



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113773438 B

(45) 授权公告日 2022.03.08

(21) 申请号 202111310942.6

(22) 申请日 2021.11.08

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113773438 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(73) 专利权人 德仕能源科技集团股份有限公司
地址 257000 山东省东营市东营区邹城路
大学生创业园18#楼
专利权人 山东德仕化工有限公司

(72) 发明人 崔仕章 宋新旺 崔盈贤 刘小芳
郑志微 丁松松 李欣泽

(74) 专利代理机构 北京君慧知识产权代理事务
所(普通合伙) 11716
代理人 冯妙娜

(51) Int.Cl.

C08F 220/38 (2006.01)

C08F 226/02 (2006.01)

C09K 8/588 (2006.01)

C09K 8/594 (2006.01)

C09K 8/88 (2006.01)

审查员 王换方

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种用于中高渗透油藏的二氧化碳增稠剂
及其制备方法技术

(57) 摘要

本申请公开了一种用于中高渗透油藏的二氧化碳增稠剂及其制备方法技术。该制备方法包括以下步骤：将第一单体、第二单体和第三单体反应，得到第一中间体，将所述第一中间体与丙磺酸内酯反应，得到第二中间体；将第四单体与酰氯反应，得到第三中间体；将所述第二中间体和所述第三中间体在引发剂下发生聚合反应，得到所述增稠剂。

1. 一种用于中高渗透油藏的二氧化碳增稠剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
将第一单体、第二单体及第三单体加入至第一溶剂中,然后加入催化剂,调节pH为4-6,升温至70-100℃,反应5-7h后得到第一中间体,其中,所述催化剂为氟硼酸锌、氧化锆、 AlCl_3 、 NbCl_5 和 InCl_3 中的至少一种;所述第一溶剂为水、甲醇和乙醇中的至少一种,
将所述第一中间体与丙磺酸内酯反应,得到第二中间体,
将第四单体与酰氯反应,得到第三中间体,
将所述第二中间体和所述第三中间体在引发剂下发生聚合反应,得到所述增稠剂;
其中,所述第一单体为3-戊烯酸甲酯、4-戊烯酸乙酯、4-戊烯酸丙酯、4-戊烯酸丁酯和4-甲基-4-戊烯酸乙酯中的至少一种;所述第二单体为二乙胺、二丁胺和二己胺中的至少一种;所述第三单体选自甲醛、三聚甲醛和多聚甲醛中的至少一种;所述第四单体为3-苯基-4-戊烯-1-胺、4-戊烯-1-胺、4-甲基-戊烯-1-胺和2-氨基-4-戊烯酸中的至少一种;
所述第一单体、第二单体和第三单体的重量比为(5-20):(10-50):(2-10);
所述第一中间体和所述丙磺酸内酯的重量比为(10-15):(3-8);
所述第四单体与所述酰氯的重量比为(7-15):(3-7);
所述第二中间体与所述第三中间体的重量比为(30-35):(25-30)。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将所述第一中间体和所述丙磺酸内酯加入至第二溶剂中,在温度为70-120℃下反应2-6h后,得到所述第二中间体;
所述第二溶剂为乙醇、异丙醇和丙酮中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将所述第四单体和所述酰氯加入至第三溶剂中,在温度为0-25℃下反应3-10h后,得到所述第三中间体;
其中,所述第三溶剂为二氯甲烷、四氢呋喃和吡啶中的至少一种。
4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述酰氯为丙酰氯、丁酰氯、戊酰氯和己酰氯中的至少一种。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将所述第二中间体、第三中间体和引发剂加入至第三溶剂中,升温至50-90℃,反应1-5h后得到所述增稠剂;
其中,所述第三溶剂为己烷、苯、甲苯、二甲苯、乙醚和丙酮中的至少一种。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第一单体为4-戊烯酸丙酯,所述第二单体为二丁胺,所述第三单体为甲醛,所述第四单体为3-苯基-4-戊烯-1-胺。
7. 一种由权利要求1-6任一项所述的制备方法制得的用于中高渗透油藏的二氧化碳增稠剂。
8. 权利要求1-6任一项所述的制备方法制得的增稠剂或权利要求7所述的增稠剂在中高渗透油藏开采中的应用,其特征在于,所述中高渗透油藏的渗透率不低于 $100\mu\text{m}^2$ 。

