



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112694878 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 06

(21) 申请号 201911004118.0

(22) 申请日 2019.10.22

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112694878 A

(43) 申请公布日 2021.04.23

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号  
专利权人 中国石油化工股份有限公司上海  
石油化工研究院

(72) 发明人 沈之芹 李应成 何秀娟 李斌

(51) Int. Cl.  
C09K 8/584 (2006.01)  
E21B 43/22 (2006.01)

审查员 王连成

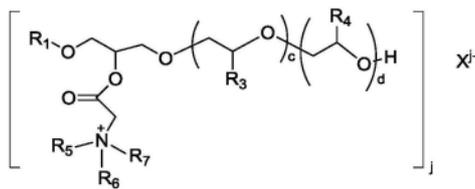
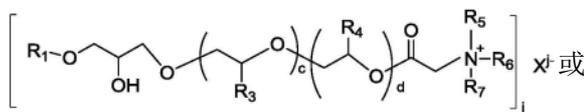
权利要求书3页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

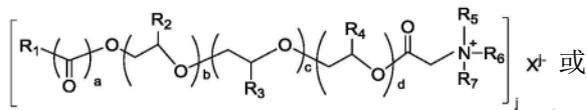
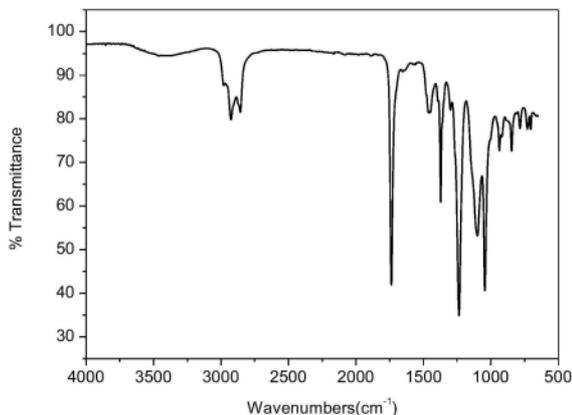
含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物及其制备和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物及其制备和应用,主要解决现有表面活性剂与稠油作用效果不佳,降黏效果差、界面效率低的问题。本发明通过采用一种含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物,以摩尔份数计,包括以下组分:(1)1份酯基聚醚阳离子表面活性剂;(2)1~100份助表面活性剂;其中,所述酯基聚醚阳离子表面活性剂的分子通式为式(I)所示,所述助表面活性剂选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、四烷基季铵盐表面活性剂中的至少一种的技术方案,较好地解决了该问题,可用于油田提高稠油产量生产中。



式(I):

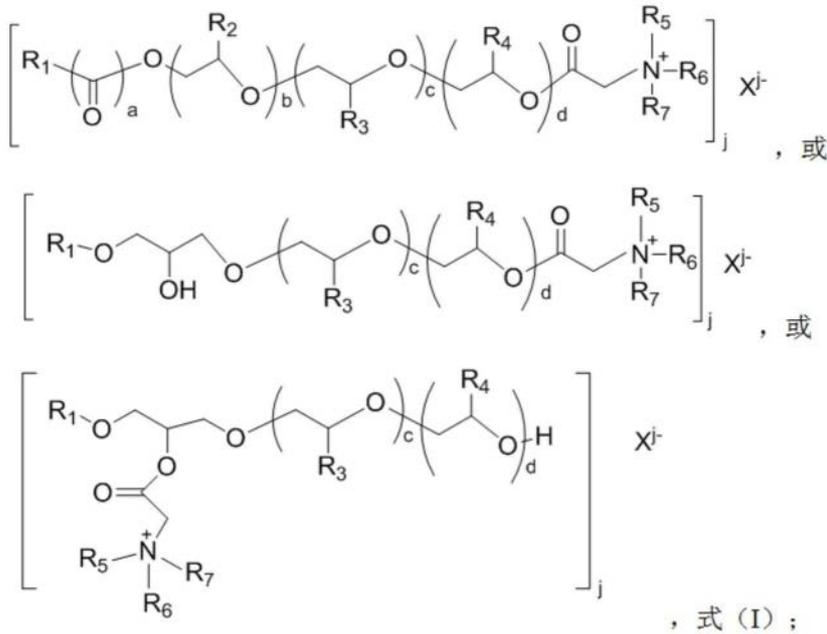


1. 一种含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物,以摩尔份数计,包括以下组分:

(1) 1份酯基聚醚阳离子表面活性剂;

(2) 1~100份助表面活性剂;

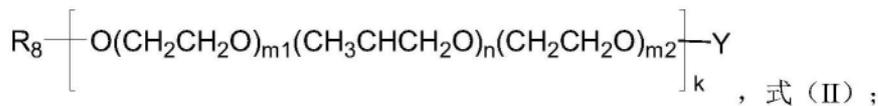
其中,所述酯基聚醚阳离子表面活性剂的分子通式为式(I)所示:



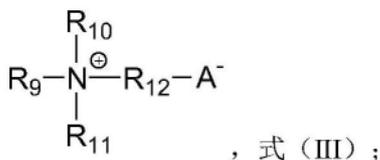
式(I)中,R<sub>1</sub>为C<sub>2</sub>~C<sub>32</sub>的烃基或取代烃基;R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>独立选自OH或(CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>H,e为0~4中的任一整数;R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和R<sub>7</sub>独立选自氢、C<sub>1</sub>~C<sub>32</sub>的烃基或取代烃基中的一种;X<sup>j-</sup>为负电荷数为j的阴离子或阴离子基团;a为羰基的个数,a=0或1;b、c和d为聚醚基团的加合数,b=0~50,c=0~50,d=0~50,且c和d不同时为0;

所述助表面活性剂选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、四烷基季铵盐表面活性剂中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物,其特征在于所述非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂具有式(II)所示结构、所述两性离子表面活性剂具有式(III)所示结构、所述四烷基季铵盐表面活性剂具有式(IV)所示结构:

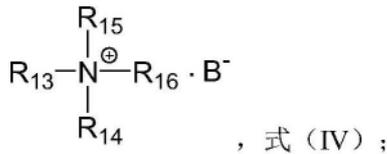


式(II)中,R<sub>8</sub>为C<sub>8</sub>~C<sub>30</sub>的烃基或取代烃基中的一种,或R<sub>8</sub>为松香酸根;m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>为乙氧基团的加合数,m<sub>1</sub>=0~50,m<sub>2</sub>=0~50;n为丙氧基团的加合数,n=0~100;k=0或1;k=1时,Y为氢或R''Z,R''为C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的亚烷基或羟基取代亚烷基,Z为COOM、SO<sub>3</sub>M'、OSO<sub>3</sub>M''或氢中的一种,M、M'和M''任意选自氢离子、阳离子或阳离子基团;k=0时,Y为COOM、SO<sub>3</sub>M'、OSO<sub>3</sub>M''中的一种,M、M'和M''任意选自氢离子、阳离子或阳离子基团;



式(III)中,R<sub>9</sub>选自C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>的烃基中的任意一种;R<sub>10</sub>选自C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>的烃基或选自C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>取

代烃基中的任意一种； $R_{11}$ 选自 $C_1 \sim C_5$ 的烃基或取代烃基中的任意一种； $R_{12}$ 选自 $C_1 \sim C_5$ 的亚烃基或取代亚烃基中的任意一种； $A^-$ 选自使式(III)所示分子呈电中性的阴离子或阴离子基团；



式(IV)中， $R_{13}$ 选自 $C_1 \sim C_{30}$ 的烃基中的任意一种； $R_{14}$ 选自 $C_1 \sim C_{30}$ 的烃基中的任意一种或选自 $C_1 \sim C_5$ 取代烃基中的任意一种； $R_{15}$ 和 $R_{16}$ 独立选自氢、 $(CH_2R')_gOH$ 、苄基、萘亚甲基中的一种， $R'$ 选自 $H$ 、 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ 中的一种， $g$ 为1~4中的任一整数； $B^-$ 选自使式(IV)所示分子呈电中性的阴离子或阴离子基团。

