



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103031120 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201110300293. 1

(22) 申请日 2011. 09. 29

(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 王辉辉

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C09K 8/594 (2006. 01)

C09K 8/584 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1228412 C, 2005. 11. 23,

CN 101279937 A, 2008. 10. 08,

US 5863878 A, 1999. 01. 26,

US 6746527 B1, 2004. 06. 08,

EP 1690921 A1, 2006. 08. 16,

US 4340492 A, 1982. 07. 20,

于涛等. 《油田化学剂》. 《油田化学剂》. 石油工业出版社, 2002, (第 1 版),

沙鸥等. 烷基酚磺酸聚醚磺酸盐驱油剂的合成及表征. 《精细化工》. 2007, 第 24 卷 (第 11 期),

沙鸥等. 以月桂酸为起始剂合成聚醚磺酸盐型驱油剂. 《油气地质与采收率》. 2008, 第 15 卷 (第 03 期),

王显光等. 新型阴-非离子型表面活性剂的泡沫性能. 《油田化学》. 2009, 第 26 卷 (第 04 期),

审查员 徐燕

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

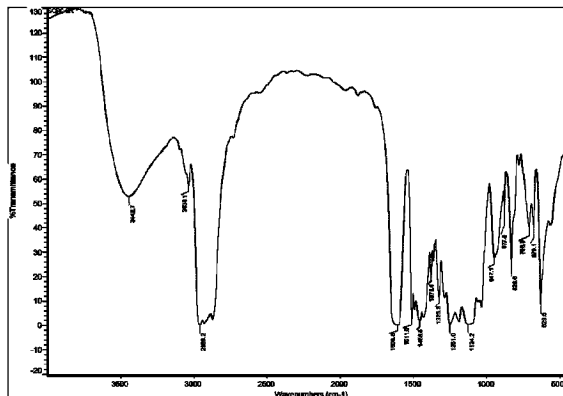
(54) 发明名称

含烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的泡沫剂组合物及用途

(57) 摘要

本发明涉及一种含烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的泡沫剂组合物及用途, 主要解决现有泡沫驱强化采油技术中存在的泡沫剂热稳定性差, 遇二价离子沉淀, 不能满足高温、高矿化度地层泡沫驱需要的问题。本发明通过采用含有烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐和水的泡沫剂组合物及用途的技术方案, 较好的解决了该问题, 可用于三次采油泡沫驱中。

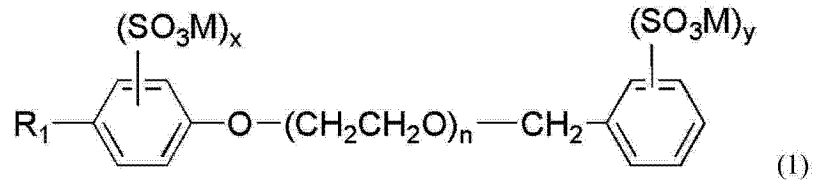
CN 103031120 B



1. 一种含烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的泡沫剂组合物,以质量份数计包括以下组份:

- (1) 0.1 ~ 1 份的烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐;
- (2) 0.1 ~ 1 份的 α -烯烴磺酸盐;
- (3) 90 ~ 100 份的地层水;

其中烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐 (1), 具有以下分子通式:



式中 R_1 为 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{15}$ 的烷基, M 为选自钠或钾或铵基, n 为乙氧基团 EO 的加合数, 其取值范围为 2 ~ 20 中的任意一个整数, x 、 y 为磺酸基团的个数, 其取值范围为 $x+y = 1$ 或 2 中的任意一个整数;

α -烯烴磺酸盐 AOS (2) 具有以下分子通式:



式中 R_2 为 $\text{C}_9 \sim \text{C}_{23}$ 的烷基, M 为选自钠或钾。

2. 根据权利要求 1 所述的含烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的泡沫剂组合物, 其特征在于所述碱金属为钠; R_1 为 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$ 的烷基, R_2 为 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{21}$ 的烷基; n 为 4 ~ 16 中的任意一个整数。

3. 根据权利要求 1 所述的含烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的泡沫剂组合物, 其特征在于所述的地层水的总矿化度大于 100000mg/L, $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 大于 5000mg/L, 水型为 CaCl_2 型。

4. 根据权利要求 3 所述的含烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的泡沫剂组合物, 其特征在于所述的地层水的总矿化度为 130000 ~ 200000mg/L, $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 为 6000 ~ 8000mg/L, 水型为 CaCl_2 型。

