(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101906296 A
(43)申请公布日 2010.12.08

(21)申请号 201010182328.1

(22)申请日 2010.05.25

(71)申请人 青田中野天然植物科技有限公司
地址 321913 浙江省青田县腊口镇石浦村

(72)发明人 来虎钦 朱伯荣 黄重水 周瑛

(74)专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公司 33201
代理人 黄美娟 王兵

(51)Int.Cl.
C09K 8/584(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54)发明名称

一种油茶皂甙型油田泡沫剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种油茶皂甙型油田泡沫剂及其制备方法和应用，所述的油田泡沫剂由如下质量份的组份制成：油茶皂甙：按油茶皂甙的含固量计量 100 份；椰子油二乙醇胺：1 ～ 10 份；胺醚烷基糖甙：1 ～ 10 份；十二烷基甜菜碱：1 ～ 10 份；十二烷基二甲基氧化胺：0.5 ～ 2 份；所述的油茶皂甙为天然植物源油茶皂甙或结构修饰型油茶皂甙。本发明提供的油茶皂甙型油田泡沫剂在石油采收中作为油田泡沫剂的应用，具有耐酸、耐碱、耐温、抗盐、发泡倍率高、稳泡时间长等特点，能适应在不同地质与气候条件下的采油要求，不会对使用泡沫剂后的油田土层产生污染，可避免化学合成泡沫剂对油田地层的伤害，绿色环保特征显著。

CN 101906296 A

1. 一种油茶皂甙型油田泡沫剂，其特征在于，所述的油田泡沫剂由如下质量份的组份制成：

油茶皂甙　　按油茶皂甙的含固量计量 100 份
椰子油二乙醇胺　　1 ～ 10 份
胺醚烷基糖甙　　1 ～ 10 份
十二烷基甜菜碱　　1 ～ 10 份
十二烷基二甲基氧化胺　　0.5 ～ 2 份

所述的油茶皂甙为天然植物源油茶皂甙或结构修饰型油茶皂甙；

所述的结构修饰型油茶皂甙，按照以下方法制备得到：天然植物源油茶油茶皂甙与正丁醇在催化剂 4 ～二甲氨基吡啶、脱水剂 N,N′ ～二环已基碳二酰亚胺的作用下，常温下搅拌进行酯化反应，反应 4 ～ 8 小时后，加入十四～十八烷醇或其任意比例的混合物，搅拌混合均匀后，加热到 70 ～ 100℃，控制反应压力为 0.005 ～ 0.015MPa，搅拌进行酯交换反应，反应 1 ～ 5 小时后，反应液过滤，取滤液 B 用水或 0.5 ～ 2% wt 氯化钠溶液洗涤，取有机层用无水硫酸钠干燥后过滤，得滤液 C，得滤液 C 减压蒸馏回收正丁醇和催化剂，剩余物即所述结构修饰型油茶皂甙；所述天然植物源油茶皂甙、正丁醇、N,N′ ～二环已基碳二酰亚胺、十四～十八烷醇或其任意比例的混合物的质量比为 100 ： 100 ～ 200 ： 50 ～ 90 ： 10 ～ 30，所述天然植物源油茶皂甙、催化剂 4 ～二甲氨基吡啶的质量比为 100 ： 1 ～ 8，所述的天然植物源油茶皂甙按其含固量计量。

2. 如权利要求 1 所述的油茶皂甙型油田泡沫剂，其特征在于，所述的油田泡沫剂由如下质量份的组份制成：

油茶皂甙　　按油茶皂甙的含固量计量 100 份
椰子油二乙醇胺　　8 ～ 10 份
胺醚烷基糖甙　　8 ～ 10 份
十二烷基甜菜碱　　6 ～ 8 份
十二烷基二甲基氧化胺　1 ～ 1.5 份

3. 如权利要求 1 所述的油茶皂甙型油田泡沫剂，其特征在于，所述的油田泡沫剂由如下质量份的组份制成：

天然植物源油茶皂甙　　按天然植物源油茶皂甙的含固量计量 100 份
椰子油二乙醇胺　　8 份
胺醚烷基糖甙　　10 份
十二烷基甜菜碱　　8 份
十二烷基二甲基氧化胺　　1.5 份

4. 如权利要求 1 所述的油茶皂甙型油田泡沫剂，其特征在于所述的油田泡沫剂由如下质量份的组份制成：

结构修饰型油茶皂甙　　按结构修饰型油茶皂甙的含固量计量 100 份
椰子油二乙醇胺　　10 份
胺醚烷基糖甙　　8 份
十二烷基甜菜碱　　6 份
十二烷基二甲基氧化胺　　1 份

5. 如权利要求 1 ～ 3 之一所述的油茶皂甙型油田泡沫剂，其特征在于所述的天然植物源油茶皂甙按如下方法制得：取颗粒粒径小于 2.5mm 的油茶籽饼粕颗粒，以质量浓度为 50％～ 80％醇溶剂在常温浸渍 1 ～ 3 小时，所述的醇溶剂为甲醇或乙醇；过滤取滤液得油茶籽饼粕提取液，所述油茶籽饼粕提取液于 50 ～ 100℃条件下浓缩，浓缩至浓缩物中的固含为 30 ～ 50％时，取出浓缩物即为天然植物源油油茶皂甙。

