



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00101371.8

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1115373C

[22] 申请日 2000.2.15 [21] 申请号 00101371.8  
[71] 专利权人 大庆石油管理局技术开发实业公司  
地址 163453 黑龙江省大庆市让湖路区西宾  
路 7 号  
[72] 发明人 崔长海 常加彬 程杰成 吴军政  
杨振宇 李建路 姜海峰 刘国强  
蒲 燕 张景超  
审查员 李 丽

[74] 专利代理机构 大庆市建华专利事务所  
代理人 李淑敏

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 应用天然植物油脂制备三次采油用  
羧酸盐表面活性剂的方法

## [57] 摘要

本发明属于一种用于三次采用的羧酸盐表面活性剂的制备方法，是以天然植物油脂为原料，在通过生物发酵法提高反应物活性前提下，采用胺与多胺的进行酰胺化来制备一种分子量分布合理、具有很高的界面活性且适用于油田需要的羧酸盐表面活性剂的方法。具有制备工艺简单，成本低等优点。用其所配制的三元驱油体系，与原油两小时后的平衡界面张力  $5 \times 10^{-3} \text{mN/m}$  以下的超低值，驱油效果可比水驱提高 20% OOIP 以上。

1、一种应用天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法，其特征在于：

a、选择纯天然植物油，主要有热榨的植物油、水浸压榨的植物油两种，并对植物油脂进行沉淀除渣，采用常温除渣法时，取上层清油，下层过滤后方可使用；

b、控制温度 35~55℃，进行低温发酵；

c、在接菌器一次培养营养基料，加入发酵的植物油中进行二次培养发酵，通过 14 天的细菌培养发酵，使油脂缩合工艺酰胺化进行完全；

d、选定上述发酵过的植物油油脂与有机胺，在碱性促进剂作用下，通过釜式反应器，控制温度 85~135℃，控温反应 6 小时，缩合羧酸化并脱去水份，形成油酸油酰胺羧酸盐主剂，此为表面活性剂主体，一般使分子量为控制在 1422~1482 之间，控制残余单体小于 0.5%~0.8%，使该主剂合成品含量在 98%~99.5% 之间；

e、根据上述主剂，加入助分散剂、溶剂以选择极性溶性和低分子不饱醇，在 45℃ 以下与羧酸盐表面活性剂产物按比例低温混溶，调整有效物含量在 50%±1，即可得到羧酸盐表面活性剂。

2、如权利要求 1 所述的一种应用于天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法，其特征在于：所述的热榨植物油、水浸压榨植物油，酸值 1.77，密度 0.85~0.95g/cm<sup>3</sup>。

3、如权利要求 1 所述的一种应用于天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法，其特征在于：所述的天然植物油脂选用玉米油。

4、如权利要求 1 所述的一种应用于天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法，其特征在于：所述的天然植物油脂也可以是油酸。

5、如权利要求 1 所述的一种应用于天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法，其特征在于：采用生物发酵法增加反应物的活性。

6、如权利要求 1 所述的一种应用于天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法，其特征在于：采用胺与多胺酰胺化，并根据所用领域的油水物性调控分子量。

7、如权利要求 1 所述的一种应用于天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法，其特征在于：采用的胺为三甲胺、乙胺和四甲基乙胺。

8、如权利要求 1 所述的一种应用于天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法，其特征在于：采用氢氧化钠和碳酸钠为碱性促进剂。

## 应用天然植物油脂制备三次采油用羧酸盐表面活性剂的方法

本发明为用于三次采油的羧酸盐表面活性剂的制备方法，属于有机化学组合物制备技术领域。

三次采油是国内外广泛应用于老油田提高原油采收率的有效办法，采用聚合物、碱、表面活性剂体的三元复合体系进行驱油是这一领域中继单纯的聚合物驱、碱驱、表面活性剂驱、混相驱、蒸气驱之后的新技术，具有广阔的前景。

用于三元复合驱的表面活性剂除一些油田所必须考虑的通用要求外，还应具有与聚合物配伍性好，适应的碱范围宽的特点。通常，选用的表面活性剂主要集中在石油磺酸盐、石油羧酸盐、木质素磺酸盐、生物表面活性剂等几大类上。这其中以选用重烷基苯、直链烷基苯、支链烷基苯为原料，以三氧化硫为磺化剂，通过釜式磺化工艺或列管膜式磺化工艺，制成烷基磺酸盐表面活性剂的较为普遍，并已在油田现场上得到了应用。而由石油烃类直接进行氧化制备的石油羧酸盐、由木质素直接磺化或缩合后磺化的木质素磺酸盐以及生物表面活性剂因成本与效果问题，大部分尚处于室内研究阶段。

采用植物油或动物油脂类合成羧酸盐类表面活性剂，受其原材料的结构和传统氢氧化钠皂化法所限，主要用于民用洗涤剂领域或工业乳化剂领域。在油田三次采油的三元复合驱领域，有研究者采用多种动植物油

脂下脚料（油脚）为原料的办法，即，采用氢氧化钠皂化反应工艺，生成分子量较高的混合脂肪酸皂的办法，尝试解决单一油脂结构单一和亲油基团与原油多种组分的匹配对应问题。

本发明的目的在于：直接利用成本低的天然植物油脂为原料，在通过生物发酵法提高反应物活性前提下，采用胺与多胺的进行酰胺化来制备一种分子量分布合理、具有很高的界面活性且适用于油田需要的羧酸盐表面活性剂的方法。这种驱油剂，具有制备工艺简单，设备投资小，产品成本低，与聚合物、碱的兼容性好，体系稳定，现场配制方便等特点，弥补了已有技术的不足。

