



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108690584 B

(45) 授权公告日 2021.01.29

(21) 申请号 201810481234.0

(22) 申请日 2018.05.18

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108690584 A

(43) 申请公布日 2018.10.23

(73) 专利权人 中国石油天然气集团有限公司  
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9  
号中国石油大厦

专利权人 中国石油集团川庆钻探工程有限  
公司

(72) 发明人 高燕 张冕 兰建平 李泽锋  
王亚军 邵秀丽 王改红  
宇文昔涵 齐加德 李志杰 杨敏  
高红平

(74) 专利代理机构 西安吉盛专利代理有限责任  
公司 61108

代理人 吴倩倩

(51) Int.Cl.  
C09K 8/512 (2006.01)  
C09K 8/514 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2013306321 A1, 2013.11.21  
WO 0194742 A1, 2001.12.13

审查员 何涛

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

一种复合型调驱剂

(57) 摘要

本发明提供一种复合型调驱剂,按重量份计,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂20-50份、降压增注剂30-70份、颗粒堵剂5-20份;其中,所述表面活性剂型封堵剂由聚丙烯酰胺、水、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂及羧酸盐双子表面活性剂按重量比1:(110-131):(0.05-0.12):(0.2-0.8):(0.1-0.3):(0.05-0.2):(0.3-1)的比例制备而成,本发明采用表面活性剂型封堵剂、降压增注剂及颗粒堵剂三种耦合调驱关键材料,通过开展堵水调剖技术与降压增注技术的有结合,实现堵水调剖、降压增注和驱油技术有效统一。

1. 一种复合型调驱剂,其特征在于:按重量份计,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂20-50份、降压增注剂30-70份、颗粒堵剂5-20份;其中,所述表面活性剂型封堵剂由聚丙烯酰胺、水、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂及羧酸盐双子表面活性剂按重量比1:(110-131):(0.05-0.12):(0.2-0.8):(0.1-0.3):(0.05-0.2):(0.3-1)的比例制备而成;所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;

所述颗粒堵剂的原料组成,按重量份计,包括丙烯酰胺20-50份,丙烯酸20-50份,氢氧化钠1-15份,改性沸石2-10份,过硫酸铵0.1-0.5份,亚硫酸氢钠0.05-0.25份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.1-0.5份,甲基丙烯酸十二烷酯1-5份,水40-60份;

所述改性沸石为丙烯酸改性沸石,所述丙烯酸改性沸石由沸石粉、丙烯酸、过氧化二苯甲酰按重量比100:(12-20):(0.13-0.2)组成,其制备方法包括以下步骤:将沸石粉加入料桶温度为50-70℃混合机中,按重量比加入丙烯酸及过氧化二苯甲酰,搅拌2-3h后,出料,把混合机料桶温度升至110-120℃后,将上述物料倒回混合机中,高速搅拌1-2h后出料,得到丙烯酸改性沸石;

所述改性环糊精为柠檬酸改性β-环糊精,所述柠檬酸改性β-环糊精由柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水、β-环糊精及无水乙醇按重量比1:(0.1-0.3):(1-3):(0.5-1):(3-6)组成;所述柠檬酸改性β-环糊精的制备方法包括以下步骤:按重量比向反应器中依次加入柠檬酸、次亚磷酸钠及去离子水,搅拌完全溶解后,加入配方量的β-环糊精,升温至70-80℃,保温反应2-3h,再升温至100-110℃,保温反应4-6h,然后降温至室温,缓慢滴加到配方量的无水乙醇中,滴加完毕后,搅拌1-2h,过滤,60℃减压干燥16-20h,得到所述柠檬酸改性β-环糊精。

2. 根据权利要求1所述的一种复合型调驱剂,其特征在于:所述降压增注剂的原料组成,按重量份计,包括双辛烷基二甲基氯化铵30-35份、氟碳表面活性剂3-7份、非离子表面活性剂3-5份、乙二胺四甲叉膦酸钠5-10份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮脒2-5份、去离子水38-57份;其中,所述氟碳表面活性剂为氟碳FC-4430,所述非离子表面活性剂为月桂醇聚氧乙烯醚。

3. 根据权利要求1所述的一种复合型调驱剂,其特征在于:所述表面活性剂型封堵剂的制备方法包括以下步骤:首先向反应器中加入配方量的聚丙烯酰胺和水,搅拌溶解后,用草酸调节pH值为5.0,放置1-3h以充分熟化;然后依次加入配方量的除氧剂、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺,搅拌均匀后,升温至80-90℃,保温20-40h后,再降温至55-60℃,加入配方量的羧酸盐双子表面活性剂,搅拌1-2h,降温至室温,即得所述表面活性剂型封堵剂。

4. 根据权利要求1所述的一种复合型调驱剂,其特征在于:所述羧酸盐双子表面活性剂由羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B按重量比1:(0.1-0.7)的比例混合而成。

5. 根据权利要求4所述的一种复合型调驱剂,其特征在于:所述羧酸盐双子表面活性剂A由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮按重量比1:(4-8):(0.3-0.7):(8-12):(1-1.3):(0.8-1.2):(3-6)的比例制备而成;

所述羧酸盐双子表面活性剂A的制备方法包括以下步骤:首先向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至55-60℃,保温反应20-25h,减压浓缩至干;然后依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷,升温至60-70℃,保温反

应30-35h,过滤,滤液减压浓缩至干;最后加入配方量的丙酮进行重结晶,60℃减压干燥10-12h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂A。

6. 根据权利要求4所述的一种复合型调驱剂,其特征在于:所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮按重量比1:(4-7):(0.4-0.6):(9-12):(1-1.3):(0.9-1.1):(3-6)的比例制备而成;

所述羧酸盐双子表面活性剂B的制备方法包括以下步骤:首先向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至55-60℃,保温反应20-25h,减压浓缩至干;然后依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷,升温至60-70℃,保温反应30-35h,过滤,滤液减压浓缩至干;最后加入配方量的丙酮进行重结晶,60℃减压干燥10-12h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂B。

7. 根据权利要求1所述的一种复合型调驱剂,其特征在于:所述复合交联剂由苯甲醛和苯二酚按重量比1:(0.3-0.6)的比例混合而成。

8. 根据权利要求1所述的一种复合型调驱剂,其特征在于:所述除氧剂包括硫脲、2,4-二硫代缩二脲、氨基脲、硫代氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲)中一种或多种。

## 一种复合型调驱剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石油开采中所使用的调剖、降压增注及驱油技术领域，具体涉及一种复合型调驱剂。

### 背景技术

[0002] 低渗透油田是指油层储层渗透率低、丰度低、单井产能低的油田。低渗透油气田在我国油气开发中有着重要意义，我国低渗透油气资源分布具有含油气多、油气藏类型多、分布区域广以及“上气下油、海相含气为主、陆相油气兼有”的特点，在已探明的储量中，低渗透油藏储量的比例很高，约占全国储量的2/3以上，开发潜力巨大。

[0003] 在低渗油田的开发过程中，注水开发是当今最为成功的一项高效、经济的提高采收率技术。在油田的注水过程中，注入水造成的层间、层内和平面矛盾在注水中后期逐步显露出来，尤其对于裂缝、微裂缝发育的致密储层更为明显，比如，注入水锥进、井网水线的形成等，造成低渗油田开发成本的上升和采收率的下降。针对这些问题，一般需要采用堵水调剖的技术，对大孔喉和裂隙进行封堵。同时，低渗油田又会面临另外一个问题，就是注水井“欠注”问题，即，实际注水量不能达到油田开发设定的“日注水量”，使油田开发的储层能量不能得到有效的供给和补充，影响对应受效油井和井组产量的下降，最为有效的技术就是降压增注技术，降低注水井的注水压力，提高注水量。

