

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012 年 9 月 20 日 (20.09.2012)



(10) 国际公布号
WO 2012/122667 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01F 17/18 (2006.01) *E21B 43/22* (2006.01)
C07C 303/32 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/000389
- (22) 国际申请日: 2011 年 3 月 11 日 (11.03.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED)** [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号丛者峰, Beijing 100007 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): **刘春德 (LIU, Chunde)** [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。 **袁士义 (YUAN, Shiyi)** [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。 **王德民 (WANG, Demin)** [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。 **宋新民 (SONG, Xinmin)** [CN/CN]; 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。
- (74) 代理人: 北京市中实友知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONGSHIYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LIMITED LIABILITY COM-

PANY); 中国北京市西城区安德路 112 号 1 号楼 108 室, Beijing 100120 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

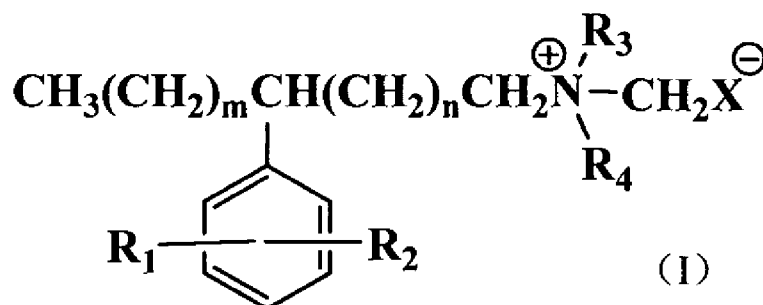
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: BETAINES SURFACTANTS AND PREPARATION METHODS AND USES THEREOF

(54) 发明名称: 甜菜碱型表面活性剂及其制备和应用



(57) Abstract: Betaine surfactants of formula (I) and preparation methods and uses thereof are provided. The surfactants can depress the interfacial surface tension of crude oil till 10^{-3} mN/m, have the capabilities of antiheating (130°C), antimineralizing and antidiluting, and can be used in the field of tertiary oil recovery.

(57) 摘要:

WO 2012/122667 A1

甜菜碱型表面活性剂及其制备和应用

技术领域

本发明涉及表面活性剂领域，特别是甜菜碱型表面活性剂及其制备和应用。

背景技术

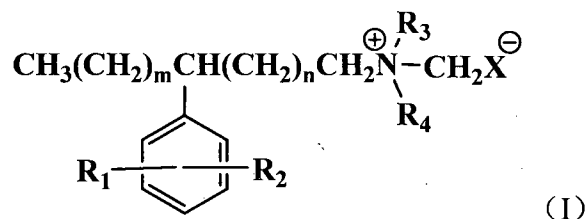
鉴于目前我国主要油田（大庆、胜利、辽河等）已进入二次采油的后期阶段，主要特点是高含水和特高含水。为了提高现有油田的采收率，三次采油技术的开发应用势在必行。化学复合驱技术是上世纪 80 年代发展起来的三次采油新技术，其特点是采用碱、表面活性剂和高分子聚合物之间的有机复合，发挥各剂之间的协同作用，不仅能大幅度降低油水界面张力，提高微观驱油效率，同时能提高驱替液的粘度，具有较高的波及效率，从而大幅度提高采收率。实际应用中由于使用强碱且碱的使用量过多，存在着一些负面问题：碱耗与结垢、储层伤害、降低驱替液粘度、油水乳化严重增加了产出液的处理难度和经济成本、严重影响采油的举升工艺以及严重腐蚀设备。因而复合驱中避免使用碱，尤其是强碱；采用弱碱和无碱体系的粘度与弹性均高于强碱三元体系，不但可以降低聚合物用量，还可以提高波及系数；并且其现场配制、注入设备和工艺均比三元体系简单，可降低经济成本；所以尽可能采用弱碱和无碱体系是复合驱发展方向，也越来越受到油田开发者的广泛关注。但是目前限制弱碱/无碱体系发展的最大制约因素就是高活性的表面活性剂的研制。因为与三元强碱复合驱相比，弱碱/无碱复合驱减弱了碱的作用机理，使其达到超低界面张力的难度更大，而目前在研的表面活性剂还仅处于实验室筛选阶段，并且经济成本较高，难以满足实际生产的需要。

甜菜碱类表面活性剂是一种两性离子表面活性剂，由于该种表面活性剂对金属离子有螯合作用，因而大多数都可用于高矿化度、较高温度的油层驱油，且能大大降低非离子型与阴离子型活性剂复配时的色谱分离效应。主要包括羧基甜菜碱类和磺基甜菜碱类。美国专利报道了磺基甜菜碱两性表面活性剂在三次采油中的应用。这种表面活性剂在二价金属阳离子含量大的高盐水基介质中，对于降低油水界面张力十分有效，而且还有良好的乳化和增溶性能。大庆石油学院成功研制出了一种新型羧基甜菜碱BS13表面活性剂体系，室内驱替实验结果表明，BS13驱油体系的驱油效果要好于强碱三元体系的驱油效果。但是这类表面活性剂合成路线较复杂，经济成本较高，工艺路线有待改进。

发明内容

本发明的目的是提供一种甜菜碱型表面活性剂，其耐盐、耐高矿化度水，用于二元复合驱时，其在较低浓度下，也能达到超低界面张力。

甜菜碱型表面活性剂，其通式如 (I) 所示：



其中，m、n为至少有一个大于0的正整数，所述R1、R2互相独立为H或烷基，R3、

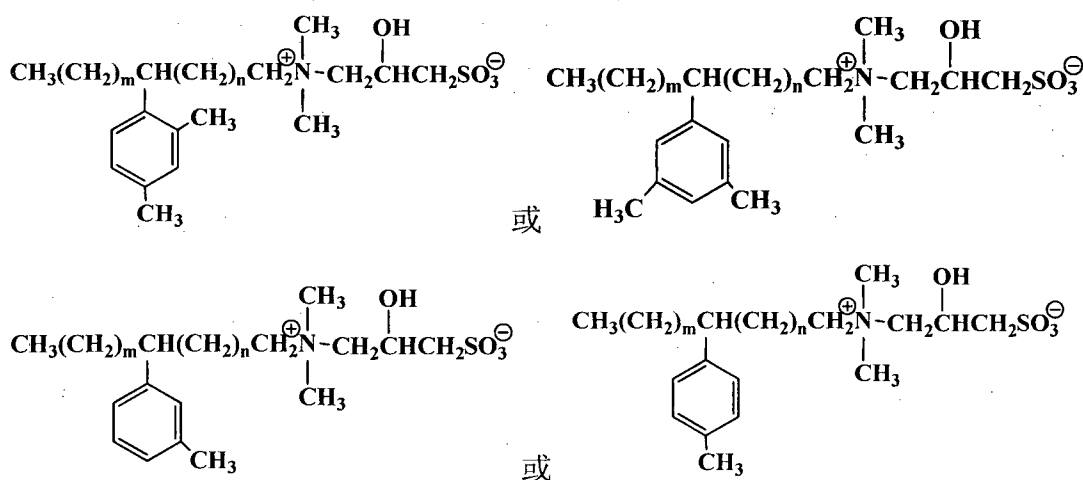
R4互相独立为烷基，X为 $\text{—CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 或者 $\text{—C}(=\text{O})\text{O}^-$