5. 权利要求 1 所述的含烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的泡沫剂组合物应用于泡沫驱强化采油中。

含烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的泡沫剂组合物及用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的泡沫剂组合物及用途。

背景技术

[0002] 石油开采过程分一次采油、二次采油和三次采油。一次、二次采油均为物理方法采油,通常可采出 30 ~ 40% 的原油,三次采油通过强化采油措施,可使原油采收率进一步提高。我国主要油田经过一次和二次开采后已经进入高含水期,如何提高原油采收率,最大限度地开发剩余储量,三次采油技术在保证油田稳产高产方面发挥了非常重要的作用。在三次采油新技术中,化学复合驱仍然是具有很大发展前途的方法之一。其驱油机理主要为聚合物或胶增加驱替水的粘度,降低油水流动度比,缓解窜流现象,提高波及效率;表面活性剂和碱降低油/水界面张力,增大毛管数,促使原油自岩石上脱附及有效分散,实现对残余油的有效驱动,从而提高采收率。然而化学复合驱中聚合物的耐温抗盐性一直是困扰高温高矿化度油藏应用的难题。

[0003] 为了提高封堵高渗透层的能力,人们经过大量的研究发现,泡沫具有比聚合物或胶更好的进入并降低高渗透层渗透性的能力。通过添加泡沫剂和气体混合,以泡沫流体的形式进行驱替,可有选择性地封堵高渗透带,调整吸液剖面,增大波及系数,又由于泡沫剂本身是表面活性剂,具有界面活性,降低油/水界面张力,增大毛管数,将可以发挥更好的效果,大幅度提高采收率。

[0004] 目前市场上的泡沫剂主要有两大类:阴离子型泡沫剂和非离子型泡沫剂。然而,对于高温,高矿化度油藏,由于单独的阴离子泡沫剂与地层水的配伍性较差,容易与地层水中的钙,镁等高价离子形成沉淀,当 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 超过 $300 \mu\text{g/g}$ 时便失去驱油效果;而非离子泡沫剂存在浊点,耐温性能差,地层温度高于浊点,表面活性剂即开始从水中析出,限制了其在三次采油中的应用。而且泡沫是一种热力学不稳定体系,当采用泡沫驱油时,又需要泡沫在地层保留尽可能长的时间。因此,泡沫驱的核心问题是研制发泡能力强,稳定性好,与地层水配伍性能良好,抗温耐盐的泡沫剂体系。

[0005] 文献 CN1648199A 公开了一种用于常规油藏的提高采收率的泡沫剂配方,其中所述的发泡剂主剂是十二烷基聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐,但是由于主剂中硫酸酯键的存在使得该体系只能适用于低于 100°C 的油藏。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中存在的泡沫剂热稳定性差,遇二价离子沉淀,不能满足高温高矿化度地层泡沫驱需要的问题,提供一种新的泡沫剂组合物。该组合物具有在总矿化度为 $130000 \sim 200000\text{mg/L}$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 为 $6000 \sim 8000\text{mg/L}$ 的地层水条件下澄清透明, 150°C 老化 10 天后泡沫起泡和半衰期基本无变化的优点。本发明所要解决的技术问题之二是提供一种该泡沫剂组合物的用途。

[0007] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种含烷基苯酚聚氧乙

烯醚苯磺酸盐的泡沫剂组合物,以质量份数计包括以下组份:

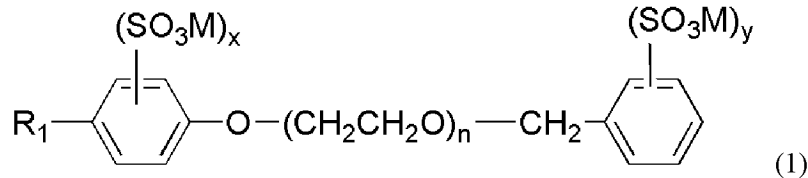
[0008] (1)0.1~1份的烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐;

[0009] (2)0.1~1份的 α -烯炔磺酸盐;

[0010] (3)90~100份的地层水;

[0011] 其中烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐(1),具有以下分子通式:

[0012]



[0013] 式中 R_1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷基,M为选自碱金属中的任意一种金属离子或铵基,n为乙氧基团EO的加合数,其取值范围为1~24中的任意一个整数,x、y为磺酸基团的个数,其取值范围为 $x+y=1 \sim 5$ 中的任意一个整数;

