



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107686723 A

(43)申请公布日 2018.02.13

(21)申请号 201710685073.2

(22)申请日 2017.08.11

(71)申请人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号

(72)发明人 熊春明 唐孝芬 魏发林 曾致翬
邵黎明 刘平德 吕静

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 姚亮 沈金辉

(51)Int.Cl.

C09K 8/594(2006.01)

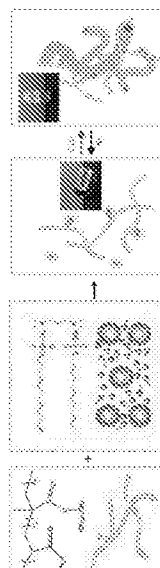
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

一种CO₂响应就地凝胶封窜溶胶及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明提供了一种CO₂响应就地凝胶封窜溶胶及其制备方法与应用。以质量百分比计,该CO₂响应就地凝胶封窜溶胶包括0.1-1wt%CO₂响应表面活性剂和0.5-5wt%疏水改性聚丙烯酰胺,余量为水,其中,CO₂响应表面活性剂的原料组分包括阴离子型表面活性剂和烷基多胺,阴离子型表面活性剂与烷基多胺的质量比为(0.5-4):1。该CO₂响应就地凝胶封窜溶胶适用于CO₂驱导致的油藏低pH值环境,使疏水改性的聚丙烯酰胺(HPAM)聚合物溶液就地凝胶化,封堵CO₂驱油藏中的非均质高渗带、天然/人工裂缝等气窜通道,实现控制和抑制或防止气窜,扩大气驱波及体积目的。



1. 一种CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,其特征在于:以质量百分比计,所述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶包括0.1-1wt% CO₂响应表面活性剂和0.5-5wt% 疏水改性聚丙烯酰胺,余量为水,

其中,所述CO₂响应表面活性剂的原料组分包括阴离子型表面活性剂和烃基多胺,所述阴离子型表面活性剂与烃基多胺的质量比为(0.5-4):1。

2. 根据权利要求1所述的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,其特征在于:所述疏水改性聚丙烯酰胺的质量浓度为0.7%-1.2%;

优选地,所述CO₂响应表面活性剂与疏水改性聚丙烯酰胺的质量比为(0.2-1):1。

3. 根据权利要求1所述的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,其特征在于:以质量百分比计,所述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶包括0.5-1wt% CO₂响应表面活性剂和0.5-2wt% 疏水改性聚丙烯酰胺,余量为水,

其中,所述CO₂响应表面活性剂包括阴离子型表面活性剂和烃基多胺,所述阴离子型表面活性剂与烃基多胺的质量比为(0.8-3):1。

4. 根据权利要求1所述的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,其特征在于:所述阴离子型表面活性剂为十二烷基磺酸钠。

5. 根据权利要求1所述的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,其特征在于:所述烃基多胺为四甲基丙二胺。

6. 根据权利要求1所述的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,其特征在于:所述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶在20℃-80℃温度下的粘度为35mPa-80mPa。

7. 根据权利要求1所述的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,其特征在于:所述溶胶在通入CO₂后转变为凝胶,所述凝胶在通入非酸性气体后恢复成溶胶。

8. 根据权利要求7所述的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,其特征在于:所述非酸性气体包括N₂和/或惰性气体。

9. 权利要求1-8任一项所述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶的制备方法,其包括以下步骤:

将阴离子型表面活性剂与烃基多胺按摩尔比(0.5-4):1在室温下混合,得到CO₂响应性表面活性剂;

将疏水改性聚丙烯酰胺在室温下溶于水,制得疏水改性聚丙烯酰胺溶液;将CO₂响应性表面活性剂与疏水改性聚丙烯酰胺溶液在室温下混合,制得CO₂响应就地凝胶封窜溶胶。

10. 权利要求1-8任一项所述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶在油田油藏开采中作为防窜剂的应用。

