中显示大概在10min时每种表活剂的界面张力已经在这个数值以下,60min时已经达到 10^{-4} 数量级了);当平衡时,平衡界面张力能降到 $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{mN}/\text{m}$ 数量级。此外,本发明驱油用双子表活剂与石油磺酸盐复配后获得超低界面张力的浓度范围较宽,即为 $0.025\text{wt}\% \sim 0.3\text{wt}\%$ 。

[0056] 本发明 q 取 $10-18$, n 取 $1-20$ 的化合物(1,3-二(烷基)-1,3-二聚氧乙烯/丙烯醚基脲)均有类似效果,在此不一一赘述。

[0057] 在 50°C 和 $6000\text{r}/\text{min}$ 的条件下,采用旋转滴界面张力仪分别测定浓度为 $10\text{g}/\text{L}$ 和 $20\text{g}/\text{L}$ 的羧化月桂醇聚氧乙烯醚马来酸双酯(CAPM,结构式见式III)溶液与原油间的动态油/水界面张力,结果见图3。图3结果表明在表面活性剂浓度一定的情况下,CAPM溶液与原油间的动态油/水界面张力随测试时间的延长而降低,且需要大于50min动态油/水界面张力才能达到超低平衡界面张力值($10^{-3}\text{mN}/\text{m}$ 数量级),其平衡界面张力值为 $8.9 \times 10^{-3}\text{mN}/\text{m}$,不仅在达到超低平衡界面张力值的时间(本发明是10min)还是平衡界面张力值均远高于单独使用本发明双子表活剂、以及本发明双子表活剂与石油磺酸盐复配后的测试结果。



式III

[0060] 在50℃和6000r/min的条件下,采用旋转滴界面张力仪分别测定石油磺酸盐溶液与原油间的动态油/水界面张力,浓度和结果见表2。

[0061] 表2石油磺酸盐无碱体系动态界面张力

| 时间(分) | 石油磺酸盐浓度 | | | |
|-------|----------|---------|---------|---------|
| | 0.05 wt% | 0.1 wt% | 0.2 wt% | 0.3 wt% |
| 10 | 0.3124 | 0.225 | 0.1924 | 0.106 |
| 30 | 0.3377 | 0.213 | 0.2282 | 0.0973 |
| 50 | 0.3295 | 0.2 | 0.2656 | 0.0813 |
| 70 | 0.3478 | 0.215 | 0.2668 | 0.0791 |
| 90 | 0.3478 | 0.24 | 0.2317 | 0.0693 |
| 110 | 0.3377 | 0.213 | 0.2467 | 0.074 |
| 120 | 0.3377 | 0.22 | 0.2467 | 0.074 |

[0062]

[0063] 表2结果显示在单独使用石油磺酸盐表面活性剂的不加入任何碱和盐的情况下,在50℃和6000r/min的测试条件下,该无碱体系无论是平衡界面张力和动态界面张力(表2)均未能达到超低($<0.01\text{mN/m}$)。

[0064] 实施例三、本发明驱油用双子表面活性剂的物理模拟驱油实验

[0065] 以本发明的1,3-二(烷基)-1,3-二聚氧乙烯/丙烯醚基脲为主表面活性剂与石油磺酸盐表面活性剂复配得到二元复合体系(本发明驱油用双子表面活性剂在两种复配的表面活性剂中的摩尔分数 ≥ 0.5 ,总摩尔分数为1),在不加任何碱或碱性盐、不加任何中性无机盐的条件下,用大庆油田天然岩芯进行物理模拟驱油试验,注入方式均是先采用0.1PV聚驱(HPAM聚合物,分子量1600-1900万,1200mg/L)+0.1PV待测体系驱,交替3次,待测体系为二元复合体系,含0.3wt%待测表面活性剂和1200mg/L HPAM聚合物(分子量1600-1900万),不含碱;再采用0.2PV聚驱(HPAM聚合物,分子量1600-1900万,1200mg/L);以 $n=14, q=12$ 的1,3-二(十二烷基)-1,3-二聚氧乙烯醚基脲为例,结果如表3所示。

