



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110386883 B

(45)授权公告日 2020.05.12

(21)申请号 201910737149.0

CN 101146873 A,2008.03.19,

(22)申请日 2019.08.11

CN 107043620 A,2017.08.15,

(65)同一申请的已公布的文献号

EP 0378067 A2,1990.07.18,

申请公布号 CN 110386883 A

Stapf Manuel et al.Synthesis and UV/

(43)申请公布日 2019.10.29

Vis analysis of amino acid-derived bisurea-type receptors involving anion complexation.《Chemical Sciences》.2015,第70卷(第6期),

(73)专利权人 西南石油大学

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道8号

刘巍等.超临界CO2增稠剂研究进展.《断块油气田》.2012,第19卷(第5期),

(72)发明人 周明 张劲风 郭肖 补军成

彭鹏傲 韩宏昌 杨燕 董明哲

黄洲等.液体CO2增稠剂的研究现状.《现代化工》.2016,第36卷(第10期),

(51)Int.Cl.

C07C 273/18(2006.01)

Avalos Martin et al.A family of

C07C 275/10(2006.01)

hydrogels based on ureido-linked

C07C 303/28(2006.01)

aminopolyol-derived amphiphiles and

C07C 309/73(2006.01)

bolaamphiphiles:synthesis, gelation under

C07C 269/06(2006.01)

thermal and sonochemical stimuli, and

C07C 271/16(2006.01)

mesomorphic characterization.《Chemistry -

C09K 8/594(2006.01)

A European Journal》.2008,第14卷(第18期),

C09K 8/62(2006.01)

审查员 陆悠玲

(56)对比文件

CN 107253922 A,2017.10.17,

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种致密油气藏开采用超临界二氧化碳稠化剂的制备方法

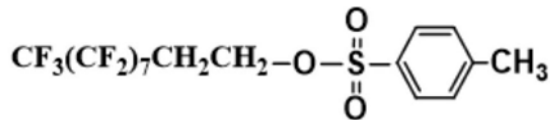
小时,萃取真空干燥后,加入1,6-己二异氰酸酯反应2小时得最终产物.该稠化剂能够增加二氧化碳粘度,可用于压裂改造和化学驱。

(57)摘要

本发明涉及一种致密油气藏开采用超临界二氧化碳稠化剂的制备方法.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:将瓶放入冰水浴中,向瓶中加入全氟辛基乙醇,再加入甲苯磺酰氯和吡啶,在0-20℃反应3小时,反应结束后加入滤纸,超声波分散1小时,然后去除滤纸,加入稀盐酸洗涤3-5次得中间产物1;然后在另一瓶中加入(N-叔丁氧基羰基)丝氨酸和中间产物1,再加入碳酸钾和N-N-二甲基甲酰胺,升温到40℃反应4小时制得中间产物2;最后加入三氟乙酸和二氯甲烷和中间产物2,在45℃反应2

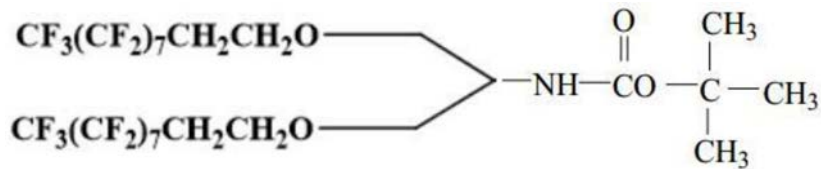
1. 一种致密油气藏开采用超临界二氧化碳稠化剂的制备方法,其特征在于该制备方法包括以下步骤:

(1) 中间产物1的制备:向三颈瓶中加入全氟辛基乙醇与对甲苯磺酰氯,全氟辛基乙醇与对甲苯磺酰氯的摩尔比为1:1.1-1.2,最后加入吡啶并充分搅拌;保持温度在0-20℃,充分搅拌,反应3小时,反应结束后加入滤纸,超声波分散1小时,除掉未反应的对甲苯磺酰氯,然后去除滤纸,再用15%的稀盐酸多次洗涤除掉吡啶,得到白色固体,最后用蒸馏水多次洗涤,40℃真空干燥3小时,制得中间产物1,其结构如I式所示:



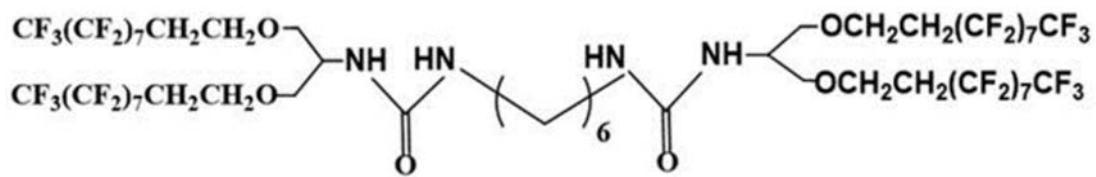
(I) 中间产物1

(2) 中间产物2的制备:向三颈瓶中加入(N-叔丁氧基羰基)丝氨酸和中间产物1,(N-叔丁氧基羰基)丝氨酸和中间产物1摩尔比为2.1-2.2:1,再加入碳酸钾和N,N-二甲基甲酰胺,充分搅拌,升温至40℃反应4h,反应结束后,用蒸馏水多次洗涤,真空干燥得中间产物2,其结构如II式所示:



(II) 中间产物2

(3) 最终产物的制备: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;将中间产物2加入到上述混合溶液中,恒温45℃反应2小时,向其中加入二氯甲烷萃取3次,得到有机层,用无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥有机层,加入1,6-己二异氰酸酯,1,6-己二异氰酸酯与中间产物2的摩尔比为1:2.05-2.10,在50℃条件下反应2小时,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,其结构如III式所示



(III) 最终产物。

2. 权利要求1中所述致密油气藏开采用超临界二氧化碳增稠剂的应用,其特征在于: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28MPa,温度为60℃,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96~163倍。

## 一种致密油气藏开采用超临界二氧化碳稠化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于致密油气藏储层开发不使用水的无水压裂液和提高采收率技术,特别涉及含有氟元素的超临界二氧化碳稠化剂的制备方法,属于油田化学品领域。

### 背景技术

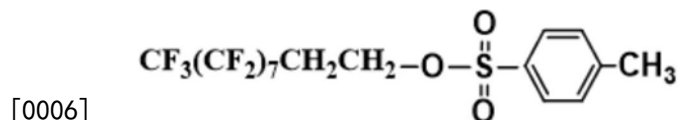
[0002] 致密油气藏储层具有物性差,低孔低渗等特点,通常还表现出很强的水敏性。因此,压裂改造和后期提高采收率是一种开发致密油气藏资源的有效方式。使用常规的开采方式容易使储层形成水锁,储层的渗透率降低,从而对储层造成伤害,影响到压裂增产的效果。为了解决常规开采方式对油气储层造成的伤害,人们逐渐将重点转向了无水压裂,无水压裂在压裂过程中基本不需要水。因此,开发出不使用水的无水压裂技术具有重要的经济和社会效应。发明专利ZL201710416147.2(一种超临界二氧化碳稠化剂的制备方法)和ZL201710480823.2(一种超临界二氧化碳稠化剂的制备方法)能在致密油气藏中作为压裂液基液和提高采收率化学驱油剂使用,但所制备的二氧化碳稠化剂都存在酯基,只能在较低温度及少水条件下使用。在较高温度和边底水活跃的油气藏作用时,两种稠化剂热稳定性变差,易发生水解,导致增稠能力逐渐下降甚至消失。基于此,本发明制备了一种含醚键的四链稠化剂,既能保证提高超临界二氧化碳粘度,同时能提高稠化剂的热稳定性和水解稳定性。

### 发明内容

[0003] 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,特提供一种致密油气藏开采用超临界二氧化碳稠化剂的制备方法。

[0004] 本发明提供一种适合致密油气藏超临界二氧化碳稠化剂的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

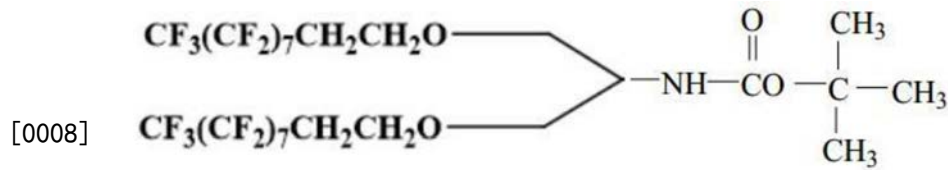
[0005] (1)中间产物1的制备:向三颈瓶中加入全氟辛基乙醇与对甲苯磺酰氯,全氟辛基乙醇与对甲苯磺酰氯的摩尔比为1:1.1-1.2,最后加入吡啶并充分搅拌。保持温度在0-20℃,充分搅拌,反应3小时,反应结束后加入滤纸,超声波分散1小时,除掉未反应的对甲苯磺酰氯,然后去除滤纸,再用15%的稀盐酸多次洗涤除掉吡啶,得到白色固体,最后用蒸馏水多次洗涤,40℃真空干燥3小时,制得中间产物1,如I式所示;



