



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103320112 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201310258395. 0

CN 102391417 A, 2012. 03. 28,

(22) 申请日 2013. 06. 26

GB 2091320 A, 1982. 07. 28,

(73) 专利权人 西南石油大学

US 4409110 A, 1983. 10. 11,

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道  
8号

王俊等. 星型聚合物破乳剂的合成与性能研究. 《精细化工》. 2002, 第 19 卷 (第 03 期), 169-172.

(72) 发明人 赖南君 张雪 叶仲斌 侯经洲  
张艳 漆小芳

审查员 汪婧

(51) Int. Cl.

C09K 8/588(2006. 01)

C08F 283/04(2006. 01)

C08F 220/56(2006. 01)

C08F 220/06(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102965094 A, 2013. 03. 13,

CN 102220121 A, 2011. 10. 19,

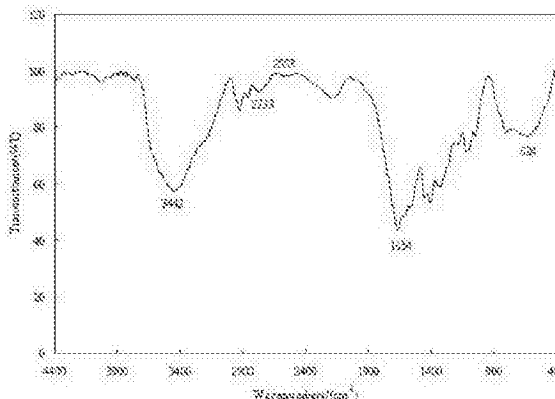
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

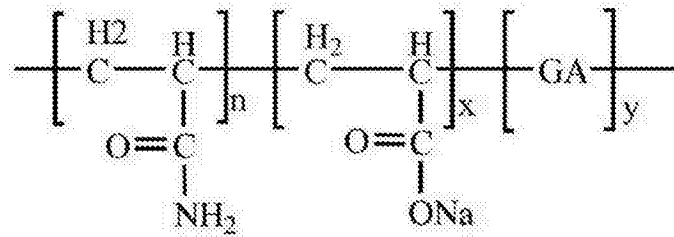
一种抗剪切树枝聚合物驱油剂及其合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种新型抗剪切树枝聚合物驱油剂及其合成方法。其技术方案是：所用原料及单体的质量百分数为：丙烯酰胺 AM73. 5-84. 95%，丙烯酸钠 NaAA15-25%，1, 3- 丙二胺为核的聚酰胺-胺改性树枝骨架 GA0. 05-1. 5%。其合成方法：在反应器中加入 NaAA, 加入纯水, 用 NaOH 调节 pH 为 6. 5-7. 5, 搅拌加入 AM、GA, 配制成 15-30% 的溶液, 通氮气 20min, 再加入引发剂, 继续通氮气 10-20min, 在 30-60℃ 反应 3-10h; 最后洗涤、粉碎、烘干, 制得 AM/NaAA/GA 三元聚合物。本发明聚合物表现出良好的剪切稀释性, 能较好的解决中低渗透油藏的注入问题, 在低剪切作用下, 聚合物粘度能快速恢复, 实现良好的流度控制能力和降低水相渗透率的能力, 提高聚合物溶液波及体积的能力, 能有效的提高模拟原油采收率约 12. 3%。

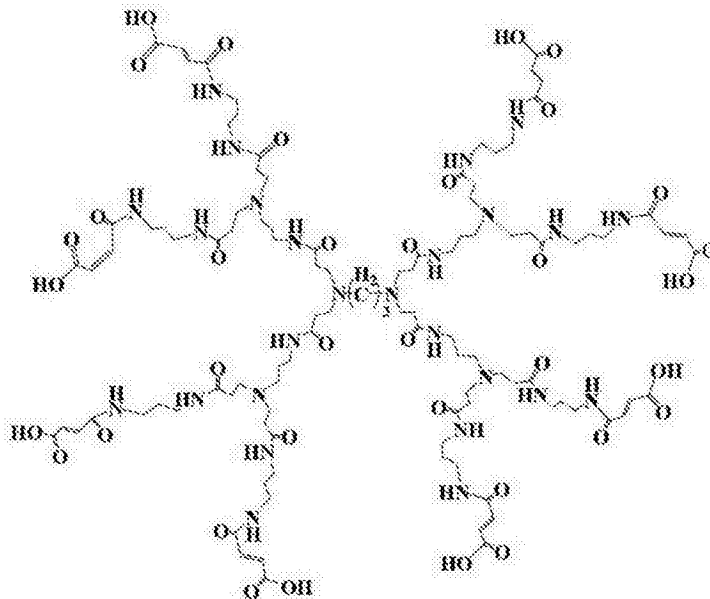


1. 一种抗剪切树枝聚合物驱油剂在油田的应用,其特征在於,该抗剪切树枝聚合物驱油剂为丙烯酰胺代号 AM, 丙烯酸钠代号 NaAA, 1, 3- 丙二胺为核的聚酰胺 - 胺改性树枝骨架代号 GA 三种结构单元构成的 AM/NaAA/GA 三元聚合物,其结构如下:



其质量百分比:n 为 73.5-84.95%, x 为 15-25%, y 为 0.05-1.5%;

其中,1, 3- 丙二胺为核的聚酰胺 - 胺改性树枝骨架 GA 结构为:



将上述三元聚合物配制成浓度为 2000mg/L 的水溶液,经吴茵搅拌器 1 档剪切 20s 后,表观粘度为 17.1mPa·s,粘度保留率达到 88.9%,总矿化度为 10069.8mg/L,实验温度 45℃;

用该聚合物溶液进行驱油,即用配置水将聚合物配制成浓度为 1500mg/L 的溶液,实验用油的粘度为 70.34mPa·s,温度 65℃,剪切速率 7.34s<sup>-1</sup>,所用岩心为人造岩心,长度 25.0cm,直径 2.5cm,中间带有测压点的填砂管中,孔隙度 22.8%,渗透率 823.1×10<sup>3</sup>μm<sup>2</sup>;