一种CO₂响应就地凝胶封窜溶胶及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于石油开采领域,涉及一种CO₂响应就地凝胶封窜溶胶及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 目前,CO₂驱已成为低渗/特低渗油田一种行之有效的开发方式,然而气窜制约了CO₂驱效果的充分发挥。低渗/特低渗油藏的严重非均质、天然/人工裂缝等进一步加剧气窜,严重降低了驱替效果。控制和抑制或防止气窜,扩大气驱波及体积对于提高低渗透/特低渗透油田CO₂驱开发效果意义重大。目前国内外的气窜防治与封堵技术,都是从改善CO₂的流度或利用化学剂封堵窜流层带以减缓气窜,目前使用的封气窜技术主要有水气交替(WAG)、CO₂泡沫、凝胶及泡沫凝胶(泡沫+凝胶段塞)、CO₂增稠等方法。例如:

[0003] 水气交替方法(WAG),在CO₂驱油过程中控制CO₂流动速度,防止CO₂驱早期突破的常用方法。主要机理是向油层中交替注入水/气段塞,降低水的相对渗透率来降低水的流度,从而改善水油流度比,扩大水的波及效率。尽管水的存在会阻碍CO₂混相的形成,但是由于水的粘度较高,在CO₂驱油前期,水段塞优先进入高渗层形成屏蔽,迫使CO₂气体转入油气藏基岩层或低渗层,提高气驱效率及低渗层的采收率,但该方法不能有效解决CO₂驱油藏气窜问题。

[0004] 泡沫封窜方法,利用泡沫降低气体流度的概念最早见于Bond和Holbrook1958年申请的专利,目前封气窜比较常用方法之一。泡沫能有效降低CO₂流度并改善驱替流体在非均质油层内的流动状况。但泡沫也有自身缺点,最大的问题就是泡沫的稳定性,泡沫的稳定性受许多因素影响,如温度、盐度、含油量、润湿性等。此外,泡沫封窜现场施工难度大,地面形成泡沫,没法注入;地下形成泡沫,质量及数量难以保证,同时封窜效果差。

[0005] 凝胶封窜方法,聚合物凝胶是控制气窜应用较多的方法,凝胶体系可以在气驱各个阶段对气窜进行控制,但许多凝胶都不耐酸,并不适合CO₂驱导致的油藏低pH值环境。有文献报道的封窜凝胶研究主要有:1)采用磺基化间苯二酚与甲醛反应生成凝胶;2)采用铬离子交联剂与聚丙烯酰胺或黄原胶交联生成凝胶;3)直接注入丙烯酰胺单体使之就地聚合形成凝胶方法;4)凝胶体系与泡沫段塞交替注入方法(泡沫+凝胶),但 these 方法凝胶化条件苛刻,效果不是太理想。

[0006] CO₂增稠抑窜方法,该方法的原理是在CO₂中加入增稠剂使其粘度增大。但由于常规聚合物和表面活性剂等增稠剂在CO₂中不溶或需要大量共溶剂增稠,因此导致CO₂增稠效果不佳,此外,CO₂增粘难度大、成本高,近年在CO₂增稠抑窜方法研究思路上没有突破性的进展。

[0007] 目前的上述封窜技术都没能有效解决油藏CO₂驱气窜问题,因此,寻找一种新的封窜体系势在必行。

发明内容

[0008] 鉴于上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种CO₂响应就地凝胶封窜溶胶及其制备方法与应用。该CO₂响应就地凝胶封窜溶胶能够适用于CO₂驱导致的油藏低pH值环境,使疏水改性的聚丙烯酰胺(HPAM)聚合物溶液就地凝胶化,封堵CO₂驱油藏中的非均质高渗带、天然/人工裂缝等气窜通道,实现控制和抑制或防止气窜,扩大气驱波及体积目的。

[0009] 为了达到前述的发明目的,本发明提供一种CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,以质量百分比计,所述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶包括0.1-1wt% CO₂响应表面活性剂和0.5-5wt%疏水改性聚丙烯酰胺,余量为水,

[0010] 其中,所述CO₂响应表面活性剂的原料组分包括阴离子型表面活性剂和烃基多胺,所述阴离子型表面活性剂与烃基多胺的质量比为(0.5-4):1。

[0011] 在上述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,优选地,所述疏水改性聚丙烯酰胺的质量浓度为0.7%-1.2%。

[0012] 在上述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,优选地,所述CO₂响应表面活性剂与疏水改性聚丙烯酰胺的质量比为(0.2-1):1。

[0013] 在上述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,优选地,以质量百分比计,所述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶包括0.5-1wt% CO₂响应表面活性剂和0.5-2wt%疏水改性聚丙烯酰胺,余量为水,