[0014] α -烯炔磺酸盐AOS(2)具有以下分子通式:

[0015] $\text{R}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M} \quad (2)$

[0016] 式中 R_2 为 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{30}$ 的烷基,M为选自碱金属中的任意一种金属离子。

[0017] 上述技术方案中,M优选方案为碱金属中的钠或钾离子,更优选方案为选自钠; R_1 优选方案为选自 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{15}$ 的烷基,更优选方案为选自 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{12}$ 的烷基; R_2 优选方案为选自 $\text{C}_9 \sim \text{C}_{23}$ 的烷基,更优选方案为选自 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{21}$ 的烷基;n优选方案为2~20中的任意一个整数,更优选方案为4~16中的任意一个整数; $x+y=1$ 或2;地层水总矿化度优选为130000~200000mg/L,更优选方案为150000~180000mg/L, $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 为6000~8000mg/L,更优选方案为6500~7500mg/L,水型为 CaCl_2 型。

[0018] 为解决上述技术问题之二,本发明采用的技术方案如下:一种泡沫剂组合物应用于泡沫驱强化采油中。

[0019] 本发明中的含烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的泡沫剂组合物的制备方法,包括以下步骤:

[0020] (a) 烷基苯酚聚氧乙烯醚的制备:

[0021] 将烷基苯酚和环氧乙烷按所需配比在反应温度为85~160℃,压力小于0.60MPa表压条件下,钙的碱性化合物为催化剂,反应得烷基苯酚聚氧乙烯醚;其中烷基苯酚与环氧乙烷摩尔比为1:1~20,催化剂用量为烷基苯酚质量的0.5~5.0%;

[0022] (b) 烷基苯酚聚氧乙烯苄基醚的制备:

[0023] 步骤(a)合成的烷基苯酚聚氧乙烯醚按所需配比与氯化苄、氢氧化钾或氢氧化钠和四丁基溴化铵催化剂混合,以甲苯为溶剂,在反应温度40~100℃,反应3~15小时,反应结束后经后处理得烷基苯酚聚氧乙烯苄基醚;其中烷基苯酚聚氧乙烯醚、氯化苄、氢氧化钾或氢氧化钠和四丁基溴化铵的摩尔比为1:1~3:1~4:0.01~0.2;

[0024] (c) 烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的制备:

[0025] 步骤(b)合成的烷基苯酚聚氧乙烯苄基醚与浓硫酸按所需配比在反应温度为30~80℃条件下,反应1~10小时得烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸,以碱中和得烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐;其中烷基苯酚聚氧乙烯苄基醚与浓硫酸的摩尔比为1:1~6;

[0026] (d) 将所需量的烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐及水均匀混合,室温搅拌 20 ~ 60 分钟,得到所需的泡沫剂组合物。以质量份数计,烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐、 α -烯烴磺酸盐及水的配比为 0.1 ~ 1 份 : 0.1 ~ 1 份 : 90 ~ 100 份。

[0027] 上述技术方案中,(a) 步骤中的反应温度优选范围为 140 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$,压力优选范围为 0.20 ~ 0.40MPa 表压;烷基苯酚与环氧乙烷的摩尔比优选为 1 : 4 ~ 16,催化剂用量优选为烷基苯酚质量的 1.0 ~ 3.0%;(b) 步骤中烷基苯酚聚氧乙烯醚、氯化苄、氢氧化钾或氢氧化钠和四丁基溴化铵的摩尔比优选为 1 : 1 ~ 1.5 : 1.5 ~ 3.0 : 0.02 ~ 0.1,反应温度优选为 60 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$,反应时间优选为 5 ~ 12 小时;(c) 步骤中烷基苯酚聚氧乙烯苄基醚与浓硫酸的摩尔比优选为 1 : 2 ~ 5,反应温度优选范围为 40 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$,反应时间优选范围为 3 ~ 6 小时;(d) 以质量份数计,烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的用量优选范围为 0.1 ~ 0.6 份, α -烯烴磺酸盐用量优选范围为 0.1 ~ 0.6 份,反应时间优选为 30 ~ 40 分钟。