3. 根据权利要求1所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物，其特征在于所述 $R_1$ 为 $C_{12} \sim C_{24}$ 的脂肪基或取代脂肪基、或由 $C_4 \sim C_{20}$ 直链或支链的饱和及不饱和烃基取代的苯环或萘环， $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烃基或取代烃基、甲基、乙基、丙基、丁基、苄基中的一种， $e=0 \sim 2$ ； $b=0 \sim 20$ ， $c=0 \sim 20$ ， $d=0 \sim 20$ ，且 $c$ 和 $d$ 不同时为0。

4. 根据权利要求2所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物，其特征在于所述 $R_8$ 为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基、或由 $C_4 \sim C_{20}$ 直链或支链的饱和及不饱和烷基或枯基取代的苯环或萘环； $R''$ 为 $C_1 \sim C_3$ 的亚烷基； $m_1=0 \sim 10$ ， $m_2=0 \sim 10$ ， $n=0 \sim 20$ ；所述 $R_9$ 为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基中的任意一种； $R_{10}$ 为 $C_1 \sim C_3$ 的烷基、 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基中的任意一种； $R_{11}$ 选自 $C_1 \sim C_3$ 的烷基中的一种； $R_{12}$ 为 $C_1 \sim C_3$ 的亚烷基或取代亚烷基中的任意一种； $A^-$ 为 $COO^-$ 或 $SO_3^-$ ；所述 $R_{13}$ 为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基中的任意一种； $R_{14}$ 为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基、苄基、萘亚甲基中的一种； $R_{15}$ 和 $R_{16}$ 独立选自氢、 $(CH_2R')_gOH$ 、苄基、萘亚甲基中的一种， $R'$ 选自 $H$ 、 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ 中的一种， $g$ 为1~4中的任一整数； $B^-$ 为 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $CH_3COO^-$ 。

5. 根据权利要求1所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物，其特征在于所述表面活性剂组合物还包括小分子醇、小分子胺、盐和无机碱中的至少一种；

所述小分子醇选自 $C_1 \sim C_8$ 的醇或醇醚；所述小分子胺选自 $C_1 \sim C_8$ 的脂肪胺；所述盐选自金属卤化物、金属硅酸盐、金属磷酸盐、金属羧酸盐、金属磺酸盐中至少一种；所述无机碱选自碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物，其特征在于所述 $C_1 \sim C_8$ 的醇或醇醚选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、乙二醇、丙三醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚中至少一种；所述 $C_1 \sim C_8$ 的脂肪胺为伯胺、仲胺或叔胺；所述金属卤化物选自碱金属卤化物；所述金属硅酸盐选自硅酸钠、偏硅酸钠、硅酸钾、偏硅酸钾中至少一种；所述金属磷酸盐选自磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢钠、磷酸氢钾、多聚磷酸钠、多聚磷酸钾中至少一种；所述金属羧酸盐选自乙酸钠、羟乙酸钠、乙酸钾、羟乙酸钾、苯甲酸钠、甲基苯甲酸钠、羟基苯甲酸钠、苯甲酸钾、甲基苯甲酸钾、羟基苯甲酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钾、EDTA钠盐中至少一种；所述金属磺酸盐选自乙磺酸钠、乙磺酸钾、苯磺酸钠、苯磺酸钾、甲基苯磺酸钠、甲基苯磺酸钾、羟基苯磺酸钠、羟基苯磺酸钾、萘磺酸钠、萘磺酸钾中至少一种；所述无机碱选自氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾中至少一种。

7. 根据权利要求6所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物，其特征在于所述 $C_1 \sim C_8$

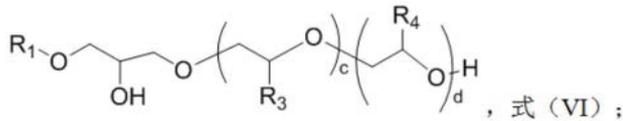
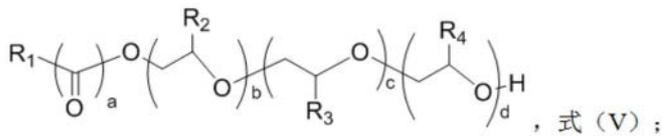
的脂肪胺选自乙胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺，二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、环己胺中至少一种；所述金属卤化物选自氯化钠、氯化钾、溴化钠、溴化钾中至少一种。

8. 根据权利要求5~7任一所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物，其特征在于所述组合物中含酯基聚醚阳离子表面活性剂、助表面活性剂、小分子醇、小分子胺、盐和碱的摩尔比为1:(1~20):(0~15):(0~15):(0~5):(0~5)。

9. 一种权利要求1~8任一所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物的制备方法，包括以下步骤：

(a) 酯基聚醚阳离子表面活性剂的制备：

①在催化剂存在下， $R_1COOH$ 或 $R_1OH$ 与所需量环氧化合物反应得到式(V)所示的聚醚化合物；或：在催化剂存在下， $R_1OH$ 与卤代环氧化合物反应，得到缩水甘油醚化合物中间体，再与所需量环氧化合物反应得到式(VI)所示的聚醚化合物；



②将步骤①得到的聚醚化合物与  $\text{X}' \text{C}(=\text{O}) \text{CH}_2 \text{X}''$  发生酯化反应，再通过季铵化反应得到酯基聚醚阳离子表面活性剂；

(b) 表面活性剂组合物的制备：

按所需摩尔比，将步骤(a)得到的酯基聚醚阳离子表面活性剂的水溶液或醇水溶液与助表面活性剂，以及任选的小分子醇、小分子胺、盐和无机碱混合，得到所述的表面活性剂组合物。

10. 根据权利要求9所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物的制备方法，其特征是所述催化剂为氢氧化钾或无水碳酸钾中的至少一种；所述环氧化合物为环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷；所述卤代环氧化合物为环氧氯丙烷；所述 $X'$ 为OH、卤素或 $\text{CH}_3\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ， $X''$ 为卤素、 $\text{NR}_5\text{R}_6$ 。

11. 权利要求1~8任一所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物提高稠油油藏产量中的应用。

## 含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物及其制备和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物及其制备和应用。

### 背景技术

[0002] 稠油是指沥青质和胶质含量较高、黏度较大的原油。通常把相对密度大于 $0.92\text{g}/\text{cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ )、地下黏度大于 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的原油叫稠油,也叫做重油。目前针对稠油的开采方式主要分冷采与热采两种。其中热采方式包括:蒸汽驱、蒸汽吞吐、蒸汽辅助重力泄油(SAGD);而冷采方式包括:聚驱、表活剂驱、泡沫驱、溶剂萃取(VAPEX)、微生物驱等。

[0003] 低渗透油藏一般具有储层物性差、孔隙度低、渗透率低、非均质性严重的特点,油藏初期产能低,产量递减快。注水开发时存在注水井吸水能力低;注水过程中会出现更严重的水锁、水敏、速敏等问题,伤害地层;岩石物性差,孔隙喉道细小,具有严重的贾敏效应。这些问题都导致低渗透油田注水采收率低,开发效果不理想。特别是对于低渗稠油油藏,受渗透率低和原油黏度高双重影响,一些常规方法如蒸汽驱无法实现有效开采。

[0004] 表面活性剂作为一个重要的驱油方式,根据其化学组成及分子结构不同,可以分为离子型与非离子型两大类。目前三次采油研究中所用表面活性剂的种类以阴离子型最多,其次是非离子型和两性离子型,应用最少的是阳离子型。美孚石油公司的专利US3927716、US4018281、US4216097相继报道了采用碱水驱油、表面活性剂或碱水驱油及使用两性离子表面活性剂驱油的结果,采用的两性离子表面活性剂为不同链长的羧酸或磺酸盐型甜菜碱表面活性剂,在总矿化 $62000\sim 160000\text{mg}/\text{L}$ ,钙镁离子 $1500\sim 18000\text{mg}/\text{L}$ 的模拟盐水中,对德克萨斯南部原油的界面张力达 $10^{-1}\sim 10^{-4}\text{mN}/\text{m}$ 。使用阳离子表面活性剂的亦有报道,如中国专利CN 1528853、CN 1817431、CN 1066137等相继报道了双酰胺型阳离子型、含氟阳离子型及含吡啶基阳离子双子表面活性剂,但由于阳离子具有吸附损耗大、成本高等缺点,限制了其在油田现场的使用。