### (I) 中间产物 1

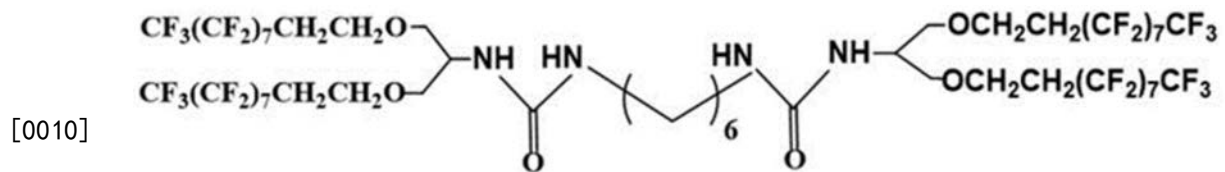
[0007] (2)中间产物2的制备:向三颈瓶中加入(N-叔丁氧基羰基)丝氨酸和中间产物1,(N-叔丁氧基羰基)丝氨酸和中间产物1之比为2.1-2.2:1,再加入碳酸钾和N,N-二甲基甲酰胺,充分搅拌,升温至40℃反应4h,反应结束后,用蒸馏水多次洗涤,真空干燥得中间产物2,

其结构如 II 式所示。



## (II) 中间产物 2

[0009] (3) 最终产物的制备: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;将中间产物2加入到上述混合溶液中,恒温45℃反应2小时,向其中加入二氯甲烷萃取3次,得到有机层,无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥有机层,加入1,6-己二异氰酸酯,1,6-己二异氰酸酯与中间产物2的摩尔比为1:2.05-2.10,在50℃条件下反应2小时,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,其结构如III式所示。



## (III) 最终产物

[0011] 本发明的优点和有益效果在于:向稠化剂中引入含氟链段,能够有效降低稠化剂在二氧化碳中溶解所需的压力,改善稠化剂在二氧化碳中的溶解情况。同时,稠化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。稠化剂由醚键而不是酯键连接亲二氧化碳基团和氢键交联缔合基团,有效提高了稠化剂的热稳定性和水解稳定性,可应用于边底水活跃的致密油气藏开采。

[0012] 稠化剂粘度的测试方法:先将稠化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,使稠化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

[0013] 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。

### [0014] 实施例1

[0015] (1) 中间产物1的制备:向三颈瓶中加入全氟辛基乙醇与对甲苯磺酰氯,全氟辛基乙醇与对甲苯磺酰氯的摩尔比为1:1.1,最后加入吡啶并充分搅拌。保持温度在0℃,充分搅拌,反应3小时,反应结束后加入滤纸,超声波分散1小时,除掉未反应的对甲苯磺酰氯,然后去除滤纸,再用15%的稀盐酸洗涤3次除掉吡啶,得到白色固体,最后用蒸馏水洗涤5次,40℃真空干燥3小时,制得中间产物1。

[0016] (2) 中间产物2的制备:向三颈瓶中加入(N-叔丁氧基羰基)丝氨酸醇和中间产物1,

(N-叔丁氧基羰基) 丝氨酸和中间产物1之比为2.1:1,再加入碳酸钾和N,N-二甲基甲酰胺,充分搅拌,升温至40℃反应4h,反应结束后,用蒸馏水洗涤5次,真空干燥得中间产物2。

[0017] (3) 最终产物的制备: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;将中间产物2加入到上述混合溶液中,恒温45℃反应2小时,向其中加入二氯甲烷萃取3次,得到有机层,无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥有机层,加入1,6-己二异氰酸酯,1,6-己二异氰酸酯与中间产物2的摩尔比为1:2.05,在50℃条件下反应2小时,用乙酸乙酯和苯的混合溶剂洗涤粗产物4次,过滤,真空干燥,最后得到最终产物。