[0066] 表3天然岩芯驱油实验结果

| 序号 | 岩心渗透率 ($10^{-3} \mu\text{m}^2$) | 原油饱和度 (%) | 水驱采收率 (%) | 化学驱采收率 (%) | 总采收率 (%) | 平均提高采收率 (%) | 待测体系中表面活性剂 |
|-----------------|--------------------------------------|--------------|--------------|---------------|-------------|----------------|--------------------------------------|
| 1 [#] | 711 | 63.95 | 37.36 | 17.58 | 54.94 | 18.11 | 本发明双子表面活性剂+石油磺酸盐, 质量比=6:4; 总浓度0.3wt% |
| 2 [#] | 801 | 72.7 | 32.5 | 16.25 | 48.75 | | |
| 3 [#] | 808 | 71.6 | 40.3 | 20.3 | 60.5 | | |
| 4 [#] | 815 | 69.22 | 39.51 | 18.29 | 57.8 | | |
| 5 [#] | 826 | 68.9 | 38.5 | 11.56 | 50.06 | 11.81 | 本发明双子表面活性剂+石油磺酸盐, 质量比=9:1; 总浓度0.3wt% |
| 6 [#] | 871 | 71.4 | 40.9 | 12.07 | 52.97 | | |
| 7 [#] | 818 | 70.6 | 40.3 | 15.96 | 56.26 | 16.15 | 本发明双子表面活性剂+石油磺酸盐, 质量比=4:6; 总浓度0.3wt% |
| 8 [#] | 863 | 69.8 | 38.8 | 16.34 | 55.14 | | |
| 9 [#] | 837 | 69.1 | 39.2 | 13.51 | 52.71 | 13.68 | 本发明双子表面活性剂+石油磺酸盐, 质量比=1:9; 总浓度0.3wt% |
| 10 [#] | 880 | 72.5 | 41.6 | 13.86 | 55.46 | | |
| 11 [#] | 765 | 67.2 | 39.7 | 8.25 | 47.95 | 8.63 | 本发明双子表面活性剂; 浓度0.3wt% |
| 12 [#] | 828 | 69.8 | 41.3 | 9.01 | 50.31 | | |
| 13 [#] | 803 | 64.3 | 35.68 | 7.19 | 42.87 | 7.47 | CAPM 表面活性剂; 浓度0.3wt% |
| 14 [#] | 832 | 65.1 | 34.39 | 7.75 | 42.14 | | |

[0067]

[0068] 从表3的结果可以看出,用本发明双子表面活性剂为主剂与石油磺酸盐复配(质量比=6:4)配制得到的二元复合体系作为无碱驱油剂,应用于大庆原油,能在水驱基础上进一步提高采收率18%00IP以上(这里所说的二元驱油体系是指表面活性剂和聚合物配制的溶液。所以本发明得到二元体系实际组成是双子表面活性剂、石油磺酸盐表面活性剂和聚合物配制的水溶液。每种组分的浓度见驱油实验结果表2)。如果单独使用本发明的1,3-二烷基-1,3-二聚氧乙烯醚基脲为表面活性剂,与聚合物配制的无碱二元驱油体系采用相同的注入方式,在水驱基础上提高采收率仅能达到8%00IP(见11[#]和12[#])。单独使用现有市售的羧化月桂醇聚氧乙烯醚马来酸双酯(CAPM)溶液为表面活性剂,与聚合物配制的无碱二元驱油体系采用相同的注入方式,在水驱基础上提高采收率仅能达到7%00IP(见13[#]和14[#])。

[0069] 本发明q取10-18,n取1-20的化合物(1,3-二(烷基)-1,3-二聚氧乙烯/丙烯醚基脲)均有类似效果,在此不一赘述。

[0070] 本发明提供的驱油用双子表面活性剂+石油磺酸盐的驱油方法,在水驱后,使用驱油体系与聚合物驱进行交替注入,然后再水驱;所述驱油注入方式可以是如下一种:(1)(0.025-0.3)PV双子表面活性剂+石油磺酸盐的无碱驱油体系+(0.05-0.3)PV聚合物交替注入(1-5次)+(0.1-0.3)PV聚合物;(2)驱油体系中双子表面活性剂与石油磺酸盐的质量比可以为1:9和9:1之间的任意配比,优选范围为4:6-6:4。