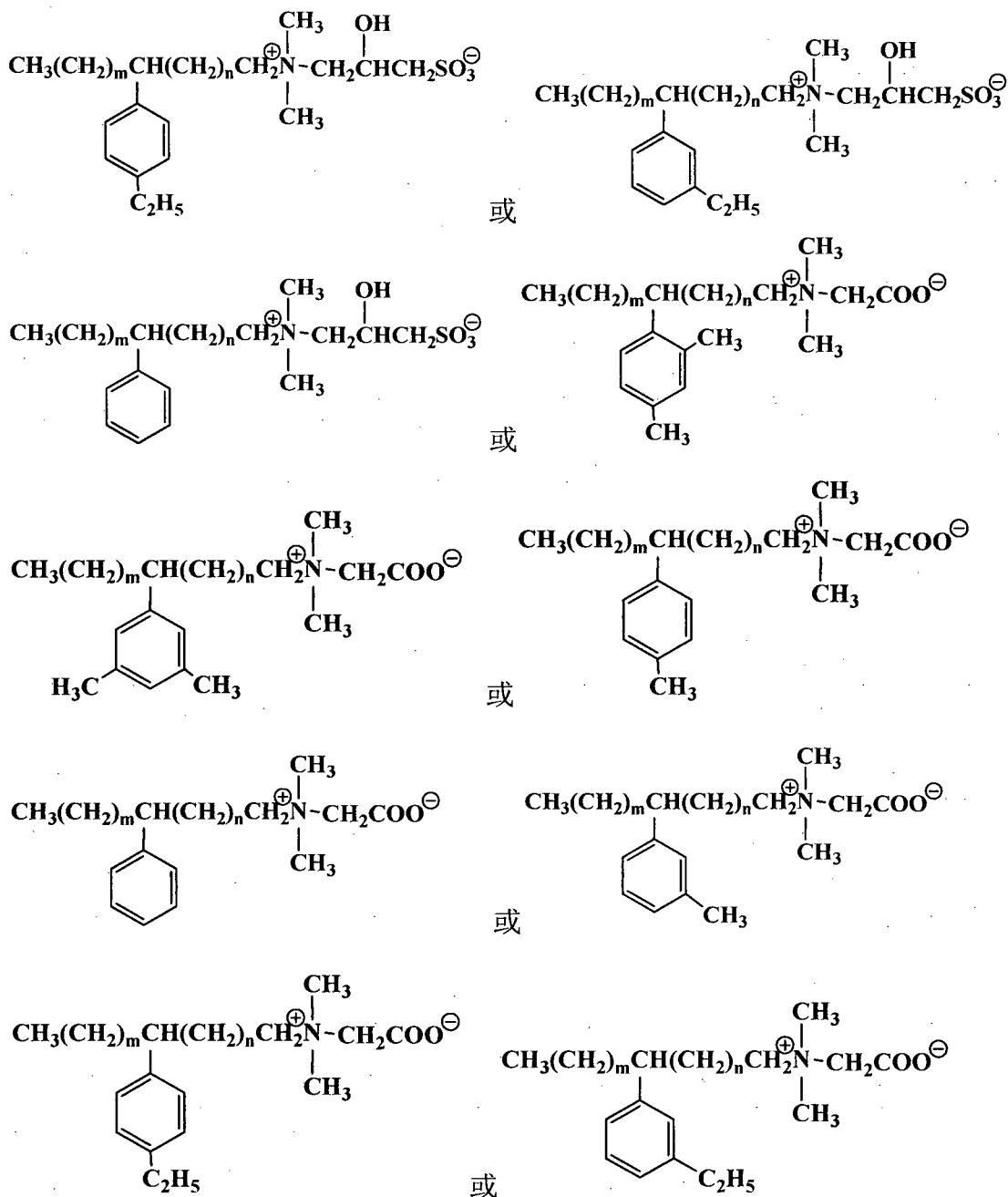
所述m、n为2-10的正整数，且m+n=5-19，所述R1、R2互相独立为H或C1-C8的烷基，R3、R4互相独立为C1-C4烷基。

所述m+n=9-17的正整数，所述R1、R2互相独立为H或C1-C4的烷基，R3、R4互相独立为C1-C2烷基。

所述m、n分别为7或8的正整数，且m+n=15，所述R1、R2互相独立为H或C1-C2的烷基。

上述甜菜碱型表面活性剂，具体结构如下：





上述甜菜碱型表面活性剂的制备方法，采用如下步骤：

- (1) 付氏烷基化：烯酸或烯酸酯与烷基苯或苯在质子酸的催化下发生付氏反应，得到芳基烷基羧酸或芳基烷基羧酸酯；
- (2) 加氢还原：芳基烷基羧酸或芳基烷基羧酸酯催化加氢脱酯化保护基团而得到芳基脂肪醇；
- (3) 胺化反应：芳基脂肪醇与仲胺经过Cu和Ni复合催化剂，生成芳基脂肪叔胺，
- (4) 季胺化反应：将芳基脂肪叔胺与氯羟丙基磺酸钠或氯乙酸钠反应，得到目

标产物。

所述烯酸为油酸。

所述烯酸酯为烯酸甲酯。

所述烷基苯为甲苯、二甲苯、乙苯。

所述仲胺为二甲胺、二乙胺。

所述季胺化反应条件为：以甲醇为溶剂，在130℃、0.3MPa下，芳基脂肪叔胺与氯羟丙基磺酸钠或氯乙酸钠反应，生成目标产物。

所述胺化反应的条件为：芳基脂肪醇在180~250℃、0.3MPa下，与气态仲胺经，Cu和Ni复合催化剂（见专利CN1316297、CN1110629，参考文献日用化学工业2005年25卷2期）催化，生成芳基脂肪叔胺。