将岩心建立束缚水饱和度后用注入水驱油,驱替流速为 0.50mL/min,至含水率达 98%,接着以 0.25mL/min 的速度注入 0.3PV 孔隙体积聚合物;

以 0.50mL/min 的驱替流速后续水驱至含水率达 98%,结果显示,该聚合物驱油剂模拟提高原油采收率较常规聚合物体系提高 12.3%。

## 一种抗剪切树枝聚合物驱油剂及其合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工生产技术领域,尤其涉及一种用于油田油藏驱油提高原油采收率的新型抗剪切树枝聚合物驱油剂及其合成方法。

### 背景技术

[0002] 随着石油天然气勘探开发的不断深入和油气资源需求的不断增长,中低渗透油藏已逐渐成为我国油气资源的主要来源之一。我国已经探明的油藏储量中,中低渗透地质油藏储量占已探明油气资源地质储量的 1/3 以上,占“九五”以来新增储量和投入开发的地质储量的 3/4 左右。(胡文瑞.低渗透油气田开发概论(上册)[M].北京:石油工业出版社,2009.)然而,由于中低渗透油藏存在储层渗透率低、自然能量不足、弹性能量衰竭快、油井产量递减快和开发水平低等诸多不足,导致在中低渗透油藏注水开发中出现注水压力高、成本高、渗透率降低严重、石油产能低等一系列问题。(江怀友,李治平,郭建平,等.世界低渗透油气开发现状[J].中国石油企业,2009(9),56~57);

[0003] 国内中低渗透油田主要采用注水开发,而化学驱是注水开发油田到后期的必然阶段。(Pye D. J.,Gogarthy W. B. Improved secondary recovery by control of water mobility[J]. Journal of Petroleum Technology. 1964, (16):911~916.)由于成本等原因,国内化学驱提高采收率主要以聚合物驱为主。常规的聚合物,如部分水解丙烯酰胺(HPAM)、黄原胶等主要是针对高渗透油藏提高采收率开发的,不能很好的满足中低渗油藏驱替的需要,严重制约着中低渗透油气资源的勘探开发。(Thomas W. M., Wang D. W. Acrylamide Polymers[C]. H. F. Mark, N. M. Bikalasc. G. Overberger. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: John Wiley& Sons. 1985, (1):169.; Francois J., Truong N. D., Medjahdi G. Aqueous solutions of acrylamide-acrylic acid copolymers: stability in the presence of alkaline earth cations[J]. Polymer. 1997, 38(25), 6115-6127.)

[0004] 中低渗油藏聚合物驱的关键矛盾是聚合物溶液注入性与其在油藏深部扩大波及体积能力之间的矛盾,而符合该类油藏条件的聚合物驱油剂理论上应具有以下性能:在高剪切速率下能够保持较低的粘度,从而有利于聚合物溶液的注入;而在较低剪切速率下利用其存在的树枝状结构,增大聚合物分子间的作用力,使粘度能够大幅恢复,从而有利于扩大波及体积。(张涛.低渗透油层提高采收率实验及理论研究[D].大庆石油学院博士论文,2009.)

[0005] 树枝状聚合物,顾名思义是像树一样的聚合物,树枝状聚合物是当前正在蓬勃发展的一类新的有机聚合物,它是一类具有三维立体结构的、高度有序的聚合物。与传统高分子相比,这类聚合物在合成时,可以在分子水平上严格控制、设计分子的大小、形状、结构和功能基团,产物一般高度对称,单分散性好,因而具有广泛的应用前景。目前树枝状聚合物已发展成为具有理论价值和应用价值的新型聚合物。

[0006] 树枝状聚合物具有像树一样的外表面结构,因此树枝状聚合物与线形聚合物不

同,它具有确定的分子量,呈球状而不是缠绕线状,有许多枝可生出许多尖端功能团。它具有三个明显的结构特征:①有起始核心;②内层区;③外层区,也就是最外层的末端部分。

[0007] 1978年 Buhleier E. 等 (Buhleier E., Wehner W., et al. [J] *Synthesis*, 1978, 155-158.) 首次尝试用逐步重复的手段合成树枝状大分子,合成了类似于树形物的“串级式”分子。由伯胺与两分子丙烯腈进行迈克尔加成,而后经还原生成二元伯胺,再与4个丙烯腈分子加成后还原得到四元伯胺。如此每重复一次,活性功能基数和分支数就加倍,每重复一次的过程即为一代 (Generation, Gn),这种由一个中心向外扩散的合成方式称为“发散式合成法”。由于还原步骤产率太低,因而只得到二代 ( $G_2$ ) 的大分子。

[0008] 1985年, Tomalia D. A. 等 (Tomalia D. A., Baker H., et al [J]. *Polymer*, 1985, 17(1):117.) 等报道合成了聚酰胺-胺 (PAMAM) 型树枝状大分子,其合成路线典型地代表了树枝状物的一般合成步骤。同时 Tomalia 等人对它的分子结构及物理性质作了详细的研究 (Tomalia D A et al [J]. *Macromolecules*, 1986, 19:2466. ; Tomalia D A. et al [J]. *J Am Chem Soc*, 1987, 109:1601.) ; (Tomalia D A. et al. [J]. *Macromolecules*, 1987, 20:1167.) 该聚酰胺-胺 (PAMAM) 系列目前已经商品化,在材料、分析化学、生物和医学等诸多领域都已应用 (Tomalia D A, Baker H, Dewald J, et al. [J]. *Macromolecules*, 1986, 19:2466-2468.)。

[0009] 20世纪90年代初, Cornell 大学 Frechet 等提出并实践了新的树枝状大分子的合成方法,称之为“收敛式合成法”。它是先合成树枝状高分子的一部分,形成一个“楔形物”,然后再将这些“楔形物”与核心连接,最后形成一个新的树枝状高分子。Wooley K L 等 (Wooley K L. et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113:4252-4261.) 首先采用收敛法合成了多种独特的聚芳醚、聚芳酯等树枝状大分子。