[0004] 因此，针对上述问题，本发明提供一种复合型调驱剂，开展堵水调剖技术与降压增注技术的有结合，实现水淹裂缝的堵水调剖、提高基质储层的注水量，提高非均质储层的驱油效果。

### 发明内容

[0005] 针对上述问题，通过低渗透微裂缝储层地质特征与注水效果的评价，本发明的一个目的在于提供一种复合型调驱剂，通过堵水调剖技术与降压增注技术的有效结合，实现堵水调剖、降压增注和驱油技术有效统一。

[0006] 本发明的另一目的在于提供降压增注酸液的研制、调驱剂的研制及颗粒堵剂的研制。

[0007] 本发明的另一目的在于该复合型调驱剂应用于低渗透油田的开发，使用该复合型调驱剂可解除注水井的堵塞物，同时达到对油井的驱油作用。

[0008] 本发明所采用的技术方案如下：

[0009] 一种复合型调驱剂，按重量份计，所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂20-50份、降压增注剂30-70份、颗粒堵剂5-20份；其中，所述表面活性剂型封堵剂由聚丙烯酰胺、水、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂及羧酸盐双子表面活性剂按重量比1:(110-131):(0.05-0.12):(0.2-0.8):(0.1-0.3):(0.05-0.2):(0.3-1)的比例制备而成。

[0010] 所述降压增注剂的原料组成，按重量份计，包括双辛烷基二甲基氯化铵30-35份、氟碳表面活性剂3-7份、非离子表面活性剂3-5份、乙二胺四甲叉膦酸钠5-10份、(Z)-3,3,4-

三甲基-哌嗪酮肟2-5份、去离子水38-57份；所述氟碳表面活性剂为氟碳FC-4430，所述非离子表面活性剂为月桂醇聚氧乙烯醚。

[0011] 所述颗粒堵剂的原料组成，按重量份计，包括丙烯酰胺20-50份，丙烯酸20-50份，氢氧化钠1-15份，改性沸石2-10份，过硫酸铵0.1-0.5份，亚硫酸氢钠0.05-0.25份，N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.1-0.5份，甲基丙烯酸十二烷酯1-5份，水40-60份；

[0012] 所述改性沸石为丙烯酸改性沸石，所述丙烯酸改性沸石由沸石粉、丙烯酸、过氧化二苯甲酰按重量比100:(12-20):(0.13-0.2)组成；其制备方法包括以下步骤：将沸石粉加入料桶温度为50-70℃混合机中，按重量比加入丙烯酸及过氧化二苯甲酰，搅拌2-3h后，出料，把混合机料桶温度升至110-120℃后，将上述物料倒回混合机中，高速搅拌1-2h后出料，得到丙烯酸改性沸石。

[0013] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法包括以下步骤：首先向反应器中加入配方量的聚丙烯酰胺和水，搅拌溶解后，用草酸调节pH值为5.0，放置1-3h以充分熟化；然后依次加入配方量的除氧剂、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺，搅拌均匀后，升温至80-90℃，保温20-40h后，再降温至55-60℃，加入配方量的羧酸盐双子表面活性剂，搅拌1-2h，降温至室温，即得所述表面活性剂型封堵剂。

[0014] 所述改性环糊精为柠檬酸改性β-环糊精，所述柠檬酸改性β-环糊精由柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水、β-环糊精以及无水乙醇按重量比1:(0.1-0.3):(1-3):(0.5-1):(3-6)组成；所述柠檬酸改性β-环糊精的制备方法包括以下步骤：按重量比向反应器中依次加入柠檬酸、次亚磷酸钠及去离子水，搅拌完全溶解后，加入配方量的β-环糊精，升温至70-80℃，保温反应2-3h，再升温至100-110℃，保温反应4-6h，然后降温至室温，缓慢滴加到无水乙醇中，滴加完毕后，搅拌1-2h，过滤，60℃减压干燥16-20h，得到实所述柠檬酸改性β-环糊精。

[0015] 所述羧酸盐双子表面活性剂由羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B按重量比1:(0.1-0.7)混合而成。

[0016] 所述羧酸盐双子表面活性剂A由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮按重量比1:(4-8):(0.3-0.7):(8-12):(1-1.3):(0.8-1.2):(3-6)的比例制备而成；

[0017] 所述羧酸盐双子表面活性剂A的制备方法包括以下步骤：首先向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺，搅拌，升温至55-60℃，保温反应20-25h，减压浓缩至干；然后依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷，升温至60-70℃，保温反应30-35h，过滤，滤液减压浓缩至干；最后加入配方量的丙酮进行重结晶，60℃减压干燥10-12h，得到所述羧酸盐双子表面活性剂A。

[0018] 所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮按重量比1:(4-7):(0.4-0.6):(9-12):(1-1.3):(0.9-1.1):(3-6)的比例制备而成；

[0019] 所述羧酸盐双子表面活性剂B的制备方法包括以下步骤：首先向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺，搅拌，升温至55-60℃，保温反应20-25h，减压浓缩至干；然后依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷，升温至60-70℃，保温反应30-35h，过滤，滤液减压浓缩至干；最后加入配方量的丙酮进行重结晶，60℃减压干燥

10-12h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂B。

[0020] 所述复合交联剂由苯甲醛和苯二酚按重量比1:(0.3-0.6)的比例混合而成。

[0021] 所述除氧剂包括硫脲、2,4-二硫代缩二脲、氨基脲、硫代氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲)中一种或多种。

[0022] 所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲)按重量比1:(0.3-2)的比例混合而成。

[0023] 所述复合型调驱剂应用于低渗透油田的开发。

[0024] 本发明具有以下优点：

[0025] 本发明通过表面活性剂型封堵剂、降压增注剂及颗粒堵剂三种耦合调驱关键材料,开展堵水调剖技术与降压增注技术的有结合,实现堵水调剖、降压增注和驱油技术有效统一。通过注入过程材料粘度、状态、流动阻力、润湿性、流动压力等多参数的不断变化,调整注入水向有利方位流动,通过能量自动耦合、流体方向自动转向、流体压力自动平衡的过程,减少流向大孔道的注入水量,扩大流向低渗未动用的低渗区,实现水淹裂缝的堵水调剂、提高基质储层的注水量,提高非均质储层的驱油效果。

### 具体实施方式

[0026] 参选以下本发明的优选实施方法的详述以及包括的实施例可更容易地理解本发明的内容。除非另有限定,本文使用的所有技术以及科学术语具有与本发明所属领域普通技术人员通常理解的相同的含义,当存在矛盾时,以本说明书中的定义为准。

[0027] 如本文所用术语“由…制备”与“包含”同义。本文中所用的术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形,意在覆盖非排它性的包括。例如,包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

[0028] 连接词“由…组成”排除任何未指出的要素、步骤或组分。如果用于权利要求中,此短语将使权利要求为封闭式,使其不包含除那些描述的材料以外的材料,但与其相关的常规杂质除外。当短语“由…组成”出现在权利要求主体的子句中而不是紧接在主题之后时,其仅限定在该子句中描述的要素;其它要素并不被排除在作为整体的所述权利要求之外。

[0029] 当量、浓度、或者其它值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值限定的范围表示时,这应当被理解为具体公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任一配对所形成的所有范围,而不论该范围是否单独公开了。例如,当公开了范围“1至5”时,所描述的范围应被解释为包括范围“1至4”、“1至3”、“1至2”、“1至2和4至5”、“1至3和5”等。当数值范围在本文中被描述时,除非另外说明,否则该范围意图包括其端值和在该范围内的所有整数和分数。