[0005] 不同类型表面活性剂相互复配后往往可以克服单一表面活性剂的缺点,发挥各组分的优点,从而赋予表面活性剂组合物更加优越的性能。中国专利CN1458219A公开了一种三次采油应用的表面活性剂/聚合物二元超低界面张力复合驱配方,其中使用的表面活性剂是石油磺酸盐或以石油磺酸盐为主剂加稀释剂和其它表面活性剂复配的表面活性剂组合物,其组份的重量百分比为石油磺酸盐 $50\sim 100\%$ ,烷基磺酸盐 $0\sim 50\%$ ,羧酸盐 $0\sim 50\%$ ,烷基芳基磺酸盐 $0\sim 35\%$ ,低碳醇 $0\sim 20\%$ ,该表面活性剂体系过于复杂。美国德克萨斯大学的专利US8211837报道了采用简单廉价的线性醇在高温下催化二聚反应得到支链化的长碳醇,与环氧丙烷、环氧乙烷聚合后进行硫酸酯化反应,相对于昂贵的磺酸盐型表面活性剂,低成本合成了大亲水基聚醚硫酸盐表面活性剂,由于大亲水基团的存在,从而使得该硫酸盐表面活性剂在碱性条件下高温稳定性能优良, $0.3\%$ 的支链醇聚醚硫酸盐(C32-7P0-6E0硫酸盐)与 $0.3\%$ 的内烯烃磺酸盐(C20~24IOS)盐水溶液在 $85^\circ\text{C}$ 与相同量的原油混合,其增溶参数为14。美孚石油公司的专利US4370243报道了采用油溶性的醇、磺酸盐甜菜碱及季铵盐组成的驱油体系,该体系既可起到表面活性剂的作用,也可起到流度控制剂的作用,其中季

铵盐为亲油基碳链长为16~20的阳离子表面活性剂,采用2%的十八烷基二羟乙基丙基磺酸盐甜菜碱与1.0%的正己醇作为驱油剂,注入1.9PV后,原油即可100%驱出,但表面活性剂的吸附损耗较大达到6mg/g,在此基础上加入价格相对低廉的2.0%四乙基溴化铵作为牺牲剂以降低表面活性剂的吸附量。

[0006] 不同类型的表面活性剂之间会存在协同作用,特别是电性相反的表面活性剂复配具有极高的表界面活性,因而具有非常广阔的应用前景。如阎云等(见《物理化学学报》2002年第9期,830~834)研究了规则溶液理论应用于bola型两亲分子 $[(\text{Me})_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{Me})_3]2\text{Br}^-$ 与异电性传统表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)的相互作用,bola分子与SDS混合体系中的协同作用主要是由亲水基之间的静电相互作用产生的,而bola分子结构中疏水部分对相互作用没有显著影响,中国石化胜利油田分公司曹绪龙(见《物理化学学报》2014年第7期,1297~1302)研究了阴阳离子表面活性剂混合体系对原油的乳化及增黏行为,对油水体积比、浓度、温度、pH值、离子强度对乳化增黏的影响进行了系统的研究,得到了具有最佳增黏效果的配方体系,与原油黏度相比,实现了80倍左右的黏度上升。

[0007] 国内外研究结果表明,表面活性剂由于使用量大、制备成本高,单一表面活性剂使用效果差,作为驱油剂在实际应用中受到了一定的限制。本发明所述的正是这种在油藏条件下结构稳定的表面活性剂组合物、驱油剂及其制备方法和应用。

## 发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中作为驱油剂体系主要组成的表面活性剂存在的与稠油作用效果不佳,降黏效果差、界面效率低的问题,提供一种新的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物。以此含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物的水溶液,具有较好的剥离和增溶稠油能力,有效降低稠油黏度,降黏率达到98%以上,从而有利于启动稠油,提高了稠油驱油效率,具有很好的提高采收率应用前景。

[0009] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决上述技术问题之一相对应的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物的制备方法。

[0010] 本发明所要解决的技术问题之三是提供一种与解决上述技术问题之一相对应的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物的应用。

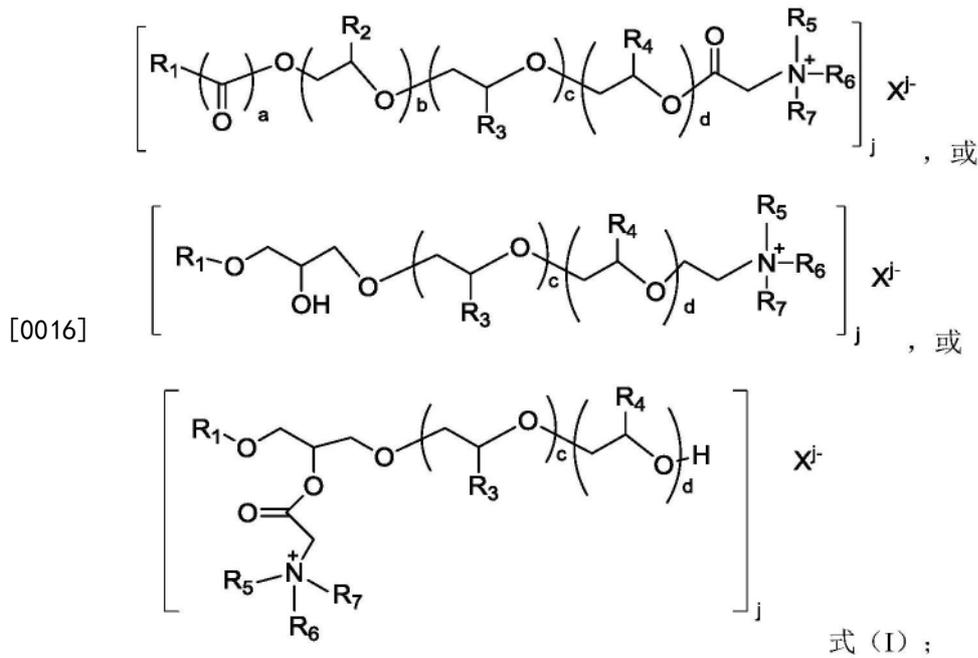
[0011] 为了解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物,以摩尔份数计,包括以下组分:

[0012] (1) 1份酯基聚醚阳离子表面活性剂;

[0013] (2) 1.~100份助表面活性剂;

[0014] 表面活性剂组合物还包括小分子醇、小分子胺、盐和无机碱中的至少一种;

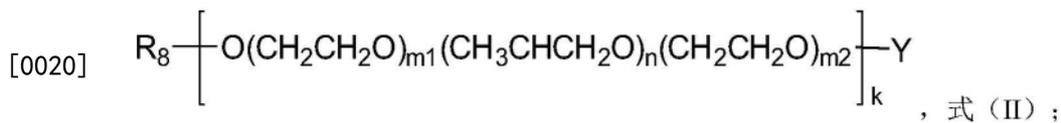
[0015] 其中,所述酯基聚醚阳离子表面活性剂的分子通式为式(I)所示:



[0017] 式(I)中,R<sub>1</sub>为C<sub>2</sub>~C<sub>32</sub>的烃基或取代烃基;R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>独立选自OH或(CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>H,e为0~4中的任一整数;R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和R<sub>7</sub>独立选自氢、C<sub>1</sub>~C<sub>32</sub>的烃基或取代烃基、(CHR')<sub>f</sub>OH、苄基、蒽亚甲基中的一种,R'选自H、CH<sub>3</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>中的一种,f为1~4中的任一整数;X<sup>j-</sup>为负电荷数为j的阴离子或阴离子基团;a为羰基的个数,a=0或1;b、c和d为聚醚基团的加合数,b=0~50,c=0~50,d=0~50,且b、c和d不同时为0;

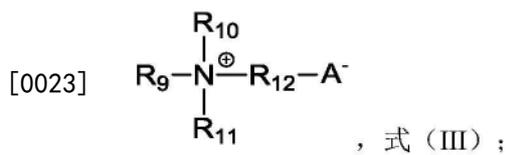
[0018] 所述助表面活性剂选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、四烷基季铵盐表面活性剂中的至少一种。

[0019] 上述技术方案中,所述非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂优选具有式(II)所示结构:



