



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107253922 A

(43)申请公布日 2017.10.17

(21)申请号 201710480823.2

(22)申请日 2017.06.22

(71)申请人 西南石油大学

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道8号

(72)发明人 周明 补军成 赵金洲 黄洲
邹佳汐 陈意萍

(51)Int.Cl.

C07C 273/18(2006.01)

C07C 275/10(2006.01)

C09K 8/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种超临界二氧化碳增稠剂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及用于非常规油气储层开发的超临界二氧化碳增稠剂的制备方法。它能解决常规开采方式对油气储层造成伤害的问题,其技术方案:先向瓶中加入去离子水,再加入乙醇胺,在35℃滴加二碳酸二叔丁酯,在35℃反应4小时,蒸馏得中间产物(1)羟乙基氨基甲酸叔丁酯,然后在三颈瓶中加入中间产物(1),升温到75℃滴加全氟辛酰氯,在75℃反应12小时制得中间产物(2)全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯;最后在瓶中加入二氯甲烷和三氟乙酸,再加入中间产物(2),在25℃反应2小时,萃取真空干燥后,加入1,6-己二异氰酸酯反应10分钟得最终产物(1,6-二全氟辛酸乙酯脲基)己烷。该增稠剂能够增加超临界二氧化碳的粘度,可用于压裂改造和化学驱油。

1. 一种超临界二氧化碳增稠剂的制备方法,其特征在于该制备方法包括以下步骤:

(1) 羟乙基氨基甲酸叔丁酯的制备:向三颈瓶中加入去离子25ml,再加入0.02mol乙醇胺,搅拌完全溶解后,在35℃后,接着向三者混合溶液中滴加0.021~0.023mol二碳酸二叔丁酯,恒温35℃反应4小时,,向溶液中加入30mL的乙酸乙酯进行萃取,收集上层有机相,加入无水Na₂SO₄进行干燥,过滤,减压蒸馏,制得中间产物(1)羟乙基氨基甲酸叔丁酯。

(2) 全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯的制备:向三颈瓶中加入羟乙基氨基甲酸叔丁酯和全氟辛酰氯,羟乙基氨基甲酸叔丁酯全氟与辛酰氯的摩尔比1:1.1-1.2,冷凝回流,升温至75℃反应12小时,加入无水乙醚后,再加入5%的NaOH溶液,溶液分层,萃取得到有机相,用蒸馏水多次洗涤后,减压蒸馏,除去溶剂,得到制得中间产物(2)全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯。

(3) 最终产物(1,6-二全氟辛酸乙酯脲基)己烷的制备:向三颈瓶加入二氯甲烷和三氟乙酸的混合溶液,二氯甲烷与三氟乙酸体积比为2:1;将全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯加入到上述混合溶液中,恒温25℃反应2小时,再加入饱和碳酸氢钠,并加入二氯甲烷进行萃取3次,得到有机层,无水Na₂SO₄干燥有机相,减压蒸馏除去溶剂后,再向干燥的有机相加入1,6-己二异氰酸酯,加入1,6-己二异氰酸酯与全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯的摩尔比为1:1.05~1.10,反应10分钟,用乙酸乙酯和苯的混合溶剂多次洗涤粗产物,过滤,真空干燥,最后得到最终产物(3)-超临界二氧化碳增稠剂(1,6-二全氟辛酸乙酯脲基)己烷。

2. 权利要求1中所述超临界二氧化碳增稠剂的制备方法,其特征在于:该制备方法制得最终产物超临界二氧化碳增稠剂的应用:分别取上述1wt%、2wt%、3wt%超临界二氧化碳增稠剂加入到安装好配套装置的高温高压密闭系统中。通过进样阀向密闭系统中分别导入99wt%、98wt%、97wt%超临界二氧化碳。转动转子,调节系统压力和温度值,充分搅拌使稠化剂完全溶解,即完成混合体系的配制。开启流变仪,设定压力值为7.38MPa,温度为31.1℃,测定混合体系的粘度值与未增稠的超临界二氧化碳的粘度相比,增加60~78倍;本稠化剂作为超临界二氧化碳压裂液的重要组成部分,适用于非常规油气储层如页岩气、特低渗油气藏、超低渗油气藏、致密油气藏等油气的开采,能解决常规压裂液带来的水锁、粘土矿物膨胀、残渣对地层污染、返排困难等问题。

一种超临界二氧化碳增稠剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于非常规油气储层开发不使用水的无水压裂液技术,特别涉及含有氟元素的超临界二氧化碳增稠剂的制备方法,属于油田化学品领域。