6. 一种如权利要求 1 所述的油茶皂甙型油田泡沫剂的制备方法，其特征在于，所述的油田泡沫剂由如下质量份的组份制成：油茶皂甙按其含固量计量 100 份，椰子油二乙醇胺 1 ～ 10 份，胺醚烷基糖甙 1 ～ 10 份，十二烷基甜菜碱 1 ～ 10 份，十二烷基二甲基氧化胺 0.5 ～ 2 份；所述的制备方法为：

(a) 取组方量的油茶皂甙、椰子油二乙醇胺、胺醚烷基糖甙、十二烷基甜菜碱，在 50 ～ 80℃温度，常压下搅拌 0.5 ～ 3 小时，混合均匀，得混合液。

(b) 在 (a) 所得混合液中加入组方量的十二烷基二甲基氧化胺，在 70 ～ 100℃温度下，搅拌约 0.5 ～ 2 小时，使充分混匀，降温到 40 ～ 60℃时，滴加水，控制含固量为 20 ～ 60％时，即得到油茶皂甙型油田泡沫剂。

7. 如权利要求 6 所述的所述的油茶皂甙型油田泡沫剂的制备方法，其特征在于所述的步骤 (a) 在 60 ～ 70℃温度，常压下搅拌 1 ～ 2 小时，得混合液。

8. 如权利要求 1 所述的所述的油茶皂甙型油田泡沫剂的制备方法，其特征在于所述的步骤 (b) 在 70 ～ 80℃温度搅拌 1 ～ 2 小时。

9. 如权利要求 6 所述的所述的油茶皂甙型油田泡沫剂的制备方法，其特征在于所述的步骤 (b) 滴加水，控制含固量为 30 ～ 50％。

10. 如权利要求 61 所述的所述的油茶皂甙型油田泡沫剂的制备方法，其特征在于所述的制备方法为：

(a) 取组方量的油茶皂甙、椰子油二乙醇胺、胺醚烷基糖甙、十二烷基甜菜碱，在 65 ～ 70℃温度，常压下搅拌 2 小时，得混合液；

(b) 在 (a) 所得混合液中加入组方量的十二烷基二甲基氧化胺，在 75 ～ 80℃温度下，拌约 1.5 小时，降温到 45 ～ 50℃时，滴加水，控制含固量为 30％时，即得到油茶皂甙型油田泡沫剂。

11. 如权利要求 1 所述的油茶皂甙型油田泡沫剂在石油采收中作为油田泡沫剂的应用。

一种油茶皂甙型油田泡沫剂及其制备方法和应用

（一）技术领域

[0001] 本发明涉油田化学品技术领域，具体涉及一种新型的油田泡沫剂及其制备方法和应用，采用以天然植物源～油茶皂甙或改性的油茶皂甙为基质原料，经配伍优化、复合而成油茶皂甙型油田泡沫剂，应用于油田钻井、完井、采油、注水、提高采收率及集输等过程中。

（二）背景技术

[0002] 石油资源是一种重要的战略资源，随着勘探开发程度的加深，开采难度逐步加大，油藏经过一次采油（依靠油层原始能量，一般采收率仅为 5％ -10％，使 90％左右的探明石油储量被留在地下）、二次采油（通过注水补充能量，使油田采收率提高到 30％ -40％，但仍有 60％ -70％剩余残留在地下采不出来）后，采取物理一化学方法，改变流体的性质、相态和改变气一液、液一液、液一固相间界面作用，扩大注人水的波及范围以提高驱油效率，从而再一次大幅度提高采收率成为了三次采油。因此在能源日趋紧张的情况下，提高采油率已成为石油开采研究的重大课题，三次采油则是一种特别有效的提高采油率的方法。三次采油技术是中国近十年来发展起来的一项高新技术，它的推广应用对提高原油采收率、稳定老油田原油产量起到了重要的作用。三次采油技术的发展对表面活性剂的要求越来越高，不仅要求它具有低的油水界面张力和低吸附值，而且要求它与油藏流体配伍和廉价。目前我国高温、高矿化度的油藏情况对三次采油用表面活性剂提出了抗高含盐量、耐高温、吸附损失低、成本低的要求

[0003] 三次采油提高原油采收率的方法主要分为化学法、混相法、热力法和微生物法等。尤其以化学法和微生物采油得到人们的普遍重视，而化学法则显示出明显的优越性。

[0004] 化学法用表面活性剂主要有：(1) 阴离子表面活性剂（石油磺酸盐、烷基苯磺酸盐、木质素磺酸盐、a 一烯烃磺酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐、烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐、脂肪醇聚氧乙烯醚梭酸盐、聚氧乙烯聚氧丙烯烷醚硫酸盐、烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯多硫酸盐等）；(2) 非离子表面活性剂（脂肪醇系列聚氧乙烯醚、烷基酚系、聚氧乙烯醚、烷基酚系聚氧乙烯醚甲醛缩合物、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、烷基酸胺型、聚氧乙烯聚氧丙烯醚亚枫、烷基（聚）配糖物、油酸聚氧乙烯酚等）；(3) 两性表面活性剂。

