



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111139051 B

(45) 授权公告日 2020.11.20

(21) 申请号 202010262672.5

(22) 申请日 2020.04.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111139051 A

(43) 申请公布日 2020.05.12

(73) 专利权人 山东新港化工有限公司
地址 257081 山东省东营市东营港经济开发
区港西六路以东、港北一路以北

(72) 发明人 姜力华 李慎伟 齐书磊 祝东明
秦玉斌 丁锡刚 吴庆凯 李金平
胡朋朋 杨姗

(74) 专利代理机构 青岛清泰联信知识产权代理
有限公司 37256
代理人 张洁

(51) Int.Cl.

C09K 8/594 (2006.01)

C09K 8/584 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103881683 A, 2014.06.25

WO 2019050909 A1, 2019.03.14

CN 110317595 A, 2019.10.11

杨昌华. 高温高盐油藏CO₂驱泡沫封窜体系
研究与应用.《石油钻采工艺》.2012,

王维波等.CO₂泡沫体系性能改善方法的研
究进展.《油田化学》.2017,749-755.

审查员 郭钰铂

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

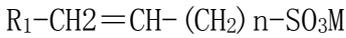
稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提出一种稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂及其制备方法和应用,属于稠油油藏CO₂驱用技术领域,能够解决现有泡沫封窜剂工艺复杂、泡沫能力差、稳定性不高等技术问题。该稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂中α-烯基磺酸盐的质量浓度为40-60%,季铵盐型咪唑啉的质量浓度为10-20%,羟乙基纤维素的质量浓度为3-5%,Na₅P₃O₁₀的质量浓度为10-15%,余量为水。本发明能够有效控制气窜和流度,进而提高CO₂驱的波及体积,以达到调驱和等流度控制的目的,进而实现提高采收率的目标。

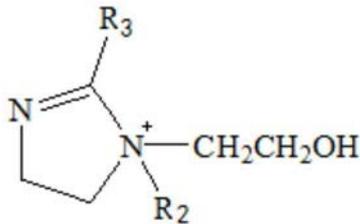
1. 稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂,其特征在于,所述泡沫封窜剂中α-烯基磺酸盐的质量浓度为40-60%,季铵盐型咪唑啉的质量浓度为10-20%,羟乙基纤维素的质量浓度为3-5%,Na₅P₃O₁₀的质量浓度为10-15%,余量为水;

所述α-烯基磺酸盐分子式为:



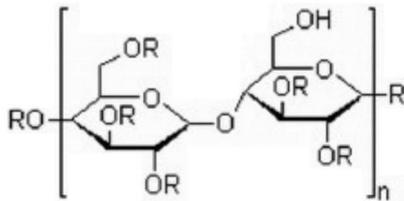
其中,R₁为具有9-13个碳的烷基,n为1-3的任一整数,M选自Na⁺或K⁺;

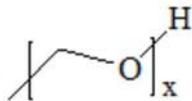
所述季铵盐型咪唑啉分子式为:



其中,R₂为(CH₂)_nCOO⁻或(CH₂)_nSO₃⁻,n为1-4的整数,R₃为碳原子数小于4的烷基;

所述羟乙基纤维素分子式为:



其中,R为H或  x=1或2,n选自150-7500的任一整数。

2. 根据权利要求1所述的稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

向反应釜内加入一定量的水,于反应温度40℃-60℃、搅拌下向反应釜内加入Na₅P₃O₁₀,直至Na₅P₃O₁₀溶解;

然后向反应釜中缓慢加入羟乙基纤维素,继续搅拌直至溶解;

随后向反应釜内依次加入α-烯基磺酸盐和季铵盐型咪唑啉,搅拌混匀后,得到所述稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,反应中水、Na₅P₃O₁₀和羟乙基纤维素的质量比为(4.0-5.7):(3.0-3.4):1.0。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,反应中α-烯基磺酸盐、季铵盐型咪唑啉和水的质量比为(2.0-6.0):1.0:(1.0-1.7)。

5. 根据权利要求1所述的稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂在稠油油藏CO₂驱中的应用。

6. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于,所述泡沫封窜剂适用于油藏温度≤160℃,矿化度<100×10³mg/L,Ca²⁺、Mg²⁺浓度之和<1200mg/L,油藏渗透率范围为0.05×10³μm²-5000×10³μm²的CO₂驱中。

7. 根据权利要求5所述的应用,其特征在于,所述泡沫封窜剂用于室内实验时,加入质量浓度为0.5%时,起泡体积不小于195mL,半衰期不小于65min;加入质量浓度为1.0%时,