所述付氏烷基化的反应条件为：将烷基苯或苯与5倍物质的量的烯酸或烯酸甲酯，在质子酸催化剂作用下，115~120℃、0.2MPa下反应生成芳基烷基羧酸甲酯。

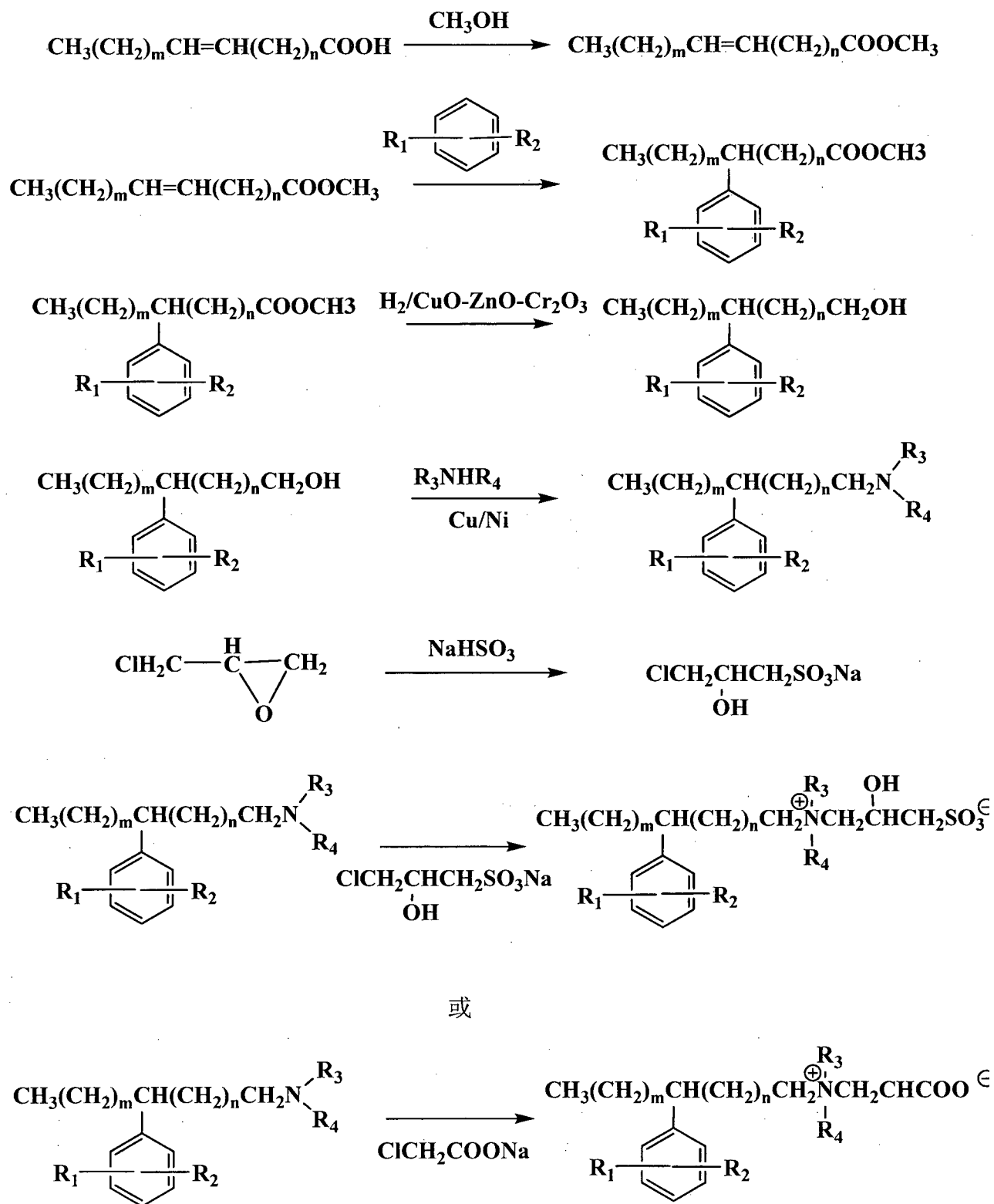
所述质子酸为甲磺酸、磷酸、硫酸或氢氟酸。

所述加氢还原反应条件为：芳基烷基羧酸或芳基烷基羧酸甲酯在加氢催化剂CuO-ZnO-Cr₂O₃作用下，在200-350℃、25-30 MPa时，加氢还原为芳基 α -十八烷基醇。

本发明采用烯酸或烯酸酯与苯或烷基苯发生付氏烷基化反应后加氢得到芳香脂肪醇，与仲胺反应得到芳香脂肪叔胺，再与氯羟丙基磺酸钠或氯乙酸钠反应得到本发明的甜菜碱类表面活性剂。所述烷基苯为一烷基苯或二烷基苯，取代烷基的C链长度优选C1-C8，更优选C1-C4，最优选C1-C2。仲胺R₃NR₄中的取代烷基优选C1-C4，因反应采用气向仲胺更好，更优选取代烷基为C1-C2，最优选两个烷基取代基同时为C1或C2即仲胺为二乙胺或二甲胺。烯酸或烯酸酯的结构为C8-C22，更优选C12-C20，最优选C链长为18，（m=7-8，n=7-8，m+n=15，即油酸或油酸酯）。由于油酸形成的芳基烷基羧酸在氢化时条件更苛刻些，优选，油酸在反应前进行酯化，特别是得到油酸甲酯，氢化更容易些。

本发明的实施例利用油酸和甲苯或间二甲苯等廉价工业原料，依次经过酯化、付氏烷基化、加氢还原、胺化和季胺化反应，最后生成了含有芳香基团的十八烷基磺基甜菜碱。此合成工艺路线，不但原材料价格低廉，而且路线成熟产品收率高，而且还含有三次采油用表面活性剂所必须的芳香基团（这是由于石油中有大量的芳香族化合物的存在，因此为了提高与原油的相容性，需要在碳原子骨架上引入芳香基团）。

本发明的合成路线如下：



附图说明

- 图1 实施例1中步骤3产物的红外图谱，
图2 实施例1中步骤3产物的氢谱图，
图3 实施例1中步骤4产物的红外图谱，
图4 实施例1中步骤4产物的氢谱图，
图5 实施例1中步骤5产物的红外图谱，
图6a 实施例1中步骤5产物的氢谱图，
图6b 图6a氢谱信号归属图，
图7a 实施例2中目标产物的氢谱图，
图7b 图7a氢谱信号归属图，
图8 二元体系的表面张力，其中聚合物为疏水聚丙烯酰胺 P1900 万，2000ppm
图9 一元体系的低浓度表面张力，
图10 温度对界面张力的影响，
图11 矿化度对界面张力的影响
图12 二价离子对界面张力的影响，
图13 本发明表面活性剂不同体系人造均质长岩心驱替结果

具体实施方式

下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明。

实施例1

(1) 酯化反应：将油酸和甲醇（甲醇过量）混合，加入催化剂浓硫酸或对甲苯磺酸，加热回流 10h。冷却，用甲醇钠中和至 pH 值为 8-9，用水洗至中性，经无水氯化钙干燥后进行减压蒸馏，即得油酸甲酯；

(2) 付氏烷基化：在密封反应釜中，加入(3.5mol)间二甲苯和(0.75mol)甲基磺酸，在室温下由氮气吹 10min，然后在 0.15Mpa 下，升温至 120-135，然后滴加(1mol) 步骤(1)的反应生成物烯基羧酸甲酯，滴加时间控制在 6h，滴加完毕后，继续反应 3h。冷却至室温下，静置分层，用冰水（与甲基磺酸等体积）缓慢滴加，冲洗三次，分出下层甲基磺酸的水溶液，回收保存。上层液体继续用冰水洗三次，依次干燥，在 100MPa、220℃下，精馏出芳基烷基羧酸甲酯，采用气质联用色谱外标法检测烯基羧酸甲酯转化率为 95%以上；

(3) 加氢还原：步骤(2)的反应生成物二甲苯油酸甲酯在加氢催化剂 CuO-ZnO-Cr₂O₃作用下，在200-350℃、25-30 MPa时，加氢还原为二甲苯α十八烷基醇：

结构确证图谱如图1、图2所示。

红外图谱:

在图1可以看到在 3332.64 cm^{-1} 处有一个较大的醇的缔合O—H伸缩振动; 在 1055.93 cm^{-1} 处(C—O键的伸缩吸收)证明有伯醇的存在。在 3008.96 cm^{-1} (Ar—H伸缩振动); 1608.60 cm^{-1} , 1501.96 cm^{-1} (苯环的骨架振动); 817.48 cm^{-1} (间二取代苯的Ar—H面外变形振动)。2925.49 cm^{-1} , 2853.67 cm^{-1} (甲基饱和C—H伸缩振动); 1461.45 cm^{-1} , 1375.93 cm^{-1} (甲基C—H弯曲振动)。

$^1\text{HNMR}$:

如图2所示, 从 $^1\text{HNMR}$ 数据可以看出, 表明分子结构基本相称, 即所得产物与理论值基本相符。

(4) 胺化反应: 步骤(3)的反应生成物二甲苯 α 十八烷基醇在 $180\sim 250^\circ\text{C}$ 、0.3MPa下, 与过量的气相二甲胺经过Cu和Ni复合催化剂, 生成二甲苯 α 十八叔胺; 结构确证图谱如图3、图4所示。