[0014] 其中,所述CO₂响应表面活性剂包括阴离子型表面活性剂和烃基多胺,所述阴离子型表面活性剂与烃基多胺的质量比为(0.8-3):1。

[0015] 在上述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,所述CO₂响应表面活性剂在所述疏水改性聚丙烯酰胺的疏水侧链周围形成球状胶束聚集体,所述疏水侧链包裹在所述球状胶束聚集体的内核中。因此,疏水改性聚丙烯酰胺的高分子链之间无法通过侧链间的疏水相互作用形成交联网络,溶胶的粘度较低,通过测试粘温曲线,在20℃-80℃范围内,溶胶的粘度从80mPa.s下降到35mPa.s左右。

[0016] 在上述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,优选地,所述阴离子型表面活性剂包括十二烷基磺酸钠。

[0017] 在上述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,优选地,所述烃基多胺包括四甲基丙二胺。

[0018] 在上述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,优选地,所述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶在20℃-80℃温度下的粘度为35mPa-80mPa。

[0019] 在上述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,优选地,所述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶在通入CO₂后转变为凝胶,所述凝胶在通入非酸性气体后恢复成溶胶;优选地,所述非酸性气体包括N₂和/或惰性气体。

[0020] 通入CO₂后,上述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中的CO₂响应性表面活性剂聚集体向蠕虫状转变,相互贯穿的蠕虫状胶束将带有疏水侧链的聚丙烯酰胺高分子缔合成三维空间网络结构,使整个封窜溶胶转变成凝胶。经测试,凝胶的储能模量(G')与聚合物聚丙烯酰胺高分子的浓度相关,聚合物聚丙烯酰胺高分子的浓度在0.7%-1.2%范围内时,随着聚丙烯酰胺高分子浓度的增大,凝胶储能模量(G')数值也增大。而对于固定浓度的封窜溶胶,在测试范围内,随着应力增大,凝胶储能模量(G')的数值基本恒定。通过非酸性气体替换凝胶中的氛围,比如用N₂把CO₂替换出来,凝胶逐渐向溶胶转变,最终获得的溶胶与初始溶胶的基本物化性能相近,再向溶胶中通入CO₂,所形成的凝胶的储能模量(G')也跟凝胶-溶胶转变前的

凝胶的储能模量近似,即上述CO₂响应就地凝胶封窜体系的溶胶-凝胶的转变过程是可逆的,溶胶、凝胶的物化性能也是可逆的。

[0021] 本发明还提供上述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶的制备方法,其包括以下步骤:

[0022] 将阴离子型表面活性剂与烃基多胺按摩尔比(0.5-4):1复配,合成CO₂响应性表面活性剂;

[0023] 将所述CO₂响应性表面活性剂与疏水改性聚丙烯酰胺复配,制得CO₂响应就地凝胶封窜溶胶。

[0024] 本发明还提供上述CO₂响应就地凝胶封窜溶胶在油田油藏开采中作为防窜剂的应用。

[0025] 本发明的有益效果是:

[0026] 相对于现有技术,本发明提供的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶的制备方法过程简单,操作简便。本发明制得的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶适用于CO₂驱导致的油藏低pH值环境,使疏水改性的聚丙烯酰胺(HPAM)聚合物溶液就地凝胶化,封堵CO₂驱油藏中的非均质高渗带、天然/人工裂缝等气窜通道,控制和抑制或防止气窜,扩大气驱波及体积,有效解决低渗油层CO₂驱气窜问题,且不会增加对环境的负影响,具有低毒和环境友好等优点。

附图说明

[0027] 图1是实施例1CO₂响应就地凝胶封窜溶胶在室温下的粘温测试曲线图;

[0028] 图2是实施例1-3的凝胶在不同应力下的凝胶储能模量变化曲线图;

[0029] 图3是实施例1的凝胶在循环通入CO₂和N₂过程中的储能模量变化曲线图;

[0030] 图4是实施例1CO₂响应就地凝胶封窜溶胶的响应原理图;

[0031] 图5A是测试例不同浓度CO₂响应性表面活性剂的封窜凝胶的应变扫描图;

[0032] 图5B是测试例不同浓度CO₂响应性表面活性剂的封窜凝胶的频率扫描图;

