



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103224587 B

(45) 授权公告日 2015.08.05

(21) 申请号 201310110463.9

(22) 申请日 2013.04.01

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号

(72) 发明人 欧阳坚 朱卓岩 王凤 王源源
陈国浩 许星光

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 姚亮

(51) Int. Cl.

C08F 220/56(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 220/58(2006.01)

C08F 220/54(2006.01)

C08F 4/40(2006.01)

C09K 8/588(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101225144 B, 2011.03.30, 说明书第[0002]-[0015]段, 实施例2、3.

US 4528348, 1985.07.09, 全文.

CN 101274974 A, 2008.10.01, 全文.

CN 102452964 A, 2012.05.16, 说明书第[0003]-[0024]段.

CN 101955564 A, 2011.01.26, 说明书第[0003]-[0016]段.

郭睿威等. “疏水改性聚丙烯酰胺的胶束聚合合法制备及表征研究进展”. 《化工进展》. 2006, 第25卷(第1期), 第25-28页.

审查员 汤建凯

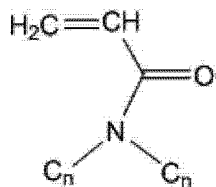
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种中低分子量刚性聚合物

(57) 摘要

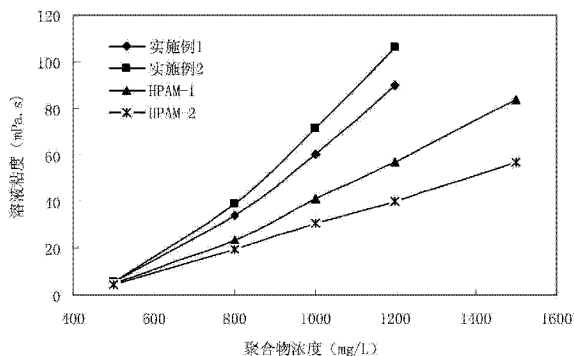
本发明涉及一种中低分子量刚性聚合物。该中低分子量刚性聚合物是由丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、季链单体和丙烯酸这四种单体通过胶束自由基聚合得到的, 所述季链单体的结构如式1所示, 其中, n = 4-12的偶数:



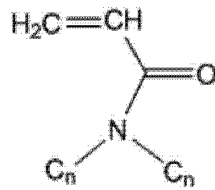
本发明所

式1。

提供的中低分子量刚性聚合物具有较低的分子量, 能满足较低渗透率油藏注入性的要求; 同时该聚合物的分子链刚性较强, 受溶液中各种离子的影响小, 在较高矿化度注入水配置条件下具有较高的溶液粘度, 能满足该条件下聚合物驱的经济要求。



1. 一种中低分子量刚性聚合物,其是由丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、孛链单体和丙烯酸这四种单体通过胶束自由基聚合得到的,所述孛链单体的结构如式1所示,其中, $n = 4-12$ 的偶数:



式1;

该中低分子量刚性聚合物是通过以下步骤制备的:

在水中加入表面活性剂、孛链单体,搅拌使其溶解均匀,再加入丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、丙烯酸,得到含有表面活性剂的混合溶液,然后加入无水碳酸钠将混合溶液的pH值调整为7;以孛链单体、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、丙烯酸与水组成的混合溶液的质量为100%计,除水之外的成分的质量百分比浓度为15%-30%,其中,孛链单体的质量百分比浓度为0.01-1%,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的质量百分比浓度为1-10%,丙烯酰胺的质量百分比浓度为10%-25%,丙烯酸的质量百分比浓度为5-15%;

调整混合溶液温度至起始温度后,通入氮气除氧30-60min,加入引发剂并密封进行反应,引发剂的浓度为0.1-150mg/L,以孛链单体、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、丙烯酸与水的混合溶液的体积计;反应起始温度为5-25℃,反应时间为2-10小时;

反应完成后,将反应产物置入85℃恒温水浴中进行水解反应,然后对反应产物进行造粒干燥粉碎,得到所述中低分子量刚性聚合物;