[0021] 式(II)中,R<sub>8</sub>为C<sub>8</sub>~C<sub>30</sub>的烃基或取代烃基中的一种,或由C<sub>4</sub>~C<sub>20</sub>烃基或枯基取代的苯环或萘环,或R<sub>8</sub>为松香酸根;m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>为乙氧基团的加合数,m<sub>1</sub>=0~50、m<sub>2</sub>=0~50;n为丙氧基团的加合数,n=0~100;k=0或1;k=1时,Y为氢或R''Z,R''为C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的亚烷基或羟基取代亚烷基,Z为COOM、SO<sub>3</sub>M'、OSO<sub>3</sub>M''或氢中的一种,M、M'和M''任意选自氢离子、阳离子或阳离子基团;k=0时,Y为COOM、SO<sub>3</sub>M'、OSO<sub>3</sub>M''中的一种,M、M'和M''任意选自氢离子、阳离子或阳离子基团。

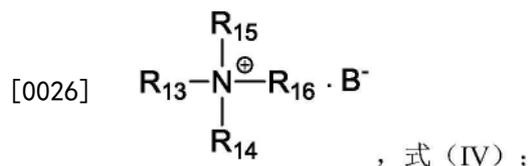
[0022] 上述技术方案中,所述两性离子表面活性剂优选具有式(III)所示结构::



[0024] 式(III)中,R<sub>9</sub>选自C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>的烃基中的任意一种;R<sub>10</sub>选自C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>的烃基或选自C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的烃基或取代烃基中的任意一种;R<sub>11</sub>选自C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>的烃基或取代烃基中的任意一种;R<sub>12</sub>选

自 $C_1 \sim C_5$ 的亚烷基或取代亚烷基中的任意一种; $A^-$ 选自使式(III)所示分子呈电中性的阴离子或阴离子基团。

[0025] 上述技术方案中,所述四烷基季铵盐表面活性剂优选具有式(IV)所示结构:



[0027] 式(IV)中, $R_{13}$ 选自 $C_1 \sim C_{30}$ 的烷基中的任意一种; $R_{14}$ 选自 $C_1 \sim C_{30}$ 的烷基中的任意一种或选自 $C_1 \sim C_5$ 的烷基或取代烷基中的任意一种; $R_{15}$ 和 $R_{16}$ 独立选自氢、 $(CHR'')_gOH$ 、苄基、萘亚甲基中的一种, $R''$ 选自H、 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ 中的一种, $g$ 为1~4中的任一整数; $B^-$ 选自使式(IV)所示分子呈电中性的阴离子或阴离子基团。

[0028] 上述技术方案中,所述表面活性剂优选自式(II)所示的非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂、式(III)所示的两性离子表面活性剂或式(IV)所示的季铵盐表面活性剂中的一种或两种以上。

[0029] 上述技术方案中, $R_1$ 优选为 $C_{12} \sim C_{24}$ 的脂肪基或取代脂肪基、或由 $C_4 \sim C_{20}$ 直链或支链的饱和及不饱和烷基或烷基取代的苯环或萘环中的一种。

[0030] 上述技术方案中, $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 优选为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基或取代烷基、甲基、乙基、丙基、丁基、苄基、萘亚甲基中的一种。

[0031] 上述技术方案中, $R'$ 优选为H、 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ 中的一种。

[0032] 上述技术方案中,优选 $e=0 \sim 2$ , $f=1 \sim 2$ ;  $b=0 \sim 20$ , $c=0 \sim 20$ , $d=0 \sim 20$ ,且 $b$ 、 $c$ 和 $d$ 不同时为0。

[0033] 上述技术方案中, $R_8$ 优选为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基、或由 $C_4 \sim C_{20}$ 直链或支链的饱和及不饱和烷基或烷基取代的苯环或萘环。

[0034] 上述技术方案中, $R''$ 优选为 $C_1 \sim C_3$ 的亚烷基。

[0035] 上述技术方案中,优选 $m_1=0 \sim 10$ , $m_2=0 \sim 10$ , $n=0 \sim 20$ 。

[0036] 上述技术方案中, $R_9$ 优选为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基中的任意一种。

[0037] 上述技术方案中, $R_{10}$ 优选为氢、 $C_1 \sim C_3$ 的烷基、 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基中的任意一种。

[0038] 上述技术方案中, $R_{11}$ 优选为氢、 $C_1 \sim C_3$ 的烷基中的一种。

[0039] 上述技术方案中, $R_{12}$ 优选为 $C_1 \sim C_3$ 的亚烷基或取代亚烷基中的任意一种。

[0040] 上述技术方案中, $A^-$ 优选为 $COO^-$ 或 $SO_3^-$ 。

[0041] 上述技术方案中, $R_{13}$ 优选为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基中的任意一种。

[0042] 上述技术方案中, $R_{14}$ 优选为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基、氢、 $(CHR'')_gOH$ 、苄基、萘亚甲基中的一种。

[0043] 上述技术方案中, $R_{15}$ 和 $R_{16}$ 优选为氢、 $(CHR'')_gOH$ 、苄基、萘亚甲基中的一种。

[0044] 上述技术方案中, $R''$ 优选为H、 $CH_3$ 或 $C_2H_5$ 中的一种。

[0045] 上述技术方案中, $g$ 优选为1~4中的任一整数。

[0046] 上述技术方案中, $B^-$ 优选为 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 和 $CH_3COO^-$ 。

[0047] 上述技术方案中,所述表面活性剂组合物还包括小分子醇、小分子胺、盐和无机碱中的至少一种。

[0048] 上述技术方案中,小分子醇优选为 $C_1\sim C_8$ 的醇或醇醚;进一步优选为选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、乙二醇、丙三醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚中的至少一种。

[0049] 上述技术方案中,小分子胺优选为 $C_1\sim C_8$ 的脂肪胺,更优选为伯胺、仲胺或叔胺,进一步优选选自乙胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺,二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、环己胺。

[0050] 上述技术方案中,所述盐优选自金属卤化物、金属硅酸盐、金属磷酸盐、金属羧酸盐、金属磺酸盐中至少一种;所述金属卤化物选自碱金属卤化物,优选为氯化钠、氯化钾、溴化钠、溴化钾中至少一种;所述金属硅酸盐选自硅酸钠、偏硅酸钠、硅酸钾、偏硅酸钾中至少一种;所述金属磷酸盐选自磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢钠、磷酸氢钾、多聚磷酸钠、多聚磷酸钾中至少一种;所述金属羧酸盐选自乙酸钠、羟乙酸钠、乙酸钾、羟乙酸钾、苯甲酸钠、甲基苯甲酸钠、羟基苯甲酸钠、苯甲酸钾、甲基苯甲酸钾、羟基苯甲酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钾、EDTA钠盐中至少一种;所述金属磺酸盐选自乙磺酸钠、乙磺酸钾、苯磺酸钠、苯磺酸钾、甲基苯磺酸钠、甲基苯磺酸钾、羟基苯磺酸钠、羟基苯磺酸钾、萘磺酸钠、萘磺酸钾中至少一种。

[0051] 上述技术方案中,所述无机碱优选为碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐或碱金属碳酸氢盐,更优选为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾中至少一种。

[0052] 上述技术方案中,所述组合物中含酯基聚醚阳离子表面活性剂、助表面活性剂、小分子醇、小分子胺、盐和碱的的摩尔比优选为 $1:(1\sim 20):(0\sim 15):(0\sim 15):(0\sim 5):(0\sim 5)$ 。

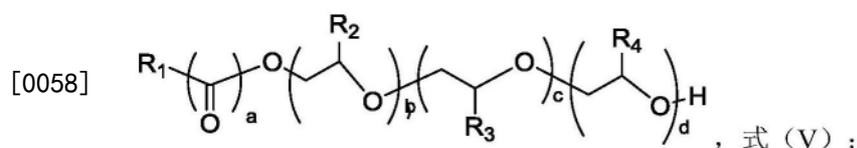
[0053] 本发明表面活性剂组合物,还可以包括本领域常用的驱油组分,例如驱油用聚合物,驱油用泡沫剂,驱油用矿物质(例如氯化钠、氯化钾)、碱性物质(例如氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、二乙醇胺和三乙醇胺等小分子有机胺),有机小分子助剂包括短链脂肪醇、低碳链酮、DMSO等。