[0030] 单数形式包括复数讨论对象,除非上下文中另外清楚地指明。“任选的”或者“任意一种”是指其后描述的事项或事件可以发生或不发生,而且该描述包括事件发生的情形和事件不发生的情形。

[0031] 说明书和权利要求书中的近似用语用来修饰数量,表示本发明并不限于该具体数量,还包括与该数量接近的可接受的而不会导致相关基本功能的改变的修正的部分。相应的,用“大约”、“约”等修饰一个数值,意为本发明不限于该精确数值。在某些例子中,近似用语可能对应于测量数值的仪器的精度。在本申请说明书和权利要求书中,范围限定可以

组合和/或互换,如果没有另外说明这些范围包括其间所含有的所有子范围。

[0032] 此外,本发明要素或组分前的不定冠词“一种”和“一个”对要素或组分的数量要求(即出现次数)无限制性。因此“一个”或“一种”应被解读为包括一个或至少一个,并且单数形式的要素或组分也包括复数形式,除非所述数量明显旨指单数形式。

[0033] “聚合物”意指通过聚合相同或不同类型的单体所制备的聚合化合物。通用术语“聚合物”包含术语“均聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”与“共聚体”。

[0034] “共聚体”意指通过聚合至少两种不同单体制备的聚合物。通用术语“共聚体”包括术语“共聚物”(其一般用以指由两种不同单体制备的聚合物)与术语“三元共聚物”(其一般用以指由三种不同单体制备的聚合物)。其亦包含通过聚合更多种单体而制造的聚合物。“共混物”意指两种或两种以上聚合物通过物理的或化学的方法共同混合而形成的聚合物。

[0035] 下面通过实施例对本发明进行具体描述。有必要在此指出的是,以下实施例只用于对本发明作进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的专业技术人员根据上述本发明的内容做出的一些非本质的改进和调整,仍属于本发明的保护范围。

[0036] 另外,如果没有其它说明,所用原料都是市售的,购于国药化学试剂。

[0037] 实施例1

[0038] 本发明提供了一种复合型调驱剂,按重量份计算,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂20-50份、降压增注剂30-70份、颗粒堵剂5-20份;其中,所述表面活性剂型封堵剂由聚丙烯酰胺、水、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂及羧酸盐双子表面活性剂按重量比1:(110-131):(0.05-0.12):(0.2-0.8):(0.1-0.3):(0.05-0.2):(0.3-1)的比例制备而成。

[0039] 本发明通过表面活性剂型封堵剂、降压增注剂及颗粒堵剂三种耦合调驱关键材料,开展堵水调剖技术与降压增注技术的有结合,实现堵水调剖、降压增注和驱油技术有效统一。通过注入过程材料粘度、状态、流动阻力、润湿性、流动压力等多参数的不断变化,调整注入水向有利方位流动,通过能量自动耦合、流体方向自动转向、流体压力自动平衡的过程,减少流向大孔道的注入水量,扩大流向低渗未动用的低渗区,实现水淹裂缝的堵水调剖、提高基质储层的注水量,提高非均质储层的驱油效果。

[0040] 实施例2

[0041] 在实施例1的基础上,所述表面活性剂型封堵剂的制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂。其中,所述聚丙烯酰胺是常规堵水调剖剂广泛使用的原料,其分子遇到油相时收缩卷曲,而遇到水相时,分子链伸展膨胀滞水,选择性好。但由于该类聚合物与地层主要靠氢键吸附,吸附强度弱,经不起水的冲刷,另外,地层水矿化度高,聚丙烯酰胺抗盐效应弱,盐中和了聚丙烯酰胺基团上的电性,使聚丙烯酰胺离子基团上的电荷被屏蔽,离子之间的静电排斥作用减弱,聚合物长链卷曲。在本实施例中,所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万。

[0042] 所述复合交联剂由苯甲醛和苯二酚按重量比1:0.4的比例混合而成。

[0043] 所述 $\beta$ -环糊精是环糊精的一种,由芽孢杆菌产生的环糊精葡萄糖基转移酶作用于淀粉而生成的一类由7个D-吡喃葡萄糖通过 $\alpha$ -1,4糖苷键连接而成的环状低聚糖。在本实施例中,所述改性环糊精为柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精。

[0044] 所述柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精由柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水、 $\beta$ -环糊精及无水乙醇

按重量比1:(0.1-0.3):(1-3):(0.5-1):(3-6)组成;所述柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精的制备方法包括以下步骤:按重量比向反应器中依次加入柠檬酸、次亚磷酸钠及去离子水,搅拌完全溶解后,加入配方量的 $\beta$ -环糊精,升温至70-80 $^{\circ}$ C,保温反应2-3h,再升温至100-110 $^{\circ}$ C,保温反应4-6h,然后降温至室温,缓慢滴加到无水乙醇中,滴加完毕后,搅拌1-2h,过滤,60 $^{\circ}$ C减压干燥16-20h,得到实所述柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精。本发明通过采用柠檬酸改性环糊精,含有-NH<sub>2</sub>、-COOH、-OH以及环糊精腔体,能够降低其结晶性,增加水溶性,得到一种绿色环保,价格低廉的多糖类交联剂。

[0045] 所述除氧剂包括硫脲、2,4-二硫代缩二脲、氨基脲、硫代氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲)中一种或多种。

[0046] 实施例3

[0047] 在实施例2的基础上,所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮按重量比1:(4-8):(0.3-0.7):(8-12):(1-1.3):(0.8-1.2):(3-6)的比例制备而成;所述羧酸盐双子表面活性剂A的制备方法包括以下步骤:首先向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至55-60 $^{\circ}$ C,保温反应20-25h,减压浓缩至干;然后依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷,升温至60-70 $^{\circ}$ C,保温反应30-35h,过滤,滤液减压浓缩至干;最后加入配方量的丙酮进行重结晶,60 $^{\circ}$ C减压干燥10-12h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂A。

[0048] 所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮按重量比1:(4-7):(0.4-0.6):(9-12):(1-1.3):(0.9-1.1):(3-6)的比例制备而成;所述羧酸盐双子表面活性剂B的制备方法包括以下步骤:首先向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至55-60 $^{\circ}$ C,保温反应20-25h,减压浓缩至干;然后依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷,升温至60-70 $^{\circ}$ C,保温反应30-35h,过滤,滤液减压浓缩至干;最后加入配方量的丙酮进行重结晶,60 $^{\circ}$ C减压干燥10-12h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂B。

[0049] 所述羧酸盐双子表面活性剂中所述羧酸盐双子表面活性剂A与所述羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:(0.1-0.7);优选地,所述羧酸盐双子表面活性剂A与所述羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.24。

[0050] 本实施例中,所述表面活性剂型封堵剂由聚丙烯酰胺、水、除氧剂、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺及羧酸盐双子表面活性剂按重量比为1:(110-131):(0.05-0.12):(0.2-0.8):(0.1-0.3):(0.05-0.2):(0.3-1)组成。所述表面活性剂型封堵剂的制备方法包括以下步骤:首先向反应器中加入配方量的分子量为1400万,水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,矿化度为125520mg/L的水,搅拌溶解后,用草酸调节pH值为5.0,放置1-3h以充分熟化;然后依次加入配方量的除氧剂、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺,搅拌均匀后,升温至80-90 $^{\circ}$ C,保温20-40h后,再降温至55-60 $^{\circ}$ C,加入配方量的羧酸盐双子表面活性剂,搅拌1-2h,降温至室温,即得所述表面活性剂型封堵剂。表面活性剂的加入能降低地下各相间的界面张力,引起乳化作用,减少岩层对油的吸附力并增加油在水中的溶解度,降低原油的粘度,从而将被孔隙束缚的油采出。