[0005] 中国在开发、表面化学性质研究、扩大应用范围等方面发展很快，但与国外尚有较大差距，它们虽然具有界面活性高等优点，但都分别存在耐温性、耐盐性、耐酸性和在地层中的稳定性差等缺点，且价格普遍较高，特别是这些表面活性剂主要是通过化学合成方法得到，长期大量使用已对地下水、地质等引起较为严重的环境污染。

[0006] 因此，深入开发研究增溶、耐碱、抗盐、耐温、驱油性能佳的高效、廉价、无环境污染的表面活性剂和驱油体系迫在眉睫，以适应注水后期老油田进一步提高采收率，这是当今世界的前沿技术。

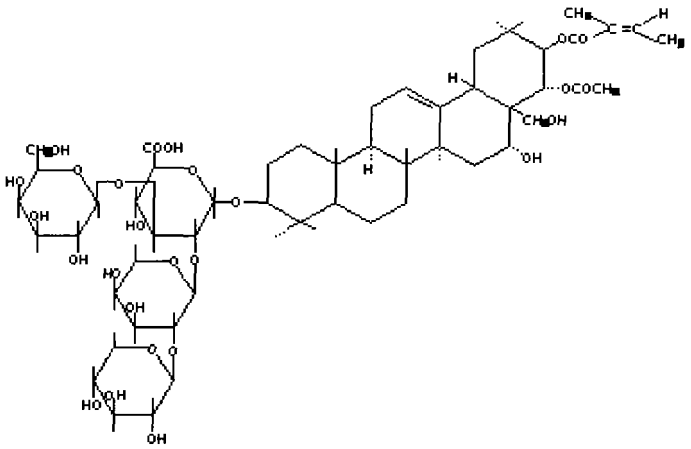
（三）发明内容

[0007] 本发明的目的在于提出一种表面张力低、性能稳定的抗盐、耐碱、耐温、驱油性能

佳的高效、廉价、无环境污染的新型天然绿色油田泡沫剂，可作为油田化学品应用于油田钻井、完井、采油、注水、提高采收率及集输等过程中，将在油田化学品中增加环境友好型，生态适应型，功能多样型的泡沫剂。

[0008] 本发明提出的油田泡沫剂是根据对天然植物源油茶皂甙的结构表面活性剖析及石油勘采工艺过程的构效关系研究结果，采用天然植物源油茶皂甙或修结构修饰型油茶皂甙为基质原料，经配伍优化、复合而成天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂组方及清洁生产技术路线。天然植物源油茶皂甙通常以茶粕为原料，经提取、高效分离等精制工艺得到式 (1) 所示结构的天然植物源油茶皂甙。

[0009]



（1）

[0010] 为实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

[0011] 一种油茶皂甙型油田泡沫剂，所述的油田泡沫剂由如下质量份的组份制成：

[0012] 油茶皂甙 按油茶皂甙的含固量计量 100 份

[0013] 椰子油二乙醇胺 1 ～ 10 份

[0014] 胺醚烷基糖甙 1 ～ 10 份

[0015] 十二烷基甜菜碱 1 ～ 10 份

[0016] 十二烷基二甲基氧化胺 0.5 ～ 2 份

[0017] 所述的油茶皂甙为天然植物源油茶皂甙或结构修饰型油茶皂甙；所述的油茶皂甙可以是液态的或固态的，本发明油茶皂甙都是按油茶皂甙的含固量来计量，所述的结构修饰型油茶皂甙，按照以下方法制备得到：油茶皂甙与正丁醇在催化剂 4 ～二甲氨基吡啶、脱水剂 N，N′ ～二环己基碳二酰亚胺的作用下，常温下搅拌进行酯化反应，反应 4 ～ 8 小时后，加入十四～十八烷醇或其任意比例的混合物，搅拌混合均匀后，加热到 70 ～ 100℃，控制反应压力为 0.005 ～ 0.015MPa，搅拌进行酯交换反应，反应 1 ～ 5 小时后，反应液过滤，取滤液 B 用水或 0.5 ～ 2％ wt 氯化钠溶液洗涤，以除去催化剂，因正丁醇和高级脂肪醇的水溶性小，可以用盐水洗涤，但不能搅拌；取有机层用无水硫酸钠干燥后过滤，得滤液 C，得滤液 C 减压蒸馏回收正丁醇，剩余物即所述结构修饰型油茶皂甙；所述天然植物源油茶皂甙、正丁醇、N，N′ ～二环己基碳二酰亚胺、十六烷醇的质量比为 100 ： 100 ～ 200 ： 50 ～ 90 ： 10 ～ 30，所述油茶皂甙、催化剂 4 ～二甲氨基吡啶的质量比为 100 ： 1 ～ 8，所述的天然植物源油茶皂甙按其含固量计量。