背景技术

[0002] 随着经济的不断发展,石油和天然气作为一种能源储备,显得越来越重要。近年来,我国石油和天然气的产量和进口量逐年增加,2014年,我国原油进口量为3.1亿吨,较上年同期增长9.5%,天然气进口530亿立方米。较上年同期增长23.8%。常规的油气资源已经不能满足日益增长油气需求,因此,非常规油气资源的开发和利用逐渐成为关注的焦点。

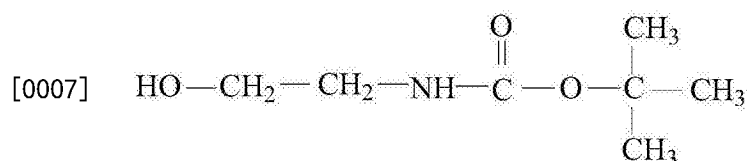
[0003] 非常规油气储层具有物性差,低孔低渗等特点,通常还表现出很强的水敏性。因此,压裂改造是一种开发非常规油气资源的有效方式。使用常规的开采方式容易使储层形成水锁,储层的渗透率降低,从而对储层造成伤害,影响到压裂增产的效果。为了解决常规开采方式对油气储层造成的伤害,人们逐渐将重点转向了无水压裂,无水压裂在压裂过程中基本不需要水。因此,开发出不使用水的无水压裂技术具有重要的经济和社会效应。

发明内容

[0004] 本发明的目的是:针对常规开采方式对油气储层易造成伤害的情况,特提供一种超临界二氧化碳增稠剂的制备方法。

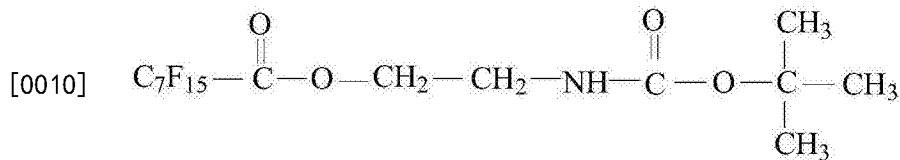
[0005] 本发明提供一种超临界二氧化碳增稠剂的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0006] (1) 羟乙基氨基甲酸叔丁酯的制备:向三颈瓶中加入去离子25ml,再加入0.02mol乙醇胺,搅拌完全溶解后,在35℃后,接着向混合溶液中滴加0.021~0.023mol二碳酸二叔丁酯,恒温35℃反应4小时,,向溶液中加入30mL的乙酸乙酯进行萃取,收集上层有机相,加入无水Na₂SO₄进行干燥,过滤,减压蒸馏,制得中间产物(1)羟乙基氨基甲酸叔丁酯,如I式所示:



[0008] (I) 羟乙基氨基甲酸叔丁酯

[0009] (2) 全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯的制备:向三颈瓶中加入羟乙基氨基甲酸叔丁酯和全氟辛酰氯,羟乙基氨基甲酸叔丁酯全氟与辛酰氯的摩尔比1:1.1-1.2,冷凝回流,升温至75℃反应12小时,加入无水乙醚后,再加入5%的NaOH溶液,溶液分层,萃取得到有机相,用蒸馏水多次洗涤后,减压蒸馏,除去溶剂,得到制得中间产物(2)全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯,如III式所示:



[0011] (II) 全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯

[0012] (3) 最终产物 (1,6-二全氟辛酸乙酯脲基) 己烷的制备: 向三颈瓶加入二氯甲烷和三氟乙酸的混合溶液, 二氯甲烷与三氟乙酸体积比为2:1; 将全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯加入到上述混合溶液中, 恒温25℃反应2小时, 再加入饱和碳酸氢钠, 并加入二氯甲烷进行萃取3次, 得到有机层, 无水Na₂SO₄干燥有机相, 减压蒸馏除去溶剂后, 再向干燥的有机相加入1,6-己二异氰酸酯, 加入1,6-己二异氰酸酯与全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯的摩尔比为1:1.05~1.10, 反应10分钟, 用乙酸乙酯和苯的混合溶剂多次洗涤粗产物, 过滤, 真空干燥, 最后得到最终产物 (3)-超临界二氧化碳增稠剂 (1,6-二全氟辛酸乙酯脲基) 己烷, 其结构如III式所示。