红外图谱:

在图3可以看到在 3018.15 cm^{-1} (Ar—H伸缩振动); 1607.27 cm^{-1} , 1512.95 cm^{-1} (苯环的骨架振动); 815.33 cm^{-1} (对位取代苯的Ar—H面外变形振动)。2926.35 cm^{-1} , 2854.16 cm^{-1} (甲基饱和C—H伸缩振动); 1461.95 cm^{-1} , 1376.25 cm^{-1} (甲基C—H弯曲振动)。

$^1\text{HNMR}$:

如图4所示, 从 $^1\text{HNMR}$ 数据可以看出, 表明分子结构基本相称, 即所得产物与理论值基本相符。

(5) 季胺化反应: 将步骤(4)的反应生成物二甲苯 α 十八叔胺, 与等物质的量的氯羟丙基磺酸钠, 以甲醇为溶剂, 在 130°C 、0.3MPa下反应, 生成目标甜菜碱类表面活性剂。结构确证图谱如图5、6所示。

红外图谱:

在图5可以看到在 3421.18 cm^{-1} 处有一个较大的醇的缔合O—H伸缩振动。在 3008.96 cm^{-1} (Ar—H伸缩振动); 1637.63 cm^{-1} , 1463.2 cm^{-1} (苯环的骨架振动); 816.48 cm^{-1} (间二取代苯的Ar—H面外变形振动)。2925.30 cm^{-1} , 2853.57 cm^{-1} (甲基饱和C—H伸缩振动)。1199.82 cm^{-1} (SO_3 的反对称伸缩振动)。1042.35 cm^{-1} 附近是叔胺的C—N伸缩振动。629 cm^{-1} (SO_3 的面外弯曲振动)。

¹HNMR:

如图6a、图6b所示,从¹HNMR数据可以看出,表明分子结构基本相称,即所得产物与理论值基本相符。

实施例2

步骤1-4如实施例1所述。

(5)将步骤(4)的反应生成物二甲苯 α 十八叔胺,与氯乙酸钠,以甲醇为溶剂,在130℃、0.3MPa下反应,生成目标甜菜碱类表面活性剂。结构确证图谱如图7a、图7b所示。

工业实用性

实验例

(1) 二元体系超低界面张力实验

实施例2目标产物与大庆六厂油水界面活性。图8,二元体系表面活性剂浓度在0.05wt%-0.3wt%范围内界面张力均能达到超低,亦表明合成的新型甜菜碱表面活性剂公斤级样品性能优异。

(2) 一元体系超低界面张力实验

新型芳基烷基甜菜碱表面活性剂具有优异的降低界面张力的能力和效力,尤其是在相当低的使用浓度下仍具有很好的界面活性,我们实施例1表面活性剂50-500ppm浓度一元体系与大庆三厂油水界面张力,如图9所示。可以看出,在50-500ppm浓度范围内体系界面张力达到超低,界面性能优异!

(3) 温度对界面活性的影响

应用大庆油田采油四厂原油和大庆采油四厂回注污水,改变测试温度,发现实施例1表面活性剂随温度的改变界面张力变化不大,如图10所示。

(4) 矿化度、二价离子对界面张力的影响

两性表面活性剂一个突出的特点是耐矿化度和二价离子的能力较强。因此,我们对实施例1、2甜菜碱表面活性剂耐二价离子能力和对矿化度的适应性进行了研究。

矿化度对界面张力的影响见图11。从图11可以看到,具有实施例1的甜菜碱型表面活性剂耐矿化度的能力可高达150000mg/L,能够适用于多数油田的地层水质。

在大庆地层水中添加氯化钙,考察了二价离子对实施例2甜菜碱表面活性剂界面张力的影响,如图12所示。由图12可以看出,二价离子浓度达到1,500mg/L时界面张力也能达到超低。

(5) 人造均质长岩心不同驱油体系驱油实验对比

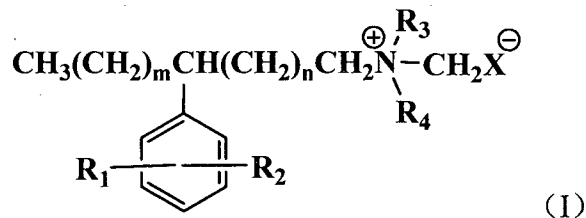
无碱二元体系、加入 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 作为牺牲剂的二元体系与加 NaOH 的三元体系均具有较好的驱油效果，因此，我们又在均质长岩心上对以上几种驱油方案的驱油效果进行验证，结果见图13。其中：方案1 合成磺基甜菜碱表面活性剂 0.2%+聚合物 2500mg/l 0.35PV，方案2 合成磺基甜菜碱表面活性剂 0.2%+聚合物 2500mg/l+ Na_3PO_4 0.4% 0.35PV，方案3合成磺基甜菜碱表面活性剂0.3%+聚合物 2500mg/l + NaOH 1% 0.35PV 注：以上每个方案保护段塞均为P 1000mg/l 0.20 PV。

无碱二元体系、与加入 NaOH 的三元体系采收率提高幅度基本相当，加入 Na_3PO_4 作为牺牲剂的二元体系复合驱采收率略高于前两种方案。

本发明利用市场上廉价原料油酸和烷基苯，依次通过酯化、付氏烷基化、加氢还原反应、胺化反应和季胺化反应生成芳基烷基甜菜碱。本产品具有五个优点：一是反应成熟转化率高；二是原料低廉易购；三是芳香基团存在于碳链中部；四是产品具有活性高，不用加碱就可降低大庆 1-6 厂原油的界面张力至 10^{-3}mN/m ；五是具有很强的耐温（ 130°C ）、耐矿化度和抗稀释能力，在三次采油领域具有极大地应用前景。

权利要求书

1、一种甜菜碱型表面活性剂，其特征在于：其通式如 (I) 所示：



其中，m、n至少有一个为大于0的正整数，所述R1、R2互相独立为H或烷基，R3、

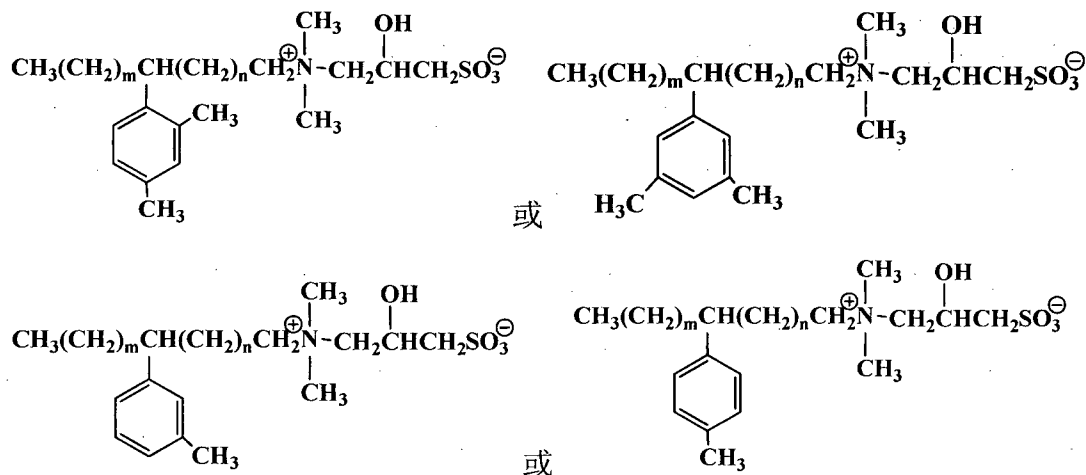
R4互相独立为烷基，X为 $\text{—CH(OH)CH}_2\text{SO}_3^-$ 或者 —C(=O)O^- 。