[0018] 分别取上述1wt%、2wt%、3wt%超临界二氧化碳稠化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;再开启流变仪,设定压力值为29MPa,温度为60℃,实验中保持剪切速率为100s<sup>-1</sup>,测定混合体系的粘度值分别为4.12mPa·s、4.73mPa·s和5.24mPa·s;分别是未增稠超临界二氧化碳粘度的106.0倍、118.5倍和161.0倍。

[0019] 实施例2

[0020] (1) 中间产物1的制备:向三颈瓶中加入全氟辛基乙醇与对甲苯磺酰氯,全氟辛基乙醇与对甲苯磺酰氯的摩尔比为1:1.2,最后加入吡啶并充分搅拌。保持温度在20℃,充分搅拌,反应3小时,反应结束后加入滤纸,超声波分散1小时,除掉未反应的对甲苯磺酰氯,然后去除滤纸,再用15%的稀盐酸洗涤4次除掉吡啶,得到白色固体,最后用蒸馏水洗涤4次,40℃真空干燥3小时,制得中间产物1。

[0021] (2) 中间产物2的制备:向三颈瓶中加入(N-叔丁氧基羰基) 丝氨酸和中间产物1,(N-叔丁氧基羰基) 丝氨酸和中间产物1之比为2.2:1,再加入碳酸钾和N,N-二甲基甲酰胺,充分搅拌,升温至40℃反应4h,反应结束后,用蒸馏水洗涤4次,真空干燥得中间产物2。

[0022] (3) 最终产物的制备: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;将中间产物2加入到上述混合溶液中,恒温45℃反应2小时,向其中加入二氯甲烷萃取3次,得到有机层,无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥有机层,加入1,6-己二异氰酸酯,1,6-己二异氰酸酯与中间产物2的摩尔比为1:2.10,在50℃条件下反应2小时,用乙酸乙酯和苯的混合溶剂洗涤粗产物4次,过滤,真空干燥,最后得到最终产物。

[0023] 分别取上述1wt%、2wt%、3wt%超临界二氧化碳稠化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;再开启流变仪,设定压力值为29MPa,温度为60℃,,实验中保持剪切速率为100s<sup>-1</sup>,测定混合体系的粘度值分别为3.85mPa·s、4.16mPa·s和4.76mPa·s;分别是未增稠超临界二氧化碳粘度的96.3倍、104.3倍和118.0倍。

[0024] 实施例3

[0025] (1) 中间产物1的制备:向三颈瓶中加入全氟辛基乙醇与对甲苯磺酰氯,全氟辛基乙醇与对甲苯磺酰氯的摩尔比为1:1.15,最后加入吡啶并充分搅拌。保持温度在10℃,充分搅拌,反应3小时,反应结束后加入滤纸,超声波分散1小时,除掉未反应的对甲苯磺酰氯,然后去除滤纸,再用15%的稀盐酸洗涤5次除掉吡啶,得到白色固体,最后用蒸馏水洗涤5次,40℃真空干燥3小时,制得中间产物1。

[0026] (2) 中间产物2的制备:向三颈瓶中加入(N-叔丁氧基羰基)丝氨酸醇和中间产物1,(N-叔丁氧基羰基)丝氨酸醇和中间产物1之比为2.15:1,再加入碳酸钾和N,N-二甲基甲酰胺,充分搅拌,升温至40℃反应4h,反应结束后,用蒸馏水洗涤4次,真空干燥得中间产物2。

[0027] (3) 最终产物的制备: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;将中间产物2加入到上述混合溶液中,恒温45℃反应2小时,向其中加入二氯甲烷萃取3次,得到有机层,无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥有机层,加入1,6-己二异氰酸酯,1,6-己二异氰酸酯与中间产物2的摩尔比为1:2.1,在50℃条件下反应2小时,用乙酸乙酯和苯的混合溶剂洗涤粗产物5次,过滤,真空干燥,最后得到最终产物。

[0028] 分别取上述1wt%、2wt%、3wt%超临界二氧化碳稠化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;再开启流变仪,设定压力值为29MPa,温度为60℃,,实验中保持剪切速率为100s<sup>-1</sup>,测定混合体系的粘度值分别为4.25mPa·s、4.77mPa·s和5.36mPa·s;分别是未增稠超临界二氧化碳粘度的106.3倍、114.3倍和134.0倍。