[0051] 本发明中表面活性剂型封堵剂通过聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二



胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂协同作用,得到的表面活性剂型封堵剂能够使用高矿化度水配置,交联能力强,具有长期稳定性,耐高温高矿化度,具有耐地层水长期冲刷所需的强度。

[0052] 实施例4

[0053] 在实施例1的基础上,按重量份计,所述降压增注剂的原料组成包括双辛烷基二甲基氯化铵30-35份、氟碳表面活性剂3-7份、非离子表面活性剂3-5份、乙二胺四甲叉膦酸钠5-10份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟2-5份、去离子水38-57份;优选地,所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳表面活性剂4份、非离子表面活性剂3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟(CAS:74987-05-6)3份、去离子水50份。

[0054] 所述氟碳表面活性剂为氟碳FC-4430,所述非离子表面活性剂为月桂醇聚氧乙烯醚。

[0055] 所述降压增注剂的制备方法包括以下步骤:

[0056] 按重量份向反应器中依次加入双辛烷基二甲基氯化铵、氟碳FC-4430、月桂醇聚氧乙烯醚、乙二胺四甲叉膦酸钠、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟、去离子水,升温至50℃,保温反应3h,降温至室温,得到所述降压增注剂。

[0057] 本发明所述降压增注剂以水溶液为传递介质在岩石表面沉积形成的超薄分子膜;除剥落水膜外还具有改变岩心润湿性和粘土防膨的作用,进而降低注水压力,所述降压增注剂还具有缓蚀、阻垢、杀菌等多种效果,能有效防止注入水腐蚀产物、结垢、细菌等对地层孔隙度的影响,哌嗪基团的引入,进一步提高抑菌的效果,极大地提高低渗透储层注水井的注水效果。

[0058] 实施例5

[0059] 在实施例1的基础上,按重量份计,所述颗粒堵剂的原料组成包括丙烯酰胺20-50份,丙烯酸20-50份,氢氧化钠1-15份,改性沸石2-10份,过硫酸铵0.1-0.5份,亚硫酸氢钠0.05-0.25份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.1-0.5份,甲基丙烯酸十二烷酯1-5份,水40-60份;优选地,所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,改性沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份。

[0060] 所述改性沸石为丙烯酸改性沸石,所述丙烯酸改性沸石由沸石粉、丙烯酸及过氧化二苯甲酰按重量比100:(12-20):(0.13-0.2)组成,其制备方法包括以下步骤:将沸石粉加入料桶温度为50-70℃混合机中,按重量比加入丙烯酸及过氧化二苯甲酰,搅拌2-3h后,出料,把混合机料桶温度升至110-120℃后,将上述物料倒回混合机中,高速搅拌1-2h后出料,得到丙烯酸改性沸石。

[0061] 所述颗粒堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0062] 向反应器中加入配方量的去离子水、氢氧化钠,搅拌均匀后,加入配方量的丙烯酸,充分搅拌,再依次加入配方量的甲基丙烯酸十二烷酯、丙烯酰胺、改性沸石,升温至45℃,然后加入配方量的N,N-亚甲基双丙烯酰胺,升温至80℃,再加入配方量的亚硫酸氢钠、过硫酸铵,保温反应2h,降温至室温,剪碎烘干,粉碎成粉末,得所述颗粒堵剂。

[0063] 本发明所述的颗粒堵剂可以在筛管完井水平井堵水时,不污染水平段精密筛管,

固结时间较长、强度适中、耐高温,所述颗粒堵剂的颗粒的悬浮性好、流动性好、过筛性好、耐高温、易进入地层、费用低,从而达到精密筛管水平井封堵风险低、有效期长、封堵成功率高。

[0064] 实施例6

[0065] 在上述实施例的基础上,所述复合型调驱剂应用于低渗透油田的开发。本发明还提供了一种耦合调驱工艺,包括以下步骤:

[0066] (1) 打开措施井井口,将降压增注剂通过调驱泵车注入井下;

[0067] (2) 通过调驱泵车依次注入表面活性剂型封堵剂、颗粒堵剂;

[0068] (3) 注入作业结束后不关井,继续进行注水作业,复合型调驱剂在后续注水的推动下在储层纵深处反应,达到调驱增注的目的。

[0069] 实施例7

[0070] 一种复合型调驱剂,按重量份计,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂35份、降压增注剂55份、颗粒堵剂10份;

[0071] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺、水、复合交联剂、柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂的重量比为1:120:0.1:0.5:0.2:0.1:0.6。

[0072] 所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚,所述苯甲醛与所述对苯二酚的重量比1:0.4;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲),所述氨基脲与所述1,4-亚苯基双(硫脲)的重量比为1:0.72;所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.24;

[0073] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0074] 向反应器中加入分子量为1400万,水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,矿化度为125520mg/L的水,搅拌溶解后,用草酸调节pH值为5.0,放置2小时以充分熟化,然后依次加入配方量的除氧剂、复合交联剂、柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精、间苯二胺,搅拌均匀后,升温至88 $^{\circ}$ C,保温30h,降温至60 $^{\circ}$ C,加入羧酸盐双子表面活性剂,搅拌1h,降温至室温,得到所述表面活性剂型封堵剂。

[0075] 所述柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精由柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水、 $\beta$ -环糊精、无水乙醇按重量比1:0.2:2:0.95:5组成;所述柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精的制备方法包括以下步骤:向反应器中依次加入配方量的柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水,搅拌完全溶解后加入 $\beta$ -环糊精,升温至80 $^{\circ}$ C,保温反应2h,升温至110 $^{\circ}$ C,保温反应6h,降温至室温,缓慢滴加到配方量的无水乙醇中,滴加完毕后,搅拌2h,过滤,60 $^{\circ}$ C减压干燥16h,得到所述柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精。

[0076] 所述羧酸盐双子表面活性剂A由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮按重量比1:6:0.5:10:1.2:1:4的比例制备而成;所述羧酸盐双子表面活性剂A的制备方法包括以下步骤:

[0077] 向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至60℃,保温反应20h,减压浓缩至干,再依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷,升温至70℃,保温反应30h,过滤,滤液减压浓缩至干,加入配方量的丙酮进行重结晶,60℃减压干燥10h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂A。

[0078] 所述羧酸盐双子表面活性剂B由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮按重量比为1:6:0.5:10:1.2:1:4的比例制备而成;所述羧酸盐双子表面活性剂B的制备方法包括以下步骤:

[0079] 向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至60℃,保温反应20h,减压浓缩至干,再依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷,升温至70℃,保温反应30h,过滤,滤液减压浓缩至干,加入配方量的丙酮进行重结晶,60℃减压干燥10h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂B。

[0080] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳FC-4430 4份、月桂醇聚氧乙烯醚3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟3份、去离子水50份;

[0081] 所述降压增注剂的制备方法包括以下步骤:

[0082] 向反应器中依次加入上述重量份的双辛烷基二甲基氯化铵、氟碳FC-4430、月桂醇聚氧乙烯醚、乙二胺四甲叉膦酸钠、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟、去离子水,升温至50℃,保温反应3h,降温至室温,得到所述降压增注剂。

[0083] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,丙烯酸改性沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份;