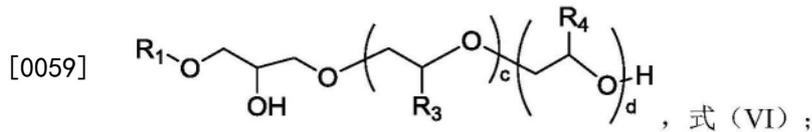
[0054] 本发明表面活性剂组合物关键有效成分是(1)和(2),本领域技术人员知道,为了便于运输和贮存或现场使用等方面考虑,可以采用各种供应形式,例如不含水的固态形式,或者含水的膏状形式,或者水溶液形式;水溶液形式包括用水配成浓缩液的形式,直接配成现场驱油所需浓度的溶液形式,例如以重量计关键有效成分含量为 $0.01\sim 1.0\text{wt}\%$ 的溶液是现场驱油较为适宜的形式;其中,对水没有特殊要求,可以是去离子水,还可以是含无机矿物质的水,而含无机矿物质的水可以是自来水、油田地层水或油田注入水。

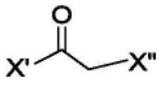
[0055] 为解决上述技术问题之二,本发明所采用的技术方案如下:上述技术问题之一所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物的制备方法,包括以下步骤:

[0056] (a) 酯基聚醚阳离子表面活性剂的制备:

[0057] ①在催化剂存在下, $R_1\text{COOH}$ 或 $R_1\text{OH}$ 与所需量环氧化合物反应得到式(V)所示的聚醚化合物;或:在催化剂存在下, $R_1\text{OH}$ 与卤代环氧化合物反应,得到缩水甘油醚化合物中间体,再与所需量环氧化合物反应得到式(VI)所示的聚醚化合物;





[0060] ②将步骤①得到的聚醚化合物与  发生酯化反应,再通过季铵化反应得到酯基聚醚阳离子表面活性剂;

[0061] (b) 表面活性剂组合物的制备:

[0062] 按所需摩尔比,将步骤(a)得到的酯基聚醚阳离子表面活性剂的水溶液或醇水溶液与助表面活性剂,以及任选的小分子醇、小分子胺、盐 and 无机碱混合,得到所述的表面活性剂组合物。

[0063] 上述技术方案中,优选催化剂为氢氧化钾或无水碳酸钾中的至少一种。

[0064] 上述技术方案中,优选环氧化合物为环氧乙烷、环氧丙烷环氧丁烷。

[0065] 上述技术方案中,优选卤代环氧化合物为环氧氯丙烷。

[0066] 上述技术方案中, $X'$  优选为OH、Cl、 $CH_3O$ 、 $C_2H_5O$ 。

[0067] 上述技术方案中, $X''$  优选为 $NR_5R_6$ 、Cl、Br。

[0068] 为了解决上述技术问题之三,本发明采取的技术方案如下:一种上述解决技术问题之一所述技术方案中任一所述的含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物提高稠油油藏产量中的应用。

[0069] 上述技术方案中,所述表面活性剂组合物可以根据现有技术加以应用,可以单独使用,也可以与油田常用助剂复配使用;作为优选方案:所述应用优选油藏的地层盐水的总矿化度1000~100000mg/L,其中 $HCO_3^-$ 为0~10000mg/L;原油黏度100~7000.0mPa.s;地层温度为30~70℃。

[0070] 本发明制备的表面活性剂组合物,由于组分之间的协同相互作用,表现在表面活性的增加、临界胶束浓度的下降、增溶原油能力的提升等方面。特别是电性相反的表面活性剂的静电作用,促进了两种带不同电荷表面活性剂离子间的缔合,且二者的疏水基碳氢链间还有一定的疏水作用,促使不同表面活性剂分子采取更加紧密的排列方式,因而在溶液中很容易形成胶束,产生比单一表面活性剂更高的表面活性和低的临界胶束浓度,因此,该表面活性剂组合物具有优异的乳化原油的能力和界面效率,可解决油田现场使用过程中表面活性剂对稠油作用差而无法达到很好的洗油效率。另外,本发明采用的表面活性剂组合物由于分子中可同时含有芳香和脂肪疏水基团及杂原子、易与稠油通过 $\pi$ - $\pi$ 作用及氢键等剥离启动稠油,降低稠油黏度。

[0071] 本发明中涉及到表面活性剂组合物含量或者浓度的场合,均指含有上述技术方案中分子通式(I)和分子通式(II)、分子通式(III)或分子通式(IV)组份的总浓度。

[0072] 稠油降黏率测定方法为:将稠油在50℃下恒温1~2h,搅拌去除其中的游离水和气泡,迅速用流变仪测定50℃时的黏度 $\eta_0$ 。称取一定量的稠油,按照油水质量比7:3加入表面活性剂组合物水溶液,50℃恒温40分钟,搅拌使稠油转变成水包油型乳状液,迅速用流变仪测定稠油乳液黏度 $\eta_1$ ,降黏率按式(1)计算:

$$[0073] \quad \text{降黏率}(\%) = \frac{\eta_0 - \eta_1}{\eta_0} \times 100 \quad \text{公式(1);}$$

[0074] 本发明界面张力的测试方法为：(1) 预置温度至测定所需的温度，等待温度稳定；(2) 注入外相液体，装满离心管，再注入内相液体，去除起泡，盖紧；(3) 将离心管装入仪器的旋转轴内，设定转速，调节显微镜使视野中的内相液滴或气泡十分清晰；(4) 读数与计算，按公式(2)计算界面张力：

$$[0075] \quad \gamma = 0.25 \omega^2 r^3 \Delta \rho (L/D \geq 4) \quad \text{公式(2);}$$

[0076] 其中， $\gamma$  为界面张力 ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )， $\Delta \rho$  为两相密度差 ( $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )， $\omega$  为角速度 ( $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ )， $r$  为液滴短轴半径 (m)， $L$  为长轴 (离心管轴向) 直径， $D$  为短轴 (离心管径向) 直径。

[0077] 采用本发明的表面活性剂组合物，用于地层温度  $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 、矿化度  $1000 \sim 100000$  毫克/升，其中  $\text{HCO}_3^-$  为  $0 \sim 10000 \text{mg/L}$  的模拟盐水和原油，原油黏度  $100 \sim 10000.0 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。以质量百分比计，用量为  $0.03\%$  表面活性剂组合物对稠油的降黏率可达  $90.0\%$  以上，用量为  $0.3\text{w}\%$  表面活性剂组合物对稠油的降黏率可达  $93.0\%$  以上，最高降黏率达到  $98.5\%$ ，用量为  $0.01\text{wt}\%$  表面活性剂组合物与油田脱水原油之间的动态界面张力值可达  $0.0232 \sim 0.0041 \text{mN/m}$ ，用量为  $0.15\text{wt}\%$  表面活性剂组合物与油田脱水原油之间的动态界面张力值可达  $0.0033 \sim 0.0005 \text{mN/m}$ ，取得了较好的技术效果。

## 附图说明

[0078] 本发明制备的季铵盐表面活性剂可应用美国 Nicolet-5700 光谱仪，采用全反射红外光谱法 (ATR) 进行红外光谱分析 (扫描范围  $4000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$ )，确定被测样品的化学结构，以达到对本发明所述化合物的红外表征。

[0079] 图1为【实施例1】制备的阳非离子表面活性剂红外光谱图。其中， $2923.3 \text{cm}^{-1}$  和  $2846.1 \text{cm}^{-1}$  为甲基与亚甲基 C-H 伸缩特征峰， $1629.9 \text{cm}^{-1}$  为 C=O 伸缩振动吸收峰， $1546.8 \text{cm}^{-1}$  和  $1602.8 \text{cm}^{-1}$  为苯环的伸缩振动峰， $1465.1 \text{cm}^{-1}$  为 C-N 弯曲振动吸收峰， $1167.0 \text{cm}^{-1}$  和  $1239.1 \text{cm}^{-1}$  为 C-N 的伸缩振动峰， $1098.9 \text{cm}^{-1}$  为 C-O 伸缩振动峰， $1046.2 \text{cm}^{-1}$  为 C-O-C 伸缩振动峰， $700.0 \sim 800.0 \text{cm}^{-1}$  为苯环中 CH 面外面内摇摆吸收峰。下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