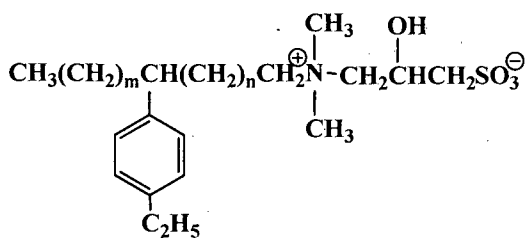
2、根据权利要求1所述的甜菜碱型表面活性剂，其特征在于：所述m、n为2-10的正整数，且m+n=5-19，所述R1、R2互相独立为H或C1-C8的烷基，R3、R4互相独立为C1-C4烷基。

3、根据权利要求2所述的甜菜碱型表面活性剂，其特征在于：所述m+n=9-17的正整数，所述R1、R2互相独立为H或C1-C4的烷基，R3、R4互相独立为C1-C2烷基。

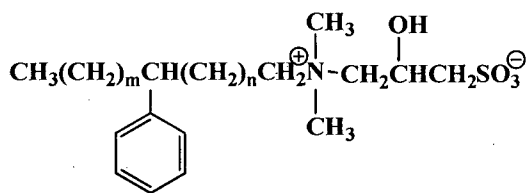
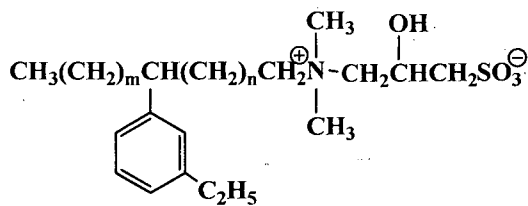
4、根据权利要求3所述的甜菜碱型表面活性剂，其特征在于：所述m、n为7或8的正整数，且m+n=15，所述R1、R2互相独立为H或C1-C2的烷基。

5、根据权利要求4所述的甜菜碱型表面活性剂，具体结构如下：

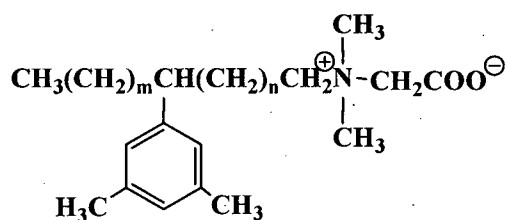
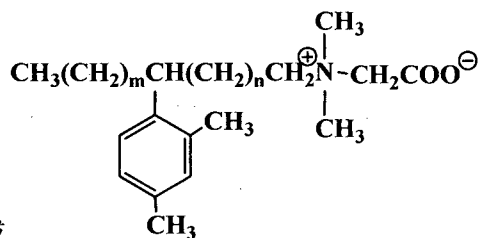




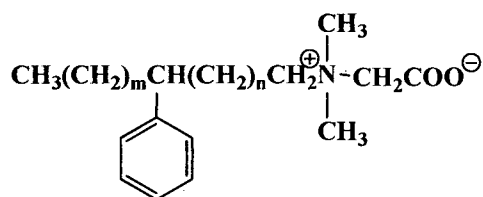
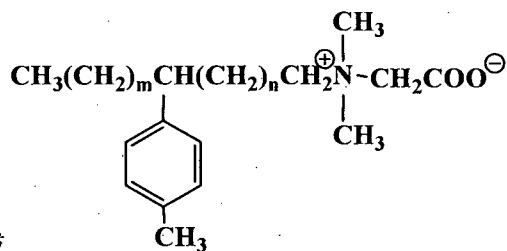
或



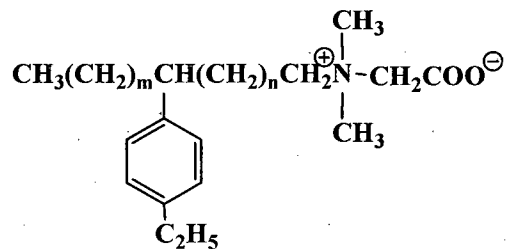
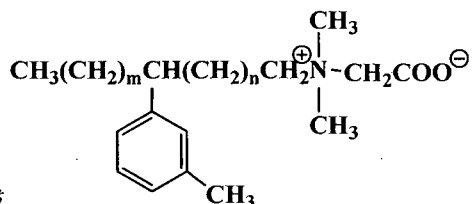
或



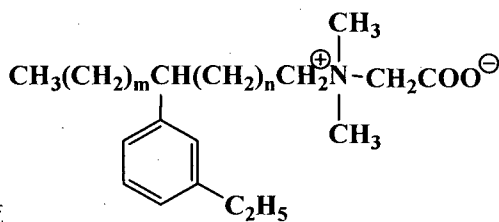
或



或



或



6、一种权利要求1所述的甜菜碱型表面活性剂的制备方法，其特征在于：采用如下步骤：

- (1) 付氏烷基化：烯酸或烯酸酯与烷基苯或苯在质子酸的催化下发生付氏反应，得到芳基烷基羧酸或芳基烷基羧酸酯；
- (2) 加氢还原：芳基烷基羧酸或芳基烷基羧酸酯催化加氢脱酯化而得到芳基脂肪醇；
- (3) 胺化反应：芳基脂肪醇与仲胺经过Cu和Ni复合催化剂，生成芳基脂肪叔胺；

(4) 季胺化反应：以甲醇为溶剂，在130℃、0.3MPa下，将芳基脂肪叔胺和氯羟丙基磺酸钠或氯乙酸钠反应，得到目标产物。

7、根据权利要求6所述的甜菜碱型表面活性剂的制备方法，其特征在于：所述烯酸为油酸，所述烯酸酯为烯酸甲酯，所述烷基苯为甲苯、二甲苯、乙苯，所述仲胺为二甲胺、二乙胺。

8、根据权利要求6所述的甜菜碱型表面活性剂的制备方法，其特征在于：所述季胺化反应条件为：以甲醇为溶剂，在130℃、0.3MPa下，芳基脂肪叔胺与氯羟丙基磺酸钠或氯乙酸钠反应，生成目标产物。

9、根据权利要求6所述的甜菜碱型表面活性剂的制备方法，其特征在于：所述胺化反应的条件为：芳基脂肪醇在180~250℃、0.3MPa下，与气态仲胺经过Cu和Ni复合催化剂，生成芳基脂肪叔胺。

10、根据权利要求6所述的甜菜碱型表面活性剂的制备方法，其特征在于：所述付氏烷基化的反应条件为：将烷基苯或苯与5倍物质的量烯酸或烯酸甲酯，在质子酸催化剂作用下，115~120℃、0.2MPa下反应生成芳基烷基羧酸甲酯。

11、根据权利要求10所述的甜菜碱型表面活性剂的制备方法，其特征在于：所述质子酸为甲磺酸、磷酸、硫酸或氢氟酸。

12、根据权利要求6所述的甜菜碱型表面活性剂的制备方法，其特征在于：所述加氢还原反应条件为：芳基烷基羧酸或芳基烷基羧酸甲酯在加氢催化剂CuO-ZnO-Cr₂O₃作用下，在200-350℃、25-30 MPa时，加氢还原为芳基 α -十八烷基醇。