一种用于中高渗透油藏的二氧化碳增稠剂及其制备方法技术

技术领域

[0001] 本申请涉及一种用于中高渗透油藏的二氧化碳增稠剂及其制备方法技术,属于二氧化碳采油技术领域。

背景技术

[0002] 超临界二氧化碳驱油是一种发展潜力较大的采油技术,驱油体系密度较原油小,在地层内部能够产生上浮效应,其具有溶解能力强和扩散性强等特点,可与原油中的烷烃间形成较强的相互作用。然而,超临界二氧化碳采油技术在使用过程中逐渐暴露出一些问题,例如过早气体突破、波及体积小和最小混相压力偏高等,从而限制了其在中高渗透油藏开采中的应用。

[0003] 为了解决这一问题,科研人员开展了大量的增稠剂研究,研究热点主要是含氟类聚合物。尽管含氟类聚合物作为增稠剂时增稠效果优异,但易与地下水相互作用而残留于储层,污染中高渗储层和水资源,进而在生物圈中循环,从而破坏环境,且能在机体中产生集聚而引起生物圈的累积。另外,含氟类增稠剂价格昂贵,使用成本高,不利于工业化应用。

发明内容

[0004] 为了解决上述问题,提供了一种用于中高渗透油藏的二氧化碳增稠剂及其制备方法技术,该增稠剂能够显著提高超临界二氧化碳的粘度,防止驱油过程中发生气窜现象,提高波及效率,且具有优异的耐高温性能及耐剪切性,从而提高驱油效率,有效实现油层增产,在中高渗透油藏的开采中具有较好的应用;此外,该增稠剂对储层及水资源不会造成污染,对地层伤害小。

[0005] 根据本申请的一个方面,提供了一种用于中高渗透油藏的二氧化碳增稠剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0006] 将第一单体、第二单体和第三单体反应,得到第一中间体,

[0007] 将所述第一中间体与丙磺酸内酯反应,得到第二中间体,

[0008] 将第四单体与酰氯反应,得到第三中间体,

[0009] 将所述第二中间体和所述第三中间体在引发剂下发生聚合反应,得到所述增稠剂;

[0010] 其中,所述第一单体为3-戊烯酸甲酯、4-戊烯酸乙酯、4-戊烯酸丙酯、4-戊烯酸丁酯和4-甲基-4-戊烯酸乙酯中的至少一种;所述第二单体为二乙胺、二丁胺和二己胺中的至少一种;所述第三单体选自甲醛、三聚甲醛和多聚甲醛中的至少一种;所述第四单体为3-苯基-4-戊烯-1-胺、4-戊烯-1-胺、4-甲基-戊烯-1-胺和2-氨基-4-戊烯酸中的至少一种。

[0011] 可选地,所述第一单体、第二单体和第三单体的重量比为(5-20):(10-50):(2-10);优选为12:30:5;

[0012] 可选地,所述第一中间体和所述丙磺酸内酯的重量比为(10-15):(3-8),优选为2:1;