缓蚀率不低于73%。

稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于稠油油藏CO₂驱用技术领域,尤其涉及一种稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 稠油油藏CO₂驱是一种成熟的提高采收率的方法,具有降低原油粘度、提高驱油效率、改善地层渗透率、抑制粘土颗粒膨胀及应用范围广、成本较低等优势。国外CO₂采油技术应用最多的是美国、加拿大、前苏联、英国等,近年来CO₂采油在美国仅次于热采技术,可提高采收率15%-25%。国内大庆油田、胜利油田、中原油田、辽河油田、江苏油田等都进行了CO₂驱油实验,取得了一定的效果。

[0003] 在CO₂驱油过程中,由于地层的非均质以及CO₂流度比原油高很多,将会导致气窜和粘性指进。因而控制气窜和流度,进而提高CO₂驱的波及体积,以达到调驱和等流度控制的目的,是今后CO₂驱提高采收率研究和应用的关键。尤其对于难以实现CO₂混相驱的油藏和油藏内部分区域,封堵、调驱和流度控制对于提高采收率非常重要。

[0004] 专利申请CN106318362A公开了一种驱油用二氧化碳泡沫剂及其制备方法,所述的泡沫剂主剂椰子油酸二乙醇胺起泡能力较差,稳定性不强,难以形成持续有效地增泡、稳泡效果。专利申请CN105038756A公开了一种驱油用添加亲水型纳米颗粒的二氧化碳泡沫体系及其制备方法,所述的泡沫剂主剂月桂醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、亲水型二氧化硅纳米颗粒生产工艺复杂,成本较高。至今,工艺更简单、能耗更低、泡沫效果更好兼具缓蚀性能的CO₂驱用泡沫封窜剂尚未公开报道或披露。

发明内容

[0005] 本发明提出一种稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂及其制备方法和应用,该CO₂驱用泡沫封窜剂工艺简单、半衰期长、泡沫效果好且兼具缓蚀性能,可有效控制CO₂气窜和流度,并提高驱油效率。

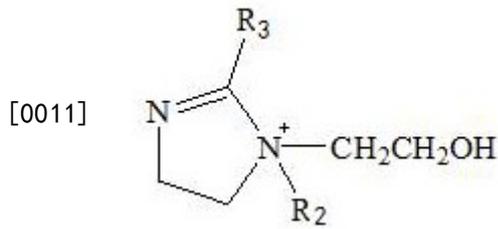
[0006] 为了达到上述目的,本发明提供了一种稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂,所述泡沫封窜剂中 α -烯基磺酸盐的质量浓度为40-60%,季铵盐型咪唑啉的质量浓度为10-20%,羟乙基纤维素的质量浓度为3-5%,Na₅P₃O₁₀的质量浓度为10-15%,余量为水。该体系具有优良的泡沫性能,且兼具缓蚀能力。

[0007] 作为优选,所述 α -烯基磺酸盐分子式为:

[0008] $R_1-CH=CH-(CH_2)_n-SO_3M$

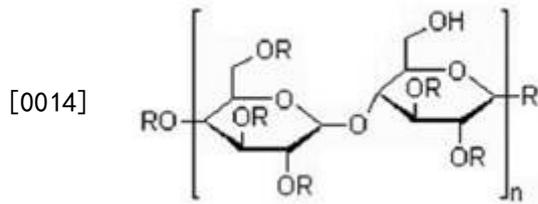
[0009] 其中,R₁为具有9-13个碳的烷基,n为1-3的任一整数,M选自 Na⁺或K⁺。可以理解的是,在相同条件下,随着碳链的增长, α -烯基磺酸盐的溶解度下降。但在比较宽的碳数范围(C12-C18)内都有较好的溶解性。其中,碳数为14、16时溶解性和发泡性均较好。

[0010] 作为优选,所述季铵盐型咪唑啉分子式为:



[0012] 其中, R_2 为 $(CH_2)_nCOO^-$ 或 $(CH_2)_nSO_3^-$, 其中羧基、磺基的加入可使咪唑啉分子具有优良的生物降解性能和泡沫稳定性, 但其可以并不限于羧基、磺基。n 为 1-4 的整数, 例如还可以为 2、3, R_3 为碳原子数小于 4 的烷基, 例如可以为甲基、乙基、丙基、异丙基等。

[0013] 作为优选, 所述羟乙基纤维素分子式为:



[0015] 其中, R 为 H 或 , x=1 或 2, n 为分子量 150-7500 的任一整数。

[0016] 数。该技术方案中, R 的选择有助于实现速溶、短时间内起到稳泡作用。所述羟乙基纤维素的优选粘度为 $800\text{mPa} \cdot \text{s}$ - $1300\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0017] 本发明提供了一种根据上述任一项技术方案所述的稠油油藏 CO_2 驱用泡沫封窜剂制备方法, 所述制备方法原料易于获取、操作简单、成本较低、易于实现产业化。包括以下步骤:

[0018] 向反应釜内加入一定量的水, 于反应温度 40°C - 60°C 、搅拌下向反应釜内加入 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 直至 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 溶解;

[0019] 然后向反应釜中缓慢加入羟乙基纤维素, 继续搅拌直至溶解;

[0020] 随后向反应釜内依次加入 α -烯基磺酸盐和季铵盐型咪唑啉, 搅拌混匀后, 得到所述稠油油藏 CO_2 驱用泡沫封窜剂。

[0021] 作为优选, 反应中水、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 和羟乙基纤维素的质量比为 $(4.0-5.7):(3.0-3.4):1.0$ 。例如, 质量比可以为 $4.0:3.0:1$ 、 $4.0:3.4:1$ 、 $5.7:3.0:1$ 、 $5.7:3.4:1$ 等。

[0022] 作为优选, 反应中 α -烯基磺酸盐、季铵盐型咪唑啉和水的质量比为 $(2.0-6.0):1.0:(1.0-1.7)$ 。例如, 质量比可以为 $2.0:1.0:1.0$ 、 $2.0:1.0:1.7$ 、 $6.0:1.0:1.0$ 、 $6.0:1.0:1.7$ 等。

[0023] 本发明提供了一种根据上述任一项技术方案所述的稠油油藏 CO_2 驱用泡沫封窜剂在稠油油藏 CO_2 驱中的应用。

[0024] 作为优选, 所述泡沫封窜剂适用于油藏温度 $\leq 160^\circ\text{C}$, 矿化度 $< 100 \times 10^3 \text{mg/L}$, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度之和 $< 1200 \text{mg/L}$, 油藏渗透率范围为 $0.05 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ - $5000 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ 的 CO_2 驱中。

[0025] 作为优选, 所述泡沫封窜剂用于室内实验时, 加入质量浓度为 0.5% 时, 起泡体积不小于 195mL, 半衰期不小于 65min; 加入质量浓度为 1.0% 时, 缓蚀率不低于 73%。

[0026] 与现有技术相比, 本发明的优点和积极效果在于:

[0027] 1、本发明提供的稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂起泡、稳泡性能好,耐温性和抗硬水能力强,且兼具一定的缓蚀性能;

[0028] 2、本发明提供的稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂可适应地层水及油藏渗透率的变化,施工过程中能够大幅减少缓蚀剂的加入,对原油破乳无影响、对原油后期加工无影响;

[0029] 3、本发明提供的稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂溶解性好、现场配制简单易行、性价比高,安全性能好、无毒无害、无异味等。

具体实施方式

[0030] 为了更清楚详细地介绍本发明实施例所提供的稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂及其制备方法和应用,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0031] 产品性能测定方法:

[0032] 1. 稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂起泡体积和半衰期测定

[0033] 采用多参数动态泡沫测定仪(法国TECLIS公司),对所述产品进行起泡体积、泡沫半衰期测试。

[0034] 1.1启动超级恒温水浴使超级恒温水浴温度稳定在(50±0.1)℃,同时将0.5%泡沫封窜剂溶液置于水浴内预热。

[0035] 1.2打开多参数动态泡沫测定仪电源开关、高纯CO₂(纯度>99.99%)气源开关。实验前先用蒸馏水冲洗测试管内壁,然后用待测溶液冲洗测试管内壁,冲洗应完全充分,直至内壁无残留泡沫。

[0036] 1.3校准合格后,设置气流速度为100mL/min,充气时间为100s,点击“开始”,进入多参数动态评定界面,开始实验。充气结束后,关闭气源。实验过程中注意观察,至泡沫半衰期出现,点击“停止”,结束实验。

[0037] 1.4作出瞬时泡沫体积(VF)随时间(t)变化曲线,取测试管中充入气体后产生的泡沫最大瞬时体积为起泡体积,查出泡沫体积从最大衰减至一半时所用时间为泡沫半衰期($t_{1/2F}$)。

[0038] 2. 稠油油藏CO₂驱用泡沫封窜剂缓蚀率测定

[0039] 采用常压静态腐蚀速率及缓蚀率测定方法,对所述产品进行缓蚀率测试。

[0040] 2.1按SY/T 5273-2000中3.6.6的方法向两个1000mL的试瓶中分别加入试验介质1000mL和990mL,其中加有1000mL试验介质的试瓶作为空白,另外一瓶加入浓度为1%的泡沫封窜剂溶液10mL,混合均匀;将处理好的试片分别挂于两个试瓶中,平行挂3片,迅速将瓶口密封。