[0010] 1992年, Serroni S 等 (Serroni S, Denti G, Gampagha S. [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1992, 31:1493.) 首次报道了用“金属配位法”合成有机金属类树形物,此树形物也以发散的形式增长,但其支链的连接是通过金属配位键而不是共价键。合成的这种树形物含有22个钆原子,1090个原子,具有一系列的氧化还原中心,可以用作多电子转移催化,具有很特殊的光物理和光化学性质。

[0011] 树状聚合物可分为树枝状聚合物和超支化聚合物两大类。树枝状聚合物的合成必须通过基团保护和去保护等严格控制,并且每步反应须经仔细纯化,其产物具有完美规整的支化结构;超支化聚合物的合成一般通过一步法直接聚合,其产物的支化结构具有一定的缺陷,但与树枝状聚合物的结构极为相似,这使其保留了树枝状聚合物的部分优异性能。因而自1987年杜邦公司第一个有意识地制备超支化聚合物并获得专利以来,树状聚合物的研究得到了迅猛的发展,现已成为化学、物理学、生物学、医学、物理化学等众多领域的研究热点。树枝状聚合物具有高度支化的椭球形结构,一般由线形单元、支化单元和末端组成。由于其高度支化的三维球形结构及其分子末端含有大量的活性官能团,树枝状聚合物具有许多线性聚合物没有的优异性能,树枝状聚合物和其它芳香官能团可通过芳环之间的相互作用络合,使得聚合物链之间发生可逆性物理交联,改善树枝状聚合物的物理性能,如结晶性、流变性、抗剪切性及热性能等。

[0012] 利用树枝状聚合物的上述特点,树枝状高分子有许多应用与功能。目前,其涉及到的应用领域主要有表面活性剂、药物输送、催化剂、功能材料、生物医药等。树枝状聚合物作

为一种结构规整的树枝化大分子,可以作为分子设计的建筑模板,通过不同化学键合成方式引入普通高分子结构中,从而可得到不同功能的新型聚合物驱油剂。通过调研发现,利用在具有多官能团的低代树枝状分子外围接枝水溶性聚合物,可以制备具有球型、多枝结构的树枝状水溶性共聚物。

[0013] 同时树枝状的聚合物与疏水缔合聚合物比较,具更强的疏水缔合作用,在水溶液中更容易发生疏水缔合,形成分子聚集体的网络结构。同时具有很强的抗机械剪切降解能力,抗盐和长期稳定性。由于存在树枝结构,即使有盐的加入,仍具有较好的增粘性;这种结构在经过多孔介质剪切过程中,即使有个别枝的断裂,整个分子的分子量不会有多大变化,可以在很大程度上克服现有驱油剂容易剪切降解的不足;外围分子在多孔介质中,形成较强的网络结构,达到流度控制的作用。

[0014] 其次树枝状聚合物与非改性聚丙烯酰胺的加和作用以及与表面活性剂的协同作用等方面,均表现出了优异的性能。树枝状聚合物通过化学结构和缔合,共同保证在较强的剪切作用下,具有较好的三维网络结构;随着在多孔介质中的运移,其结构不断的增长,由少部分分子形成的网络结构逐渐增长为与岩石共同作用的三维网络结构,在油层深部高渗透介质中,起到提高波及体积的作用。从而在聚合物驱的过程中,实现调驱结合。由此可见,无论从树枝状聚合物的结构还是从其溶液的性能上看,都有望成为驱油用的高分子聚合物,特别是适合中低渗透油藏用的聚合物驱油剂。

[0015] 本发明就是针对中低渗透油藏驱油时增强聚合物溶液的抗剪切性能而设计研发的。该新型抗剪切树枝聚合物由于其树枝状结果,具有更好的溶液性能。在较高温度仍有较好的增粘能力;并且在剪切作用下,溶液呈现出典型的假塑性行为,但随着剪切作用的消失,粘度又将恢复,即本聚合物溶液有良好的剪切稀释性能。

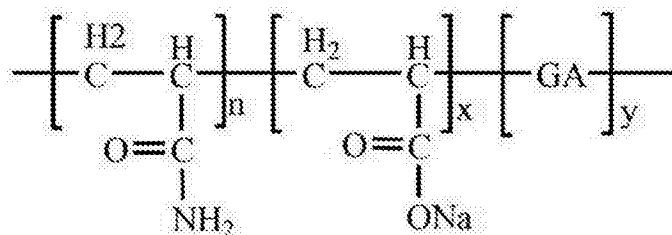
## 发明内容

[0016] 本发明提供了一种抗剪切树枝聚合物驱油剂及其合成方法,旨在解决现有技术提供的普通聚合物在中低渗透油藏中应用存在的问题,在低剪切速率下,聚合物表观粘度较高,不能很好地注入中低渗透油藏,而在高剪切作用下,造成了聚合物溶液的粘度保留率较低,粘度下降很快,且为不可逆过程,降低了聚合物驱油的实际控制程度,不能很好地深入油藏深部,且长期稳定性较差,严重影响了聚合物驱油技术的应用效果。

[0017] 本发明的目的在于提供了一种抗剪切树枝聚合物驱油剂,该抗剪切树枝聚合物驱油剂为丙烯酰胺 AM、丙烯酸钠 NaAA、1,3-丙二胺为核的聚酰胺-胺改性树枝骨架 GA 三种结构单元构成的 AM/NaAA/GA 三元聚合物经甲醛和亚硫酸氢钠磺化后得到的聚合物。

[0018] 进一步,丙烯酰胺 AM、丙烯酸钠 NaAA、1,3-丙二胺为核的聚酰胺-胺改性树枝骨架 GA 三种结构单元构成的 AM/NaAA/GA 三元共聚物的结构如下:

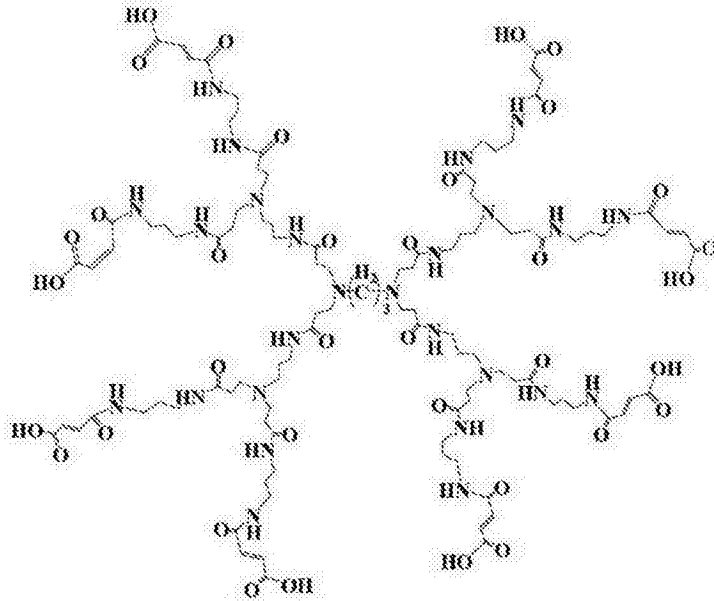
[0019]



[0020] 质量百分比 :n 为 73.5-84.95% , x 为 15-25% , y 为 0.05-1.5%。

[0021] 其中, 1, 3- 丙二胺为核的聚酰胺 - 胺改性树枝骨架 GA 结构为 :

[0022]



[0023] 进一步, 将上述三元聚合物配制成浓度为 2000mg/L 的水溶液, 经吴茵搅拌器 1 档剪切 20s 后, 表观粘度为 17.1mPa · s, 粘度保留率达到 88.9%, 总矿化度为 10069.8mg/L, 实验温度 45℃ ;

[0024] 用该聚合物溶液进行驱油, 即用配置水将聚合物配制成浓度为 1500-2500mg/L 的溶液, 实验用油的粘度为 70.34mPa · s, 温度 65℃, 剪切速率 7.34s<sup>-1</sup>, 所用岩心为人造岩心, 长度 25.0cm, 直径 2.5cm, 中间带有测压点的填砂管中, 孔隙度 22.8%, 渗透率 823.1 × 10<sup>3</sup> μm<sup>2</sup>;

[0025] 将岩心建立束缚水饱和度后用注入水驱油, 驱替流速为 0.50mL/min, 至含水率达 98%, 接着以 0.25mL/min 的速度注入 0.3PV (孔隙体积) 聚合物 ;

[0026] 以 0.50mL/min 的驱替流速后续水驱至含水率达 98%, 结果显示, 该聚合物驱油剂模拟提高原油采收率较常规聚合物体系可提高 12.3%。

[0027] 本发明的另一目的在于提供一种抗剪切树枝聚合物驱油剂的合成方法, 该合成方法包括以下步骤 :

[0028] 步骤一, 采用 1, 3- 丙二胺、丙烯酸甲酯、甲醇、N, N- 二甲基甲酰胺及顺丁烯二酸酐制备 1, 3- 丙二胺为核的聚酰胺 - 胺树枝骨架 GA ;

[0029] 步骤二, 由丙烯酰胺 AM、丙烯酸钠 NaAA、1, 3- 丙二胺为核的聚酰胺 - 胺树枝骨架 GA 共聚制备 AM/NaAA/GA 三元聚合物。

[0030] 进一步, 步骤一中, 采用 1, 3- 丙二胺、丙烯酸甲酯、甲醇、N, N- 二甲基甲酰胺及顺丁烯二酸酐制备 1, 3- 丙二胺为核的聚酰胺 - 胺树枝骨架 GA 的具体步骤如下 :

[0031] (1) 在 250mL 的烧瓶中加入 30g 甲醇, 搅拌下缓慢加入 11.1g 1, 3- 丙二胺, 恒温水浴 15-25℃ 下, 采用恒压滴液漏斗滴加 103.2g 丙烯酸甲酯, 搅拌反应 24h 后, 减压蒸馏除去溶剂甲醇及过量的丙烯酸甲酯, 得到产率 97-99.3% 的大分子 G0.5。

[0032] (2) 将制得的 G0.520.9g 用甲醇溶剂 60g 溶解, 在恒温 15-25℃ 下, 采用恒压滴液

漏斗滴加 88.8g 1,3-丙二胺,反应 24h,减压蒸馏除去溶剂甲醇及过量的 1,3-丙二胺,得到产率 96.8-98.7%的大分子 G1.0。

[0033] (3) 将制得的 G1.0 17.85g 用甲醇溶剂 58g 溶解,在恒温 15-25℃下,采用恒压滴液漏斗滴加 75.25g 丙烯酸甲酯,反应 24h,减压蒸馏除去溶剂甲醇及过量的丙烯酸甲酯,得到产率 96.8-98.8%的大分子 G1.5。

[0034] (4) 将制得的 G1.5 21.16g 用甲醇溶剂 20g 溶解,在恒温 15-25℃下,采用恒压滴液漏斗滴加 71.04g 1,3-丙二胺和 48g 甲醇的混合溶液,反应 36h,减压蒸馏除去溶剂甲醇及过量的 1,3-丙二胺,得到产率 105.5-107.4%的大分子 G2.0。

[0035] (5) 取制得的 G2.0 2.0g 于烧杯中,加入 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 约 15g,加热 (60℃) 搅拌使得 G2.0 溶解。另称取 1.36g 顺丁烯二酸酐 (MA) 于广口瓶中,用 15g DMF 溶解。将 G2.0 缓慢的加入顺丁烯二酸酐溶液中,保持温度为 25℃,待白色絮状物完全溶解后,将广口瓶密封并放入 70℃ 的烘箱中反应 6h。最后得棕色透明溶液状的改性树枝骨架样品。

[0036] (6) 用三氯甲烷萃取、洗涤上述改性树枝骨架,得到淡黄色粉末状物质,即 GA。

[0037] 进一步,步骤二中,由丙烯酰胺 AM、丙烯酸钠 NaAA、1,3-丙二胺为核的聚酰胺-胺改性树枝骨架 GA 共聚制备 AM/NaAA/GA 三元聚合物的实现方法如下:

[0038] (1) 称取 2.0g 丙烯酸钠于 125mL 广口瓶中,加入 20g 去离子水,用 NaOH 调节体系的 pH 为 6.5-7.5,搅拌条件下加入 8.0g 丙烯酰胺,0.8mL GA 水溶液 (质量分数 1%),配成单体总质量百分浓度为 15-30% 水溶液,通氮气 20min,放入恒温水浴中;

[0039] (2) 加入氧化还原引发体系过硫酸铵溶液和亚硫酸氢钠溶液过硫酸铵和亚硫酸氢钠摩尔比为 1:1,引发剂加入量为单体总质量的 0.08-0.5%,继续通入氮气 10-20min,在温度 30-60℃ 下反应 3-10h;

[0040] (3) 用无水乙醇洗涤三次,粉碎,烘干,制得 AM/NaAA/GA 三元聚合物。

[0041] 本发明聚合物驱油剂在高剪切条件下表现出较低的表现粘度,在低剪切条件或停止剪切作用下表现出较高的表现粘度,适合于中低渗透油藏的使用,具有较好的抗剪切性,能够实现较好的流量控制能力和降低水相渗透率的能力,提高了聚合物溶液扩大波及体积的能力,具有较强的推广与应用价值。

[0042] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0043] (1) 本发明操作简单,使用价值大,具有较好的应用性;

[0044] (2) 该聚合物引入的 1,3-丙二胺为核的聚酰胺-胺树枝骨架,增强了聚合物分子链的刚性,减小了聚合物分子的半径,使聚合物溶液抗剪切性能大大增加;

[0045] (3) 该聚合物表现出良好的抗剪切性,能较好的提高原油采收率,用于中低渗透油田油藏驱油。

## 附图说明

[0046] 图 1 本发明 AM/NaAA/GA 三元聚合物的红外光谱图;

[0047] 图 2 本发明 AM/NaAA/GA 三元聚合物溶液表现粘度与浓度的关系;

[0048] 图 3 本发明 AM/NaAA/GA 三元聚合物溶液剪切后保留率与浓度的关系;

[0049] 图 4 本发明 AM/NaAA/GA 三元聚合物溶液表现粘度与剪切速率的关系;

[0050] 图 5 本发明 AM/NaAA/GA 三元聚合物室内模拟提高采收率 (EOR) 示意图。

## 具体实施方式

[0051] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步的详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定发明。

[0052] 实施例 1:1,3-丙二胺为核的聚酰胺-胺改性树枝骨架 GA 的制备

[0053] 在 250mL 的烧瓶中加入 30g 甲醇,搅拌下缓慢加入 11.1g1,3-丙二胺,恒温水浴 15-25℃下,采用恒压滴液漏斗滴加 103.2g 丙烯酸甲酯,搅拌反应 24h 后,减压蒸馏除去溶剂甲醇及过量的丙烯酸甲酯,得到产率 97-99.3%的大分子 G0.5。

[0054] 将制得的 G0.520.9g 用甲醇溶剂 60g 溶解,在恒温 15-25℃下,采用恒压滴液漏斗滴加 88.8g1,3-丙二胺,反应 24h,减压蒸馏除去溶剂甲醇及过量的 1,3-丙二胺,得到产率 96.8-98.7%的大分子 G1.0。

[0055] 将制得的 G1.017.85g 用甲醇溶剂 58g 溶解,在恒温 15-25℃下,采用恒压滴液漏斗滴加 75.25g 丙烯酸甲酯,反应 24h,减压蒸馏除去溶剂甲醇及过量的丙烯酸甲酯,得到产率 96.8-98.8%的大分子 G1.5。

[0056] 将制得的 G1.521.16g 用甲醇溶剂 20g 溶解,在恒温 15-25℃下,采用恒压滴液漏斗滴加 71.04g1,3-丙二胺和 48g 甲醇的混合溶液,反应 36h,减压蒸馏除去溶剂甲醇及过量的 1,3-丙二胺,得到产率 105.5-107.4%的大分子 G2.0。

[0057] 取制得的 G2.02.0g 于烧杯中,加入 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 约 15g,加热 (60℃) 搅拌使得 G2.0 溶解。另称取 1.36g 顺丁烯二酸酐 (MA) 于广口瓶中,用 15g DMF 溶解。将 G2.0 缓慢的加入顺丁烯二酸酐溶液中,保持温度为 25℃,待白色絮状物完全溶解后,将广口瓶密封并放入 70℃的烘箱中反应 6h。最后得棕色透明溶液状的改性树枝骨架样品。

[0058] 用三氯甲烷萃取、洗涤上述改性树枝骨架,得到淡黄色粉末状物质,即 GA。

[0059] 实施例 2:三元聚合物 AM/NaAA/GA 的合成

[0060] 称取 2.0g 丙烯酸钠于 125mL 广口瓶中,加入 20g 去离子水,用 NaOH 调节体系的 pH 为 6.5-7.5,搅拌条件下加入 8.0g 丙烯酰胺,0.8mL GA 水溶液 (质量浓度 1%),配成单体总质量百分浓度为 15-30%水溶液,通氮气 20min,放入恒温水浴中;

[0061] 加入甲酸钠溶液 (质量浓度 0.1%) 1mL,再加入氧化还原引发体系过硫酸铵溶液和亚硫酸氢钠溶液过硫酸铵和亚硫酸氢钠摩尔比为 1:1,引发剂加入量为单体总质量的 0.08-0.5%,继续通入氮气 10-20min,在温度 30-60℃下反应 3-10h;