- [0013] 可选地,所述第四单体与所述酰氯的重量比为(7-15):(3-7),优选为4:3;
- [0014] 可选地,所述第二中间体与所述第三中间体的重量比为(30-35):(25-30),优选为8:7。
- [0015] 可选地,将所述第一单体、第二单体及第三单体加入至第一溶剂中,然后加入催化剂,调节pH为4-6,升温至70-100℃,反应5-7h后得到所述第一中间体;
- [0016] 其中,所述催化剂为氟硼酸锌、氧化锆、 AlCl_3 、 NbCl_5 和 InCl_3 中的至少一种;优选为氟硼酸锌;
- [0017] 所述第一溶剂为水、甲醇和乙醇中的至少一种,优选为乙醇。
- [0018] 可选地,将所述第一中间体和所述丙磺酸内酯加入至第二溶剂中,在温度为70-120℃下反应2-6h后,得到所述第二中间体;
- [0019] 所述第二溶剂为乙醇、异丙醇和丙酮中的至少一种,优选为异丙醇。
- [0020] 可选地,将所述第四单体和所述酰氯加入至第三溶剂中,在温度为0-25℃下反应3-10h后,得到所述第三中间体;
- [0021] 其中,所述第三溶剂为二氯甲烷、四氢呋喃和吡啶中的至少一种,优选为吡啶。
- [0022] 可选地,所述酰氯为丙酰氯、丁酰氯、戊酰氯和己酰氯中的至少一种,优选为戊酰氯。
- [0023] 可选地,将所述第二中间体、第三中间体和引发剂加入至第三溶剂中,升温至50-90℃,反应1-5h后得到所述增稠剂;
- [0024] 其中,所述第三溶剂为己烷、苯、甲苯、二甲苯、乙醚和丙酮中的至少一种,优选为己烷。
- [0025] 可选地,所述引发剂为偶氮类、过硫酸类和过氧类引发剂中的至少一种。
- [0026] 可选地,所述第一单体为4-戊烯酸丙酯,所述第二单体为二丁胺,所述第三单体为甲醛,所述第四单体为3-苯基-4-戊烯-1-胺。
- [0027] 根据本申请的另一个方面,提供了一种由上述任一项所述的制备方法制得的用于中高渗透油藏的二氧化碳增稠剂。
- [0028] 根据本申请的又一个方面,提供了一种上述任一项所述的制备方法制得的增稠剂或上述所述的增稠剂在中高渗透油藏开采中的应用,所述中高渗透油藏的渗透率不低于 $100\mu\text{m}^2$ 。
- [0029] 本申请的有益效果包括但不限于:
- [0030] 1.根据本申请的增稠剂的制备方法,原料易得且价格相对便宜,步骤简单,合成条件易实现,无需特殊仪器,且反应物安全,反应过程无其他反应废物和有毒有害物质产生,适合工业化批量生产,此外,通过控制聚合条件,进而控制聚合度,保证其具有良好的增稠效果,同时易于溶解在超临界二氧化碳中。
- [0031] 2.根据本申请的增稠剂,能够显著提高超临界二氧化碳的粘度,减缓其驱油过程中的气窜现象,提高波及效率,且具有优异的耐温性能及耐剪切性,从而可以提高驱油效率,有效实现油层增产,在中高渗透油藏的开采中具有较好的应用;此外,该增稠剂对储层及水资源不会造成污染,对地层伤害小。
- [0032] 3.根据本申请的增稠剂,以碳链作为主链,显著提高了其耐热能力及耐细菌腐蚀性能,使得该增稠剂在地层中具有良好的稳定性;侧链的存在可以有效减弱链与链间的堆

叠,增加了自由体积与混合熵,使其具有良好的增粘效果;通过控制侧基的长度,不仅增加聚合物分子间的疏水缔合作用,提高该增稠剂的粘度,使其具有良好的增稠效果,且能够显著提高其在超临界二氧化碳中的溶解性能,并保证其具有优异的抗剪切性能及耐温性能;通过在侧链的烷基链中引入苯环等大体积基团,可以增加主链的刚性,提高了该增稠剂的耐温性能,此外苯环的存在可以加强该增稠剂与原油中芳香类组分的相互作用,作为亲油基团提高该增稠剂在原油中的溶解性;通过引入磺酸根基团,可以提高该增稠剂的溶解性能及耐盐性能,使得该增稠剂在油层及地层中性能稳定,且适用于矿化度较大的地层中;通过引入羰基和酯基等基团,其作为亲二氧化碳基团,可以提高该增稠剂在超临界二氧化碳中的溶解度,大大降低二氧化碳相和原油相之间的界面张力,减少混相压力,提高原油采收率,同时羰基和酯基作为吸电子基团,可以起到抗静电吸附的作用,减少地层阳离子对该增稠剂的消耗,从而降低其用量。

[0033] 4. 根据本申请的增稠剂,各个反应物及反应单体相互配合能够提高该增稠剂的耐温性,使其在地层下的油藏温度中维持性能稳定。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0035] 如无特别说明,本申请的实施例中的原料和催化剂均通过商业途径购买。

[0036] 本申请的实施例中,利用傅里叶变换红外光谱仪对增稠剂进行红外光谱分析,将所得的增稠剂在室温下,采用衰减全反射模式进行测试分析。

[0037] 实施例1 增稠剂1#

[0038] (1) 在氮气保护下,将120.0g 4-戊烯酸丙酯、300.0g二丁胺和50.0g甲醛加入至470.0g无水乙醇中,然后加入5.0g氟硼酸锌,调节pH为5,随后升温至80℃,搅拌反应6h后得到第一中间体;

