



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113402660 B

(45) 授权公告日 2022.04.01

(21) 申请号 202110679113.9

(22) 申请日 2021.06.18

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113402660 A

(43) 申请公布日 2021.09.17

(73) 专利权人 华鼎鸿基采油技术服务(北京)有限公司

地址 100191 北京市大兴区中关村科技园  
大兴生物医药产业基地天富大街9号  
10号楼203

(72) 发明人 张宁 杨雪 郭晓光 卢琼 刘阳  
隋新光 赵新 贾世华 徐典平  
王屹岭

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 张雪娇

(51) Int.Cl.

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 220/52 (2006.01)

C08F 212/14 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C09K 8/588 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103665260 A, 2014.03.26

CN 103666433 A, 2014.03.26

CN 109369848 A, 2019.02.22

CN 105085800 A, 2015.11.25

CN 102050913 A, 2011.05.11

US 5244936 A, 1993.09.14

US 5079278 A, 1992.01.07

US 5089578 A, 1992.02.18

JP 2005290390 A, 2005.10.20

CN 112226226 A, 2021.01.15

审查员 李颀

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

一种高温高盐油藏采油用聚合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

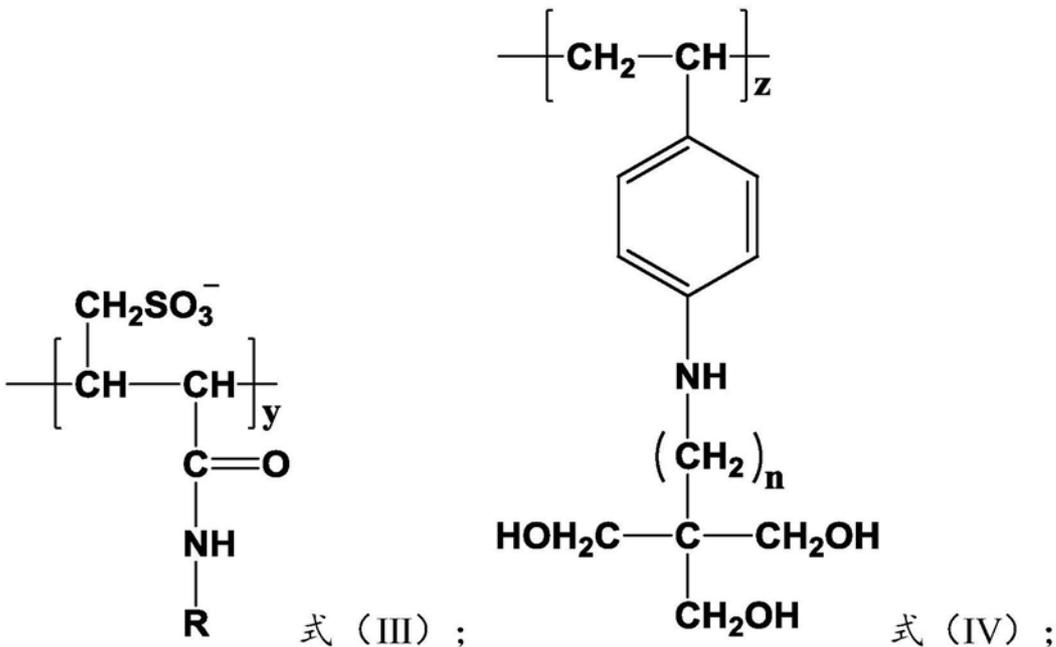
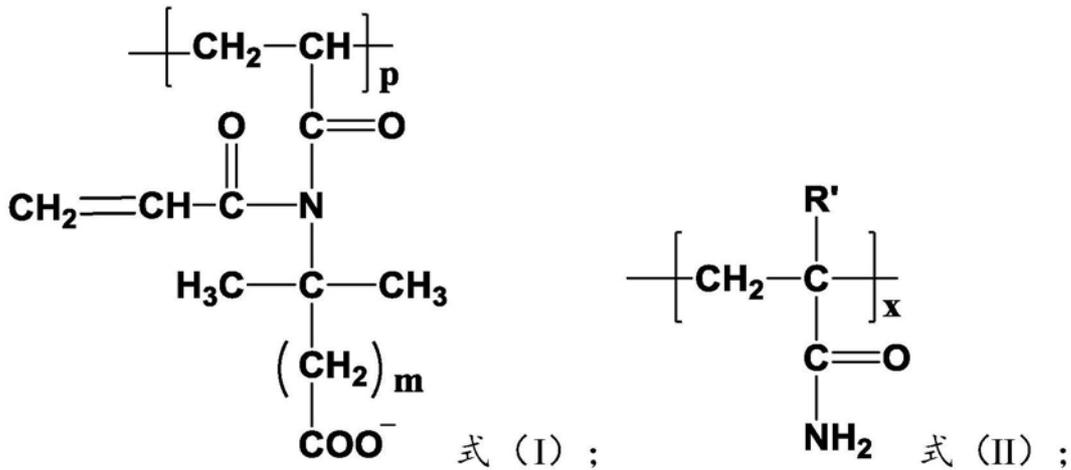
本发明提供了一种高温高盐油藏采油用聚合物及其制备方法和应用。该高温高盐油藏采油用聚合物包括以下原料组分：含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体、含乙烯苯胺基的多元醇单体。本发明提供的聚合物初始粘度低，泵注性能好，耐高温抗盐性能优异，与表面活性剂配伍性好，形成的聚表二元复合体系3个月后界面张力仍可达到超低界面张力 $10^{-3}$  mN/m；作用于高温(86~120℃)或高盐( $>40000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) $2000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )油藏时，有效稳定周期长，驱油效果好，可显著改善油田开发现状，为进一步提高高温高盐油藏采收率提供了一种行之有效的解决方法。

1. 一种高温高盐油藏采油用聚合物,其特征在於,包括:含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体单元、丙烯酰胺类单体单元、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元与含乙烯苯胺基的多元醇单体单元;

所述N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元中烷基的碳原子数为6~19;

所述含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体单元、丙烯酰胺类单体单元、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元与含乙烯苯胺基的多元醇单体单元的摩尔比为(1~10):(15~45):(0.4~6):(0.4~3)。

2. 根据权利要求1所述的高温高盐油藏采油用聚合物,其特征在於,包括式(I)、式(II)、式(III)与式(IV)所示的嵌段:



其中,p:x:y:z为(1~10):(15~45):(0.4~6):(0.4~3);

m为1~4的整数,n为1~5的整数;

R为C6~C19的烷基;

R'为氢或甲基。

3. 根据权利要求2所述的高温高盐油藏采油用聚合物,其特征在於,所述n为1~4的整

数;R为C12~C16的烷基。

4. 根据权利要求2所述的高温高盐油藏采油用聚合物,其特征在于,所述n为1~4的整数,R为C12的烷基或C16的烷基。

5. 一种权利要求1所述的高温高盐油藏采油用聚合物的制备方法,其特征在于,包括:

S1) 将含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体与含乙烯苯胺基的多元醇单体、稳定剂、链转移剂与助溶剂在水中混合,经除氧处理后,加入引发剂,进行聚合反应,得到胶块;

S2) 将所述胶块进行水解,得到高温高盐油藏采油用聚合物。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述步骤S1) 具体为:

A) 将增溶剂水溶液与N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体混合,得到溶液A;

将含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、含乙烯苯胺基的多元醇单体与水混合,得到溶液B;

B) 将所述溶液B的pH值调节至6~8后,加入溶液A、稳定剂、链转移剂与助溶剂,经除氧处理后,加入引发剂,进行聚合反应,得到胶块。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体与含乙烯苯胺基的多元醇单体的质量比为(13~30):(50~90):(5~19):(6~28);

步骤A) 中所述丙烯酰胺类单体与水的质量比为(50~90):(200~1150)。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述增溶剂水溶液为十二烷基硫酸钠水溶液;

所述稳定剂为乙二胺四乙酸二钠;

所述链转移剂选自十二烷基硫醇、异丙醇、甲酸钠与亚硫酸氢钠中的一种或多种;

所述助溶剂选自碳酸酐、丙烯基磺酸钠与甲基丙烯基磺酸钠中的一种或多种;

所述引发剂为过硫酸盐-亚硫酸盐与偶氮二异丁基脒盐酸盐的复合引发剂。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述丙烯酰胺类单体、稳定剂、链转移剂与助溶剂的质量比为(50~90):(0.01~1):(0.001~0.1):(0.01~1);

所述引发剂中过硫酸盐、亚硫酸盐与偶氮二异丁基脒盐酸盐的质量比为(0.05~1.2):(0.025~0.6):(0.08~2.3);

所述聚合反应在密闭绝热的条件下进行;

所述聚合反应开始的温度为2°C~12°C;聚合反应的时间为3~7h。

10. 权利要求1~4任意一项所述的高温高盐油藏采油用聚合物或权利要求5~9任意一项制备方法所制备的高温高盐油藏采油用聚合物在高温油藏和/或高盐油藏中的应用。

## 一种高温高盐油藏采油用聚合物及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于石油开采技术领域,尤其涉及一种高温高盐油藏采油用聚合物及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着国内各大油田勘探开发程度的深入,开采难度也逐步加大,大部分已进入高含水开采阶段。为了能更高效地挖潜油藏内的残余油和剩余油,聚合物驱三次采油技术应运而生,先后在大庆、大港、河南、胜利、新疆等油田进行了矿场试验及工业化推广应用,并取得了显著的经济效益。

[0003] 聚合物驱主要是通过增加注入地层流体的黏度,改变油水流动度比,迫使后续液体液流改向,提高注入流体的波及系数;同时,借助聚合物的黏弹性将油滴从岩石表面剥离,提升洗油效果。但在实际生产应用中存在一些难以克服的缺点:高温条件下,聚合物会发生明显的热降解,失去原有的稳定性,驱油效果大大减弱;高盐环境不利于聚合物的溶解和水化,随着老化时间的延长,聚合物水解度增加,在钙镁等高价金属离子作用下容易沉淀,丧失驱油能力,矿场试验研究表明,聚合物经过注入泵机前后,其表观粘度的下降率达到15%~35%左右;此外,聚合物会在近井地带发生吸附滞留,使后续药剂的泵注压力大大增加,提高开采成本。

[0004] 鉴于现有工业化聚合物自身性能的局限不能满足油田提高采收率的要求,因此,急需对已有聚合物进行改性,通过共聚在聚合物主链上引入多种结构不同的功能单体,改变分子内和分子间作用,开发出增粘性能好、耐高温抗盐性能优异并能在石油开采领域广泛应用的新型高温高盐油藏采油用聚合物。

### 发明内容

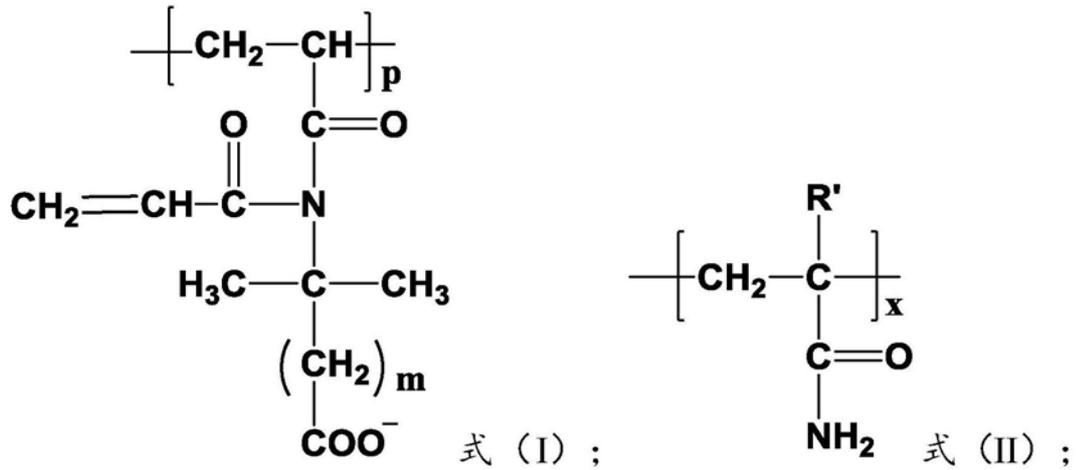
[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种高温高盐油藏采油用聚合物及其制备方法和应用,该聚合物初始粘度低,泵注性能好,耐高温抗盐性能优异,作用于高温或高盐油藏时有效稳定周期长,驱油效果好;应用于俄罗斯某油田区块,与相应的表面活性剂配伍性良好,洗油效果显著。

[0006] 本发明提供了一种高温高盐油藏采油用聚合物,包括:含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体单元、丙烯酰胺类单体单元、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元与含乙烯苯胺基的多元醇单体单元;