[0018] 本发明优选所述的油茶皂甙型油田泡沫剂，由如下质量份的组份制成：

[0019] 油茶皂甙 按油茶皂甙的含固量计 100 份

[0020] 椰子油二乙醇胺 8 ～ 10 份

[0021] 胺醚烷基糖甙 8 ～ 10 份

[0022] 十二烷基甜菜碱 6 ～ 8 份

[0023] 十二烷基二甲基氧化胺 1 ～ 1.5 份

[0024] 进一步，所述的油茶皂甙型油田泡沫剂推荐由如下质量份的组份制成：

[0025] 天然植物源油茶皂甙 按天然植物源油茶皂甙含固量计 100 份

[0026] 椰子油二乙醇胺 8 份

[0027] 胺醚烷基糖甙 10 份

[0028] 十二烷基甜菜碱 8 份

[0029] 十二烷基二甲基氧化胺 1.5 份

[0030] 再进一步，所述的油田泡沫剂由如下质量份的组份制成：

[0031] 结构修饰型油茶皂甙 按结构修饰型油茶皂甙含固量计 100 份

[0032] 椰子油二乙醇胺 10 份

[0033] 胺醚烷基糖甙 8 份

[0034] 十二烷基甜菜碱 6 份

[0035] 十二烷基二甲基氧化胺 1 份

[0036] 本发明所述的天然植物源油茶皂甙可来自于市售，也可通过自制获得，具体的天然植物源油茶皂甙可按如下方法制得：取过颗粒粒径小于 2.5mm 的油茶籽饼粕颗粒，以质量浓度为 50％～ 80％醇溶剂在常温浸渍 1 ～ 3 小时，所述的醇溶剂为甲醇或乙醇；过滤得取滤液得油茶籽饼粕提取液，所述油茶籽饼粕提取液于 50 ～ 100℃条件下浓缩，浓缩至浓缩物中的含固量为 30 ～ 50％时，取出浓缩物即为天然植物源油茶皂甙。本发明通过跟踪测定波美度来测定含固量。

[0037] 本发明所述的油茶皂甙型油田泡沫剂的制备方法，组份如下：油茶皂甙（按油茶皂甙含固量计）100 份，椰子油二乙醇胺 1 ～ 10 份，胺醚烷基糖甙 1 ～ 10 份，十二烷基甜菜碱 1 ～ 10 份，十二烷基二甲基氧化胺 0.5 ～ 2 份；制备方法为：

[0038] (a) 取组方量的油茶皂甙、椰子油二乙醇胺、胺醚烷基糖甙、十二烷基甜菜碱，在 50 ～ 80℃温度，常压下搅拌 0.5 ～ 3 小时，混合均匀，得混合液。

[0039] (b) 在 (a) 所得混合液中加入组方量的十二烷基二甲基氧化胺，在 70 ～ 100℃温度下，搅拌约 0.5 ～ 2 小时，使之充分均匀，降温到 40 ～ 60℃时，滴加水，控制含固量为 20 ～ 60％时，即得到油茶皂甙型油田泡沫剂。本发明通过跟踪测定波美度达到含固量要求为终点

[0040] 本发明优选的技术方案如下，上述步骤 (a) 推荐在 60 ～ 70℃温度，常压下搅拌 1 ～ 2 小时，得反应液。所述的步骤 (b) 在 70 ～ 80℃温度搅拌 1 ～ 2 小时。所述的步骤 (b) 降温到 40 ～ 50℃时，滴加水，控制含固量为 30 ～ 50％。

[0041] 具体的，本发明优选的制备方法为：

[0042] (a) 取组方量的油茶皂甙、椰子油二乙醇胺、胺醚烷基糖甙、十二烷基甜菜碱，在 65 ～ 70℃温度，常压下搅拌 2 小时，混合均匀，得混合液。

[0043] (b) 在 (a) 所得混合液中加入组方量的十二烷基二甲基氧化胺，在 75 ～ 80℃温度

下，搅拌约 1.5 小时，降温到 45 ～ 50℃时，滴加水，控制含固量为 30％时，即得到油茶皂甙型油田泡沫剂。

[0044] 本发明通过对天然植物源油茶皂甙及结构修饰型油茶皂甙的结构表面活性剖析研究，找出与石油勘采工艺过程的构效关系，根据该构效关系，采用以天然植物源油茶皂甙及结构修饰型油茶皂甙为基质原料，经配伍优化、复合成天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂。所述的油茶皂甙型油田泡沫剂在石油采收中作为油田泡沫剂的应用。

[0045] 本发明的有益效果体现在：本发明复合的油田泡沫剂具有耐酸、耐碱、耐温、抗盐、发泡倍率高、稳泡时间长等特点，能适应在不同地质与气候条件下的采油要求，不会对使用泡沫剂后的油田土层产生污染，可避免化学合成泡沫剂对油田地层的伤害，绿色环保特征显著。

[0046] 可采用常规方法应用于油田的泡沫流体冲砂、泡沫流体酸化、泡沫流体混排、泡沫钻井、调剖堵水、泡沫排水采气等作业中，从而达到提高石油采收率的目标。

（四）附图说明

[0047] 附图 1 是实施例 6 制得的油茶皂甙型油田泡沫剂应用于胜利油田的草 4-8- 斜 313 井中泡沫流体酸化的日生产曲线图；由图 1 可以看出：该井泡沫酸化后增产比较明显，施工效果显著，这也充分说明了该油田泡沫剂的性能的优越性，能适应于油井中的泡沫流体冲砂、泡沫流体酸化、泡沫流体混排等工艺。