[0033] 图6是通入CO₂前后不同浓度的SDS/TMPDA的封窜溶胶的零切粘度曲线图。

具体实施方式

[0034] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明可实施范围的限定。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例提供了一种CO₂响应就地凝胶封窜溶胶的制备方法,其包括以下步骤:

[0037] 将十二烷基磺酸钠(SDS)与四甲基丙二胺(TMPDA)按摩尔比为2.5:1在室温下混合,合成CO₂响应性表面活性剂;

[0038] 将疏水改性聚丙烯酰胺在室温下溶于水,制得疏水改性聚丙烯酰胺溶液;将CO₂响应性表面活性剂与疏水改性聚丙烯酰胺溶液在室温下混合制得CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,

[0039] 在该CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,CO₂响应性表面活性剂的质量浓度为0.7%,疏水改性聚丙烯酰胺的质量浓度为1%,溶剂为水。

[0040] 将本实施例制得的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶在未通入CO₂时进行粘温测试,测试结果如图1所示,由图1可知,本实施例制得的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶在室温(20℃)下的

粘度为80mPa,温度升高,溶胶粘度下降,80℃时,溶胶粘度为35mPa左右。

[0041] 将本实施例制得的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶通入CO₂在室温下凝胶化24h,测试不同应力下凝胶的储能模量(G'),如图2所示,由图2可知,而对于固定浓度的封窜溶胶,在测试范围内,随着应力增大,凝胶储能模量(G')的数值基本恒定。

[0042] 在室温下对本实施例制得的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶进行溶胶-凝胶转变测试:

[0043] 向CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中通入CO₂,溶胶逐渐向凝胶转变,向凝胶中通入N₂置换出CO₂,凝胶又逐渐恢复成溶胶,再向该溶胶中通入CO₂,溶胶再次逐渐向凝胶转变,随后又向凝胶中通入N₂置换出CO₂,凝胶再次逐渐恢复成溶胶,测试通CO₂和N₂期间,溶胶的储能模量(G'),测试结果如图3所示,从图3的储能模量 G' 变化曲线中可以看出:溶胶体系通入CO₂后,逐渐转变成凝胶,且CO₂通入量越多,凝胶的粘度越大,储能模量(G')越大,向凝胶中通入N₂后,凝胶体系中的CO₂被置换出来,凝胶的粘度降低,最后恢复成粘度为80mPa的溶胶,且这个通CO₂-N₂-CO₂过程是可逆的,可以循环多次,这表明封窜体系的溶胶-凝胶变化也是可以反复可逆的。CO₂响应就地凝胶封窜溶胶的响应原理如图4所示,在通入CO₂前,CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中的疏水改性聚丙烯酰胺为长链高分子,由十二烷基磺酸钠(SDS)与四甲基丙二胺复配形成的CO₂响应表面活性剂在疏水改性聚丙烯酰胺的疏水侧链周围形成球状胶束聚集体,将疏水侧链包裹在球状胶束聚集体的之中,因此,疏水改性聚丙烯酰胺高分子长链无法通过其侧链间的疏水作用形成交联网络,形成粘度低的溶胶;通入CO₂后,在疏水改性聚丙烯酰胺的疏水侧链周围的球状胶束聚集体CO₂响应表面活性剂向蠕虫状胶束聚集体转变,并且相互贯穿,从而将带有疏水侧链的聚丙烯酰胺高分子缔合成三维空间网络结构,形成高粘度的凝胶,从而达到防窜封窜的效果。而当通入N₂将CO₂置换出凝胶体系后,蠕虫状胶束聚集体CO₂响应表面活性剂又转变为球状胶束聚集体,并将疏水改性聚丙烯酰胺的疏水侧链包裹在内核中,失去蠕虫状胶束贯穿支撑的聚丙烯酰胺高分子的三维空间网络结构被破坏,高粘度的凝胶体系又转变为低粘度的溶胶体系。可见,本实施例制得的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶的溶胶-凝胶过程属于物理交联。而上述的溶胶-凝胶转变测试也进一步验证了封窜体系的物理交联机理。

[0044] 因此,本实施例制得的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶适用于CO₂驱导致的油藏低pH值环境,使疏水改性的聚丙烯酰胺(HPAM)聚合物溶液就地凝胶化,封堵CO₂驱油藏中的非均质高渗带、天然/人工裂缝等气窜通道,控制和抑制或防止气窜,且配方采用的原料均为低毒成分,不会增加对环境的负影响,具有低毒和环境友好等特点。