[0041] 2.2将已密封好的试瓶置于水浴锅或恒温箱中,在80℃±2℃恒温,静置7d。试验满7d后,取出试片,按SY/T 5273-2000中3.6.10进行试片后处理。

[0042] 2.3缓蚀率按下式计算

$$[0043] \quad D_p = \frac{\Delta m_0 - \Delta m}{\Delta m_0} \times 100\%$$

[0044] 式中： D_p -缓蚀率，%； Δm_0 -空白试验的试片失重，g； Δm -加缓蚀剂的试片失重，g。

[0045] 实施例1

[0046] 将170Kg的水加入到反应釜内，控制温度40℃，正常搅拌下，向反应釜内加入100Kg $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ，待全溶后，逐渐缓慢加入羟乙基纤维素30Kg，保持原转速继续搅拌溶解，之后再依次加入600Kg的 α -烯基磺酸钠、100Kg的季铵盐型咪唑啉，充分搅拌后混匀，即得均一透明的稠油油藏 CO_2 驱用泡沫封窜剂。

[0047] 将所得泡沫封窜剂进行按上述产品性能测定方法分别测定起泡体积、半衰期以及缓蚀率，测定结果如下：

名称	起泡体积, mL	半衰期, min	缓蚀率, %
实施例 1	195	72	76

[0049] 实施例2

[0050] 将185Kg的水加入到反应釜内，控制温度55℃，正常搅拌下，向反应釜内加入125Kg $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ，待全溶后，逐渐缓慢加入羟乙基纤维素40Kg，保持原转速继续搅拌溶解，之后再依次加入500Kg的 α -烯基磺酸钠和150Kg的季铵盐型咪唑啉，充分搅拌后混匀，即得均一透明的稠油油藏 CO_2 驱用泡沫封窜剂。

[0051] 将所得泡沫封窜剂进行按上述产品性能测定方法分别测定起泡体积、半衰期以及缓蚀率，测定结果如下：

名称	起泡体积, mL	半衰期, min	缓蚀率, %
实施例 2	200	77	73

[0053] 实施例3

[0054] 将175Kg的水加入到反应釜内，控制温度60℃，正常搅拌下，向反应釜内加入115Kg $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ，待全溶后，逐渐缓慢加入羟乙基纤维素35Kg，保持原转速继续搅拌溶解，之后再依次加入550Kg的 α -烯基磺酸钠、125Kg的季铵盐型咪唑啉，充分搅拌后混匀，即得透明的稠油油藏 CO_2 驱用泡沫封窜剂。

[0055] 将所得泡沫封窜剂进行按上述产品性能测定方法分别测定起泡体积、半衰期以及缓蚀率，测定结果如下：

名称	起泡体积, mL	半衰期, min	缓蚀率, %
实施例 3	198	71	75

[0057] 实施例4

[0058] 将200Kg的水加入到反应釜内，控制温度50℃，正常搅拌下，向反应釜内加入150Kg $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ，待全溶后，逐渐缓慢加入羟乙基纤维素50Kg，保持原转速继续搅拌溶解，之后再依次加入400Kg的 α -烯基磺酸钠和200Kg的季铵盐型咪唑啉，充分搅拌后混匀，即得透明的稠油油藏 CO_2 驱用泡沫封窜剂。

[0059] 将所得泡沫封窜剂进行按上述产品性能测定方法分别测定起泡体积、半衰期以及

缓蚀率,测定结果如下:

名称	起泡体积, mL	半衰期, min	缓蚀率, %
[0060] 实施例 4	199	65	74

[0061] 实施例5

[0062] 将195Kg的水加入到反应釜内,控制温度45℃,正常搅拌下,向反应釜内加入135Kg $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$,待全溶后,逐渐缓慢加入羟乙基纤维素45Kg,持原转速继续搅拌溶解,之后再依次加入450Kg的 α -烯基磺酸钠和175Kg的季铵盐型咪唑啉,充分搅拌后混匀,即得透明的稠油油藏 CO_2 驱用泡沫封窜剂。

[0063] 将所得泡沫封窜剂进行按上述产品性能测定方法分别测定起泡体积、半衰期以及缓蚀率,测定结果如下:

名称	起泡体积, mL	半衰期, min	缓蚀率, %
[0064] 实施例 5	197	66	76