（五）具体实施方式

[0048] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明，但本发明的保护范围不限于此。

[0049] 本发明实施例 1 ～ 3 的天然植物源油茶皂甙来源于市售，由浙江东方茶业科技有限公司常山分公司，生产的液体油茶皂甙，其含固量是多 50％，实施例 4 ～ 15 的天然植物源油茶皂甙来源于自制：制自方法如下：

[0050] 取过颗粒粒径小于 2.5mm 的油茶籽饼粕颗粒，以质量浓度为 70％乙醇溶剂在常温浸渍 2 小时，过滤取滤液得油茶籽饼粕提取液，弃滤渣，所述油茶籽饼粕提取液 80℃条件下浓缩，浓缩至浓缩物中的含固量为 50％时（以跟踪测定波美度达到要求为终点），取出浓缩物即为油茶皂甙。

[0051] 实施例 1：

[0052] (a) 在 1500L 反应釜中分别加入市售液态天然植物源油茶皂甙（以含固量计）300 千克、椰子油二乙醇胺 15 千克、胺醚烷基糖甙 30 千克、十二烷基甜菜碱 15 千克，加热至 60-70℃温度，常压下搅拌 2 小时，混合均匀，得混合液。

[0053] (b) 在 (a) 得到的混合液中加入十二烷基二甲基氧化胺 3 千克，加热至 70-80℃温度，搅拌约 1 小时，降温到 40-50℃时，滴加水至测定波美度达到要求为终点时，即得到含固量为 30％的天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂约 1210 千克。

[0054] 实施例 2：

[0055] (a) 在 1500L 反应釜中分别加入市售液态天然植物源油茶皂甙（以含固量计）300 千克、椰子油二乙醇胺 3 千克、胺醚烷基糖甙 30 千克、十二烷基甜菜碱 30 千克，加热至 70-80℃温度下，常压下搅拌 2 小时，混合均匀，得混合液。

[0056] (b) 在 (a) 得到的混合液中加入十二烷基二甲基氧化胺 1.5 千克，加热至 80-90℃温度，搅拌约 1 小时，降温到 40-50℃时，滴加水至测定波美度达到要求为终点时，即得到含固量为 30％的天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂约 1215 千克。

[0057] 实施例 3 ：

[0058] (a) 在 1500L 反应釜中分别加入市售液态天然植物源油茶皂甙（以含固量计）300 千克、椰子油二乙醇胺 30 千克、胺醚烷基糖甙 3 千克、十二烷基甜菜碱 30 千克，加热至 70-80℃温度下，常压下搅拌 2 小时，混合均匀，得混合液。

[0059] (b) 在 (a) 得到的混合液中加入十二烷基二甲基氧化胺 6 千克，加热至 90-100℃温度，搅拌约 0.5 小时，降温到 50-60℃时，滴加水至测定波美度达到要求为终点时，即得到含固量为 30％的天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂约 1230 千克。

[0060] 实施例 4 ：

[0061] (a) 在 1500L 反应釜中分别加入自制液态天然植物源油茶皂甙（以含固量计）300 千克、椰子油二乙醇胺 30 千克、胺醚烷基糖甙 3 千克、十二烷基甜菜碱 15 千克，加热至 50-60℃温度下，常压下搅拌 3 小时，混合均匀，得混合液。

[0062] (b) 在 (a) 得到的混合液中加入十二烷基二甲基氧化胺 3 千克，加热至 90-100℃温度，搅拌约 0.5 小时，降温到 50-60℃时，滴加水至测定波美度达到要求为终点时，即得到含固量为 30％的天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂约 1170 千克。

[0063] 实施例 5 ：

[0064] (a) 在 1500L 反应釜中分别加入自制液态天然植物源油茶皂甙（以含固量计）300 千克、椰子油二乙醇胺 30 千克、胺醚烷基糖甙 15 千克、十二烷基甜菜碱 15 千克，加热至 70-80℃温度下，常压下搅拌 0.5 小时，混合均匀，得混合液。

[0065] (b) 在 (a) 得到的混合液中加入十二烷基二甲基氧化胺 1.5 千克，加热至 90-100℃温度，搅拌约 1 小时，降温到 50-60℃时，滴加水至测定波美度达到要求为终点时，即得到含固量为 40％的天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂约 904 千克。

[0066] 实施例 6 ：

[0067] (a) 在 1500L 反应釜中分别加入自制液态天然植物源油茶皂甙（以含固量计）300 千克、椰子油二乙醇胺 30 千克、胺醚烷基糖甙 30 千克、十二烷基甜菜碱 30 千克，加热至 70-80℃温度下，常压下搅拌 2 小时，混合均匀，得混合液。