## 具体实施方式

[0080] 【实施例1】

[0081] (a) 阳非离子表面活性剂的制备

[0082] ①向装有搅拌装置的 2L 压力反应器中加入 9-烯十八酸 282.5 克 (1 摩尔)、5.5 克氢氧化钾，加热至  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  时，开启真空系统，在高真空下脱水 1 小时，然后用氮气置换 3~4 次，将体系反应温度调至  $140^\circ\text{C}$  缓缓通入 664.4 克 (15.1 摩尔) 环氧乙烷，控制压力  $\leq 0.40 \text{MPa}$ 。反应结束后，降温至  $90^\circ\text{C}$ ，真空除去低沸物，冷却后中和、脱水，得到 9-烯十八酸聚氧乙烯 (15) 酯 921.8 克，收率  $97.8\%$ 。

[0083] ②将 N,N-二甲基甘氨酸 51.6 克 (0.5 摩尔) 和二氯亚砷 119.1 克 (1.0 摩尔) 混合，氮气保护下回流 5 小时后，减压蒸除过量的二氯亚砷，得到 N,N-二甲基甘氨酸酰氯。慢慢将 N,N-二甲基甘氨酸酰氯滴入 9-烯十八酸聚氧乙烯 (15) 酯 471.3 克 (0.5 摩尔) 中反应得到含酯

基的叔胺中间体,再加入辛基苄基氯131.2克(0.55摩尔)进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。

[0084] (b) 表面活性剂组合物S01的制备

[0085] 在40℃左右,按摩尔比1:1.2:0.5:2.5加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、十六烷基二羟乙基羟丙基磺酸甜菜碱)、硅酸钠和异丙醇,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于40℃搅拌4小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S01。

[0086] 【实施例2】

[0087] (a) 阳非离子表面活性剂的制备

[0088] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入9-烯十八酸282.5克(1摩尔)、6.5克氢氧化钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至150℃缓缓通入116.0克(2.0摩尔)环氧丙烷,控制压力 $\leq 0.60$ MPa,待环氧丙烷反应结束后再将温度调至140℃缓缓通入132.0克(3.0摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.40$ MPa。反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得到9-烯十八酸聚氧丙(2)环氧乙(3)酯511.4克,收率96.4%。

[0089] ②将N,N-二甲基甘氨酸51.6克(0.5摩尔)和二氯亚砷119.1克(1.0摩尔)混合,氮气保护下回流5小时后,减压蒸除过量的二氯亚砷,得到N,N-二甲基甘氨酸酰氯。慢慢将N,N-二甲基甘氨酸酰氯滴入9-烯十八酸聚氧丙(2)环氧乙(3)酯256.3克(0.5摩尔)中反应得到含酯基的叔胺中间体,再加入氯甲烷50.5克(1.0摩尔)在加压条件下进行季铵化反应,反应结束减压抽去低沸物,得到阳非离子表面活性剂。

[0090] (b) 表面活性剂组合物S02的制备

[0091] 在40℃左右,按摩尔比1:2:0.4:0.1:0.2加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、十六烷基二羟乙基羟丙基磺酸甜菜碱、丙三醇、二乙烯三胺和苯甲酸钠,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于45℃搅拌3小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S02。

[0092] 【实施例3】

[0093] (a) 阳非离子表面活性剂的制备

[0094] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入9-烯十八酸282.5克(1摩尔)、6.5克氢氧化钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至140℃缓缓通入132.0克(3.0摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.60$ MPa,待环氧乙烷反应结束后再将温度调至160℃缓缓通入288.0克(4.0摩尔)环氧丁烷,控制压力 $\leq 0.40$ MPa,再将体系反应温度调至140℃缓缓通入308.0克(7.0摩尔)环氧乙烷,反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得到9-烯十八酸聚氧乙(3)聚氧丁(4)聚氧乙(7)酯940.8克,收率93.1%。

[0095] ②将N,N-二甲基甘氨酸51.6克(0.5摩尔)和二氯亚砷119.1克(1.0摩尔)混合,氮气保护下回流5小时后,减压蒸除过量的二氯亚砷,得到N,N-二甲基甘氨酸酰氯。慢慢将N,N-二甲基甘氨酸酰氯滴入9-烯十八酸聚氧乙(3)聚氧丁(4)聚氧乙(7)酯505.3克(0.5摩尔)中反应得到含酯基的叔胺中间体,再加入氯甲烷75.8克(1.5摩尔)在加压条件下进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。

[0096] (b) 表面活性剂组合物S03的制备

[0097] 在40℃左右,按摩尔比1:4:0.05:0.8加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、

十六烷基二羟乙基羟丙基磺酸甜菜碱、乙二醇单甲醚和硅酸钠,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于40℃搅拌4小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S03。

[0098] 【实施例4】

[0099] (a) 阳非离子表面活性剂的制备

[0100] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入9-烯十八酸282.5克(1摩尔)、6.5克氢氧化钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至140℃缓缓通入664.4克(15.1摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq$ 0.40MPa。反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得到9-烯十八酸聚氧乙烯(15)酯921.8克,收率97.8%。

[0101] ②将N,N-二甲基甘氨酸51.6克(0.5摩尔)和二氯亚砷119.1克(1.0摩尔)混合,氮气保护下回流5小时后,减压蒸除过量的二氯亚砷,得到N,N-二甲基甘氨酸酰氯。慢慢将N,N-二甲基甘氨酸酰氯滴入9-烯十八酸聚氧乙烯(15)酯471.3克(0.5摩尔)中反应得到含酯基的叔胺中间体,再加入辛基苄基氯131.2克(0.55摩尔)进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。(b) 表面活性剂组合物S04的制备

[0102] 在40℃左右,按摩尔比1:1.5:3:2加入步骤(a)合成的阳非离子表面活性剂、异构十三醇聚氧丙烯(2)聚氧乙烯(6)乙酸钠、乙二醇和多聚磷酸钠,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于40℃搅拌4小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S04。

[0103] 【实施例5】

[0104] (a) 阳非离子表面活性剂的制备

[0105] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入9-烯十八酸282.5克(1摩尔)、6.5克氢氧化钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至150℃缓缓通入116.0克(2.0摩尔)环氧丙烷,控制压力 $\leq$ 0.60MPa,待环氧丙烷反应结束后再将温度调至140℃缓缓通入440.2克(10.0摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq$ 0.40MPa。反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得到9-烯十八酸聚氧丙烯(2)聚氧乙烯(10)酯796.6克,收率95.0%。

[0106] ②将N,N-二甲基甘氨酸51.6克(0.5摩尔)和二氯亚砷119.1克(1.0摩尔)混合,氮气保护下回流5小时后,减压蒸除过量的二氯亚砷,得到N,N-二甲基甘氨酸酰氯。慢慢将N,N-二甲基甘氨酸酰氯滴入9-烯十八酸聚氧丙烯(2)聚氧乙烯(10)酯419.3克(0.5摩尔)中反应得到含酯基的叔胺中间体,再加入氯甲烷75.8克(1.5摩尔)进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。(b) 表面活性剂组合物S05的制备

[0107] 在50℃左右,按摩尔比1:1.05:3:0.5加入步骤(a)合成的阳非离子表面活性剂、十二烷基苯磺酸铵、丙二胺和苯磺酸钠,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于50℃搅拌2小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S05。

[0108] 【实施例6】

[0109] (a) 阳非离子表面活性剂的制备

[0110] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入十八醇269.0克(1摩尔)、10.2克碳酸钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至140℃缓缓通入396.0克(9.0摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq$ 0.40MPa。反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得十八醇聚氧乙烯(9)醚646.4

克,收率97.2%。

[0111] ②在带有蒸馏装置的四口烧瓶内加入N,N-二甲基甘氨酸甲酯58.6克(0.5摩尔)、十八醇聚氧乙烯(9)醚332.5克(0.5摩尔)和固体氢氧化钾4.1克,缓慢升温至有明显甲醇馏出,至收集的甲醇量达到理论量的95%以上停止反应,得到含酯基的叔胺中间体,再加入溴甲烷95.1克(1.0摩尔)在加压条件下进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。