[0045] 实施例2

[0046] 本实施例提供了一种CO₂响应就地凝胶封窜溶胶的制备方法,其包括以下步骤:

[0047] 将十二烷基磺酸钠(SDS)与四甲基丙二胺按摩尔比为3:1复配,合成CO₂响应性表面活性剂;

[0048] 将该CO₂响应性表面活性剂与疏水改性聚丙烯酰胺复配,制得CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,

[0049] 在该CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,CO₂响应性表面活性剂的质量浓度为0.85%,疏水改性聚丙烯酰胺的质量浓度为1.2%,溶剂为水。

[0050] 该CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,CO₂响应表面活性剂在所述疏水改性聚丙烯酰胺的疏水侧链周围形成球状胶束聚集体,所述疏水侧链包裹在由疏水改性聚丙烯酰胺主链团

成的内核中。

[0051] 将本实施例制得的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶通入CO₂在室温下凝胶化24h,测试不同应力下凝胶的储能模量(G'),如图2所示。

[0052] 实施例3

[0053] 将十二烷基磺酸钠(SDS)与四甲基丙二胺按摩尔比为0.8:1复配,合成CO₂响应性表面活性剂;

[0054] 将该CO₂响应性表面活性剂与疏水改性聚丙烯酰胺复配,制得CO₂响应就地凝胶封窜溶胶,

[0055] 在该CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,CO₂响应性表面活性剂的质量浓度为0.6%,疏水改性聚丙烯酰胺的质量浓度为0.7%,溶剂为水。

[0056] 将本实施例制得的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶通入CO₂在室温下凝胶化24h,测试不同应力下凝胶的储能模量(G'),如图2所示。

[0057] 由图2可知,封窜溶胶形成的凝胶的储能模量(G')还与聚合物聚丙烯酰胺高分子的浓度相关,聚合物聚丙烯酰胺高分子的浓度在0.7%-1.2%范围内时,随着聚丙烯酰胺高分子浓度的增大,凝胶储能模量(G')数值也增大。

[0058] 测试例:

[0059] 在室温下对实施例1-3制得地CO₂响应就地凝胶封窜溶胶进行流变性能测试,

[0060] 将疏水改性聚丙烯酰胺和CO₂响应表面活性剂复配之后,疏水聚丙烯酰胺的零切粘度下降了4个数量级,由储能模量(G') $>$ 损耗模量(G'')转变为储能模量(G') $<$ 损耗模量(G'')。一般疏水改性聚丙烯酰胺溶于水呈凝胶状,但在加入CO₂响应性表面活性剂(SDS/TMPDA)之后,疏水侧链被屏蔽,屏蔽作用使整个封窜体系为溶胶状态,方便注入;在通入CO₂封窜体系由溶胶状态向凝胶状态转变,形成封堵。

[0061] 固定疏水改性聚丙烯酰胺的用量,复配不同含量的CO₂响应性表面活性剂(SDS/TMPDA),获得不同封窜溶胶,然后通入等量CO₂进行凝胶,然后对封窜凝胶进行应变扫描及频率扫描。扫描结果如图5A-5B所示,图5B显示,疏水改性聚丙烯酰胺用量一定时,凝胶强度有一个先增大后减弱的过程。这是因为CO₂响应性表面活性剂过少时,蠕虫状的胶束难以互相贯穿疏水改性聚丙烯酰胺高分子长链,凝聚强度低;而CO₂响应性表面活性剂过高时,疏水改性聚丙烯酰胺高分子长链上的所有疏水侧链都被单独包裹,交联密度降低,凝胶强度低。由此可见,CO₂响应表面活性剂与疏水改性聚丙烯酰胺的质量比控制在(0.2-1):1时,封窜溶胶能形成高强度的凝胶。

[0062] 本测试例还测试了阴离子型表面活性剂对CO₂响应就地凝胶封窜溶胶的影响:

[0063] 固定疏水改性聚丙烯酰胺和CO₂响应性表面活性剂的用量,控制SDS和TMPDA的浓度,测试封窜溶胶的零切粘度,不同浓度的SDS/TMPDA体系在通入CO₂前后的零切粘度如图6所示,由图6可知,在CO₂通入前,CO₂响应就地凝胶封窜溶胶的零切粘度为0,且随着SDS浓度的增加,CO₂响应就地凝胶封窜体系的零切粘度基本不变;通入CO₂后,随着SDS浓度的增加,体系的零切粘度逐渐增加,流变上也体现出同样的增稠性。

[0064] 由此可见,本发明提供的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶中,CO₂响应性表面活性剂浓度对封窜体系封窜效果有关键作用,而影响CO₂响应性表面活性剂作用的主要因素是阴离子型表面活性剂的浓度。

[0065] 综上所述,本发明提供的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶的制备方法过程简单,操作简便。本发明制得的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶在室温下具有良好的反复可逆的溶胶-凝胶转变反应性能,并且当通入的气氛变化时,这种溶胶-凝胶转变也是可逆的。本发明的CO₂响应就地凝胶封窜溶胶尤其适用于CO₂驱导致的油藏低pH值环境,可以利用地层裂缝或大孔道中丰富的CO₂资源使疏水改性的聚丙烯酰胺(HPAM)聚合物溶液实现就地凝胶化,封堵CO₂驱油藏中的非均质高渗带、天然/人工裂缝等气窜通道,达到控制和抑制或防止气窜的目的,且配方采用的原料均为低毒成分,不会增加对环境的负影响,具有低毒和环境友好等特点,因此具有非常广阔的应用前景预期。