[0062] 用无水乙醇洗涤三次,粉碎,烘干,制得 AM/NaAA/GA 三元聚合物。

[0063] 实施例 3:三元聚合物 AM/NaAA/GA 的结构表征

[0064] 通过实施例 2 所合成出的三元聚合物 AM/NaAA/GA 的红外光谱图如图 1 所示。从图中得知,酰胺基 (-CONH<sub>2</sub>) 的特征振动峰分别在 3442cm<sup>-1</sup>、1660-1640cm<sup>-1</sup>、624cm<sup>-1</sup>处,仲胺基 (-NH-) 的伸缩振动峰在 3500-3200cm<sup>-1</sup>,羧酸基的羰基 (-C=O) 振动峰在 2733cm<sup>-1</sup>、2553cm<sup>-1</sup>、1654cm<sup>-1</sup>处。

[0065] 实施例 4:三元聚合物 AM/NaAA/GA 溶液表观粘度及剪切后粘度保留率与浓度关系考察

[0066] 将实施例 2 所合成出的三元聚合物 AM/NaAA/GA 配制成 5000mg/L 的母液,再稀释



成 800–4000mg/L 的溶液,在 45℃ 下测定溶液的表现粘度,然后将聚合物用吴茵搅拌器 1 档剪切 20s,再测定其表现粘度,三元聚合物 AM/NaAA/GA 溶液表现粘度与浓度的关系如图 2 所示。从图 2 可以发现:聚合物在较低浓度时即具有较高的表现粘度,随着浓度的增加,粘度也随着增加,3500mg/L 后,粘度增加趋势上升,表明聚合物分子间作用增强,即该聚合物具有良好的增粘性。

[0067] 实施例 5:三元聚合物 AM/NaAA/GA 溶液剪切后粘度保留率与浓度关系考察

[0068] 将实施例 2 所合成出的三元聚合物 AM/NaAA/GA 配制成 5000mg/L 的母液,再稀释成 800–4000mg/L 的溶液,在 45℃ 下测定溶液的表现粘度,然后将聚合物用吴茵搅拌器 1 档剪切 20s,再测定其表现粘度,三元聚合物 AM/NaAA/GA 溶液剪切后粘度保留率与浓度关系如图 3 所示。从图 3 可以发现:随着聚合物浓度的增加,其粘度保留率呈下降趋势,且剪切后的粘度几乎都比剪切前粘度高,表明该聚合物经高速剪切后,其分子间的相互作用可迅速恢复,其粘度随剪切速率的变化呈现可逆的变化。

[0069] 实施例 6:三元聚合物 AM/NaAA/GA 溶液表现粘度与剪切速率关系考察

[0070] 将实施例 2 所合成出的三元聚合物 AM/NaAA/GA 配制成 2000mg/L 的溶液,在 65℃ 下用 HAAKE MARS 流变仪测定剪切速率 1–1000s<sup>-1</sup> 的表现粘度,三元聚合物 AM/NaAA/GA 溶液表现粘度与剪切速率关系如图 4 所示。从图 4 可以发现:随着剪切速率的增加,聚合物的粘度呈先上升再下降,最后趋于平稳的趋势。粘度上升的过程表明,该聚合物具有一定的剪切增粘性,而在高速剪切作用下,其粘度降低明显,表明其有可能解决聚合物在中低渗透油藏中的注入问题。

[0071] 实施例 7:三元聚合物 AM/NaAA/GA 提高采收率 (EOR) 室内实验

[0072] 将实施例 2 所合成出的三元聚合物 AM/NaAA/GA 配制成 5000mg/L 的溶液,再稀释成 2000mg/L 的溶液,总矿化度为 5210mg/L,实验温度为 65℃,实验用油的粘度为 70.34mPa·s(温度 65℃,剪切速率 7.34s<sup>-1</sup>),所用岩心为人造岩心,长度 25.0cm,直径 2.5cm,孔隙度 22.8%,渗透率 823.1×10<sup>-3</sup>μm<sup>2</sup>;将岩心建立束缚水饱和度后用注入水驱油,驱替流速为 0.50mL/min,至含水率达 98%,接着以 0.25mL/min 的速度注入 0.3PV(孔隙体积)聚合物,最后再以 0.50mL/min 的驱替流速后续水驱至含水率达 98%;记录实验过程中的采出油量,绘制采收率–注入体积曲线,如图 5 所示,从图 5 可知在实验条件下该聚合物可提高原油采收率约 12.3%。