[0014] (III) (1,6-二全氟辛酸乙酯脲基) 己烷结构式

[0015] 本发明的优点和有益效果在于: 向增稠剂中引入含氟链段, 能够有效降低增稠剂在二氧化碳中溶解所需的压力, 改善增稠剂在二氧化碳中的溶解情况。同时, 增稠剂分子间存在的氢键作用, 以及分子链之间的缠结作用, 能够有效的起到增加二氧化碳粘度的作用。

[0016] 增稠剂粘度的测试方法: 先将增稠剂按照加量加入到流变仪HAAKE MARS的高温高压的密闭系统, 安装好高温高压密闭系统的配套装置, 利用真空泵将密闭系统中空气排除。然后, 通过高温高压密闭系统的进样阀导入超临界二氧化碳, 同时, 调整系统中内转子转动, 使增稠剂二氧化碳充分混合均匀, 待二氧化碳通入到计量时, 调节系统压力、温度, 使系统内的二氧化碳达到所需的状态, 搅拌混合均匀, 即完成混合体系的配制, 最后, 开启流变仪, 设定实验参数后, 即可测试混合体系的粘度。

具体实施方式

[0017] 下面通过实例来说明本发明, 但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0018] 实施例1

[0019] (1) 羟乙基氨基甲酸叔丁酯的制备: 向三颈瓶中加入去离子25ml, 再加入0.02mol乙醇胺, 搅拌完全溶解后, 在35℃后, 接着向混合溶液中滴加0.021mol二碳酸二叔丁酯, 恒温35℃反应4小时, 向溶液中加入30mL的乙酸乙酯进行萃取, 收集上层有机相, 加入无水Na₂SO₄进行干燥, 过滤, 减压蒸馏, 制得中间产物 (1) 羟乙基氨基甲酸叔丁酯。

[0020] (2) 全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯的制备: 向三颈瓶中加入羟乙基氨基甲酸叔丁酯和全氟辛酰氯, 羟乙基氨基甲酸叔丁酯全氟与辛酰氯的摩尔比1:1.1, 冷凝回流, 升温至75℃反应12小时, 加入无水乙醚后, 再加入5%的NaOH溶液, 溶液分层, 萃取得到有机相, 用蒸馏水多次洗涤后, 减压蒸馏, 除去溶剂, 得到制得中间产物 (2) 全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯。

[0021] (3) 最终产物 (1,6-二全氟辛酸乙酯脲基) 己烷的制备: 向三颈瓶加入二氯甲烷和

三氟乙酸的混合溶液,二氯甲烷与三氟乙酸体积比为2:1;将全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯加入到上述混合溶液中,恒温25℃反应2小时,再加入饱和碳酸氢钠,并加入二氯甲烷进行萃取3次,得到有机层,无水Na₂SO₄干燥有机相,减压蒸馏除去溶剂后,再向干燥的有机相加入1,6-己二异氰酸酯,加入1,6-己二异氰酸酯与全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯的摩尔比为1:1.05,反应10分钟,用乙酸乙酯和苯的混合溶剂多次洗涤粗产物,过滤,真空干燥,最后得到最终产物(3)-超临界二氧化碳增稠剂(1,6-二全氟辛酸乙酯脲基)己烷。

[0022] 分别取上述1wt%、2wt%、3wt%超临界二氧化碳增稠剂加入到安装好配套装置的高温高压密闭系统中;通过进样阀向密闭系统中分别导入99wt%、98wt%、97wt%超临界二氧化碳。转动转子,调节系统压力和温度值,充分搅拌使增稠剂完全溶解,即完成混合体系的配制;再开启流变仪,设定压力值为7.38MPa,温度为31.1℃,测定混合体系的粘度值分别为2.78mPa·s、2.89mPa·s和3.13mPa·s;与未增稠的超临界二氧化碳的粘度相比,分别增加68.5倍、71.3倍和77.3倍。

[0023] 实施例2

[0024] (1) 羟乙基氨基甲酸叔丁酯的制备:向三颈瓶中加入去离子25ml,再加入0.02mol乙醇胺,搅拌完全溶解后,在35℃后,接着向混合溶液中滴加0.023mol二碳酸二叔丁酯,恒温35℃反应4小时,向溶液中加入30mL的乙酸乙酯进行萃取,收集上层有机相,加入无水Na₂SO₄进行干燥,过滤,减压蒸馏,制得中间产物(1)羟乙基氨基甲酸叔丁酯。