[0068] (b) 在 (a) 得到的混合液中加入十二烷基二甲基氧化胺 5 千克，加热至 90-100℃温度，搅拌约 2 小时，降温到 50-60℃时，滴加水至测定波美度达到要求为终点时，即得到含固量为 30％时的天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂约 1317 千克。

[0069] 实施例 7 ：

[0070] (a) 条件同实例 5 ；

[0071] (b) 在 (a) 得到的混合液中加入十二烷基二甲基氧化胺 4.5 千克，加热至 80-90℃温度，搅拌约 2 小时，降温到 40-50℃时，滴加水至测定波美度达到要求为终点时，即得到含固量为 50％时的天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂约 729 千克。

[0072] 实施例 8 ：

[0073] (a) 条件同实例 5 ；

[0074] (b) 在 (a) 得到的混合液中加入十二烷基二甲基氧化胺 4.5 千克，加热至 80-90℃

温度，搅拌约 2 小时，降温到 55-60℃时，滴加水至测定波美度达到要求为终点时，即得到含固量为 60％的天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂约 607.5 千克。

[0075] 实施例 9 以结构修饰型油茶皂甙的制备油茶皂甙型油田泡沫剂结构修饰型油茶皂甙的制备：

[0076] (1) 在 10000L 反应釜 A 中分别加入基质原料 -- 如本发明（五）具体实施方式中所述的自制油茶皂甙 2000 千克（以含固量计），正丁醇 3000 千克，蒸汽加热至 60 ～ 70℃温度，常压下搅拌 60 分钟，使油茶皂甙充分溶解，冷却至 50℃过滤，将滤液泵入另一 10000L 反应釜 B 中。

[0077] (2) 向反应釜 B 中加入 1500 千克 N，N′ －二环己基碳二酰亚胺 (DCC)，100 千克 4- 二甲氨基吡啶 (DMAP)，在常温下搅拌 5 小时。

[0078] (3) 再向反应釜中加入 400 千克十六烷醇，在常温下搅拌 3 小时。蒸汽加热至 80 ～ 90℃，减压至 0.01MPa，搅拌 2 小时。过滤，保留滤液。

[0079] (4) 向滤液加入 3000 千克 1％食盐水洗涤，重复再以 3000 千克 1％食盐水洗涤 1 次，弃去水层。上层有机层加入无水硫酸钠 100 千克，搅拌 30 分钟，过滤，保留滤液。滤液加热至 100℃，减压至 0.01MPa，搅拌 2 小时，回收正丁醇和催化剂套用，冷却后取剩余物即得结构修饰型油茶皂甙 2800 千克，含固量为 50％。

[0080] 油茶皂甙型油田泡沫剂的制备：

[0081] (a) 在 1500L 反应釜中分别加入上述制得的结构修饰型油茶皂甙按含固量计 300 千克、椰子油二乙醇胺 3 千克、胺醚烷基糖甙 30 千克、十二烷基甜菜碱 30 千克，加热至 70-80℃温度下，常压下搅拌 2 小时，混合均匀，得混合液。

[0082] (b) 在 (a) 得到的混合液中加入十二烷基二甲基氧化胺 1.5 千克，加热至 80-90℃温度，搅拌约 1 小时，降温到 40-50℃时，滴加水至测定波美度达到要求为终点时，即得到含固量为 30％的油茶皂甙型油田泡沫剂约 1215 千克。

[0083] 实施例 10 以结构修饰型油茶皂甙的制备油茶皂甙型油田泡沫剂

[0084] 结构修饰型油茶皂甙的制备：

[0085] (1) 在 10000L 反应釜 A 中分别加入基质原料 -- 如本发明（五）具体实施方式中所述的自制油茶皂甙 2000 千克（以含固量计），正丁醇 2000 千克，蒸汽加热至 50 ～ 70℃温度，常压下搅拌 60 分钟，使油茶皂甙充分溶解，冷却至 20℃过滤，将滤液泵入另一 10000L 反应釜 B 中。

[0086] (2) 向反应釜 B 中加入 1000 千克 N，N′ －二环己基碳二酰亚胺 (DCC)，20 千克 4- 二甲氨基吡啶 (DMAP)，在常温下搅拌 4 小时；

[0087] (3) 再向反应釜中加入 400 千克十六至十八烷醇混合物，在常温下搅拌 3 小时。蒸汽加热至 80 ～ 90℃，减压至 0.01MPa，搅拌 2 小时。过滤，保留滤液。

[0088] (4) 向滤液加入 3000 千克 1％食盐水洗涤，重复再洗涤 1 次，弃去水层。上层有机层加入无水硫酸钠 100 千克，搅拌 30 分钟，过滤，保留滤液。滤液加热至 100℃，减压至 0.01MPa，搅拌 2 小时，回收正丁醇和催化剂套用，冷却后取剩余物即得结构修饰型油茶皂甙 2800 千克，含固量为 60％。