[0084] 所述颗粒堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0085] 向反应器中依次加入50重量份的去离子水、5重量份的氢氧化钠,搅拌均匀后,加入21重量份的丙烯酸,充分搅拌,再依次加入3重量份的甲基丙烯酸十二烷酯、35重量份的丙烯酰胺、5重量份的丙烯酸改性沸石,升温至45℃,加入0.25重量份的N,N-亚甲基双丙烯酰胺,升温至80℃,加入0.1重量份的亚硫酸氢钠、0.3重量份的过硫酸铵,保温反应2h,降温至室温,剪碎烘干,粉碎成粉末,得所述颗粒堵剂。

[0086] 所述丙烯酸改性沸石由沸石粉、丙烯酸及过氧化二苯甲酰(BPO)按重量比为100:16:0.18的比例制备而成;所述丙烯酸改性沸石的制备方法包括以下步骤:

[0087] 将沸石粉加入料桶温度为60℃混合机中,按重量比加入丙烯酸及过氧化二苯甲酰(BPO),搅拌2h后,出料,把混合机料桶温度升至120℃后,将上述物料倒回混合机中,高速搅拌1h后出料,得到丙烯酸改性沸石。

[0088] 实施例8

[0089] 一种复合型调驱剂,按重量份计算,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂20份、降压增注剂70份、颗粒堵剂10份;

[0090] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性β-环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚,所述苯甲醛与所述对苯二酚的重量比1:0.4;所述除氧剂为氨基脲、1,4-

亚苯基双(硫脲),所述氨基脲与所述1,4-亚苯基双(硫脲)的重量比为1:0.72;所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.24;

[0091] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳FC-4430 4份、月桂醇聚氧乙烯醚3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟3份、去离子水50份;

[0092] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,丙烯酸改性沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份;

[0093] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法、所述降压增注剂的制备方法、所述颗粒堵剂的制备方法同实施例7。

[0094] 实施例9

[0095] 一种复合型调驱剂,按重量份计算,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂50份、降压增注剂30份、颗粒堵剂10份;

[0096] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性β-环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚,所述苯甲醛与所述对苯二酚的重量比1:0.4;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲),所述氨基脲与所述1,4-亚苯基双(硫脲)的重量比为1:0.72;所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.24;

[0097] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳FC-4430 4份、月桂醇聚氧乙烯醚3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟3份、去离子水50份;

[0098] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,丙烯酸改性沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份;

[0099] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法、所述降压增注剂的制备方法、所述颗粒堵剂的制备方法同实施例7。

[0100] 实施例10

[0101] 一种复合型调驱剂,按重量份计算,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂35份、降压增注剂55份、颗粒堵剂10份;

[0102] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊

精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚,所述苯甲醛与所述对苯二酚的重量比1:0.4;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲),所述氨基脲与所述1,4-亚苯基双(硫脲)的重量比为1:0.72;所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.1;

[0103] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳FC-4430 4份、月桂醇聚氧乙烯醚3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟3份、去离子水50份;

[0104] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,丙烯酸改性沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份;

[0105] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法、所述降压增注剂的制备方法、所述颗粒堵剂的制备方法同实施例7。

[0106] 实施例11

[0107] 一种复合型调驱剂,按重量份计算,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂35份、降压增注剂55份、颗粒堵剂10份;

[0108] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚,所述苯甲醛与所述对苯二酚的重量比1:0.4;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲),所述氨基脲与所述1,4-亚苯基双(硫脲)的重量比为1:0.72;所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.7;

[0109] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳FC-4430 4份、月桂醇聚氧乙烯醚3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟3份、去离子水50份;

[0110] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,丙烯酸改性沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份;

[0111] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法、所述降压增注剂的制备方法、所述颗粒堵剂的制备方法同实施例7。

[0112] 实施例12

[0113] 一种复合型调驱剂,按重量份计算,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂35份、降压增注剂55份、颗粒堵剂10份;

[0114] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚,所述苯甲醛与所述对苯二酚的重量比1:0.4;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲),所述氨基脲与所述1,4-亚苯基双(硫脲)的重量比为1:0.5;所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.24;

[0115] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳FC-4430 4份、月桂醇聚氧乙烯醚3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟3份、去离子水50份;

[0116] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,丙烯酸改性沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份;

[0117] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法、所述降压增注剂的制备方法、所述颗粒堵剂的制备方法同实施例7。

[0118] 实施例13

[0119] 一种复合型调驱剂,按重量份计算,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂35份、降压增注剂55份、颗粒堵剂10份;

[0120] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚,所述苯甲醛与所述对苯二酚的重量比1:0.4;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲),所述氨基脲与所述1,4-亚苯基双(硫脲)的重量比为1:1.2;所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.24;

[0121] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳FC-4430 4份、月桂醇聚氧乙烯醚3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟3份、去离子水50份;

[0122] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,丙烯酸改性沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份;

[0123] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法、所述降压增注剂的制备方法、所述颗粒堵剂的制备方法同实施例7。

[0124] 实施例14(对比例1)

[0125] 一种复合型调驱剂,按重量份计算,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂35份、降压增注剂55份、颗粒堵剂10份;

[0126] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、 $\beta$ -环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚,所述苯甲醛与所述对苯二酚的重量比1:0.4;所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、对苯二胺、溴代十二烷;所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、对苯二胺、1-溴己烷;所述羧酸盐双子表面活性剂A与所述羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.24;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲),所述氨基脲与所述1,4-亚苯基双(硫脲)的重量比为1:0.72;

[0127] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳表面活性剂4份、非离子表面活性剂3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮脲3份、去离子水50份;所述氟碳表面活性剂为氟碳FC-4430,所述非离子表面活性剂为月桂醇聚氧乙烯醚;

[0128] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,改性沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份;所述改性沸石为丙烯酸改性沸石;

[0129] 所述表面活性剂型封堵剂由聚丙烯酰胺、水、复合交联剂、 $\beta$ -环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂按重量比1:120:0.1:0.5:0.2:0.1:0.6的比例制备而成;所述表面活性剂型封堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0130] 向反应器中加入分子量为1400万,水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,矿化度为125520mg/L的水,搅拌溶解后,用草酸调节pH值为5.0,放置2小时以充分熟化,然后依次加入配方量的除氧剂、复合交联剂、 $\beta$ -环糊精、间苯二胺,搅拌均匀后,升温至88℃,保温30h,降温至60℃,加入配方量的羧酸盐双子表面活性剂,搅拌1h,降温至室温,得到所述表面活性剂型封堵剂。

[0131] 所述羧酸盐双子表面活性剂A由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮按重量比1:6:0.5:10:1.2:1:4的比例制备而成;所述羧酸盐双子表面活性剂A的制备方法包括以下步骤:

[0132] 向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至60℃,保温反应20h,减压浓缩至干,再依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷,升温至70℃,保温反应30h,过滤,滤液减压浓缩至干,加入配方量的丙酮进行重结晶,60℃减压干燥10h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂A;本实施例所述1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮的重量比为1:6:0.5:10:1.2:1:4。

[0133] 所述羧酸盐双子表面活性剂B由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮按重量比1:6:0.5:10:1.2:1:4比例制备而成;所述羧酸盐双子表面活性剂B的制备方法包括以下步骤:

[0134] 向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至60℃,保温反应20h,减压浓缩至干,再依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷,升温至70℃,保温反应30h,过滤,滤液减压浓缩至干,加入配方量的丙酮进行重结晶,60℃减压干燥10h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂B。

[0135] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法同实施例7的区别在于:用β-环糊精取代改性环糊精;所述降压增注剂的制备方法、所述颗粒堵剂的制备方法同实施例7。

[0136] 实施例15(对比例2)

[0137] 一种复合型调驱剂,按重量份计算,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂35份、降压增注剂55份、颗粒堵剂10份;