[0025] (2) 全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯的制备:向三颈瓶中加入羟乙基氨基甲酸叔丁酯和全氟辛酰氯,羟乙基氨基甲酸叔丁酯全氟与辛酰氯的摩尔比1:1.2,冷凝回流,升温至75℃反应12小时,加入无水乙醚后,再加入5%的NaOH溶液,溶液分层,萃取得到有机相,用蒸馏水多次洗涤后,减压蒸馏,除去溶剂,得到制得中间产物(2)全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯。

[0026] (3) 最终产物(1,6-二全氟辛酸乙酯脲基)己烷的制备:向三颈瓶加入二氯甲烷和三氟乙酸的混合溶液,二氯甲烷与三氟乙酸体积比为2:1;将全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯加入到上述混合溶液中,恒温25℃反应2小时,再加入饱和碳酸氢钠,并加入二氯甲烷进行萃取3次,得到有机层,无水Na₂SO₄干燥有机相,减压蒸馏除去溶剂后,再向干燥的有机相加入1,6-己二异氰酸酯,加入1,6-己二异氰酸酯与全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯的摩尔比为1:1.10,反应10分钟,用乙酸乙酯和苯的混合溶剂多次洗涤粗产物,过滤,真空干燥,最后得到最终产物(3)-超临界二氧化碳增稠剂(1,6-二全氟辛酸乙酯脲基)己烷。

[0027] 分别取上述1wt%、2wt%、3wt%超临界二氧化碳增稠剂加入到安装好配套装置的高温高压密闭系统中;通过进样阀向密闭系统中分别导入99wt%、98wt%、97wt%超临界二氧化碳。转动转子,调节系统压力和温度值,充分搅拌使增稠剂完全溶解,即完成混合体系的配制;再开启流变仪,设定压力值为7.38MPa,温度为31.1℃,测定混合体系的粘度值分别为2.44mPa·s、2.56mPa·s和2.73mPa·s;与未增稠的超临界二氧化碳的粘度相比,分别增加60.0倍、63.0倍和67.3倍。

[0028] 实施例3

[0029] (1) 羟乙基氨基甲酸叔丁酯的制备:向三颈瓶中加入去离子25ml,再加入0.02mol乙醇胺,搅拌完全溶解后,在35℃后,接着向混合溶液中滴加0.022mol二碳酸二叔丁酯,恒温35℃反应4小时,向溶液中加入30mL的乙酸乙酯进行萃取,收集上层有机相,加入无水

Na₂SO₄进行干燥,过滤,减压蒸馏,制得中间产物(1)羟乙基氨基甲酸叔丁酯。

[0030] (2)全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯的制备:向三颈瓶中加入羟乙基氨基甲酸叔丁酯和全氟辛酰氯,羟乙基氨基甲酸叔丁酯全氟与辛酰氯的摩尔比1:1.1,冷凝回流,升温至75℃反应12小时,加入无水乙醚后,再加入5%的NaOH溶液,溶液分层,萃取得到有机相,用蒸馏水多次洗涤后,减压蒸馏,除去溶剂,得到制得中间产物(2)全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯。

[0031] (3)最终产物(1,6-二全氟辛酸乙酯脲基)己烷的制备:向三颈瓶加入二氯甲烷和三氟乙酸的混合溶液,二氯甲烷与三氟乙酸体积比为2:1;将全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯加入到上述混合溶液中,恒温25℃反应2小时,再加入饱和碳酸氢钠,并加入二氯甲烷进行萃取3次,得到有机层,无水Na₂SO₄干燥有机相,减压蒸馏除去溶剂后,再向干燥的有机相加入1,6-己二异氰酸酯,加入1,6-己二异氰酸酯与全氟辛酸乙酯氨基甲酸叔丁酯的摩尔比为1:1.05,反应10分钟,用乙酸乙酯和苯的混合溶剂多次洗涤粗产物,过滤,真空干燥,最后得到最终产物(3)-超临界二氧化碳增稠剂(1,6-二全氟辛酸乙酯脲基)己烷。

[0032] 分别取上述1wt%、2wt%、3wt%超临界二氧化碳增稠剂加入到安装好配套装置的高温高压密闭系统中;通过进样阀向密闭系统中分别导入99wt%、98wt%、97wt%超临界二氧化碳。转动转子,调节系统压力和温度值,充分搅拌使增稠剂完全溶解,即完成混合体系的配制;再开启流变仪,设定压力值为7.38MPa,温度为31.1℃,测定混合体系的粘度值分别为2.68mPa·s、2.79mPa·s和2.85mPa·s;与未增稠的超临界二氧化碳的粘度相比,分别增加66.0倍、68.8倍和70.3倍。