[0028] 本发明中的 α -烯烴磺酸盐可以为市售 AOS₁₄₁₆, AOS₁₄₁₈, AOS₂₀₂₄ 等 AOS 系列。

[0029] 本发明制备的烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐,由于其分子结构中同时含有氧乙炔非离子基团和磺酸根阴离子基团,使其兼具阴离子起泡性强和非离子稳泡性强且抗钙镁的优点,并且与 α -烯烴磺酸盐复配使用产生协同效应,可提高整个组合物体系的抗盐性能。本发明的泡沫剂组合物可适用于油藏温度不高于 250 $^{\circ}\text{C}$,矿化度低于 200000mg/L,钙镁离子浓度低于 10000mg/L 的油藏。该泡沫剂组合物与氮气,空气,二氧化碳和天然气混合形成稳定的泡沫,应用于中原油田地层水泡沫体系室内试验,85 $^{\circ}\text{C}$ 时罗氏泡沫法测量其发泡体积大于 400mL,泡沫扫描测量其半衰期大于 300s,阻力因子大于 30。

附图说明

[0030] 图 1 为烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐的红外光谱图。

[0031] 本发明制备的烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐可通过以下方法表征:将合成物提纯后,应用美国 Nicolet-5700 光谱仪,采用液膜法进行红外光谱分析(扫描范围 4000 ~ 400 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。

[0032] 由图 1 可知,在波数 2959.2 cm^{-1} 处为烷基链上甲基与亚甲基 C-H 伸缩特征峰,在波数为 1608.8 cm^{-1} 、1511.6 cm^{-1} 、828.6 cm^{-1} 处为苯环的吸收特征峰,在波数 1124.2 cm^{-1} 处为 C-O-C 键的吸收峰,该峰是由于连上了乙氧基团所致,在波数 1251 cm^{-1} 、679.1 cm^{-1} 处为苯环上磺酸基的特征峰。

具体实施方式

[0033] 在实际设计和实施中,本发明是利用耐盐性能优良的烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐可以提高 α -烯烴磺酸盐的耐盐性这一特点,选择一种烷基苯酚聚氧乙烯醚苯磺酸盐与 α -烯烴磺酸盐进行复配,通过调节复配比例调整泡沫剂组合物的耐盐性能,以适合特高矿化度,尤其是含特高二价钙镁离子的油藏地层。

[0034] 下面通过实施例对本发明做进一步阐述。

[0035] 【实施例 1】

[0036] (a) 壬基苯酚聚氧乙烯醚 (n = 9) 的合成

[0037] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入 220 克 (1 摩尔) 壬基

酚和 4.4 克氧化钙催化剂,边通氮气边加热至 135℃时,加入 20 克水,搅拌反应 1 小时。脱除水份后,降温至 80℃,慢慢滴加中和催化剂理论量的硫酸 (20wt%) 制得高活性、高选择性的复合型氧化钙烷氧基化催化剂反应液体体系,将体系温度加热至 80 ~ 90℃,开启真空系统,在高真空下脱水 2 小时,然后用氮气吹扫 3 ~ 4 次,将体系反应温度调至 150℃缓缓通入 396 克 (9 摩尔) 环氧乙烷,控制压力 ≤ 0.40MPa。反应结束后,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得壬基苯酚聚氧乙烯醚 (n = 9) 609 克,摩尔收率 98.9%。

[0038] (b) 壬基苯酚聚氧乙烯 (n = 9) 苄基醚的合成

[0039] 将步骤 (a) 所合成的壬基苯酚聚氧乙烯醚 (n = 9) 609 克 (0.989 摩尔) 与 83.2 克 (1.484 摩尔) 氢氧化钾、137.6 克 (1.088 摩尔) 苄氯、12.7 克 (0.040 摩尔) 四丁基溴化铵、700 毫升甲苯混合于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的 2000 毫升的四口烧瓶内,加热至 80℃反应 8 小时,经后处理得壬基苯酚聚氧乙烯 (n = 9) 苄基醚 617.9 克,摩尔收率为 88.5%。

[0040] (c) 壬基苯酚聚氧乙烯醚 (n = 9) 磺酸钠 (x+y = 1) 的合成

[0041] 将步骤 (b) 所合成的壬基苯酚聚氧乙烯 (n = 9) 苄基醚 617.9 克 (0.875 摩尔),加入装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的反应器中,升温至 45℃,搅拌下缓缓滴加浓硫酸 (98wt%) 175.0 克 (1.750 摩尔),1.0 小时内加完,再保温反应 5 小时结束反应,经氢氧化钠中和后处理得黄色粘稠液体即为壬基苯酚聚氧乙烯醚 (n = 9) 磺酸钠。