[0089] 油茶皂甙型油田泡沫剂的制备：

[0090] (a) 在 1500L 反应釜中分别加入上述制得的结构修饰型油茶皂甙以含固量计 300

千克、椰子油二乙醇胺 30 千克、胺醚烷基糖甙 3 千克、十二烷基甜菜碱 15 千克，加热至 50-60℃温度下，常压下搅拌 3 小时，混合均匀，得混合液。

[0091] (b) 在 (a) 得到的混合液中加入十二烷基二甲基氧化胺 3 千克，加热至 90-100℃温度，搅拌约 0.5 小时，降温到 50-60℃时，滴加水至测定波美度达到要求为终点时，即得到含固量为 30％的油茶皂甙型油田泡沫剂约 1170 千克。

[0092] 实施例 11 ：

[0093] 对实施例 6 制得的油茶皂甙型油田泡沫剂的特性指标评价，在中国石油大学泡沫流体研究中心进行，特别是对它的表面张力、起泡体积（耐温前、后的泡沫高度）、泡沫的半衰期（耐温前、后的半衰期）的特性指标进行评价，天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂的评价代号为“天然植物源 ZYH-0860 油田专用泡沫剂”，评价结果见表一 ：

[0094] 表一、样品评价报告 中油研究中心评字 :UPC-FRC-J-0011 号

[0095]

样品名称	天然植物源 ZYH-0860 油田专用泡沫剂	**外观**	棕褐色
评价项目	**评价条件**		**评价结果**

[0096]

表面张力	浓度 0.3%	26.5mN/m	
	浓度 0.5%	22.5mN/m	符合
活性物含量	以干基计≥45%;	49.6%	符合
起泡体积（耐温前泡沫高度）	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%	405mL	符合
	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	410mL	符合
半衰期（耐温前半衰期）	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%	13500s	符合
	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	14100s	符合
起泡体积（耐温后泡沫高度）	120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%	403mL	符合
	120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	405mL	符合
半衰期（耐温后半衰期）	120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%	12900s	符合
	120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	13800s	符合
提高采收率实验	单管模型、Φ25×600mm、渗透率 $1005\times10^{-3}\mu m^2$、孔隙度 32.4%、模拟油粘度 10.8mPa·s、驱替速度 0.2mL/min、起泡剂浓度 0.3%、泡沫气液比 1:1。	20.6%	
	并联双管模型（模型 A：Φ25×600mm、渗透率 $996\times10^{-3}\mu m^2$、孔隙度 32.0%，模型 B：Φ25×600mm、渗透率 $3858\times10^{-3}\mu m^2$、孔隙度 35.9%），模拟油粘度 10.8mPa·s、驱替速度 0.4mL/min、起泡剂浓度 0.3%、泡沫气液比 1:1。	24.1%	

[0097] 中国石油大学泡沫流体研究中心

[0098] 评价结果表明：天然绿色油茶皂甙型油田泡沫剂的特性指标，特别是表面张力比配伍优化、复合前的油茶皂甙（表面张力 47-51mN/m）明显降低，均符合油田专用泡沫剂的要求。

[0099] 实施例 12：

[0100] 对实施例 6 制得的油茶皂甙型油田泡沫剂对提高石油采收率的重要指标评价，在中国石油大学泡沫流体研究中心进行，采用单管模型和并联双管模型二种方法对比

评价，单管模型的条件：Φ25×600mm、渗透率 915×10^{-3}μm^2、孔隙度 31.5％、模拟油粘度 10.8mPa·s、驱替速度 0.2mL/min、起泡剂浓度 0.3％、泡沫气液比 1 ： 1。并联双管模型的条件：（模型 A：Φ25×600mm、渗透率 987×10^{-3}μm^2、孔隙度 31.9％，模型 B：Φ25×600mm、渗透率 4006×10^{-3}μm^2、孔隙度 35.6％），模拟油粘度 10.8mPa·s、驱替速度 0.4mL/min、起泡剂浓度 0.3％、泡沫气液比 1 ： 1。

[0101] 采用单管模型和并联双管模型试验，可分别提高石油采收率 20.6％和 24.1％，提高石油采收率明显，评价结果祥见实施例 11 中的表一。

[0102] 实施例 13：

[0103] 实施例 6 制得的油茶皂甙型油田泡沫剂（应用代号：天然植物源 ZYH-0860 油田专用泡沫剂），经东营汇聚丰石油科技有限公司在胜利油田的一些油井中施工应用，如在草 4-8- 斜 313 井的泡沫流体酸化、郑 411- 平 3、平 4、平 5、平 63 等井的泡沫流体冲砂，GDGB1X9、B3X35 井的泡沫流体混排等都用该泡沫剂顺利完成施工并且取得不错效果。以草 4-8- 斜 313 井泡沫流体酸化为例的日生产曲线图如图 1 所示：

[0104] 由图 1 可以看出：该井泡沫酸化后增产比较明显，施工效果显著，这也充分说明了该油田泡沫剂的性能的优越性，能适应于油井中的泡沫流体冲砂、泡沫流体酸化、泡沫流体混排等工艺。

[0105] 实施例 14：

[0106] 对实施例 2 和实施例 9 作为油田泡沫剂的效果比较实验。

[0107] 对实施例 2 和实施例 9 制得的油茶皂甙型油田泡沫剂的效果如：表面张力、起泡体积（耐温前、后的泡沫高度）、泡沫的半衰期（耐温前、后的半衰期）的特性指标和驱油效果进行比较实验，其结果见表二：