[0112] (b)表面活性剂组合物S06的制备

[0113] 在40℃左右,按摩尔比1:1.5:8:0.7加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、十二烷基苯磺酸钠、丙醇和柠檬酸钾,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于40℃搅拌4小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S06。

[0114] 【实施例7】

[0115] (a)阳非离子表面活性剂的制备

[0116] ①将十二醇185.0克(1摩尔)与三氟化硼乙醚络合物加入带有搅拌滴液漏斗的三口烧瓶中,搅拌均匀。升至一定温度时,开始缓慢滴加环氧氯丙烷92.5克(1摩尔),滴完后,再维持2小时。减压蒸馏除去未反应的环氧氯丙烷,加入氢氧化钠的乙醇溶液,搅拌。过滤去除生成的氯化钠,然后减压蒸馏除去乙醇和水等,趁热过滤除净残留的氯化钠,即得十二醇缩水甘油醚。

[0117] ②向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入240.0克(1摩尔)十二醇缩水甘油醚、7.8克氢氧化钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至130℃缓缓通入90.2克(2.05摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq$ 0.40MPa。反应结束后,降温至80℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得十二醇羟基聚氧丙烯(1)聚氧乙烯(2)醚317.9克,收率92.7%。

[0118] ③将N,N-二甲基甘氨酸51.6克(0.5摩尔)和二氯亚砷119.1克(1.0摩尔)混合,氮气保护下回流5小时后,减压蒸除过量的二氯亚砷,得到N,N-二甲基甘氨酸酰氯。慢慢将N,N-二甲基甘氨酸酰氯滴入十二醇羟基聚氧丙烯(1)聚氧乙烯(2)醚171.5克(0.5摩尔)中反应得到含酯基的叔胺中间体,再加入苄基氯178.9克(0.75摩尔)进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。

[0119] (b)表面活性剂组合物S07的制备在40℃左右,按摩尔比1:3:0.1加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、二十二醇聚氧乙烯醚(5)乙酸钾和EDTA四钠,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于40℃搅拌4小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S07。

[0120] 【实施例8】

[0121] (a)阳非离子表面活性剂的制备

[0122] ①将十二醇185.0克(1摩尔)与三氟化硼乙醚络合物加入带有搅拌滴液漏斗的三口烧瓶中,搅拌均匀。升至一定温度时,开始缓慢滴加环氧氯丙烷92.5克(1摩尔),滴完后,再维持2小时。减压蒸馏除去未反应的环氧氯丙烷,加入氢氧化钠的乙醇溶液,搅拌。过滤掉生成的氯化钠,然后减压蒸馏除去乙醇和水等,趁热过滤除净残留的氯化钠,即得十二醇缩水甘油醚。

[0123] ②向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入240.0克(1摩尔)十二醇缩水甘油醚、7.8克氢氧化钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至130℃缓缓通入90.2克(2.05摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq$

0.40MPa。反应结束后,降温至80℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得十二醇羟基聚氧丙烯(1)聚氧乙烯(2)醚317.9克,收率92.7%。

[0124] ③将N,N-二甲基甘氨酸51.6克(0.5摩尔)和二氯亚砷119.1克(1.0摩尔)混合,氮气保护下回流5小时后,减压蒸除过量的二氯亚砷,得到N,N-二甲基甘氨酸酰氯。慢慢将N,N-二甲基甘氨酸酰氯滴入十二醇羟基聚氧丙烯(1)聚氧乙烯(2)醚171.5克(0.5摩尔)中反应得到含酯基的叔胺中间体,再加入苄基氯178.9克(0.75摩尔)进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。

[0125] (b) 表面活性剂组合物S08的制备

[0126] 在40℃左右,按摩尔比1:2:0.7:5加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、十二烷基苯酚聚氧丙烯(5)聚氧乙烯(5)醚乙酸钠、环己胺和异丙醇,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于40℃搅拌4小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S08。

[0127] 【实施例9】

[0128] (a) 阳非离子表面活性剂的制备

[0129] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入9-烯十八酸282.5克(1摩尔)、5.5克氢氧化钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至140℃缓缓通入664.4克(15.1摩尔)环氧乙烷,控制压力≤0.40MPa。反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得到9-烯十八酸聚氧乙烯(15)酯921.8克,收率97.8%。

[0130] ②将N,N-二甲基甘氨酸51.6克(0.5摩尔)和二氯亚砷119.1克(1.0摩尔)混合,氮气保护下回流5小时后,减压蒸除过量的二氯亚砷,得到N,N-二甲基甘氨酸酰氯。慢慢将N,N-二甲基甘氨酸酰氯滴入9-烯十八酸聚氧乙烯(15)酯471.3克(0.5摩尔)中反应得到含酯基的叔胺中间体,再加入辛基苄基氯131.2克(0.55摩尔)进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。

[0131] (b) 表面活性剂组合物S09的制备

[0132] 在35℃左右,按摩尔比1:5:3.5:1加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、十六烷基二羟乙基羟丙基磺酸甜菜碱、溴代十六烷基吡啶和柠檬酸钠,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于35℃搅拌6小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S09。

[0133] 【实施例10】

[0134] (a) 阳非离子表面活性剂的制备

[0135] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入椰子油酸228.0克(1摩尔)、3.5克氢氧化钾和6.0克碳酸钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至140℃缓缓通入308.0克(7.0摩尔)环氧乙烷,控制压力≤0.40MPa。反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得到椰子油酸聚氧乙烯(7)酯492.1克,收率91.8%。

[0136] ②氮气保护下,慢慢将氯乙酰氯56.6克(0.5摩尔)滴入椰子油酸聚氧乙烯(7)酯268.1克(0.5摩尔)中反应得到含酯基的氯代化合物中间体,再加入N,N-二甲基十二胺127.8克(0.6摩尔)和400克异丙醇进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。

[0137] (b) 表面活性剂组合物S10的制备

[0138] 在30℃左右,按摩尔比1:4:0.2:1.5加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、

十二烷基二甲基羧基甜菜碱、十二烷基三甲基氯化铵和二乙醇胺,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于30℃搅拌6小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S10。

[0139] 【实施例11】

[0140] (a) 阳非离子表面活性剂的制备

[0141] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入十八醇269.0克(1摩尔)、10.2克碳酸钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至140℃缓缓通入396.0克(9.0摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.40$ MPa。反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得十八醇聚氧乙烯(9)醚646.4克,收率97.2%。

[0142] ②在带有蒸馏装置的四口烧瓶内加入N,N-二甲基甘氨酸甲酯58.6克(0.5摩尔)、十八醇聚氧乙烯(9)醚332.5克(0.5摩尔)和固体氢氧化钾4.7克,缓慢升温至有明显甲醇馏出,至收集的甲醇量达到理论量的95%以上停止反应,得到含酯基的叔胺中间体,再加入氯甲烷50.5克(1.0摩尔)在加压条件下进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。

[0143] (b) 表面活性剂组合物S11的制备

[0144] 在40℃左右,按摩尔比1:2:0.9:5:3加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、 $\alpha$ -烯烴磺酸盐(AOS<sub>14-18</sub>)、氯代十八烷基吡啶、水杨酸钠和异丙醇,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于40℃搅拌4小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S11。

[0145] 【实施例12】

[0146] (a) 阳非离子表面活性剂的制备

[0147] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入十二醇185.0克(1摩尔)、7.3克氢氧化钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至150℃缓缓通入116.0克(2.0摩尔)环氧丙烷,控制压力 $\leq 0.60$ MPa,待环氧丙烷反应结束后再将温度调至140℃缓缓通入406.0克(7.0摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.40$ MPa。反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得到十二醇聚氧丙烷(2)聚氧乙烯(7)醚597.3克,收率98.1%。

[0148] ②在带有蒸馏装置的四口烧瓶内加入N,N-二甲基甘氨酸甲酯58.6克(0.5摩尔)、十二醇聚氧丙烷(2)聚氧乙烯(7)醚304.5克(0.5摩尔)和固体氢氧化钾5.6克,缓慢升温至有明显甲醇馏出,至收集的甲醇量达到理论量的95%以上停止反应,得到含酯基的叔胺中间体,再加入1-氯十二烷122.7克(0.6摩尔)进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。