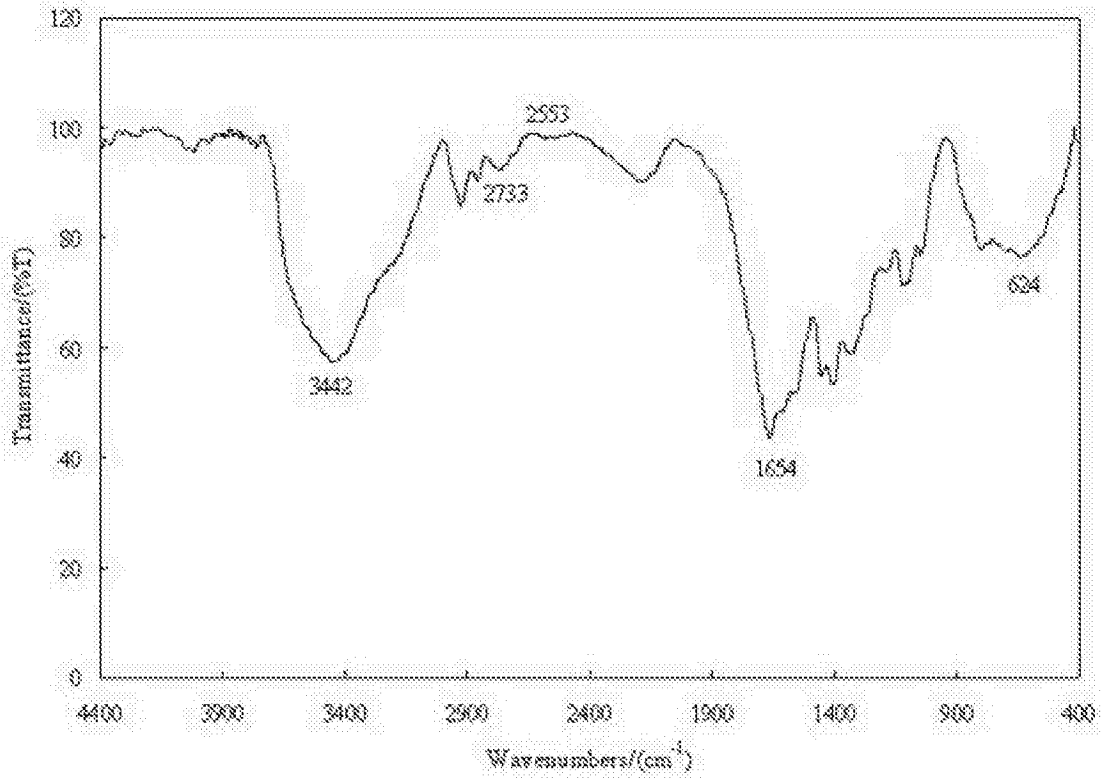


图 1

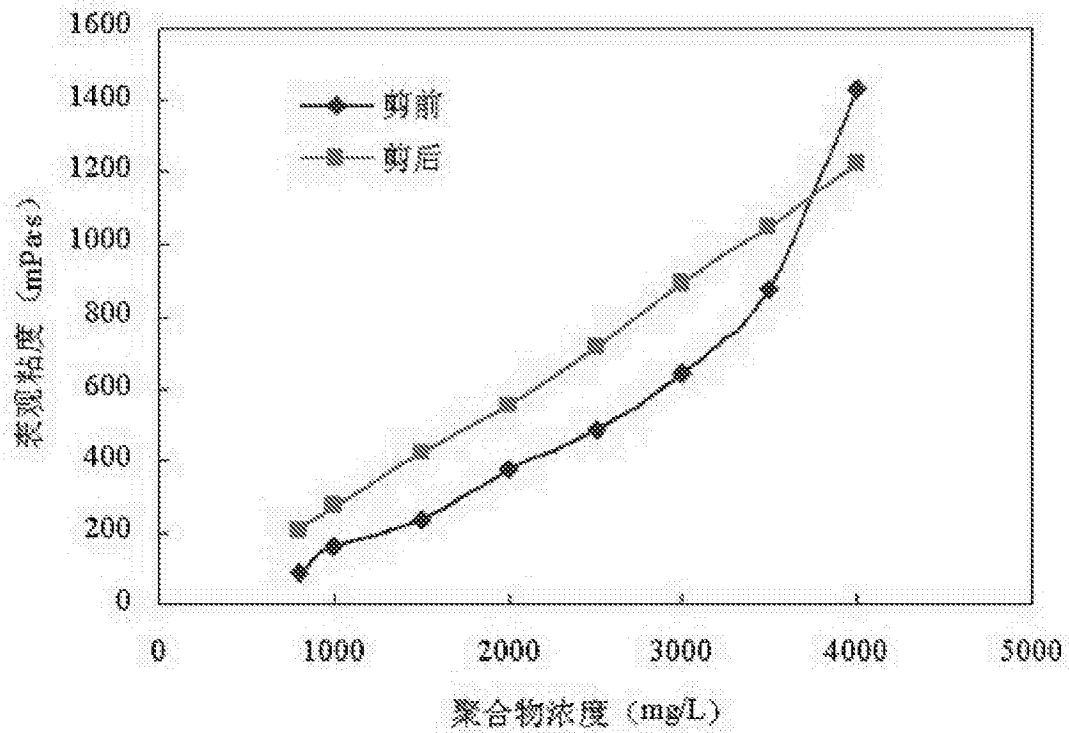


图 2

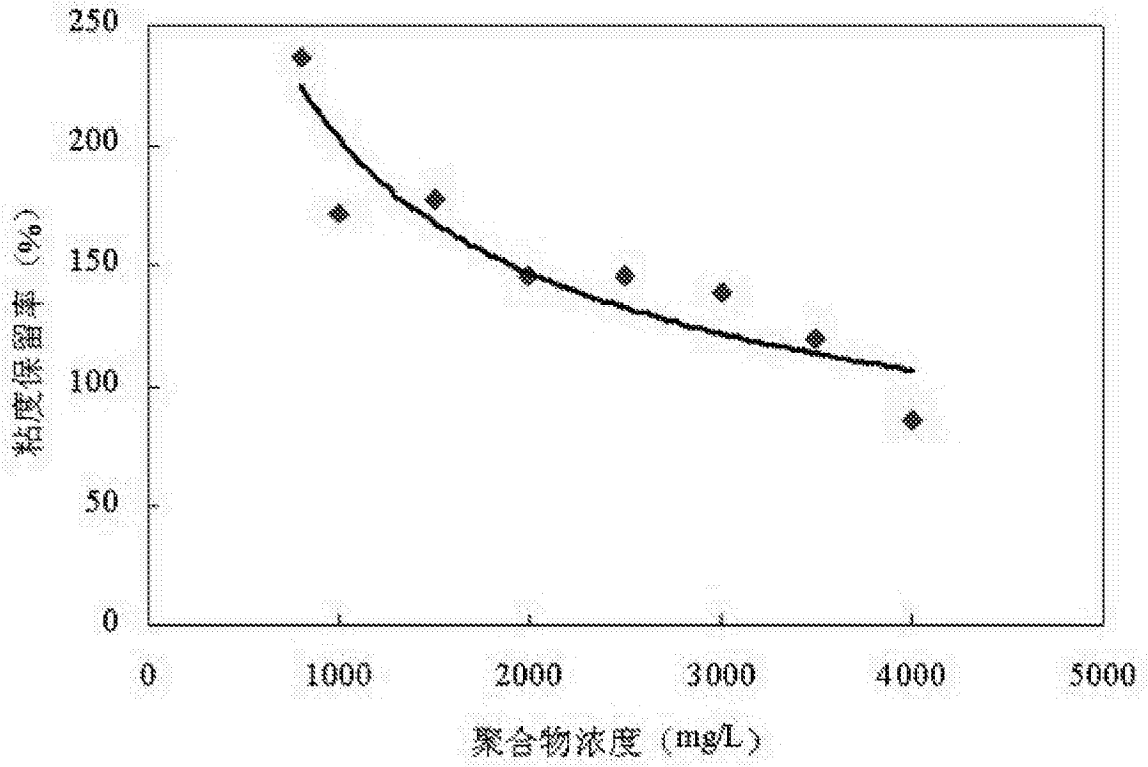