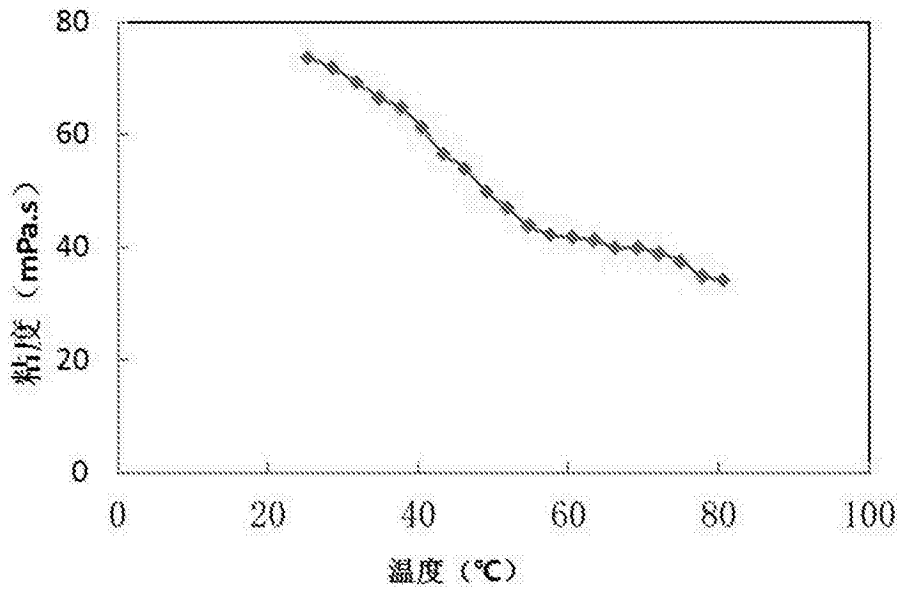


图1

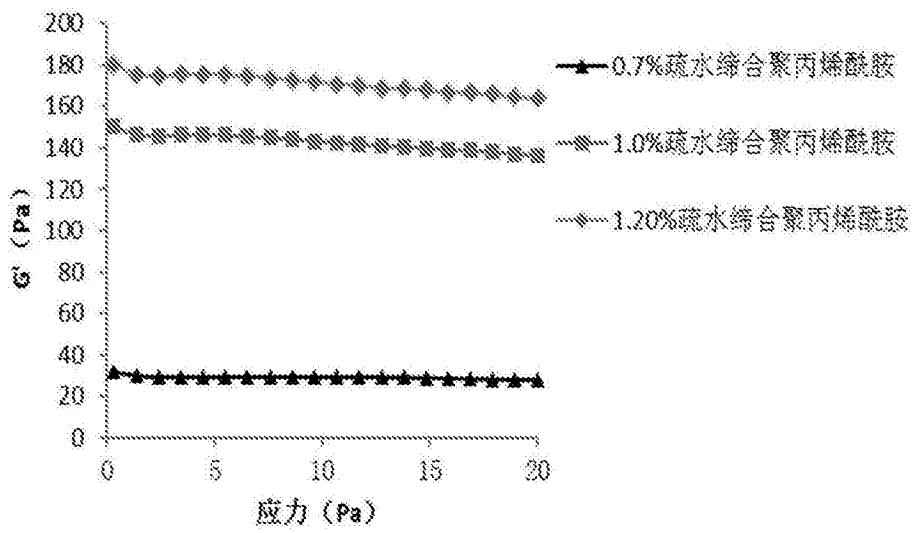


图2

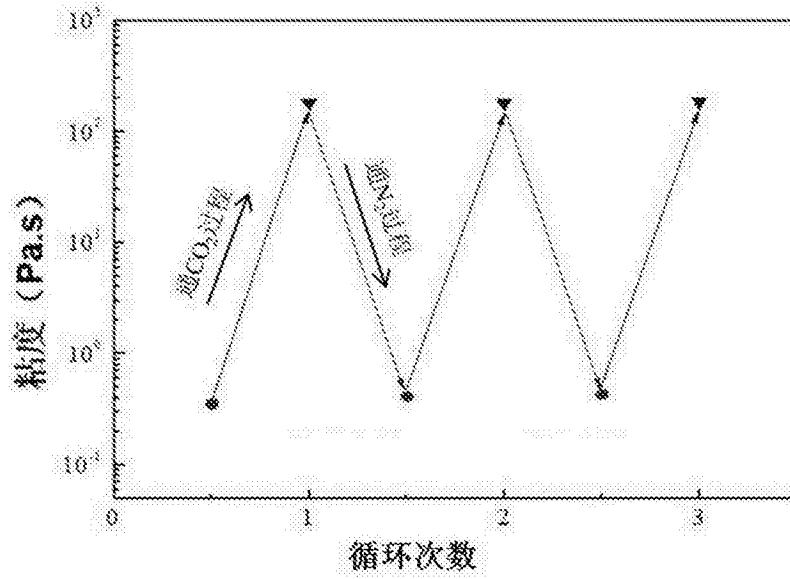


图3

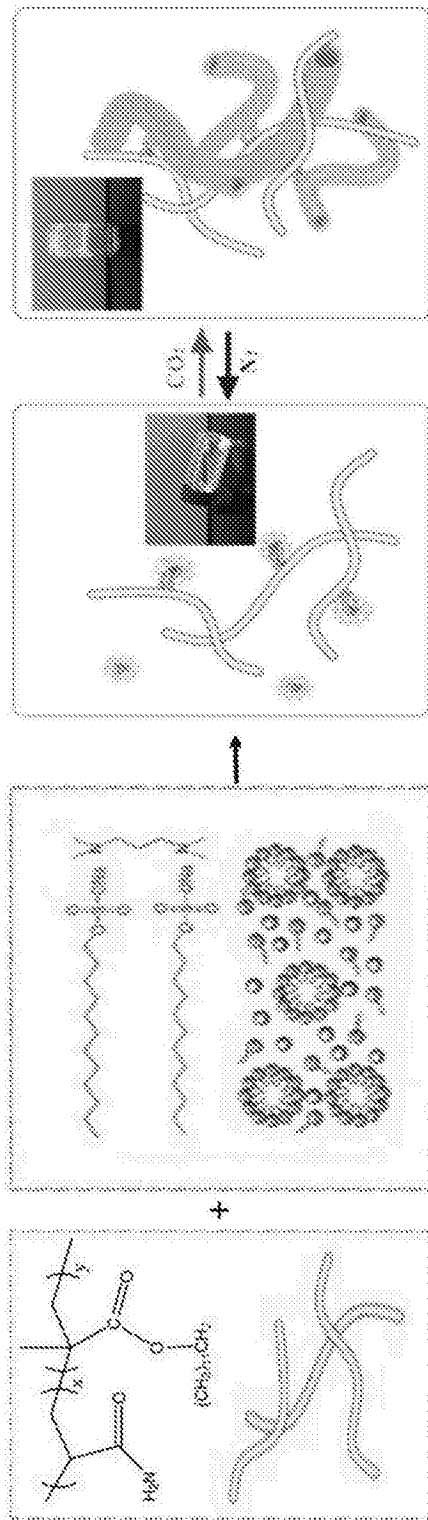