[0042] 对合成的壬基苯酚聚氧乙烯醚 (n = 9) 磺酸钠,应用美国 Nicolet-5700 红外光谱仪,采用液膜法进行红外光谱分析 (扫描范围 4000 ~ 400cm⁻¹),具有图 1 所示的特征峰。

[0043] (d) 以质量百分比计,取合成的壬基苯酚聚氧乙烯醚 (n = 9) 磺酸钠 X(wt%), α - 烯烃磺酸盐 (AOS₁₄₁₆) Y(wt%), 中原油田地层水,搅拌 30 分钟,得所需的泡沫剂组合物。中原油田地层水质分析结果见表 1。在 90℃水浴条件下,罗氏法测量该组合物起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 2。

[0044] 表 1

[0045]

名称	K ⁺ +Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	总矿化度	水型
含量 (mg/L)	52560	746	6435	94022	566	213	154542	CaCl ₂

[0046] 表 2

[0047]

X(wt%)	0.1	0.2	0.3	0.5	0.5
Y(wt%)	0.5	0.4	0.2	0.1	0.2
起泡量 (ml)	300	340	400	420	440
半衰期 (s)	215	246	308	330	365

[0048] 【实施例 2】

[0049] 取【实施例 1】中的泡沫剂组合物装入压力容弹内,放入烘箱在 150℃老化 10 天取

出,在 90℃水浴条件下,罗氏法测量老化后该组合物起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 3。

[0050] 表 3

[0051]

X(wt%)	0.3	0.5	0.5
Y(wt%)	0.2	0.1	0.2
起泡量 (ml)	400	410	430
半衰期 (s)	295	325	348

[0052] 【实施例 3】

[0053] 取【实施例 1】中的泡沫剂组合物壬基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 9$) 磺酸钠 0.5(wt%), α -烯烃磺酸盐 (AOS₁₄₁₆) 0.1(wt%) 进行封堵性能评价实验,石英砂填制岩心管渗透率 4D,以 2mL/min 速度向砂管注入泡沫剂组合物水溶液,同时以 9mL/min 的速度压入氮气,测定封堵压差 1.10MPa,计算阻力因子为 27.5。

[0054] 【实施例 4】

[0055] (a) 辛基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 4$) 的合成

[0056] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入 206 克 (1 摩尔) 辛基酚和 6.2 克氧化钙催化剂,边通氮气边加热至 135℃时,加入 28 克水,搅拌反应 1 小时。脱除水份后,降温至 80℃,慢慢滴加中和催化剂理论量的硫酸 (20wt%) 制得高活性、高选择性的复合型氧化钙烷基化催化剂反应液体系,将体系温度加热至 80 ~ 90℃,开启真空系统,在高真空下脱水 2 小时,然后用氮气吹扫 3 ~ 4 次,将体系反应温度调至 160℃缓缓通入 176 克 (4 摩尔) 环氧乙烷,控制压力 ≤ 0.40 MPa。反应结束后,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得辛基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 4$) 379 克,摩尔收率 99.3%。

[0057] (b) 辛基苯酚聚氧乙烯 ($n = 4$) 苄基醚的合成

[0058] 将步骤 (a) 所合成的辛基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 4$) 379 克 (0.993 摩尔) 与 83.8 克 (1.494 摩尔) 氢氧化钾、132.3 克 (1.046 摩尔) 苄氯、32.2 克 (0.10 摩尔) 四丁基溴化铵、500 毫升甲苯混合于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的 2000 毫升的四口烧瓶内,加热至 60℃反应 12 小时,经后处理得辛基苯酚聚氧乙烯 ($n = 4$) 苄基醚 405.0 克,摩尔收率为 86.4%。

[0059] (c) 辛基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 4$) 二磺酸钠 ($x+y = 2$) 的合成

[0060] 将步骤 (b) 所合成的辛基苯酚聚氧乙烯 ($n = 4$) 苄基醚 405.0 克 (0.858 摩尔),加入装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的反应器中,升温至 70℃,搅拌下缓缓滴加浓硫酸 (98wt%) 343.2 克 (3.432 摩尔),2.0 小时内加完,再保温反应 1 小时结束反应,经氢氧化钠中和后处理得黄色粘稠液体即为辛基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 4$) 二磺酸钠。