[0138] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性β-环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚,所述苯甲醛与所述对苯二酚的重量比1:0.4;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲),所述氨基脲与所述1,4-亚苯基双(硫脲)的重量比为1:0.72;所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.24;

[0139] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,丙烯酸改性沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份;

[0140] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳FC-4430 4份、月桂醇聚氧乙烯醚3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、二甲基酮肟3份、去离子水50份;

[0141] 所述降压增注剂的制备方法包括以下步骤:

[0142] 向反应器中依次加入32重量份的双辛烷基二甲基氯化铵、4重量份的氟碳FC-4430、3重量份的月桂醇聚氧乙烯醚、7重量份的乙二胺四甲叉膦酸钠、3重量份的二甲基酮肟、50重量份的去离子水,升温至50℃,保温反应3h,降温至室温,得到所述降压增注剂。

[0143] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法、颗粒堵剂的制备方法同实施例7;所述降压增注剂的制备方法与实施例7的区别在于:使用二甲基酮肟取代(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟。

[0144] 实施例16(对比例3)

[0145] 一种复合型调驱剂,按重量份计算,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂35份、降压增注剂55份、颗粒堵剂10份;

[0146] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性β-环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚,所述苯甲醛与所述对苯二酚的重量比1:0.4;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲),所述氨基脲与所述1,4-亚苯基双(硫脲)的重量比为1:0.72;所述羧酸盐



双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.24;

[0147] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳FC-4430 4份、月桂醇聚氧乙烯醚3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟3份、去离子水50份;

[0148] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份;

[0149] 所述颗粒堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0150] 向反应器中依次加入50重量份的去离子水、5重量份的氢氧化钠,搅拌均匀后,加入21重量份的丙烯酸,充分搅拌,再依次加入3重量份的甲基丙烯酸十二烷酯、35重量份的丙烯酰胺、5重量份的沸石,升温至45℃,加入0.25重量份的N,N-亚甲基双丙烯酰胺,升温至80℃,加入0.1重量份的亚硫酸氢钠、0.3重量份的过硫酸铵,保温反应2h,降温至室温,剪碎烘干,粉碎成粉末,得所述颗粒堵剂。

[0151] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法、降压增注剂的制备方法同实施例7;所述颗粒堵剂的制备方法与实施例7的区别在于:用沸石取代改性沸石。

[0152] 实施例17(对比例4)

[0153] 一种复合型调驱剂,按重量份计算,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂35份、降压增注剂55份、颗粒堵剂10份;

[0154] 20-50份、降压增注剂30-70份、颗粒堵剂5-20份

[0155] 一种复合型调驱剂,按重量份计,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂35份、降压增注剂55份、颗粒堵剂10份;

[0156] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、β-环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚,所述苯甲醛与所述对苯二酚的重量比1:0.4;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲),所述氨基脲与所述1,4-亚苯基双(硫脲)的重量比为1:0.72;所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.24;

[0157] 所述表面活性剂型封堵剂由聚丙烯酰胺、水、复合交联剂、β-环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂按重量比1:120:0.1:0.5:0.2:0.1:0.6的比例制备而成;所述表面活性剂型封堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0158] 向反应器中加入分子量为1400万,水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,矿化度为125520mg/L的水,搅拌溶解后,用草酸调节pH值为5.0,放置2小时以充分熟化,然后依次加

入配方量的除氧剂、复合交联剂、 $\beta$ -环糊精、间苯二胺,搅拌均匀后,升温至88℃,保温30h,降温至60℃,加入配方量的羧酸盐双子表面活性剂,搅拌1h,降温至室温,得到所述表面活性剂型封堵剂。

[0159] 所述羧酸盐双子表面活性剂A的制备方法、羧酸盐双子表面活性剂B的制备方法同实施例7。

[0160] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵32份、氟碳FC-4430 4份、月桂醇聚氧乙烯醚3份、乙二胺四甲叉膦酸钠7份、二甲基酮肟3份、去离子水50份;

[0161] 所述降压增注剂的制备方法包括以下步骤:

[0162] 向反应器中依次加入32重量份的双辛烷基二甲基氯化铵、4重量份的氟碳FC-4430、3重量份的月桂醇聚氧乙烯醚、7重量份的乙二胺四甲叉膦酸钠、3重量份的二甲基酮肟、50重量份的去离子水,升温至50℃,保温反应3h,降温至室温,得到所述降压增注剂。

[0163] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺35份,丙烯酸21份,氢氧化钠5份,沸石5份,过硫酸铵0.3份,亚硫酸氢钠0.1份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.25份,甲基丙烯酸十二烷酯3份,水50份;

[0164] 所述颗粒堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0165] 向反应器中依次加入50重量份的去离子水、5重量份的氢氧化钠,搅拌均匀后,加入21重量份的丙烯酸,充分搅拌,再依次加入3重量份的甲基丙烯酸十二烷酯、35重量份的丙烯酰胺、5重量份的沸石,升温至45℃,加入0.25重量份的N,N-亚甲基双丙烯酰胺,升温至80℃,加入0.1重量份的亚硫酸氢钠、0.3重量份的过硫酸铵,保温反应2h,降温至室温,剪碎烘干,粉碎成粉末,得所述颗粒堵剂。

[0166] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法、所述降压增注剂的制备方法、所述颗粒堵剂的制备方法与同实施例7的区别在于,用 $\beta$ -环糊精取代改性环糊精,二甲基酮肟取代(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟,沸石取代改性沸石。

[0167] 性能测试:

[0168] 1、热力学稳定性测量:将实施例7-17配制的复合型调驱剂体系分别置于90℃的恒温水浴中,观察体系的分层沉淀及均匀透明情况;

[0169] 热力学稳定性好:均匀、透明、未分层;

[0170] 热力学稳定性一般:均匀、有一点浑浊、未分层;

[0171] 热力学稳定性差:不均匀、不透明、分层。

[0172] 2、降压增注能力测量:利用岩心实验测量注入0.2PV复合型调驱剂段塞前后水驱压力稳定后的注入压力。

[0173] 3、提高原油采收率能力测量:利用岩心实验测量连续注入复合型调驱剂及注入0.2PV复合型调驱剂段塞提高采收率能力。

[0174] 表1性能测试结果

	稳定性	降压率 (%)	连续注入复 合型调驱剂 提高采收率 能力 (%)	注入 0.2PV 复 合型调驱剂提 高采收率能力 (%)	
[0175]	实施例 7	好	58.4	99.6	20.6
	实施例 8	一般	49.3	98.9	19.3
	实施例 9	一般	51.3	99.2	19.8
	实施例 10	一般	50.8	99.0	19.5
	实施例 11	一般	50.6	99.1	19.7
	实施例 12	好	53.1	99.3	19.8
	实施例 13	好	52.9	99.2	19.6
	实施例 14	一般	49.2	98.2	18.9
	实施例 15	一般	49.0	98.0	18.8
[0176]	实施例 16	一般	49.3	98.3	19.1
	实施例 17	差	48.3	96.6	16.5

[0177] 从上述数据可以看出,本发明提供一种复合型调驱剂,开展堵水调剖技术与降压增注技术的有结合,具有较好的热力学稳定性,实现水淹裂缝的堵水调剂、提高基质储层的注水量,提高非均质储层的驱油效果。

[0178] 实施例18

[0179] 一种复合型调驱剂,按重量份计,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂40份、降压增注剂50份、颗粒堵剂20份;

[0180] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,,所述聚丙烯酰胺、水、复合交联剂、柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂的重量比为1:110:0.12:0.8:0.3:0.2:1.0。