13、一种权利要求1所述的甜菜碱型表面活性剂的应用，其特征在于：在三次采油中用做二元复合驱表面活性剂。

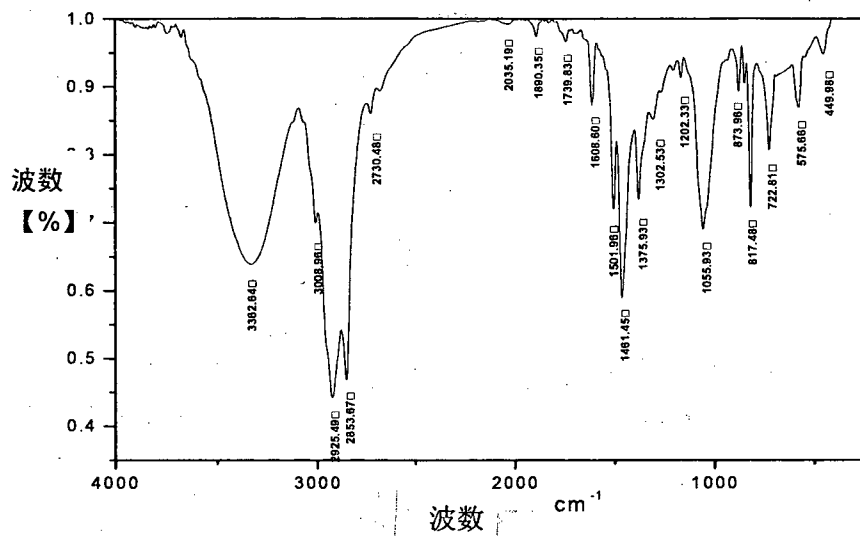


图 1

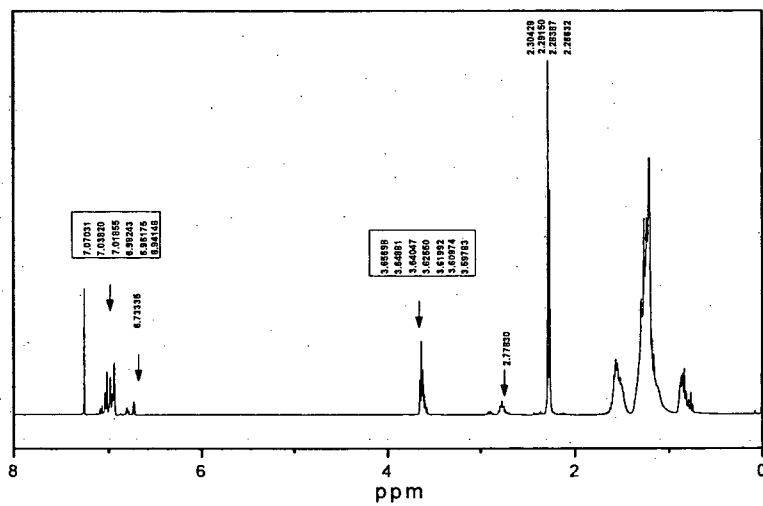


图 2

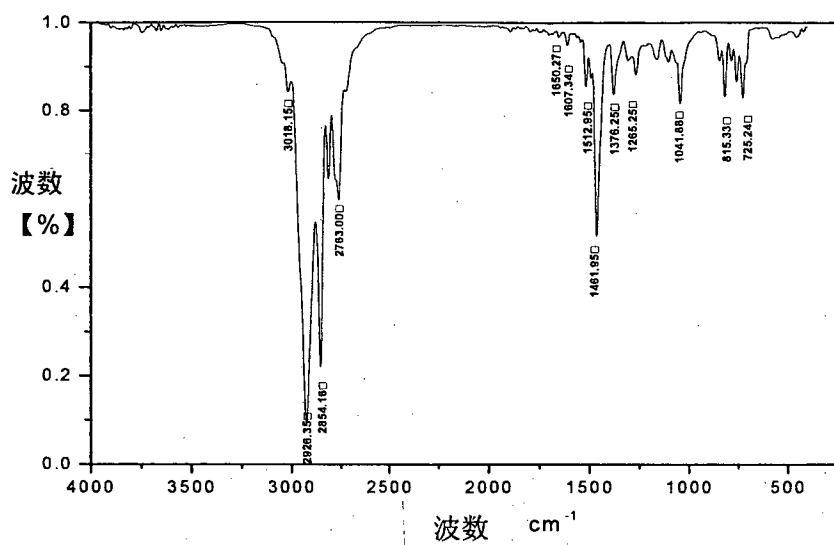


图3

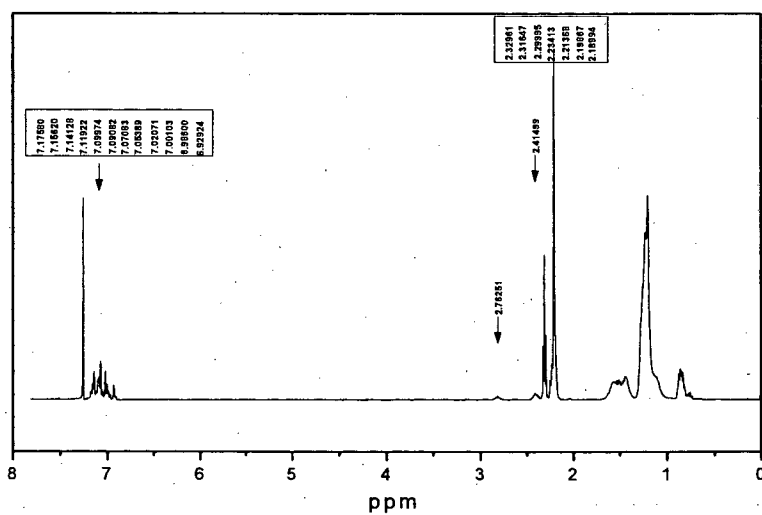


图4