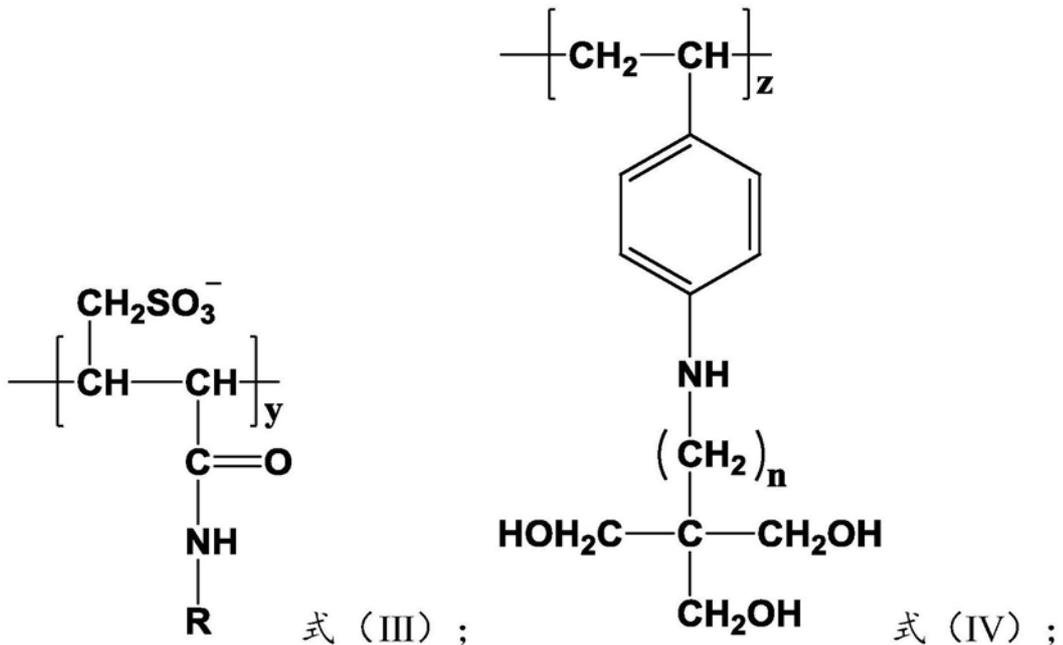
[0007] 所述N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元中烷基的碳原子数为6~19;

[0008] 所述含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体单元、丙烯酰胺类单体单元、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元与含乙烯苯胺基的多元醇单体单元的摩尔比为(1~10):(15~45):(0.4~6):(0.4~3)。

[0009] 优选的,包括式(I)、式(II)、式(III)与式(IV)所示的嵌段:



[0010]



[0011] 其中, p:x:y:z 为 (1~10) : (15~45) : (0.4~6) : (0.4~3) ;

[0012] m 为 1~4 的整数, n 为 1~5 的整数;

[0013] R 为 C6~C19 的烷基;

[0014] R' 为氢或甲基。

[0015] 优选的, 所述 n 为 1~4 的整数; R 为 C12~C16 的烷基。

[0016] 优选的, 所述 n 为 1~4 的整数, R 为 C12 的烷基或 C16 的烷基。

[0017] 本发明还提供了一种上述的高温高盐油藏采油用聚合物的制备方法, 包括:

[0018] S1) 将含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体与含乙烯苯胺基的多元醇单体、稳定剂、链转移剂与助溶剂在水中混合, 经除氧处理后, 加入引发剂, 进行聚合反应, 得到胶块;

[0019] S2) 将所述胶块进行水解, 得到高温高盐油藏采油用聚合物。

[0020] 6、根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 S1) 具体为:

[0021] A) 将增溶剂水溶液与 N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体混合, 得到溶液 A;

[0022] 将含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、含乙烯苯胺基的多元醇单

体与水混合,得到溶液B;

[0023] B) 将所述溶液B的pH值调节至6~8后,加入溶液A、稳定剂、链转移剂与助溶剂,经除氧处理后,加入引发剂,进行聚合反应,得到胶块。

[0024] 优选的,所述含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体与含乙烯苯胺基的多元醇单体的质量比为(13~30):(50~90):(5~19):(6~28);

[0025] 步骤A)中所述丙烯酰胺类单体与水的质量比为(50~90):(200~1150)。

[0026] 优选的,所述增溶剂水溶液为十二烷基硫酸钠水溶液;

[0027] 所述稳定剂为乙二胺四乙酸二钠;

[0028] 所述链转移剂选自十二烷基硫醇、异丙醇、甲酸钠与亚硫酸氢钠中的一种或多种,优选甲酸钠;

[0029] 所述助溶剂选自碳酰胺、丙烯基磺酸钠与甲基丙烯基磺酸钠中的一种或多种,优选甲基丙烯基磺酸钠;

[0030] 所述引发剂为过硫酸盐-亚硫酸盐与偶氮二异丁基脒盐酸盐的复合引发剂。

[0031] 优选的,所述丙烯酰胺类单体、稳定剂、链转移剂与助溶剂的质量比为(50~90):(0.01~1):(0.001~0.1):(0.01~1);

[0032] 所述引发剂中过硫酸盐、亚硫酸盐与偶氮二异丁基脒盐酸盐的质量比为(0.05~1.2):(0.025~0.6):(0.08~2.3);

[0033] 所述聚合反应在密闭绝热的条件下进行;

[0034] 所述聚合反应开始的温度为2°C~12°C;聚合反应的时间为3~7h。

[0035] 本发明还提供了上述的高温高盐油藏采油用聚合物在高温油藏和/或高盐油藏中的应用。

[0036] 本发明提供了一种高温高盐油藏采油用聚合物,包括:含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体单元、丙烯酰胺类单体单元、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元与含乙烯苯胺基的多元醇单体单元;所述N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元中烷基的碳原子数为6~19;所述含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体单元、丙烯酰胺类单体单元、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元与含乙烯苯胺基的多元醇单体单元的摩尔比为(1~10):(15~45):(0.4~6):(0.4~3)。与现有技术相比,本发明提供的聚合物分子主链为碳链结构,且功能性单体直接聚合到聚丙烯酰胺主链上,分子结构稳定;有机羧酸单体单元中的酰亚胺基对产物的亚胺化交联有一定的抑制作用,可提高产物的溶解性,同时该单体单元对二价离子具有很强的分子螯合作用,且这种螯合作用因相邻酰胺单元的邻基效应而加强;聚合物引入N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元,可通过调节烷基碳链的长度来提高聚合物粘度,还可通过该单体单元在共聚物主链上的嵌段分布及长度,进而影响分子间的缔合作用,二者的综合作用使共聚产物分子间存在一定强度且具有可逆性的缔合,有效构建三维网络结构,增强聚合物的抗剪切性;聚合物还引入含乙烯苯胺基的多元醇单体单元,可因苯基等刚性单体的存在,使其重复单元空间体积增大,空间位阻效应增强,分子长链断裂的几率减小,进而使聚合物在高温下长时间保持性能稳定。

[0037] 此外,分子结构中的羧基、醇羟基、磺酸基的强亲水性和静电排斥作用,极大地增加了聚合物的水溶性和分子链的流体力学体积,表现为良好的增粘性;其中-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>电荷密度

大,可以提高聚合物的耐盐性,尤其是与二价阳离子不会生成沉淀,此外它在一定程度上抑制了 $-\text{CONH}_2$ 的水解,从而提高了产物基团的稳定性。链转移剂与助溶剂的协同作用,避免自由基向叔碳上的链转移,进而控制产物的支化或交联,同时在一定程度上离散产物分子间的直接氢键缔合,改善产物的溶解增粘性及耐盐性。