[0061] 对合成的辛基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 4$) 二磺酸钠,应用美国 Nicolet-5700 红外光谱仪,采用液膜法进行红外光谱分析 (扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1}),具有图 1 所示的特征峰。

(d) 以质量百分比计,取合成的辛基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 4$) 二磺酸钠 X(wt%), α -烯烃磺酸盐 AOS₂₀₂₄ Y(wt%),中原油田地层水,搅拌 40 分钟,得所需的泡沫剂组合物。中原油田

地层水质分析结果见表 4。在 90℃水浴条件下,罗氏法测量该组合物起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 5。

[0062] 表 4

[0063]

名称	K ⁺ +Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	总矿化度	水型
含量 (mg/L)	55081	783	6757	98823	532	205	162181	CaCl ₂

[0064] 表 5

[0065]

X(wt%)	0.1	0.2	0.3	0.5	0.5
Y(wt%)	0.5	0.4	0.2	0.1	0.2
起泡量 (ml)	310	330	390	410	420
半衰期 (s)	245	273	360	391	397

[0066] 【实施例 5】

[0067] 取【实施例 4】中的泡沫剂组合物装入压力容弹内,放入烘箱在 150℃老化 10 天取出,在 90℃水浴条件下,罗氏法测量老化后该组合物起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 6。

[0068] 表 6

[0069]

X(wt%)	0.3	0.5	0.5
Y(wt%)	0.2	0.1	0.2
起泡量 (ml)	390	400	410
半衰期 (s)	337	365	373

[0070] 【实施例 6】

[0071] 取【实施例 4】中的辛基苯酚聚氧乙烯醚 (n = 4) 二磺酸钠 0.5(wt%), α-烯烴磺酸盐 AOS₂₀₂₄ 0.2(wt%), 中原油田地层水组成的泡沫剂组合物,同【实施例 3】中的条件进行封堵性能评价实验,测定封堵压差为 1.08MPa,计算阻力因子 27.0。

[0072] 【实施例 7】

[0073] (a) 十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 (n = 16) 的合成

[0074] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入 262 克 (1 摩尔) 十二烷基苯酚和 3.9 克氧化钙催化剂,边通氮气边加热至 135℃时,加入 18 克水,搅拌反应 1 小时。脱除水份后,降温至 80℃,慢慢滴加中和催化剂理论量的硫酸 (20wt%) 制得高活性、高选择性的复合型氧化钙烷氧基化催化剂反应液体系,将体系温度加热至 80 ~ 90℃,开启真空

系统,在高真空下脱水 2 小时,然后用氮气吹扫 3~4 次,将体系反应温度调至 150℃ 缓缓通入 704 克 (16 摩尔) 环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.40\text{MPa}$ 。反应结束后,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 16$) 932 克,摩尔收率 96.5%。

[0075] (b) 十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 16$) 苄基醚的合成

[0076] 将步骤 (a) 所合成的十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 16$) 932 克 (0.965 摩尔) 与 115.8 克 (2.895 摩尔) 氢氧化钠、158.7 克 (1.255 摩尔) 苄氯、6.3 克 (0.019 摩尔) 四丁基溴化铵、1000 毫升甲苯混合于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的 5000 毫升的四口烧瓶内,加热至 90℃ 反应 5 小时,经后处理得十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 16$) 苄基醚 856.0 克,摩尔收率为 84.0%。

[0077] (c) 十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 16$) 磺酸钠 ($x+y = 1$) 的合成

[0078] 将步骤 (b) 所合成的十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 16$) 苄基醚 856.0 克 (0.811 摩尔),加入装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的反应器中,升温至 70℃,搅拌下缓缓滴加浓硫酸 (98wt%) 243.3 克 (2.433 摩尔),1.5 小时内加完,再保温反应 1.5 小时结束反应,经氢氧化钠中和后处理得黄色粘稠液体即为十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 16$) 磺酸钠。

[0079] 对合成的十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 16$) 磺酸钠,应用美国 Nicolet-5700 红外光谱仪,采用液膜法进行红外光谱分析 (扫描范围 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$),具有图 1 所示的特征峰。

[0080] (d) 以质量百分比计,取合成的十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 16$) 磺酸钠 X(wt%), α -烯烴磺酸盐 $\text{AOS}_{1418}\text{Y}$ (wt%),中原油田地层水,搅拌 35 分钟,得所需的泡沫剂组合物。中原油田地层水质分析结果见表 7。在 85℃ 水浴条件下,罗氏法测量该溶液起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 8。