图4

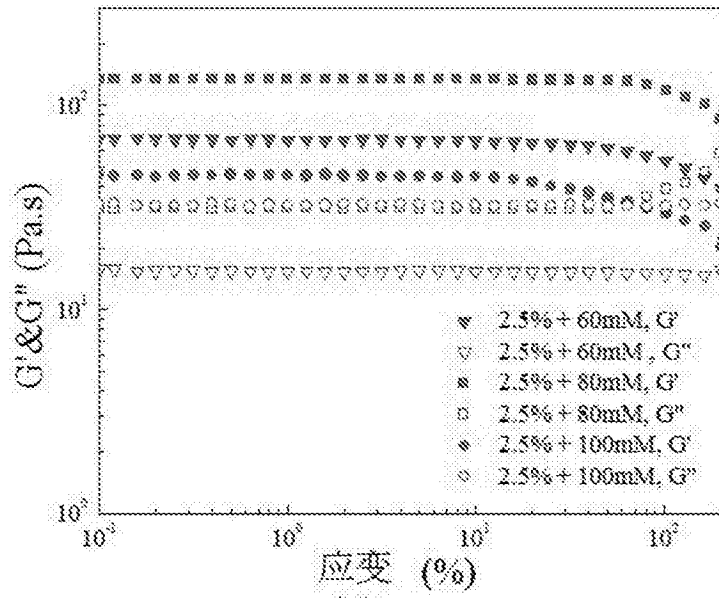


图5A

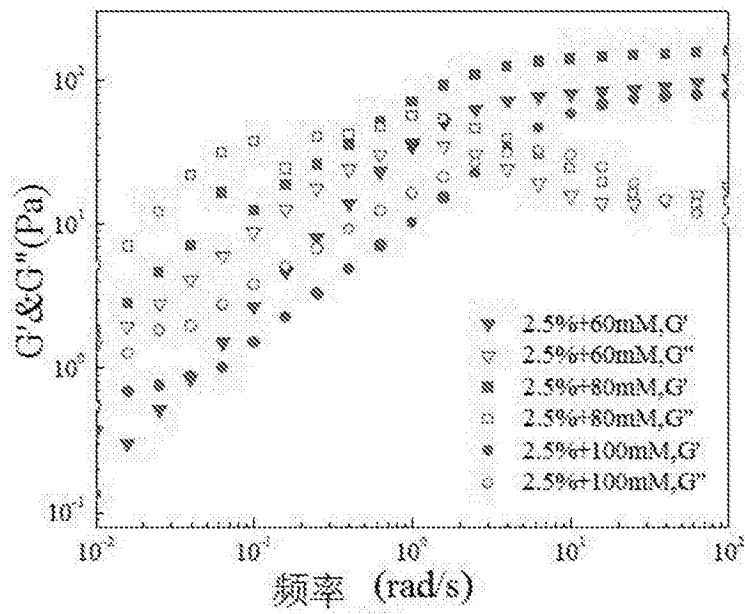


图5B

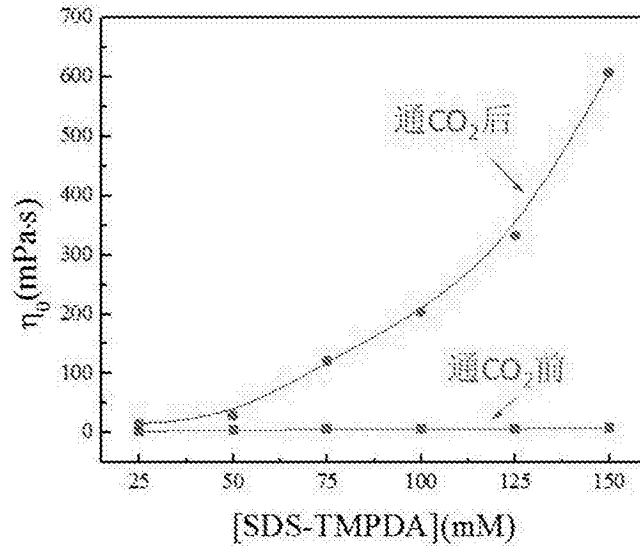


图6