[0038] 实验表明,本发明提供的高温高盐油藏采油用聚合物作用于高温( $86^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ )或高盐( $>40000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}>2000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )油藏时,耐温抗盐性能优异,有效稳定周期长,同等条件下与其他采油用聚合物相比,驱油效果好;在俄罗斯某区块油藏条件(油藏温度 $86^\circ\text{C}$ 、地层水矿化度 $20000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )下,与相应的表面活性剂配伍性良好,形成的聚表二元复合体系在3个月后界面张力仍可达到超低界面张力 $10^{-3}\text{mN/m}$ ,洗油效果显著。

### 具体实施方式

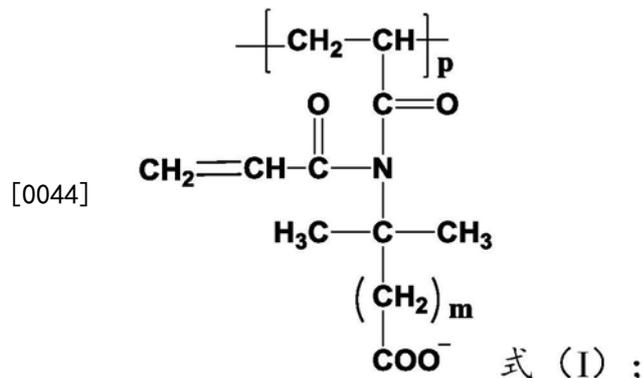
[0039] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0040] 本发明提供了一种高温高盐油藏采油用聚合物,包括:含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体单元、丙烯酰胺类单体单元、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元与含乙烯苯胺基的多元醇单体单元;

[0041] 所述N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元中烷基的碳原子数为6~19;

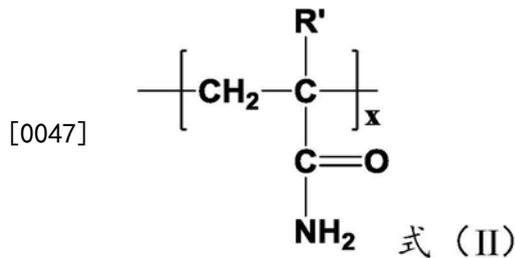
[0042] 所述含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体单元、丙烯酰胺类单体单元、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元与含乙烯苯胺基的多元醇单体单元的摩尔比为(1~10):(15~45):(0.4~6):(0.4~3)。

[0043] 其中,所述含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体单元优选为式(I)所示的嵌段:



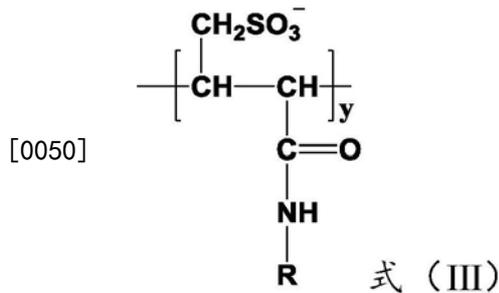
[0045] m优选为1~4的整数,即m为1、2、3或4。

[0046] 所述丙烯酰胺类单体单元优选为丙烯酰胺单体单元或甲基丙烯酰胺单体单元,如式(II)所示的嵌段:



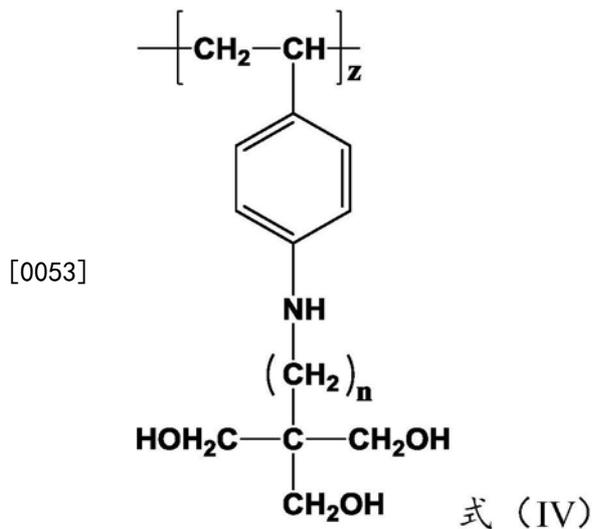
[0048] R' 优选为氢或甲基。

[0049] 所述N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体单元优选为式 (III) 所示的嵌段：



[0051] R 优选为C6~C19的烷基,更优选为C8~C19的烷基,再优选为C10~C18的烷基,最优选为C12~C16的烷基;在本发明提供的一些实施例中,所述R具体为C12或C16的烷基。

[0052] 所述含乙烯苯胺基的多元醇单体单元优选为式 (IV) 所示的嵌段：



[0054] n 优选为1~5的整数,更优选为1~4的整数;在本发明提供的实施例中,n具体为1、2、3或4。

[0055] 在本发明中,所述高温高盐油藏采油用聚合物最优选为包括式 (I)、式 (II)、式 (III) 与式 (IV) 所示的嵌段;所述式 (I)、式 (II)、式 (III) 与式 (IV) 所示的嵌段均同上所述,在此不再赘述;所述p:x:y:z优选为(1~10):(15~45):(0.4~6):(0.4~3),更优选为(1~8):(15~40):(0.4~4):(0.4~3),再优选为(1~5):(15~35):(0.4~3):(0.8~3),再优选为(1~3):(15~30):(0.4~2):(0.8~2),最优选为(1~2.5):(15~25):(0.4~1):(1~2)。

[0056] 按照本发明,所述式 (I) 所示的嵌段的聚合度优选为0.1万~10万;所述式 (II) 所示的嵌段的聚合度优选为1.5万~45万;所述式 (III) 所示的嵌段的聚合度优选为0.04万~