[0149] (b) 表面活性剂组合物S12的制备

[0150] 在30℃左右,按摩尔比1:3:1.2:2:0.3加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、异构十三醇聚氧丙烷(2)聚氧乙烯(6)醚乙酸钠、十八烷基三羟乙基氯化铵、碳酸钾和乙二醇二甲醚,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于30℃搅拌6小时,得到含酯基聚醚阳离子表面活性剂组合物S12。

[0151] 【实施例13】

[0152] 表面活性剂组合物作为驱油剂的性能实验。

[0153] 配制不同盐含量的模拟水,组成见表1所示。实验用原油来自油田,原油黏度见表1所示,经脱水后使用,为地面原油黏度。

[0154] 降黏试验可以很好地反应表面活性剂对稠油的作用,表面活性剂降黏结果见表1

所示。黏度由HAAKE MARS III型旋转流变仪测定。

[0155] 将表面活性剂组合物以相应的模拟水溶解,测定表面活性剂溶液对原油的油水界面张力,结果见表1所示。油水界面张力 (IFT) 由美国德克萨斯大学生产的TX500型旋转滴界面张力仪测定。

[0156] 【比较例1】

[0157] 同【实施例1】,不同之处在于在40℃左右,按摩尔比1:0:0.5:2.5加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、十六烷基二羟乙基羟丙基磺酸甜菜碱、硅酸钠和异丙醇,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于40℃搅拌4小时,得到表面活性剂组合物S13。

[0158] 同【实施例1】,不同之处在于在40℃左右,按摩尔比0:1.2:0.5:2.5加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、十六烷基二羟乙基羟丙基磺酸甜菜碱、硅酸钠和异丙醇,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于40℃搅拌4小时,得到表面活性剂组合物S14。

[0159] 同【实施例4】,不同之处在于在40℃左右,按摩尔比0:1.5:3:2加入步骤(a)合成的阳非离子表面活性剂、异构十三醇聚氧丙烯(2)聚氧乙烯(6)乙酸钠、乙二醇和多聚磷酸钠,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于40℃搅拌4小时,得到表面活性剂组合物S15。

[0160] 【比较例2】

[0161] 同【实施例6】,不同之处在于:

[0162] 在带有蒸馏装置的四口烧瓶内加入N,N-二甲基甘氨酸甲酯58.6克(0.5摩尔)、十八醇135.2克(0.5摩尔)和固体氢氧化钾4.1克,缓慢升温至有明显甲醇馏出,至收集的甲醇量达到理论量的95%以上停止反应,得到含酯基的叔胺中间体,再加入氯甲烷50.5克(1.0摩尔)在加压条件下进行季铵化反应,得到阳非离子表面活性剂。(b)在40℃左右,按摩尔比1:1.5:8:0.7加入步骤啊(a)合成的阳离子表面活性剂、十二烷基苯磺酸钠、丙醇和柠檬酸钾,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于40℃搅拌4小时,得到表面活性剂组合物S16。

[0163] 【比较例3】

[0164] 同【实施例9】,不同之处在于在35℃左右,按摩尔比0:5:3.5:1加入步骤啊(a)合成的阳非离子表面活性剂、十六烷基二羟乙基羟丙基磺酸甜菜碱、溴代十六烷基吡啶和柠檬酸钠,加水至表面活性剂含量约为30%,继续于35℃搅拌6小时,得到表面活性剂组合物S17。

[0165] 表1

[0166]

实 施 例	表活 剂组 合物	模拟水 (mg/L)				原油黏度 (mPa.s)	温 度 (°C)	降黏率 (%)		油水界面张力 (mN/m)	
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TDS			0.03	0.3	0.01	0.15
1	S01	16	9	2000	15000	6054	45	95.3	98.5	0.0048	0.0017
2	S02	16	9	2000	15000	6054	45	94.8	97.4	0.0077	0.0021
3	S03	16	9	2000	15000	6054	45	95.0	97.9	0.0103	0.0009
4	S04	16	9	2000	15000	6054	45	94.6	98.2	0.0067	0.0023
5	S05	16	9	2000	15000	6054	45	94.1	96.5	0.0032	0.0008
6	S06	0	0	10000	95000	453	60	90.3	94.2	0.0232	0.0005
7	S07	21	11	1500	5000	1512	55	92.7	95.9	0.0041	0.0022
8	S08	21	11	1500	5000	1512	55	91.5	96.4	0.0089	0.0029
9	S09	16	9	2000	15000	6054	45	93.2	97.0	0.0076	0.0033
10	S10	21	11	1500	5000	1512	55	92.2	94.8	0.0254	0.0019
11	S11	0	0	10000	95000	453	60	90.5	93.3	0.0058	0.0012
12	S12	21	11	1500	5000	1512	55	91.8	94.9	0.0144	0.0015

[0167]

表2

[0168]

比 较 例	表活 剂组 合物	模拟水 (mg/L)				原油黏度 (mPa.s)	温 度 (°C)	降黏率 (%)		油水界面张力 (mN/m)	
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TDS			0.03	0.3	0.01	0.15
1	S13	16	9	2000	15000	6054	45	7.2	15.5	0.1222	0.0556
1	S14	16	9	2000	15000	6054	45	32.3	55.6	0.0699	0.0355
1	S15	16	9	2000	15000	6054	45	58.9	69.2	0.0455	0.0216
2	S16	0	0	10000	95000	453	60	52.3	61.4	0.0767	0.0108
3	S17	21	11	1500	5000	1512	55	42.1	53.4	0.0168	0.0921

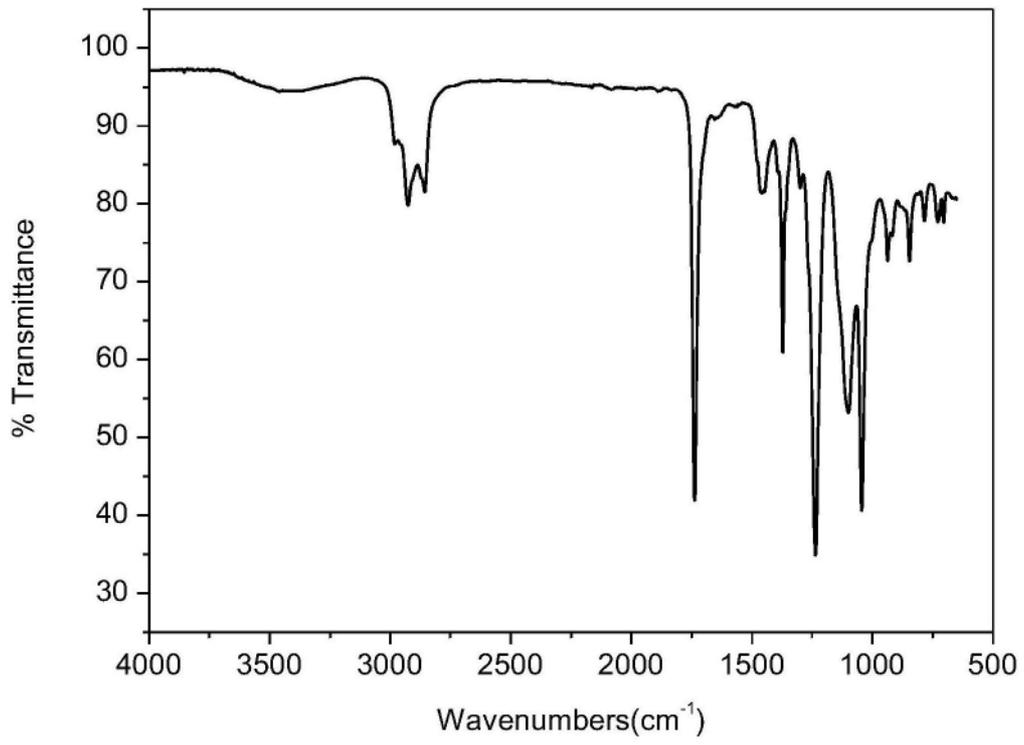


图1