本发明是通过以下步骤实现的：

- 1、选择纯天然植物油，主要有热榨的植物油、水浸压榨的植物油两种，并对植物油脂进行沉淀除渣。采用常温除渣法时，取上层清油，下层应过滤后方可使用。
- 2、控制温度 35~55℃，进行低温发酵。
- 3、在接菌器一次培养营养基料，加入发酵的植物油中进行二次培养发酵，通过 14 天的细菌培养发酵，使油脂缩合工艺酰胺化进行完全。
- 4、选定上述发酵过的植物油油脂与有机胺，在碱性促进剂作用下，通过釜式反应器，控制温度 85~135℃，控温反应 6 小时，缩合羧酸化并脱去水份，形成油酸油酰胺羧酸盐主剂，此为表面活性剂主体，一般使分子量控制在 1422~1482 之间，控制残余单体小于 0.5%~0.8%，使该主剂合成品含量在 98%~99.5%之间。
- 5、根据上述主剂，加入助分散剂、溶剂以选择极性溶剂和低分子不

饱和醇，在 45℃以下与羧酸盐表面活性剂产物按比例低温混溶，调整有效物含量在 50%±1，即可得到羧酸盐表面活性剂。

本发明中所述的热榨的植物油、水浸压榨的植物油，酸值 1.77，密度 0.85-0.95g/cm<sup>3</sup>。

本发明中所述的有有机胺为三甲胺、乙胺和四甲基乙胺。

本发明中所述的碱性促进剂为氢氧化钠和碳酸钠。

本发明中制备羧酸盐表面活性剂的最佳天然植物油脂为玉米油，也可以是油酸。

本发明是采用生物发酵法增加反应物的活性。

本发明是采用胺与多胺酰胺化，并根据所用领域调控分子量。

本发明的优点是：选用天然植物油脂类为原料，制备工艺简单，与常规方法相比可降低成本 50%。更主要的是，利用这种方法制备的羧酸盐表面活性剂具有很高的界面活性，很强的抗钙镁离子能力，适应于油田三次采油的需要。羧酸盐表面活性剂在 0.05%-0.3%的浓度范围内时，与 0.5%-1.2%的氢氧化钠和 1.3%分子量为 1700 万的聚成丙烯酰胺水溶液所配制的三元驱油体系，与原油两小时后的平衡界面张力可达  $5 \times 10^{-3}$  mN/m 以下的超低值，驱油效果可比水驱提高 20%OOIP 以上。

实施例 1:

①选取适用于油脂类微生物发酵的芽胞杆菌，一次接种培养，按常规接种方法，对接种容器进行高温消毒，选用 6L 高压反应釜，开启人孔并对人孔进行消毒处理后，装入细菌培养基原料，原料的组成为蛋白质，海产植物动物脂，水浸豆饼曲料，少量玉米油，葡萄糖类化合物，调整好养分浓度后，接入菌种进行控温发酵 14 天，温度控制在 25~45℃之间，

最佳温度为  $31^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，为了控温准确可采用水循环夹套的方法，中间每 24 小时采用无菌器具对培养基进行搅拌使之均匀。一次发酵后微生物密度加大，微生物的生长速率加快，目测观察外观由棕褐色变为黄褐色得到产物 A。

- ②将一次发酵后的产物 A 移入 10 立方米的搪瓷玻璃反应釜，加入玉米油、米糠油，控温在  $38\sim 45^{\circ}\text{C}$  之间进行二次发酵，并补充碱性促进剂。发酵 5 天，反应过程中应间歇式的搅拌，二次发酵到期后，抽检细菌总量达标后，出料。移入澄清罐，取上层清液移入产品原料槽，下层压滤后入原料槽，得到产物 B。
- ③将产物 B100-150 份，有机胺 31 份，四甲基乙胺 3 份，氢氧化钠 2 份，碳酸钠 3 份加入反应釜，控制搅拌转速 60-120 转/MIN，反应 6 小时进行羧酸化反应，得到产物 C。
- ④将产物 C100 份，异丙醇 10 份，低分子醇 5 份，非极性溶剂 30 份，磷脂类分散剂 5 份，磺酸盐类助稳定剂、热稳定剂 8 份，渗透剂 5 份分别加入反应釜中。
- ⑤控温  $23\sim 45^{\circ}\text{C}$  之间，反应两小时使其充分混溶后，调整 PH 值至 7-9，有效物含量为  $50\% \pm 1$ ，即可得到最终产品。

#### 实施例 2:

- ①选取适用于油脂类微生物发酵的菌种 YW-6841，一次接种培养，按常规接种方法，以油酸、米糠油为原料得到产物 A。
- ②将一次发酵后的产物 A100-113 份，有机胺 35 份，四季胺盐 3 份，氢氧化钠 3 份加入反应釜，控制搅拌转速 60-120 转/MIN，反应用 6 小时进行羧酸化反应，得到产物 B。

- 
- ③将产物 B100 份，正丁醇 10 份，低分子醇 5 份，非极性溶剂 30 份，乙二胺四甲叉磷酸脂 5 份，渗透剂 3 份，热稳定剂 3 份。
- ④将上述原料分别加入反应釜中，控温 25~45℃之间，使固体原料完全溶解后，调整 PH 值至 7-9，有效物含量为 50%±1，即可得到最终产品。