6万;所述式(IV)所示的嵌段的聚合度优选为0.04万~3万。

[0057] 本发明提供的高温高盐油藏采油用聚合物中的阳离子优选为钠离子。

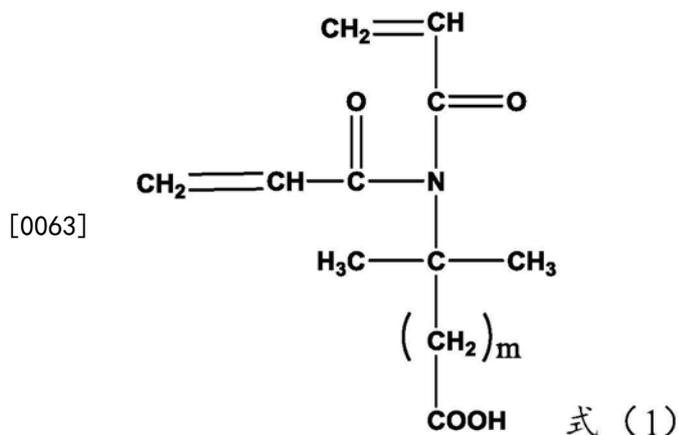
[0058] 按照本发明,所述高温高盐油藏采油用聚合物的相对分子量优选为 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^8$ ,更优选为 $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ ,再优选为 $5 \times 10^6 \sim 3 \times 10^7$ ,最优选为 $8 \times 10^6 \sim 2 \times 10^7$ ;在本发明提供的实施例中,所述高温高盐油藏采油用聚合物的相对分子量具体为 $8.86 \times 10^6$ 、 $1.19 \times 10^7$ 、 $1.48 \times 10^7$ 或 $1.81 \times 10^7$ 。

[0059] 本发明还提供了一种上述高温高盐油藏采油用聚合物的制备方法,包括:S1)将含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体与含乙烯苯胺基的多元醇单体、稳定剂、链转移剂与助溶剂在水中混合,经除氧处理后,加入引发剂,进行聚合反应,得到胶块;S2)将所述胶块进行水解,得到高温高盐油藏采油用聚合物。

[0060] 本发明提供的聚合物初始粘度低,泵注性能好,耐高温抗盐性能优异,与表面活性剂配伍性良好,形成的聚表二元复合体系3个月后界面张力仍可达到超低界面张力 $10^{-3}$ mN/m;作用于高温(86-120℃)或高盐( $>40000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+} > 2000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )油藏时,有效稳定周期长,驱油效果好,可显著改善油田开发现状,为我国进一步提高高温高盐油藏采收率提供了一种行之有效的解决方法。

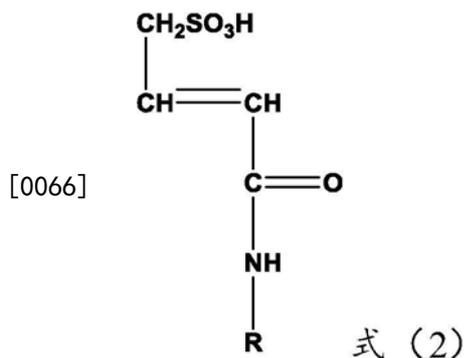
[0061] 其中,本发明对所有原料的来源并没有特殊的限制,为市售即可。

[0062] 所述含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体优选如式(1)所示,其中,m优选为1~4的整数,即m为1、2、3或4。

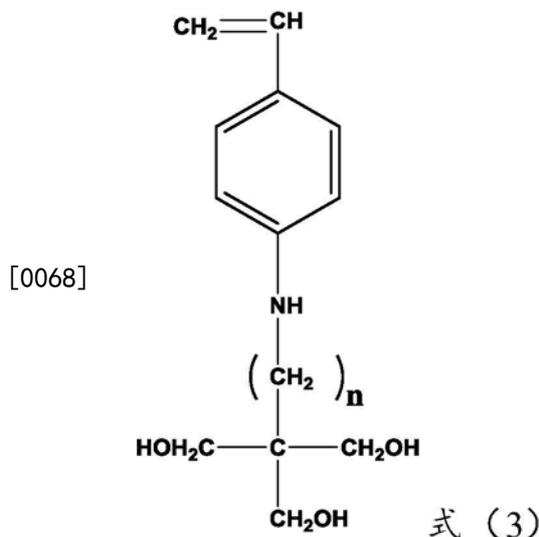


[0064] 所述丙烯酰胺类单体优选为丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺。

[0065] 所述N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体优选如式(2)所示,其中,R优选为C6~C19的烷基,更优选为C8~C19的烷基,再优选为C10~C18的烷基,最优选为C12~C16的烷基;在本发明提供的一些实施例中,所述R具体为C12或C16的烷基。



[0067] 所述含乙烯苯胺基的多元醇单体优选如式(3)所示,n优选为1~5的整数,更优选为1~4的整数;在本发明提供的实施例中,n具体为1、2、3或4。



[0069] 所述含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体与含乙烯苯胺基的多元醇单体的质量比优选为(13~30):(50~90):(5~19):(6~28),更优选为(15~28):(60~90):(5~18):(10~28),再优选为(18~28):(65~90):(8~18):(12~28),再优选为(18~26):(65~85):(9~15):(12~28),最优选为(18~25):(67~85):(9~15):(14~20);在本发明提供的实施例中,所述含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体与含乙烯苯胺基的多元醇单体的质量比具体为20:67:15:14、18:75:11:16、21:78:9:17或25:85:12:20。

[0070] 在本发明中,所述步骤S1) 优选具体为:A) 将增溶剂水溶液与N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体混合,得到溶液A;将含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、含乙烯苯胺基的多元醇单体与水混合,得到溶液B;B) 将所述溶液B的pH值调节至6~8后,加入溶液A、稳定剂、链转移剂与助溶剂,经除氧处理后,加入引发剂,进行聚合反应,得到胶块。所述溶液A与溶液B的制备并无先后顺序之分。

[0071] 将增溶剂水溶液与N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体混合,得到溶液A;所述增溶剂水溶液优选为烷基硫酸盐表面活性剂水溶液,更优选为十二烷基硫酸钠水溶液;所述增溶剂水溶液中增溶剂的质量浓度优选为1%~5%,更优选为1.5%~3%,再优选为1.5%~2.5%;在本发明提供的实施例中,所述增溶剂水溶液的质量浓度具体为2.35%、2.15%、2%或1.85%;所述增溶剂水溶液与N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体的质量比优选为(150~250):(5~20),更优选为(180~250):(5~15),再优选为(190~240):(9~15);在本发明提供的实施例中,所述增溶剂水溶液与N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体的质量比具体为210:15、195:11、200:9或240:12。

[0072] 将含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体、丙烯酰胺类单体、含乙烯苯胺基的多元醇单体与水混合,得到溶液B;所述水优选为去离子水;所述丙烯酰胺类单体与水的质量比优选为(50~90):(200~1150),更优选为(60~90):(300~1000),再优选为(65~90):(400~800),再优选为(65~85):(400~740),最优选为(67~85):(400~740);在本发明提供的实施例中,所述丙烯酰胺类单体与水的质量比具体为67:440、75:510、78:700或85:740。

[0073] 将所述溶液B的pH值调节至6~8,优选采用碱调节溶液B的pH值;所述碱优选为氢氧化钠和/或碳酸钠;在本发明中,优选调节溶液B的pH值至6.5~8,更优选为6.8~7.7;在本发明提供的实施例中,所述溶液B的pH值具体调节至6.8、7.7、7.2或7.5。