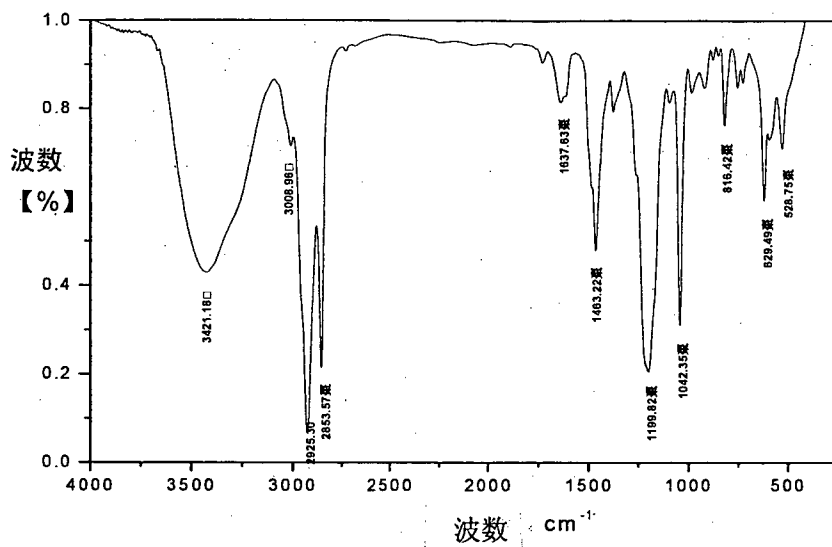


图5

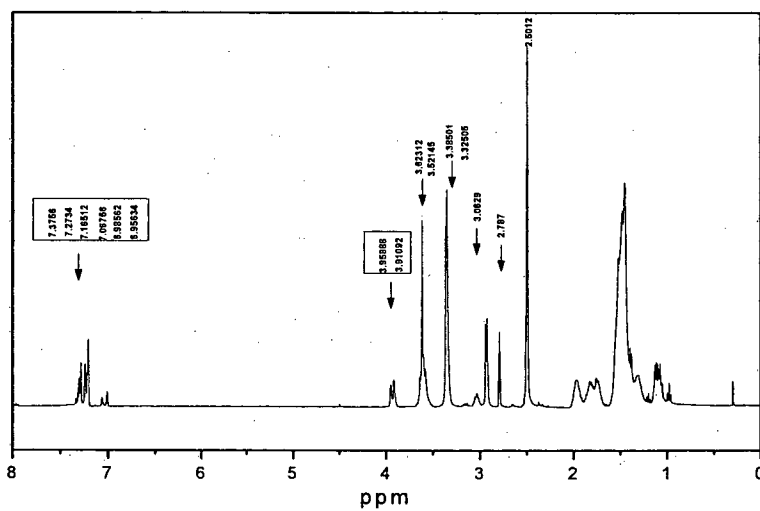


图 6 (a)

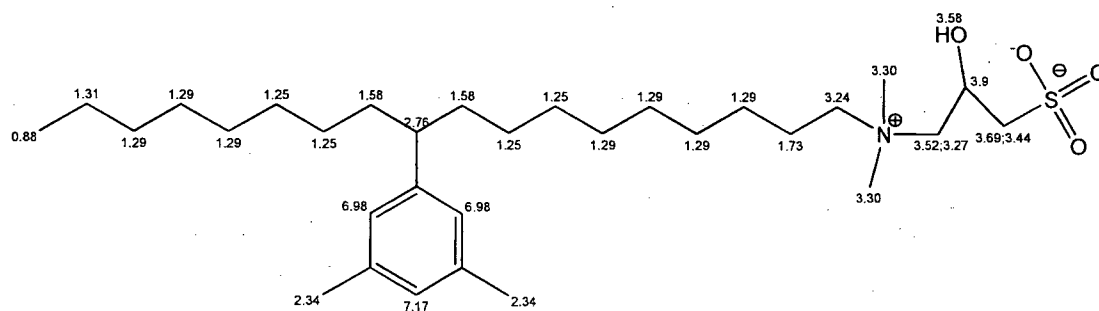


图 6 (b)

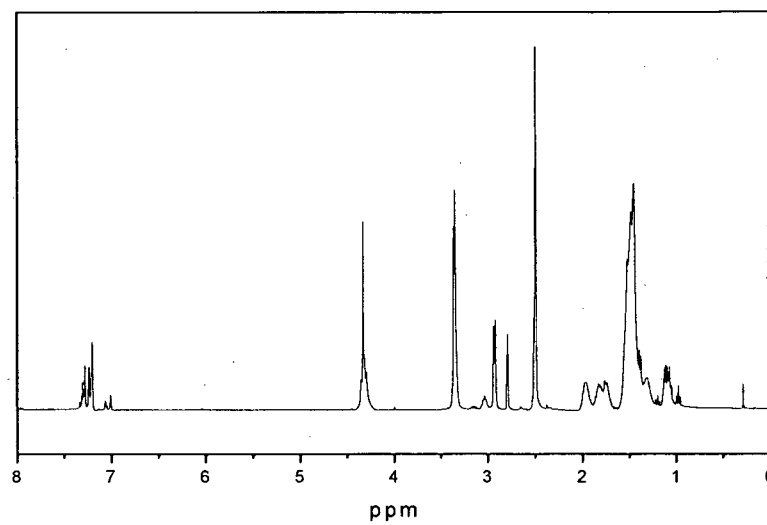


图 7 (a)

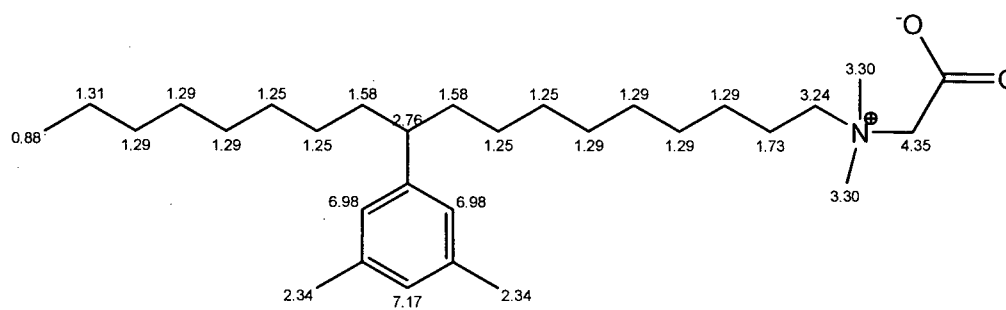


图 7 (b)