图 3

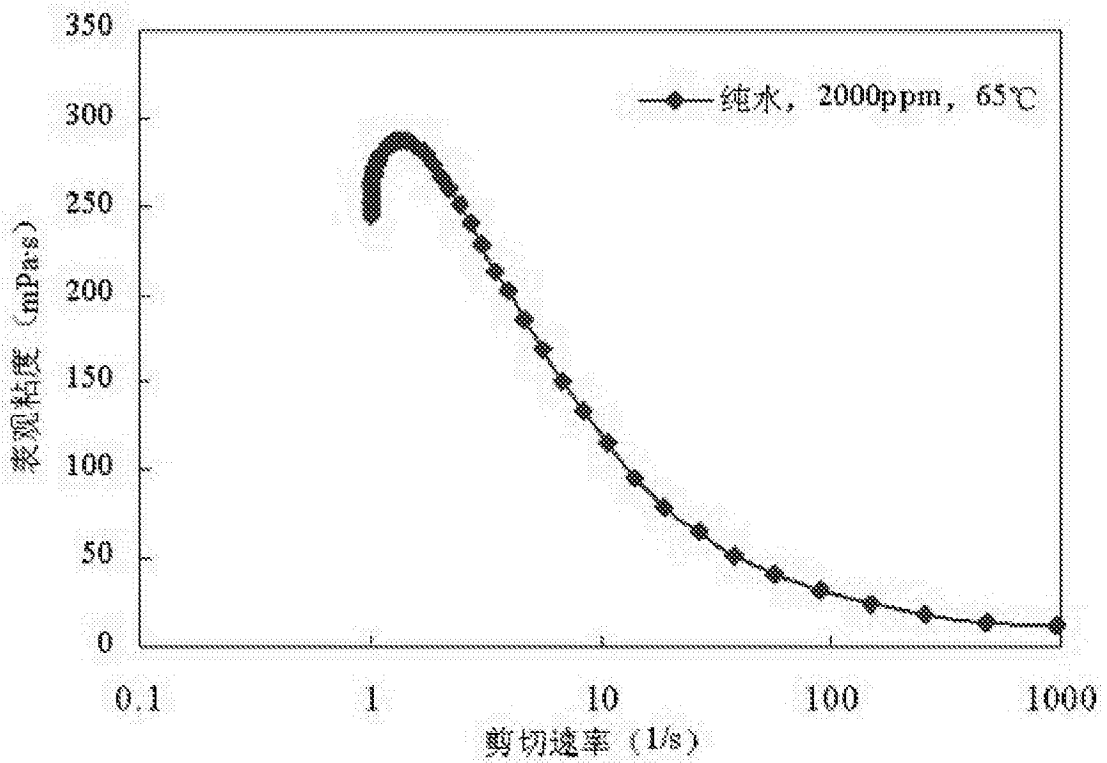


图 4

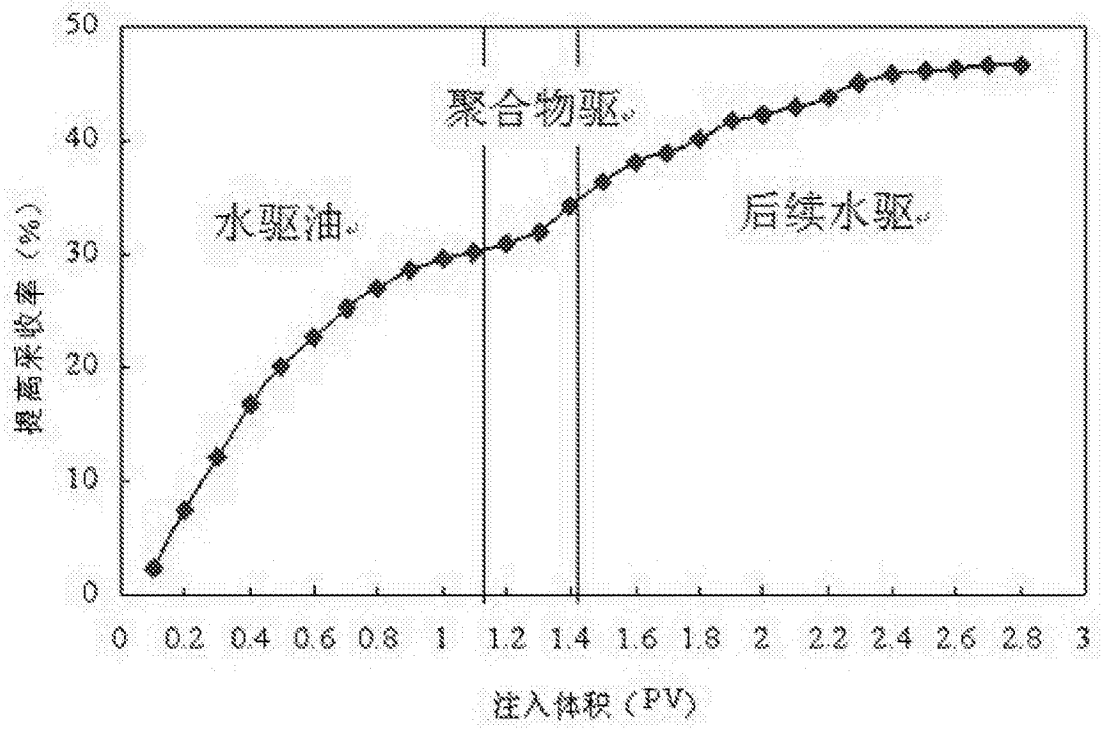


图 5