[0074] 然后加入溶液A、稳定剂、链转移剂与助溶剂;所述稳定剂优选为乙二胺四乙酸二钠;所述链转移剂优选为十二烷基硫醇、异丙醇、甲酸钠与亚硫酸氢钠中的一种或多种;所述助溶剂优选为碳酰胺、丙烯酸磺酸钠与甲基丙烯磺酸钠中的一种或多种;所述丙烯酰胺类单体、稳定剂、链转移剂与助溶剂的质量比优选为(50~90):(0.01~1):(0.001~0.1):(0.01~1),更优选为(60~90):(0.03~0.5):(0.003~0.05):(0.03~0.6),再优选为(65~90):(0.03~0.3):(0.003~0.03):(0.05~0.6),再优选为(65~85):(0.05~0.1):(0.003~0.01):(0.1~0.4),最优选为(67~85):(0.07~0.08):0.005:(0.2~0.23);在本发明提供的实施例中,所述丙烯酰胺类单体、稳定剂、链转移剂与助溶剂的质量比具体为67:0.07:0.005:0.2、75:0.07:0.005:0.2、78:0.08:0.005:0.23或85:0.08:0.005:0.23。

[0075] 优选搅拌溶解后,经除氧处理,加入引发剂;所述除氧处理优选通过氮气进行;所述除氧处理优选在温度2°C~12°C,更优选在温度5°C~10°C的条件下进行;所述除氧处理的时间优选为20~30min;所述引发剂优选为氧化还原-偶氮类水溶性复合引发剂,更优选为过硫酸盐-亚硫酸盐与偶氮二异丁基脒盐酸盐的复合引发剂;所述过硫酸盐优选为过硫酸铵;所述亚硫酸盐优选为甲醛合次硫酸氢钠;所述引发剂中过硫酸盐、亚硫酸盐与偶氮二异丁基脒盐酸盐的质量比优选为(0.05~1.2):(0.025~0.6):(0.08~2.3),更优选为(0.07~1.0):(0.04~0.4):(0.1~2.0),再优选为(0.07~0.5):(0.04~0.2):(0.1~1.5),再优选为(0.07~0.2):(0.04~0.1):(0.1~1),最优选为0.09:0.05:0.2;在本发明中,所述引发剂优选分别以水溶液的形式加入,即以氧化还原水溶液与偶氮类引发剂水溶液的形式加入;所述氧化还原水溶液中氧化剂与还原剂的质量浓度各自独立地优选为0.05%~0.3%,更优选为0.08%~0.2%,再优选为0.1%;所述偶氮类引发剂水溶液中偶氮类引发剂的质量浓度优选为0.05%~0.3%,更优选为0.08%~0.2%,再优选为0.1%;在本发明中,以固含量计,所述丙烯酰胺类单体与过硫酸盐的质量比优选为(50~90):(0.00005~0.0012);在本发明提供的实施例中,所述丙烯酰胺类单体与过硫酸盐的质量比具体为67:0.00009、75:0.00009、78:0.00009或85:0.00009。

[0076] 加入引发剂后,优选继续进行除氧处理,然后进行聚合反应,得到胶块;所述除氧处理优选通过氮气进行;该步骤除氧处理的时间优选为5~15min,更优选为10min;所述聚合反应优选在密闭绝热的条件下进行;所述聚合反应优选在无氧条件下进行;所述聚合反应开始的温度优选为2°C~12°C,更优选为5°C~10°C;聚合反应的时间优选为3~7h,更优选为4~7h,再优选为4.5~7h。

[0077] 本发明采用后水解工艺,优选将所述胶块洗涤、造粒,进行水解;所述水解优选采用氢氧化钠;所述水解的温度优选为80°C~100°C,更优选为90°C;所述水解的时间优选为1.5~3h,更优选为2~2.5h。

[0078] 水解后,优选干燥、粉碎、过筛,得到高温高盐油藏采油用聚合物。

[0079] 本发明提供的聚合物分子主链为碳链结构,且功能性单体直接聚合到聚丙烯酰胺主链上,分子结构稳定。在链转移剂存在的聚合过程中,有机羧酸单体中的酰亚胺基对产物

的亚胺化交联有一定的抑制作用,提高产物的溶解性;此外,该单体对二价离子具有很强的分子螯合作用,这种螯合作用因相邻酰胺单元的邻基效应而加强。引入N-烷基取代丙烯酸胺类磺酸单体,可通过调节烷基碳链的长度来提高聚合物粘度;通过调节其与表面活性剂的用量比例,来影响该单体在共聚物主链上的嵌段分布及长度,进而影响分子间的缔合作用;二者的综合作用使共聚产物分子间存在一定强度且具有可逆性的缔合,有效构建三维网络结构,增强聚合物的抗剪切性。引入含乙烯苯胺基的多元醇单体,因苯基等刚性单体的存在,使其重复单元空间体积大,空间位阻效应增强,分子长链断裂的几率减小,进而使聚合物在高温下长时间保持性能稳定。

[0080] 此外,分子结构中的羧基、醇羟基、磺酸基的强亲水性和静电排斥作用,极大地增加了聚合物的水溶性和分子链的流体力学体积,表现为良好的增粘性;其中 $-\text{SO}_3^-$ 电荷密度大,可以提高聚合物的耐盐性,尤其是与二价阳离子不会生成沉淀,此外它在一定程度上抑制了 $-\text{CONH}_2$ 的水解,从而提高了产物基团的稳定性。链转移剂与助溶剂的协同作用,避免自由基向叔碳上的链转移,进而控制产物的支化或交联,同时一定程度上离散产物分子间的直接氢键缔合,改善产物的溶解增粘性及耐盐性。

[0081] 本发明还提供了上述高温高盐油藏采油用聚合物在高温油藏和/或高盐油藏中的应用。

[0082] 所述高温油藏的温度优选为 $86^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ ;所述高盐油藏的矿化度优选大于 $40000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 优选大于 $2000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

[0083] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种高温高盐油藏采油用聚合物及其制备方法和应用进行详细描述。

[0084] 以下实施例中所用的试剂均为市售。

[0085] 高温高盐油藏采油用聚合物产品的特性黏数 $[\eta]$ 和相对分子量参照SY/T5862-2008《驱油用聚合物技术要求》中6.10的方法进行测定、计算;通过经不同处理(高温 $90^\circ\text{C}$ 或高盐 $100000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $170\text{s}^{-1}$ 下剪切)后的样品溶液表观粘度保留率情况来考察样品的耐温耐盐抗剪切性能;通过高温老化实验考察样品的耐热老化性能;此外,还考察了本发明的样品在俄罗斯某油田区块二元复合驱中的应用,详细评价了聚表二元复合体系的粘度及界面张力随高温老化时间的变化。

[0086] 实施例1

[0087] 1.1用210份浓度为2.35%的十二烷基硫酸钠水溶液增溶式(2)所示的N-烷基取代丙烯酸胺类磺酸单体(烷基碳数为12)15份,搅拌使其均匀分散,得到溶液A。