[0181] 所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚按重量比1:0.3的比

例混合而成；所述除氧剂为氨基脒、1,4-亚苯基双(硫脒)按重量比为1:0.3的比例混合而成；所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B，所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮；所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮；所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.4；

[0182] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法包括以下步骤：

[0183] 向反应器中加入分子量为1400万，水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺，矿化度为125520mg/L的水，搅拌溶解后，用草酸调节pH值为5.0，放置2小时以充分熟化，然后依次加入配方量的除氧剂、复合交联剂、柠檬酸改性β-环糊精、间苯二胺，搅拌均匀后，升温至88℃，保温30h，降温至60℃，加入配方量的羧酸盐双子表面活性剂，搅拌1h，降温至室温，得到所述表面活性剂型封堵剂。

[0184] 所述柠檬酸改性β-环糊精由柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水、β-环糊精、无水乙醇按重量比1:0.1:1:0.8:3组成；所述柠檬酸改性β-环糊精的制备方法包括以下步骤：向反应器中依次加入配方量的柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水，搅拌完全溶解后加入β-环糊精，升温至80℃，保温反应2h，升温至110℃，保温反应6h，降温至室温，缓慢滴加到配方量的无水乙醇中，滴加完毕后，搅拌2h，过滤，60℃减压干燥16h。

[0185] 所述羧酸盐双子表面活性剂A由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮按重量比1:4:0.4:8:1:0.8:3的比例制备而成；所述羧酸盐双子表面活性剂A的制备方法包括以下步骤：

[0186] 向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺，搅拌，升温至60℃，保温反应20h，减压浓缩至干，再依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷，升温至70℃，保温反应30h，过滤，滤液减压浓缩至干，加入配方量的丙酮进行重结晶，60℃减压干燥10h，得到所述羧酸盐双子表面活性剂A。

[0187] 所述羧酸盐双子表面活性剂B由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮按重量比为1:7:0.6:12:1.3:1.1:6的比例制备而成；所述羧酸盐双子表面活性剂B的制备方法包括以下步骤：

[0188] 向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺，搅拌，升温至60℃，保温反应20h，减压浓缩至干，再依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷，升温至70℃，保温反应30h，过滤，滤液减压浓缩至干，加入配方量的丙酮进行重结晶，60℃减压干燥10h，得到所述羧酸盐双子表面活性剂B。

[0189] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵35份、氟碳FC-4430 7份、月桂醇聚氧乙烯醚5份、乙二胺四甲叉膦酸钠10份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟5份、去离子水57份；

[0190] 所述降压增注剂的制备方法包括以下步骤：

[0191] 向反应器中依次加入35重量份的双辛烷基二甲基氯化铵、7重量份的氟碳FC-4430、5重量份的月桂醇聚氧乙烯醚、10重量份的乙二胺四甲叉膦酸钠、5重量份的(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟、57重量份的去离子水，升温至50℃，保温反应3h，降温至室温，得到所述降压增注剂。

[0192] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺50份,丙烯酸20份,氢氧化钠10份,丙烯酸改性沸石8份,过硫酸铵0.5份,亚硫酸氢钠0.2份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.4份,甲基丙烯酸十二烷酯5份,水60份;

[0193] 所述颗粒堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0194] 向反应器中依次加入60重量份的去离子水、10重量份的氢氧化钠,搅拌均匀后,加入20重量份的丙烯酸,充分搅拌,再依次加入5重量份的甲基丙烯酸十二烷酯、50重量份的丙烯酰胺、8重量份的丙烯酸改性沸石,升温至45℃,加入0.4重量份的N,N-亚甲基双丙烯酰胺,升温至80℃,加入0.2重量份的亚硫酸氢钠、0.5重量份的过硫酸铵,保温反应2h,降温至室温,剪碎烘干,粉碎成粉末,得所述颗粒堵剂。

[0195] 所述丙烯酸改性沸石由沸石粉、丙烯酸及过氧化二苯甲酰(BPO)按重量比为100:20:0.2的比例制备而成;所述丙烯酸改性沸石的制备方法包括以下步骤:

[0196] 将沸石粉加入料桶温度为60℃混合机中,按重量比加入丙烯酸及过氧化二苯甲酰(BPO),搅拌2h后,出料,把混合机料桶温度升至120℃后,将上述物料倒回混合机中,高速搅拌1h后出料,得到丙烯酸改性沸石。

[0197] 实施例19

[0198] 一种复合型调驱剂,按重量份计,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂30份、降压增注剂40份、颗粒堵剂5份;

[0199] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺、水、复合交联剂、柠檬酸改性β-环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂的重量比为1:131:0.09:0.6:0.25:0.15:0.95。

[0200] 所述柠檬酸改性β-环糊精由柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水、β-环糊精、无水乙醇按重量比1:0.2:2:0.95:5组成;所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性β-环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚按重量比1:0.45的比例混合而成;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲)按重量比为1:1.3的比例混合而成;所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.5;

[0201] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0202] 向反应器中加入分子量为1400万,水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,矿化度为125520mg/L的水,搅拌溶解后,用草酸调节pH值为5.0,放置2小时以充分熟化,然后依次加入配方量的除氧剂、复合交联剂、柠檬酸改性β-环糊精、间苯二胺,搅拌均匀后,升温至88℃,保温30h,降温至60℃,加入配方量的羧酸盐双子表面活性剂,搅拌1h,降温至室温,得到所述表面活性剂型封堵剂。

[0203] 所述柠檬酸改性β-环糊精由柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水、β-环糊精、无水乙醇按重量比1:0.3:3:1:6组成;所述柠檬酸改性β-环糊精的制备方法包括以下步骤:

[0204] 向反应器中依次加入配方量的柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水,搅拌完全溶解后加

入β-环糊精,升温至80℃,保温反应2h,升温至110℃,保温反应6h,降温至室温,缓慢滴加到配方量的无水乙醇中,滴加完毕后,搅拌2h,过滤,60℃减压干燥16h,得到所述柠檬酸改性β-环糊精。

[0205] 所述羧酸盐双子表面活性剂A由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮按重量比1:8:0.7:12:1.3:1.2:6的比例制备而成;所述羧酸盐双子表面活性剂A的制备方法包括以下步骤:

[0206] 向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至60℃,保温反应20h,减压浓缩至干,再依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷,升温至70℃,保温反应30h,过滤,滤液减压浓缩至干,加入配方量的丙酮进行重结晶,60℃减压干燥10h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂A。

[0207] 所述羧酸盐双子表面活性剂B由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮按重量比为1:4:0.4:9:1:0.9:3的比例制备而成;所述羧酸盐双子表面活性剂B的制备方法包括以下步骤:

[0208] 向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至60℃,保温反应20h,减压浓缩至干,再依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷,升温至70℃,保温反应30h,过滤,滤液减压浓缩至干,加入配方量的丙酮进行重结晶,60℃减压干燥10h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂B。

[0209] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵30份、氟碳FC-4430 3份、月桂醇聚氧乙烯醚3份、乙二胺四甲叉膦酸钠5份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮脒2份、去离子水38份;

[0210] 所述降压增注剂的制备方法包括以下步骤:

[0211] 向反应器中依次加入30重量份的双辛烷基二甲基氯化铵、3重量份的氟碳FC-4430、3重量份的月桂醇聚氧乙烯醚、5重量份的乙二胺四甲叉膦酸钠、2重量份的(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮脒、38重量份的去离子水,升温至50℃,保温反应3h,降温至室温,得到所述降压增注剂。