[0108] 表二实施例 2 和实施例 9 制得的油田泡沫剂效果比较表

[0109]

效果名称	实验条件	指 标	
		实施例 2	实施例 9
外观	目测法	棕褐色	棕褐色
活性物含量	≥45%;	48.6%	49.0%
起泡体积（耐温前泡沫高度）	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%	400mL	403mL
	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	403mL	408mL
半衰期（耐温前半衰期）	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%	13350s	13400s
	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	14000s	14050s
起泡体积（耐温后泡沫高度）	120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%	398mL	401mL
	120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	400mL	405mL

[0110]

半衰期（耐温后半衰期）	**120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%**	**12700s**	**12900s**
	120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	**13600s**	**13800s**
表面张力	**浓度 0.3%**	**27.0mN/m**	**26.5mN/m**
	浓度 0.5%	**24.5mN/m**	**22.5mN/m**
驱油效果	**过滤法(实验室)**	**100%**	**100%**

[0111] 由表二可以看出：实施例 2 和实施例 9 制得的油茶皂甙型油田泡沫剂的性能相近，表面张力和半衰期（耐温后半衰期）实施例 9 略优于实施例 2；但驱油效果一致。

[0112] 实施例 15：

[0113] 对实施例 4 和实施例 10 作为油田泡沫剂的效果比较实验。

[0114] 对实施例 4 和实施例 10 制得的油茶皂甙型油田泡沫剂的效果如：表面张力、起泡体积（耐温前、后的泡沫高度）、泡沫的半衰期（耐温前、后的半衰期）的特性指标和驱油效果进行比较实验，其结果见表三：

[0115] 表三实施例 4 和实施例 10 制得的油田泡沫剂效果比较表

[0116]

效果名称	实验条件	指 标	
		实施例 4	实施例 10
外观	目测法	棕褐色	棕褐色
活性物含量	≥45%;	49.4%	49.1%
起泡体积（耐温前泡沫高度）	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%	410mL	410mL
	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	415mL	415mL

[0117]

半衰期（耐温前半衰期）	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%	14700s	14000s
	Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	16200s	15100s
起泡体积（耐温后泡沫高度）	120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%	365mL	403mL
	120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	385mL	405mL
半衰期（耐温后半衰期）	120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.3%	10800s	12900s
	120℃恒温 24h、Waring Blender 法、基液 100mL、浓度 0.5%	12600s	13800s
表面张力	浓度 0.3%	27.0mN/m	26.5mN/m
	浓度 0.5%	23.5mN/m	22.5mN/m
驱油效果	过滤法(实验室)	100%	100%

[0118] 由表三可以看出：实施例 4 和实施例 10 制得的油茶皂甙型油田泡沫剂的性能相近，表面张力、起泡体积（耐温后泡沫高度）和半衰期（耐温后半衰期）实施例 10 略优于实施例 4；但驱油效果一致。

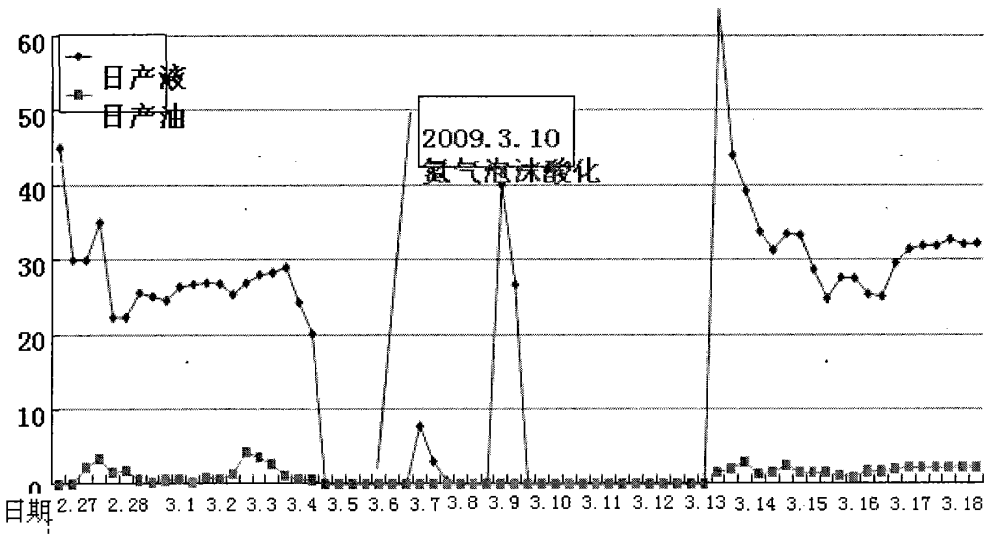

60
50
40
30
20
10
0
日产液
日产油
2009.3.10
氮气泡沫酸化
日期
2.27 2.28 3.1 3.2 3.3 3.4 3.5 3.6 3.7 3.8 3.9 3.10 3.11 3.12 3.13 3.14 3.15 3.16 3.17 3.18

图 1