[0088] 1.2在装有搅拌、温度计、冷凝管及通氮管的聚合瓶中依次加入丙烯酸胺67份、式(1)所示的含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体( $m=2$ )20份、式(3)所示的含乙烯苯胺基的多元醇( $n=3$ )单体14份、去离子水440份,搅拌至完全溶解,容器置于冰水中,得到溶液B。

[0089] 1.3用氢氧化钠水溶液调节溶液B的pH值为6.8后,向聚合瓶中依次加入1.1中得到的溶液A、乙二胺四乙酸二钠0.07份、甲酸钠0.005份、甲基丙烯基磺酸钠0.2份,搅拌至溶解均匀。

[0090] 1.4控制体系初始温度 $5^\circ\text{C}$ ,通氮除氧 $20\sim 30\text{min}$ ,加入氧化还原-偶氮类水溶性复合引发剂(0.1wt%过硫酸铵水溶液0.09份,0.1wt%甲醛合次硫酸氢钠水溶液0.05份,0.1wt%偶氮二异丁基脒盐酸盐水溶液0.2份),继续通氮除氧 $10\text{min}$ 。

[0091] 1.5密闭绝热条件下反应4.5h,得到胶块。

[0092] 1.6取出胶块,进行洗涤、造粒,采用后水解工艺,将胶粒与氢氧化钠混合均匀,放入90℃的干燥箱中水解2h,取出后进行干燥-粉碎-过筛,得到高温高盐油藏采油用聚合物成品。

[0093] 实施例2

[0094] 2.1用195份的浓度为2.15%的十二烷基硫酸钠水溶液增溶式(2)所示的N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体(烷基碳数为12)11份,搅拌使其均匀分散,得到溶液A。

[0095] 2.2在装有搅拌、温度计、冷凝管及通氮管的聚合瓶中依次加入丙烯酰胺75份、式(1)所示的含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体(m=4)18份、式(3)所示的含乙烯苯胺基的多元醇(n=2)单体16份、去离子水510份,搅拌至完全溶解,容器置于冰水中,得到溶液B。

[0096] 2.3用氢氧化钠水溶液调节溶液B的pH值为7.7后,向聚合瓶中依次加入2.1中得到的溶液A、乙二胺四乙酸二钠0.07份、甲酸钠0.005份、甲基丙烯基磺酸钠0.2份,搅拌至溶解均匀。

[0097] 2.4控制体系初始温度10℃,通氮除氧20~30min,加入氧化还原-偶氮类水溶性复合引发剂(0.1wt%过硫酸铵水溶液0.09份,0.1wt%甲醛合次硫酸氢钠水溶液0.05份,0.1wt%偶氮二异丁基脒盐酸盐水溶液0.2份),继续通氮除氧10min。

[0098] 2.5密闭绝热条件下反应6h,得到胶块。

[0099] 2.6取出胶块,进行洗涤、造粒,采用后水解工艺,将胶粒与氢氧化钠混合均匀,放入90℃的干燥箱中水解2.5h,取出后进行干燥-粉碎-过筛,得到高温高盐油藏采油用聚合物成品。

[0100] 实施例3

[0101] 3.1用200份的浓度为2%的十二烷基硫酸钠水溶液增溶式(2)所示的N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体(烷基碳数为16)9份,搅拌使其均匀分散,得到溶液A。

[0102] 3.2在装有搅拌、温度计、冷凝管及通氮管的聚合瓶中依次加入丙烯酰胺78份、式(1)所示的含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体(m=3)21份、式(3)所示的含乙烯苯胺基的多元醇(n=4)单体17份、去离子水700份,搅拌至完全溶解,容器置于冰水中,得到溶液B。

[0103] 3.3用氢氧化钠水溶液调节溶液B的pH值为7.2后,向聚合瓶中依次加入3.1中得到的溶液A、乙二胺四乙酸二钠0.08份、甲酸钠0.005份、甲基丙烯基磺酸钠0.23份,搅拌至溶解均匀。

[0104] 3.4控制体系初始温度6℃,通氮除氧20~30min,加入氧化还原-偶氮类水溶性复合引发剂(0.1wt%过硫酸铵水溶液0.09份,0.1wt%甲醛合次硫酸氢钠水溶液0.05份,0.1wt%偶氮二异丁基脒盐酸盐水溶液0.2份),继续通氮除氧10min。

[0105] 3.5密闭绝热条件下反应7h,得到胶块。

[0106] 3.6取出胶块,进行洗涤、造粒,采用后水解工艺,将胶粒与氢氧化钠混合均匀,放入90℃的干燥箱中水解2h,取出后进行干燥-粉碎-过筛,得到高温高盐油藏采油用聚合物成品。

[0107] 实施例4

[0108] 4.1用240份的浓度为1.85%的十二烷基硫酸钠水溶液增溶式(2)所示的N-烷基取代丙烯酰胺类磺酸单体(烷基碳数为16)12份,搅拌使其均匀分散,得到溶液A;

[0109] 4.2在装有搅拌、温度计、冷凝管及通氮管的聚合瓶中依次加入丙烯酰胺85份、式(1)所示的含丙烯酰亚胺基的有机羧酸单体 ( $m=1$ ) 25份、式(3)所示的含乙烯苯胺基的多元醇 ( $n=1$ ) 单体20份、去离子水740份,搅拌至完全溶解,容器置于冰水中,得到溶液B。

[0110] 4.3用氢氧化钠水溶液调节溶液B的pH值为7.5后,向聚合瓶中依次加入溶液A、乙二胺四乙酸二钠0.08份、甲酸钠0.005份、甲基丙烯基磺酸钠0.23份,搅拌至溶解均匀。

[0111] 4.4控制体系初始温度8℃,通氮除氧20-30min,加入氧化还原-偶氮类水溶性复合引发剂(0.1wt%过硫酸铵水溶液0.09份,0.1wt%甲醛合次硫酸氢钠水溶液0.05份,0.1wt%偶氮二异丁基脒盐酸盐水溶液0.2份),继续通氮除氧10min。

[0112] 4.5密闭绝热条件下反应5.5h,得到胶块。

[0113] 4.6取出胶块,进行洗涤、造粒,采用后水解工艺,将胶粒与氢氧化钠混合均匀,放入90℃的干燥箱中水解2.5h,取出后进行干燥-粉碎-过筛,得到高温高盐油藏采油用聚合物成品。

[0114] 对实施例1~4中得到的高温高盐油藏采油用聚合物的特性黏数及相对分子量进行检测,得到结果见表1。

[0115] 表1 实施例1-4高温高盐油藏采油用聚合物的特性黏数和相对分子量

实施例	特性粘度 (mL/g)	相对分子量
1	1717.4	$8.86 \times 10^6$
2	2174.8	$1.19 \times 10^7$
3	2594.5	$1.48 \times 10^7$
4	3039.5	$1.81 \times 10^7$