[0081] 表 7

[0082]

名称	K^+Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	总矿化度	水型
含量 (mg/L)	63620	649	5598	109420	586	256	180129	CaCl_2

[0083] 表 8

[0084]

X(wt%)	0.1	0.2	0.3	0.5	0.5
Y(wt%)	0.5	0.4	0.2	0.1	0.2
起泡量 (ml)	330	350	400	420	440
半衰期 (s)	270	335	362	364	390

[0085] 【实施例 8】

[0086] 取【实施例 7】中的泡沫剂组合物装入压力容弹内,放入烘箱在 150℃ 老化 10 天取出,在 85℃ 水浴条件下,罗氏法测量老化后该组合物起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 9。

[0087] 表 9

[0088]

X(wt%)	0.3	0.5	0.5
Y(wt%)	0.2	0.1	0.2
起泡量 (ml)	380	410	430
半衰期 (s)	348	355	380

[0089] 【实施例 9】

[0090] 取【实施例 7】中十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 16$) 磺酸钠 0.5(wt%)， AOS_{1418} 0.2(wt%)，中原油田地层水组成的泡沫剂组合物，同【实施例 3】实验条件下进行封堵性能评价实验，测定封堵压差为 1.15MPa，计算阻力因子为 28.8。

[0091] 【实施例 10】

[0092] (a) 十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 7$) 的合成

[0093] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入 262 克 (1 摩尔) 十二烷基苯酚和 2.6 克氧化钙催化剂，边通氮气边加热至 135°C 时，加入 11 克水，搅拌反应 1 小时。脱除水份后，降温至 80°C，慢慢滴加中和催化剂理论量的硫酸 (20wt%) 制得高活性、高选择性的复合型氧化钙烷氧基化催化剂反应液体体系，将体系温度加热至 80 ~ 90°C，开启真空系统，在高真空下脱水 2 小时，然后用氮气吹扫 3 ~ 4 次，将体系反应温度调至 140°C 缓缓通入 308 克 (7 摩尔) 环氧乙烷，控制压力 $\leq 0.40\text{MPa}$ 。反应结束后，用氮气吹扫体系，冷却后中和、脱水，得十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 7$) 560 克，摩尔收率 98.1%。

[0094] (b) 十二烷基苯酚聚氧乙烯 ($n = 7$) 苄基醚的合成

[0095] 将步骤 (a) 所合成的十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 7$) 560 克 (0.981 摩尔) 与 82.6 克 (1.472 摩尔) 氢氧化钾、148.9 克 (1.177 摩尔) 苄氯、19.0 克 (0.059 摩尔) 四丁基溴化铵、600 毫升甲苯混合于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的 2000 毫升的四口烧瓶内，加热至 75°C 反应 8 小时，经后处理得十二烷基苯酚聚氧乙烯 ($n = 7$) 苄基醚 566.5 克，摩尔收率为 87.5%。

[0096] (c) 十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 7$) 二磺酸钠 ($x+y = 2$) 的合成

[0097] 将步骤 (b) 所合成的十二烷基苯酚聚氧乙烯 ($n = 7$) 苄基醚 566.5 克 (0.858 摩尔)，加入装有回流冷凝装置、温度计、搅拌器的反应器中，升温至 70°C，搅拌下缓缓滴加浓硫酸 (98wt%) 429.2 克 (4.292 摩尔)，2 小时内加完，再保温反应 3 小时结束反应，经氢氧化钠中和后处理得黄色粘稠液体即为十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 7$) 二磺酸钠。

[0098] 对合成的十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 7$) 二磺酸钠，应用美国 Nicolet-5700 红外光谱仪，采用液膜法进行红外光谱分析 (扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1})，具有图 1 所示的特征峰。

[0099] (d) 以质量百分比计，取合成的十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 7$) 二磺酸钠 X(wt%)， α -烯炔磺酸盐 AOS_{1418} Y(wt%)，中原油田地层水，搅拌 30 分钟，得所需的泡沫剂组合物。中原油田地层水质分析结果见表 1。在 90°C 水浴条件下，罗氏法测量该溶液起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 10。

[0100] 表 10

[0101]