[0039] (2) 在氮气保护下,将240.0g第一中间体加入至360.0g异丙醇中,搅拌的条件下升温至90℃,滴加丙磺酸内酯,共滴加120.0g,恒温反应4h后,得到第二中间体;

[0040] (3) 在氮气保护下,将160.0g 3-苯基-4-戊烯-1-胺加入至280.0g吡啶中,冰浴,滴加戊酰氯,共滴加120.0g,反应7h后,得到第三中间体;

[0041] (4) 在氮气保护下,将320.0g第二中间体和280.0g第三中间体加入至600.0g正己烷中,升温至70℃,加入5.0g偶氮二异丁腈,搅拌均匀后反应3h后,得到增稠剂1#。

[0042] 实施例2 增稠剂2#

[0043] 实施例2与实施例1的不同之处在于:步骤(1)中,在氮气保护下,将120.0g 3-戊烯酸甲酯、300.0g二丁胺和50.0g甲醛加入至470.0g无水乙醇中,然后加入5.0g氟硼酸锌,调节pH为5,随后升温至80℃,搅拌反应6h后得到第一中间体;其余条件与实施例1相同,得到增稠剂2#。

[0044] 实施例3 增稠剂3#

[0045] 实施例3与实施例1的不同之处在于:步骤(1)中,在氮气保护下,将120.0g 4-戊烯酸丙酯、300.0g二己胺和50.0g甲醛加入至470.0g无水乙醇中,然后加入5.0g氟硼酸锌,调节pH为5,随后升温至80℃,搅拌反应6h后得到第一中间体;其余条件与实施例1相同,得到增稠剂3#。

[0046] 实施例4 增稠剂4#

[0047] 实施例4与实施例1的不同之处在于:步骤(3)中,在氮气保护下,将160.0g 4-甲基-戊烯-1-胺加入至280.0g吡啶中,冰浴,将温度控制在0-25℃之间,滴加戊酰氯,共滴加120.0g,反应7h后,得到第三中间体;其余条件与实施例1相同,得到增稠剂4#。

[0048] 实施例5 增稠剂5#

[0049] 实施例5与实施例1的不同之处在于:步骤(3)中,在氮气保护下,将160.0g 3-苯基-4-戊烯-1-胺加入至280.0g吡啶中,冰浴,将温度控制在0-25℃之间,滴加丙烯酰氯,共滴加120.0g,反应7h后,得到第三中间体;其余条件与实施例1相同,得到增稠剂5#。

[0050] 实施例6 增稠剂6#

[0051] 实施例6与实施例1的不同之处在于:步骤(1)中,在氮气保护下,将200.0g 4-戊烯酸丙酯、300.0g二丁胺和50.0g甲醛加入至470.0g无水乙醇中,然后加入5.0g氟硼酸锌,调节pH为5,随后升温至80℃,搅拌反应6h后得到第一中间体;其余条件与实施例1相同,得到增稠剂6#。

[0052] 实施例7 增稠剂7#

[0053] 实施例7与实施例1的不同之处在于:步骤(2)中,在氮气保护下,将240.0g第一中间体加入至360.0g异丙醇中,搅拌的条件下升温至90℃,滴加丙磺酸内酯,共滴加60.0g,恒温反应4h后,得到第二中间体;其余条件与实施例1相同,得到增稠剂7#。

[0054] 实施例8 增稠剂8#

[0055] 实施例8与实施例1的不同之处在于:步骤(3)中,在氮气保护下,将280.0g 3-苯基-4-戊烯-1-胺加入至280.0g吡啶中,冰浴,滴加戊酰氯,共滴加120.0g,反应7h后,得到第三中间体;其余条件与实施例1相同,得到增稠剂8#。

[0056] 实施例9 增稠剂9#

[0057] 实施例9与实施例1的不同之处在于:步骤(4)中,在氮气保护下,将350.0g第二中间体和280.0g第三中间体加入至600.0g正己烷中,升温至70℃,加入5.0g偶氮二异丁腈,搅拌均匀后反应3h后,其余条件与实施例1相同,得到增稠剂9#。