[0117] 用清水配制实施例1~4制备得到的高温高盐油藏采油用聚合物样品母液浓度为 $5000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,①用矿化度为 $100000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐水将样品母液稀释至 $2000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,室温下搅拌5h,考察其耐盐性能;②用清水将样品母液稀释至 $2000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,在90℃下缓慢搅拌5h,考察其耐温性能;③用清水将样品母液稀释至 $2000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,用电动六速黏度计在 $170\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下连续剪切60min,考察其抗剪切性能。相关数据见表2、3、4,以下溶液的表观黏度的测试温度均为60℃。

[0118] 表2 耐盐性能测试结果

实施例	处理方式	表观黏度/mPa·s		表观黏度保留率/%
		处理前	处理后	
1	耐盐处理	28.3	24.1	85.2
2		31.2	27.3	87.5
3		35.7	31.0	86.8
4		34.8	29.6	85.1

[0120] 表3 耐温性能测试结果

[0121]	实施例	处理方式	表观黏度/mPa·s		表观黏度 保留率/%
			处理前	处理后	
	1	耐温处理	48.4	35.5	73.3
	2		53.6	40.0	74.6
[0122]	3		60.8	45.1	74.2
	4		63.4	46.1	72.7

[0123] 表4 抗剪切性能测试结果

[0124]	实施例	处理方式	表观黏度/mPa·s		表观黏度 保留率/%
			处理前	处理后	
	1	剪切处理	48.4	39.3	81.2
	2		53.6	44.5	83.0
	3		60.8	49.6	81.6
	4		63.4	50.6	79.8

[0125] 从表2、3、4可以看出,实施例提供的高温高盐油藏采油用聚合物制备的溶液经耐温耐盐抗剪切处理后,表观粘度保留率均在70%以上,说明本发明实施例提供的产物应用在高温高盐油藏采油方面,因其良好的耐温耐盐抗剪切性能而具有广阔的应用前景。

[0126] 将实施例1~4制备得到的高温高盐油藏采油用聚合物样品缓慢加入事先装有矿化度为 $100000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐水的烧杯中,配制成浓度为 $2000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的聚合物水溶液,然后经抽真空除氧后封装在安瓿瓶内,放置于 $86^\circ\text{C}$ 烘箱中依次老化0d、3d、7d、15d、30d、45d、60d、90d后取出,在 $86^\circ\text{C}$ 及 $7.34\text{s}^{-1}$ 剪切速率下测定黏度,同时选取传统2500万分子量聚丙烯酰胺HPAM作为对照组,得到结果见表5。

[0127] 表5 耐老化性能测试结果

[0128]	高温高盐油 藏采油用聚 合物	黏度/mPa·s							黏度 保留率/%	
		老化时间/d								
		0	3	7	15	30	45	60		90
	实施例 1	19.5	20.8	21.3	19.8	19.5	18.6	18.0	17.6	90.3
	实施例 2	23.8	23.5	24.7	24.5	23.4	22.7	22.2	21.7	91.2
	实施例 3	26.9	26.5	28.2	27.1	26.5	25.3	24.7	24.1	89.6
	实施例 4	29.7	31.2	29.4	29.3	28.6	27.7	27.1	26.5	89.2
[0129]	比较例	15.2	6.8	5.9	3.7	2.2	2.6	1.3	1.2	7.9

[0130] 从表5可以看出,本发明实施例中高温高盐油藏采油用聚合物的表观黏度始终高于传统HPAM,说明本发明提供的高温高盐油藏采油用聚合物的耐老化性能极为优异,在86℃、矿化度100000mg·L<sup>-1</sup>的无氧条件下老化90d后仍具有较高的黏度保留率,基本维持在90%左右甚至更高。

[0131] 应用例:本发明在俄罗斯某油田区块二元复合驱中的应用

[0132] 用俄罗斯某油田区块地层模拟水(离子组成见表6)配制浓度为5000mg·L<sup>-1</sup>的实施例1或2所得的聚合物母液并稀释至指定浓度,与相应的表面活性剂进行复配形成二元驱油体系(0.2%实施例1或2+0.2%表面活性剂),然后经抽真空除氧后封装在安瓿瓶内,放置于86℃烘箱中依次老化0d、3d、7d、15d、30d、45d、60d、90d后取出,在86℃及7.34s<sup>-1</sup>剪切速率下测定黏度,同时,用TX500C界面张力仪及俄罗斯模拟油在86℃及5000rpm转速下测定体系界面张力,得到结果见表7与表8。

[0133] 表6 地层模拟水离子组成

[0134]

离子	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sup>3-</sup>	Cl <sup>-</sup>	TDS
含量/(mg·L <sup>-1</sup> )	6800	800	400	1000	11000	20000

[0135] 表7 聚表二元复合体系的热稳定性及超低界面张力稳定性(0.2%实施例1+0.2%表面活性剂)

[0136]

聚表二元 驱油体系	老化时间, d							
	0	3	7	15	30	45	60	90
黏度, mPa·s	20.5	19.7	19.5	21.0	21.6	20.3	19.9	19.0
界面张力, mN/m	8.02× 10 <sup>-4</sup>	3.51× 10 <sup>-3</sup>	3.71× 10 <sup>-3</sup>	4.25× 10 <sup>-3</sup>	4.50× 10 <sup>-3</sup>	4.64× 10 <sup>-3</sup>	5.50× 10 <sup>-3</sup>	6.05× 10 <sup>-3</sup>

[0137] 表8 聚表二元复合体系的热稳定性及超低界面张力稳定性(0.2%实施例2+0.2%表面活性剂)

[0138]

聚表二元 驱油体系	老化时间, d							
	0	3	7	15	30	45	60	90
黏度, mPa·s	25.2	24.6	24.9	24.1	23.9	24.2	23.6	23.1
界面张力, mN/m	1.03× 10 <sup>-3</sup>	2.79× 10 <sup>-3</sup>	3.84× 10 <sup>-3</sup>	3.89× 10 <sup>-3</sup>	4.15× 10 <sup>-3</sup>	5.34× 10 <sup>-3</sup>	7.15× 10 <sup>-3</sup>	8.47× 10 <sup>-3</sup>

[0139]

mN/m	10 <sup>-3</sup>							
------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

[0140] 从表7、8可以看出,实施例1或2提供的高温高盐油藏采油用聚合物与俄罗斯油田区块相应的表面活性剂复配,形成聚表二元复合体系,耐温性能优异,90天后黏度保留率仍大于90%;初始界面张力可达超低,二者具有高效的协同效应,90d后仍能保持在10<sup>-3</sup>mN/m的数量级,洗油效果明显。