X(wt%)	0.1	0.2	0.3	0.5	0.5
Y(wt%)	0.5	0.4	0.2	0.1	0.2
起泡量 (ml)	330	370	400	430	440
半衰期 (s)	270	335	397	390	425

[0102] 【实施例 11】

[0103] 取【实施例 10】中的泡沫剂组合物装入压力容弹内,放入烘箱在 150℃老化 10 天取出,在 90℃水浴条件下,罗氏法测量老化后该组合物起泡能力和泡沫扫描仪测量其半衰期结果见表 11。

[0104] 表 11

[0105]

X(wt%)	0.3	0.5	0.5
Y(wt%)	0.2	0.1	0.2
起泡量 (ml)	400	430	420
半衰期 (s)	375	383	410

[0106] 【实施例 12】

[0107] 取【实施例 10】中十二烷基苯酚聚氧乙烯醚 ($n = 7$) 二磺酸钠 0.5(wt%), AOS₁₄₁₈ 0.2(wt%), 中原油田地层水组成的泡沫剂组合物,同【实施例 3】实验条件下进行封堵性能评价实验,测定封堵压差为 1.21MPa,计算阻力因子 30.3。

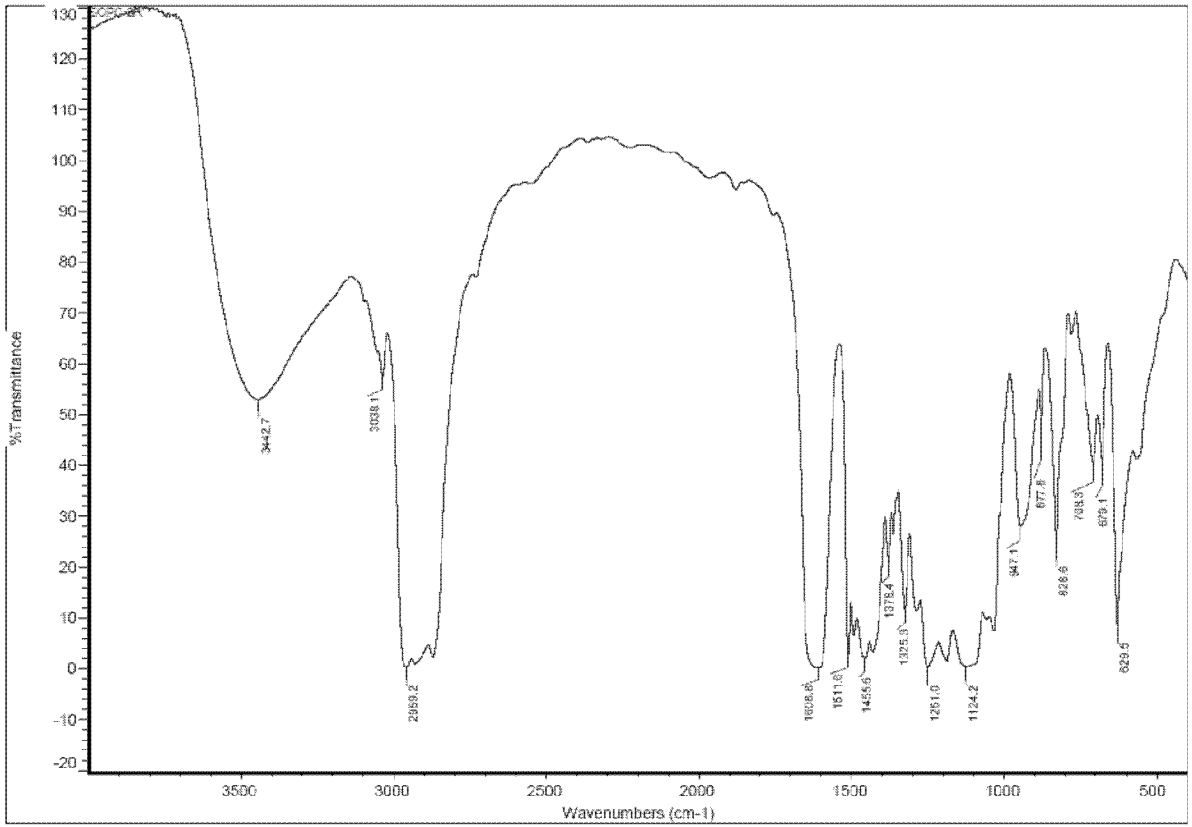


图 1