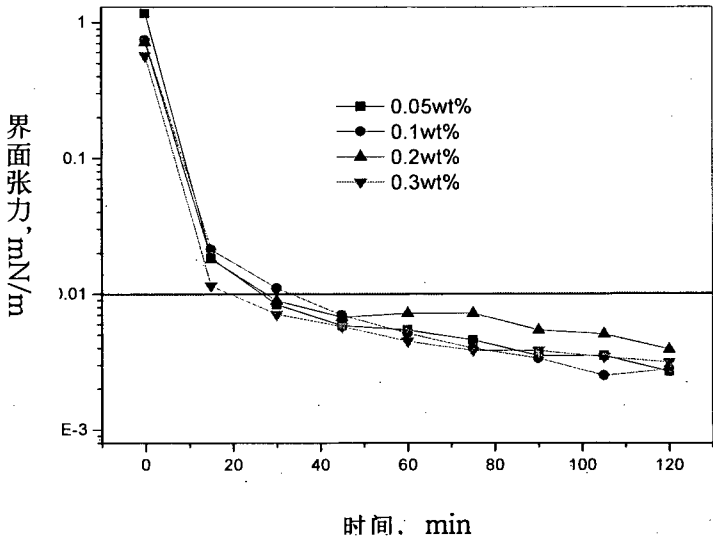


图 8

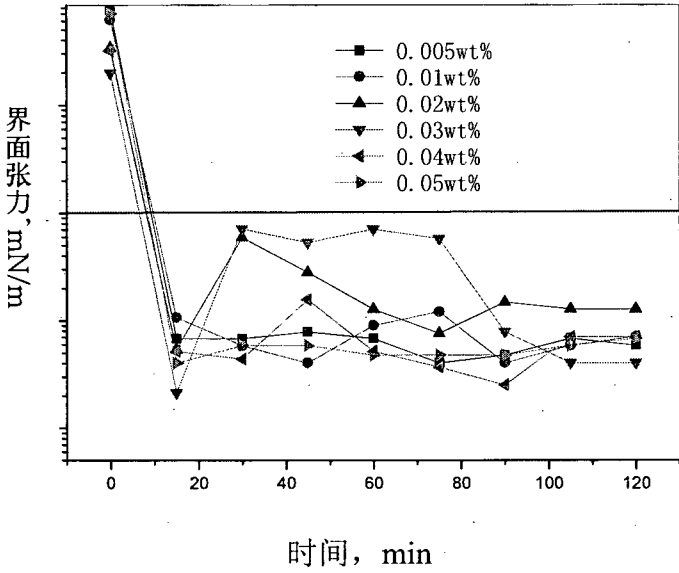


图 9

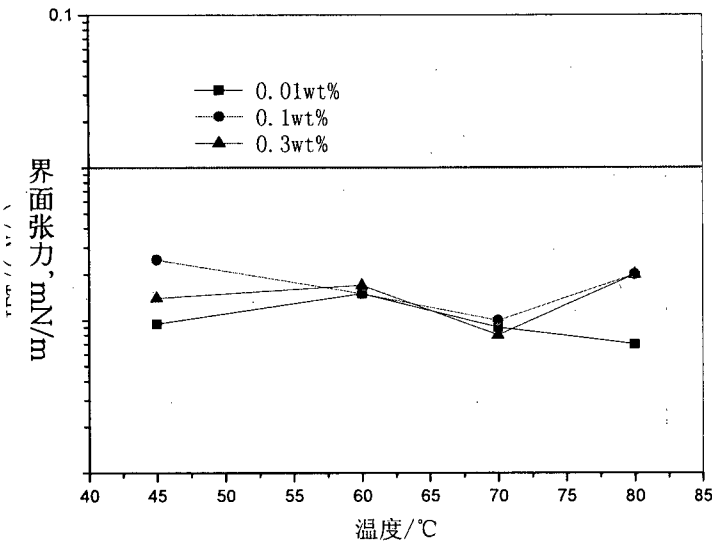


图 10

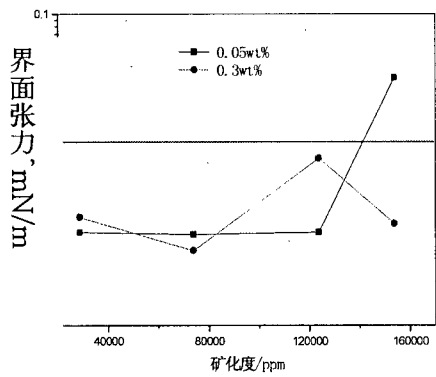


图 11

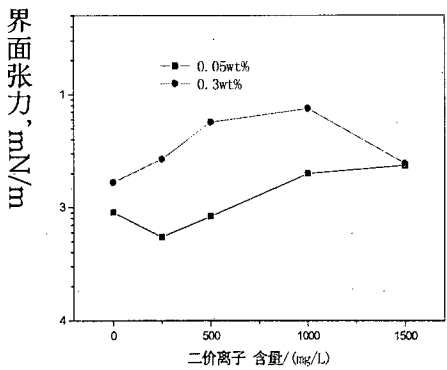


图 12

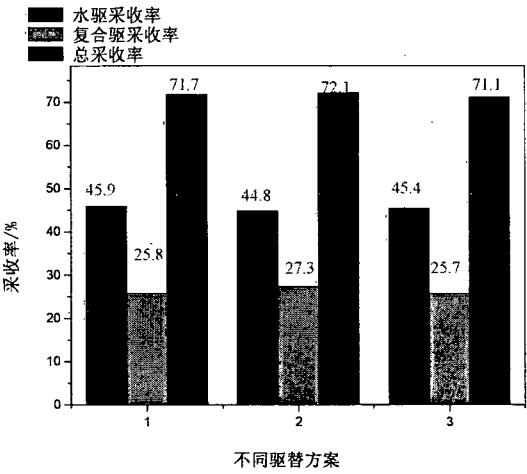


图13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/000389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(See the extra sheet)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01F 17/-; C07C 309/-; C07C 209/-; C07C 303/-; E 21B 43/-;

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, VEN, STN

Betaine; surfactant; amphoteric; Interfacial tension; IFT; ultra-low interfacial tension; Petroleum; oil; dispel; flooding

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	CN1730149A (DAQING HIGH TECH PARK SINNO FINE CHEM CO LTD) 08 Feb. 2006(08.02.2006)	
X	Example 1, page 3 of description	1,13
Y	Claims 1-3, 9-10, pages 1-3 of description	1-5,13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 Nov. 2011 (26. 11. 2011)	Date of mailing of the international search report 24 Nov. 2011 (24.11.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer TIAN, Dingding Telephone No. (86-10)62086303

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/000389

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	CN1566256A (DAQING HIGH TECH PARK SINNO FINE CHEM CO LTD) 19 Jan. 2005(19.01.2005)	
X	Example 5, page 5 of description	1,13
Y	Claims 1-3, 9-10, pages 2-5 of description	1-5,13
	Gao Ming et al, A New Sulphobetaine as Surfactant for EOR in Low Permeability Sandstone Reservoirs, Oilfield Chemistry, Vol.23, No.5, pages 265-267 and 244, 25 Jul. 2005(25.07.2005)	
Y		1-5,13
	WU Wen-Xiang et al, Interfacial Activity of Sulfobetaine BS11 as Surfactant for EOR, Oilfield Chemistry, Vol.24, No.1, pages 57-59, 25 Mar. 2007(23.03.2007)	
A		1-13
	US4479894 A(MOBIL OIL CORP) 30 Oct. 1984(30.10.1984)	
A	Claims 1-15	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/000389

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1730149A	08.02.2006	none	
CN1566256A	19.01.2005	none	
US4479894A	30.10.1984	none	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/000389

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01F 17/18 (2006.01) i

C07C 303/32 (2006.01) i

E21B 43/22 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2011/000389

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01F 17/-; C07C 309/-; C07C 209/-; C07C 303/-; E 21B 43/-;

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRABS, VEN, STN

甜菜碱; 表面活性剂; 两性的; 界面张力; 超低临界张力; 驱油; 采油; 石油;

Betaine; surfactant; amphoteric; Interfacial tension; IFT; ultra-low interfacial tension; Petroleum; oil; dispel; flooding

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
	CN1730149A(大庆高新区鑫诺精细化工有限公司) 08.2 月 2006(08.02.2006)	
X	实施例 1, 说明书第 3 页	1, 13
Y	权利要求 1-3、9-10, 说明书第 1-3 页	1-5, 13
	CN1566256A(大庆高新区鑫诺精细化工有限公司) 19.1 月 2005(19.01.2005)	
X	实施例 1, 说明书第 5 页	1, 13
Y	权利要求 1-3、9-10, 说明书第 2-5 页	1-5, 3

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

26. 11 月 2011 (26. 11. 2011)

国际检索报告邮寄日期

24.11 月 2011 (24.11.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

田丁丁

电话号码: (86-10) **62086303**

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	高明 等, 适合低渗透砂岩油层的新型磺基甜菜碱表面活性剂的研究, 油田化学, 第 25 卷第 3 期, 第 265-267, 244 页, 25. 7 月 2005 (25.07.2005)	1-5, 13
A	吴文祥 等, 磺基甜菜碱 BS11 的界面特性研究, 油田化学, 第 24 卷第 1 期, 57-59 页, 25.3 月 2007 (25.03.2007)	1-13
A	US4479894A(MOBIL OIL CORP) 30.10 月 1984(30.10.1984) 权利要求 1-15	1-13

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/000389

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1730149A	08.02.2006	无	
CN1566256A	19.01.2005	无	
US4479894A	30.10.1984	无	

主题的分类

B01F 17/18 (2006.01) i

C07C 303/32 (2006.01) i

E 21B 43/22 (2006.01) i