[0071] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出的是,对于本技术领域的普通技

术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

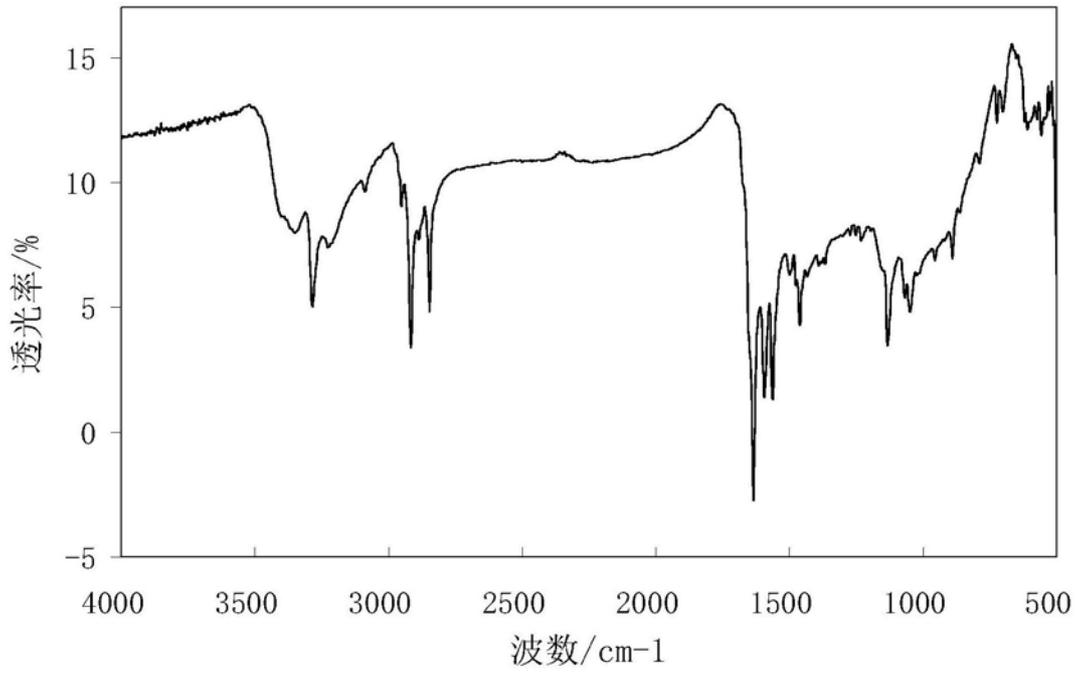


图1

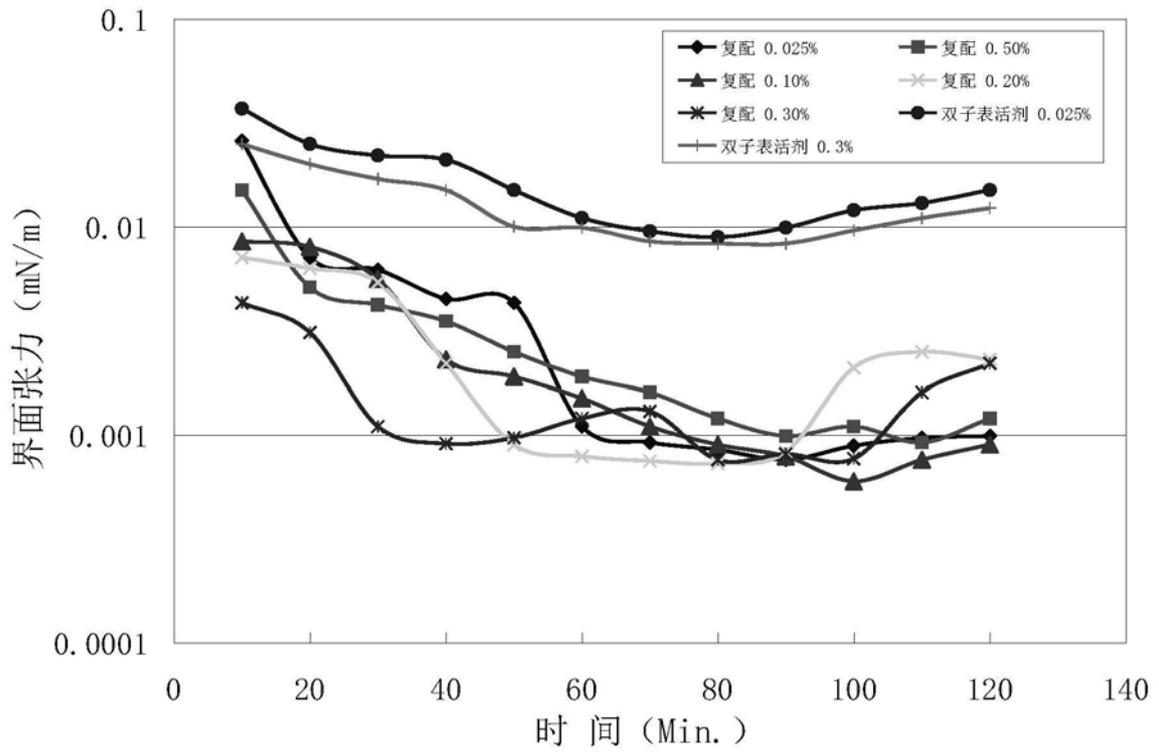


图2

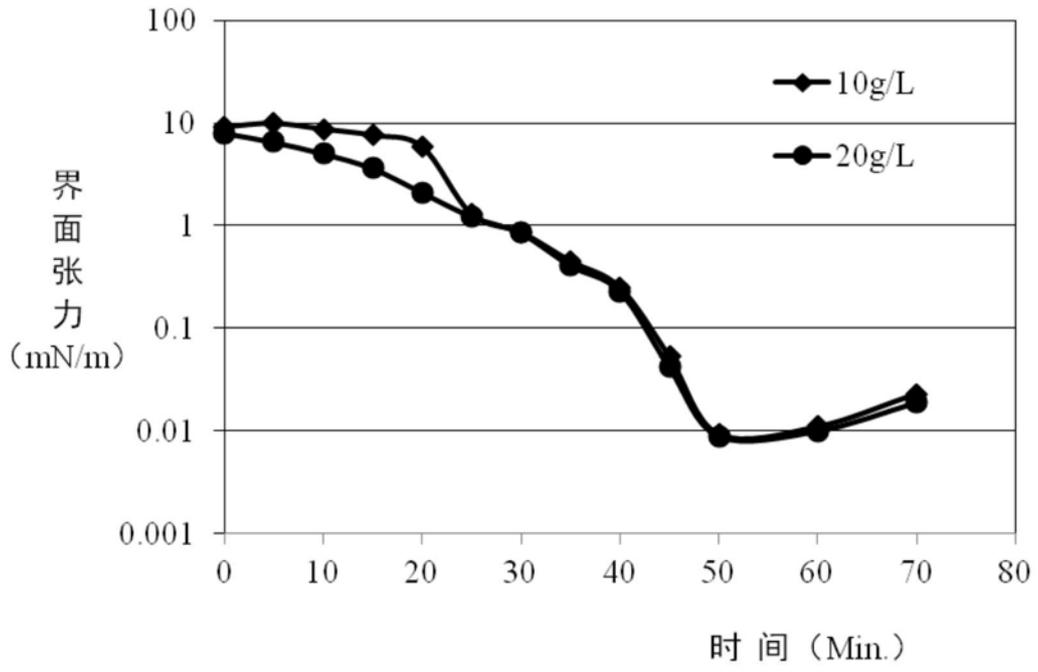


图3