[0058] 对比例1 增稠剂D1#

[0059] 对比例1与实施例1的不同之处在于:步骤(1)中,将120.0g 4-戊烯酸、300.0g二丁胺和50.0g甲醛加入至470.0g无水乙醇中,然后加入5.0g氟硼酸锌,调节pH为5,随后升温至80℃,搅拌反应6h后得到第一中间体;其余条件与实施例1相同,得到增稠剂D1#。

[0060] 对比例2 增稠剂D2#

[0061] 对比例2与实施例1的不同之处在于,步骤(1)中,在氮气保护下,将120.0g 3-丁烯酸丙酯、300.0g二丁胺和50.0g甲醛加入至470.0g无水乙醇中,然后加入5.0g氟硼酸锌,调节pH为5,随后升温至80℃,搅拌反应6h后得到第一中间体;其余条件与实施例1相同,得到增稠剂D2#。

[0062] 对比例3 增稠剂D3#

[0063] 对比例3与实施例1的不同之处在于:步骤(3)中,在氮气保护下,将160.0g 乙烯胺加入至280.0g吡啶中,冰浴,滴加戊酰氯,共滴加120.0g,反应7h后,得到第三中间体;其余条件与实施例1相同,得到增稠剂D3#。

[0064] 对比例4 增稠剂D4#

[0065] 对比例4与实施例1的不同之处在于:步骤(4)中,将200.0g第二中间体和280.0g第三中间体加入至600.0g正己烷中,升温至70℃,加入5.0g偶氮二异丁腈,搅拌均匀后反应3h后,其余条件与实施例1相同,得到增稠剂D4#。

[0066] 实验例

[0067] 测试实施例1-9及对比例1-4制备的增稠剂1#-9#及增稠剂D1#-D4#的表观粘度、耐温耐剪切性能及粘度比,测试结果如表1所示,测试方法如下:

[0068] 表观粘度:取5.0g增稠剂溶解于20mL溶剂中,其中,溶剂为体积比为5:1的乙二醇二乙醚与甲苯,溶解后加入至超临界二氧化碳中,配制成质量浓度为0.5wt%的增稠剂溶液,于32℃和10MPa下使用毛细管压差计测试样品的粘度。

[0069] 耐温耐剪切性能:取5.0g增稠剂溶解于20mL溶剂中,其中,溶剂为体积比为5:1的乙二醇二乙醚与甲苯,溶解后使用流变仪在温度为150℃,170s⁻¹的剪切速率剪切120min,加入至超临界二氧化碳中,配制成质量浓度为0.5wt%的增稠剂溶液,于32℃和10MPa下使用毛细管压差计测试样品的粘度。

[0070] 粘度比:取5.0g增稠剂溶解于20mL溶剂中,其中,溶剂为体积比为5:1的乙二醇二乙醚与甲苯,溶解后加入至超临界二氧化碳中,配制成质量浓度为0.5wt%的增稠剂溶液,于32℃和10MPa下使用毛细管压差计测试样品的粘度,并计算其相较于纯超临界二氧化碳溶液的粘度比。

[0071] 表1

[0072]

编号	表观粘度 (mPa · s)	耐温耐剪切性能 (mPa · s)	粘度比 (倍)
增稠剂1#	430	135	256
增稠剂2#	405	102	221
增稠剂3#	416	110	210
增稠剂4#	382	85	195
增稠剂5#	395	96	218
增稠剂6#	402	92	213
增稠剂7#	387	90	208
增稠剂8#	422	94	243
增稠剂9#	418	113	235
增稠剂D1#	342	56	164
增稠剂D2#	357	62	176
增稠剂D3#	330	47	153
增稠剂D4#	368	71	160

[0073] 通过表1可以看出,本申请的增稠剂自身粘度较高,经过高温剪切后,粘度保留率高,具有优良的抗高温性能及耐剪切性能,此外,其能够显著提高超临界二氧化碳溶液的粘度,用于中高渗透油藏的开采中,可以减缓驱油过程中的气窜现象,提高驱油效率。

[0074] 以上所述,仅为本申请的实施例而已,本申请的保护范围并不受这些具体实施例的限制,而是由本申请的权利要求书来确定。对于本领域技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的技术思想和原理之内所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。