[0212] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺20份,丙烯酸35份,氢氧化钠8份,丙烯酸改性沸石2份,过硫酸铵0.1份,亚硫酸氢钠0.05份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.1份,甲基丙烯酸十二烷酯2份,水40份;

[0213] 所述颗粒堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0214] 向反应器中依次加入40重量份的去离子水、8重量份的氢氧化钠,搅拌均匀后,加入35重量份的丙烯酸,充分搅拌,再依次加入2重量份的甲基丙烯酸十二烷酯、20重量份的丙烯酰胺、2重量份的丙烯酸改性沸石,升温至45℃,加入0.1重量份的N,N-亚甲基双丙烯酰胺,升温至80℃,加入0.05重量份的亚硫酸氢钠、0.1重量份的过硫酸铵,保温反应2h,降温至室温,剪碎烘干,粉碎成粉末,得所述颗粒堵剂。

[0215] 所述丙烯酸改性沸石由沸石粉、丙烯酸及过氧化二苯甲酰(BPO)按重量比为100:12:0.13的比例制备而成;所述丙烯酸改性沸石的制备方法包括以下步骤:将沸石粉加入料桶温度为60℃混合机中,按重量比加入丙烯酸及过氧化二苯甲酰(BPO),搅拌2h后,出料,把混合机料桶温度升至120℃后,将上述物料倒回混合机中,高速搅拌1h后出料,得到丙烯酸改性沸石。

[0216] 实施例20

[0217] 一种复合型调驱剂,按重量份计,所述复合型调驱剂包括表面活性剂型封堵剂55份、降压增注剂60份、颗粒堵剂8份;

[0218] 其中,所述表面活性剂型封堵剂制备原料包括聚丙烯酰胺、复合交联剂、改性环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂,所述聚丙烯酰胺、水、复合交联剂、柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精、间苯二胺、除氧剂、羧酸盐双子表面活性剂的重量比为1:115:0.05:0.2:0.1:0.05:0.3。

[0219] 所述聚丙烯酰胺为水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,分子量为1400万;所述改性环糊精为柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精;所述复合交联剂为苯甲醛、对苯二酚按重量比1:0.6的比例混合而成;所述除氧剂为氨基脲、1,4-亚苯基双(硫脲)按重量比为1:2的比例混合而成;所述羧酸盐双子表面活性剂包括羧酸盐双子表面活性剂A和羧酸盐双子表面活性剂B,所述羧酸盐双子表面活性剂A制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂B制备原料包括1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮;所述羧酸盐双子表面活性剂A与羧酸盐双子表面活性剂B的重量比为1:0.7;

[0220] 所述表面活性剂型封堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0221] 向反应器中加入分子量为1400万,水解度18%的部分水解聚丙烯酰胺,矿化度为125520mg/L的水,搅拌溶解后,用草酸调节pH值为5.0,放置2小时以充分熟化,然后依次加入配方量的除氧剂、复合交联剂、柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精、间苯二胺,搅拌均匀后,升温至88℃,保温30h,降温至60℃,加入配方量的羧酸盐双子表面活性剂,搅拌1h,降温至室温,得到所述表面活性剂型封堵剂。

[0222] 所述柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精由柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水、 $\beta$ -环糊精、无水乙醇按重量比1:0.15:2:0.5:4组成;所述柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精的制备方法包括以下步骤:

[0223] 向反应器中依次加入配方量的柠檬酸、次亚磷酸钠、去离子水,搅拌完全溶解后加入 $\beta$ -环糊精,升温至80℃,保温反应2h,升温至110℃,保温反应6h,降温至室温,缓慢滴加到配方量的无水乙醇中,滴加完毕后,搅拌2h,过滤,60℃减压干燥16h,得到所述柠檬酸改性 $\beta$ -环糊精。

[0224] 所述羧酸盐双子表面活性剂A由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷、丙酮按重量比1:5:0.3:9:1.1:0.9:5的比例制备而成;所述羧酸盐双子表面活性剂A的制备方法包括以下步骤:

[0225] 向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至60℃,保温反应20h,减压浓缩至干,再依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、溴代十二烷,升温至70℃,保温反应30h,过滤,滤液减压浓缩至干,加入配方量的丙酮进行重结晶,60℃减压干燥10h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂A。

[0226] 所述羧酸盐双子表面活性剂B由1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺、甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷、丙酮按重量比为1:5:0.5:10:1.1:1.0:5的比例制备而成;所述羧酸盐双子表面活性剂B的制备方法包括以下步骤:

[0227] 向反应器中依次加入配方量的1,3-丙磺酸内酯、无水乙醇、对苯二胺,搅拌,升温至60℃,保温反应20h,减压浓缩至干,再依次加入配方量的甲醇、无水碳酸钾、1-溴己烷,升

温至70℃,保温反应30h,过滤,滤液减压浓缩至干,加入配方量的丙酮进行重结晶,60℃减压干燥10h,得到所述羧酸盐双子表面活性剂B。

[0228] 所述降压增注剂的制备原料包括双辛烷基二甲基氯化铵33份、氟碳FC-4430 5份、月桂醇聚氧乙烯醚4份、乙二胺四甲叉膦酸钠8份、(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟2份、去离子水47份;

[0229] 所述降压增注剂的制备方法包括以下步骤:

[0230] 向反应器中依次加入33重量份的双辛烷基二甲基氯化铵57重量份的氟碳FC-4430、4重量份的月桂醇聚氧乙烯醚、8重量份的乙二胺四甲叉膦酸钠、2重量份的(Z)-3,3,4-三甲基-哌嗪酮肟、47重量份的去离子水,升温至50℃,保温反应3h,降温至室温,得到所述降压增注剂。

[0231] 所述颗粒堵剂的制备原料包括丙烯酰胺30份,丙烯酸50份,氢氧化钠4份,丙烯酸改性沸石10份,过硫酸铵0.4份,亚硫酸氢钠0.15份,N,N-亚甲基双丙烯酰胺0.3份,甲基丙烯酸十二烷酯4份,水55份;

[0232] 所述颗粒堵剂的制备方法包括以下步骤:

[0233] 向反应器中依次加入55重量份的去离子水、4重量份的氢氧化钠,搅拌均匀后,加入50重量份的丙烯酸,充分搅拌,再依次加入4重量份的甲基丙烯酸十二烷酯、30重量份的丙烯酰胺、10重量份的丙烯酸改性沸石,升温至45℃,加入0.3重量份的N,N-亚甲基双丙烯酰胺,升温至80℃,加入0.15重量份的亚硫酸氢钠、0.4重量份的过硫酸铵,保温反应2h,降温至室温,剪碎烘干,粉碎成粉末,得所述颗粒堵剂。

[0234] 所述丙烯酸改性沸石由沸石粉、丙烯酸及过氧化二苯甲酰(BPO)按重量比为100:15:0.16的比例制备而成;所述丙烯酸改性沸石的制备方法包括以下步骤:将沸石粉加入料桶温度为60℃混合机中,按重量比加入丙烯酸及过氧化二苯甲酰(BPO),搅拌2h后,出料,把混合机料桶温度升至120℃后,将上述物料倒回混合机中,高速搅拌1h后出料,得到丙烯酸改性沸石。

[0235] 上述的实例仅是说明性的,用于解释本发明所述方法的一些特征。所附的权利要求旨在要求可以设想的尽可能广的范围,且本文所呈现的实施例仅是根据所有可能的实施例的组的选择的实施的说明。因此,申请人的用意是所附的权利要求不被说明本发明的特征的示例的选择限制。在权利要求中所用的一些数值范围也包括了在其之内的子范围,这些范围中的变化也应在可能的情况下解释为被所附的权利要求覆盖。