所述引发剂为过硫酸盐与亚硫酸钠的混合物,其中,所述过硫酸盐与亚硫酸钠的质量比为2.0:1.0,所述过硫酸盐为过硫酸钾和/或过硫酸铵,并且,所述引发剂的添加量为0.1-150mg/L,以孛链单体、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、丙烯酸与水的混合溶液的体积计。

2. 根据权利要求1所述的中低分子量刚性聚合物,其中,所述表面活性剂为十二烷基硫酸钠、吐温系列表面活性剂、司盘系列表面活性剂和脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种的组合。

3. 根据权利要求1或2所述的中低分子量刚性聚合物,其中,所述表面活性剂与孛链单体的质量比为2:1-15:1。

4. 根据权利要求1或2所述的中低分子量刚性聚合物,其中,该中低分子量刚性聚合物的粘均分子量为100-800万。

5. 根据权利要求3所述的中低分子量刚性聚合物,其中,该中低分子量刚性聚合物的粘均分子量为100-800万。

6. 一种中低渗透率油藏的聚合物驱油方法,其是采用权利要求1-5任一项所述的中低分子量刚性聚合物对中低渗透率油藏进行驱油作业。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述中低渗透率油藏的渗透率高于10毫达西。

一种中低分子量刚性聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种中低分子量刚性聚合物,尤其涉及一种适用于中低渗透率油藏聚合物驱油用的中低分子量刚性聚合物,属于石油开采技术领域。

背景技术

[0002] 聚合物驱油是我国目前提高原油采收率的主要化学技术,它是利用聚合物提高注入液的粘度,降低原油与注入液之间的流度比,改善注入液在油藏中的指进现象,扩大注入液的波及体积,从而提高原油的采出程度。

[0003] 随着聚合物驱油在各油田的陆续推进,实施聚合物驱油的油藏逐渐由高渗透率油藏向中低渗透率油藏转变。同时,随着油田采出水处理任务的加重,油田往往采用采出水(具有较高矿化度)回注的方式以降低水处理的压力,因此在实施聚合物驱油时往往采用采出水配置的方式。随着实施对象及配置水矿化度的转变,对聚合物的各方面的性能都提出了新的要求,尤其关注聚合物分子量与油藏条件的匹配关系及高矿化度条件下聚合物溶液粘度与经济成本间的关系。

[0004] 近年来聚合物的研究都注重于提高聚合物溶液的粘度,采取的措施包括提高聚合物的分子量。提高聚合物的分子量能够扩大聚合物分子的流体力学体积,提高聚合物溶液的粘度,降低聚合物驱的应用成本。譬如目前大庆油田应用的聚合物主要是分子量 2500 万的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),由于分子量比较高,利用大庆油田采出污水配置的条件下,较低的聚合物浓度达到目的粘度。但是对于大庆油田二类/三类中低渗透率油藏,由于油藏渗透率较低,这种高分子量的 HPAM 在应用过程中出现了油藏堵塞现象。因此在中低渗透率油藏条件下,利用提高聚合物分子量的方式降低聚合物驱油成本的技术路线无法达到目的。

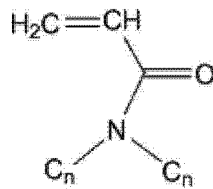
[0005] 针对目前出现的这种情况,应用于中低渗透率油藏聚合物驱油的聚合物必须满足以下两个条件:(1) 聚合物的分子量比较低;(2) 利用油田采出污水配置的前提下,较低浓度的聚合物溶液粘度能满足油田要求。开发能够满足上述条件的聚合物是本领域亟待解决的问题之一。

发明内容

[0006] 为解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种中低分子量刚性聚合物,该聚合物具有分子量低,增粘性和抗盐性好的特点,能够适用于中低渗透率油藏提高原油采收率的作业。

[0007] 为达到上述目的,本发明提供了一种中低分子量刚性聚合物,其是由丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、季链单体和丙烯酸(AA)这四种单体通过胶束自由基聚合得到的,所述季链单体的结构如式 1 所示,其中, $n = 4-12$ 的偶数;

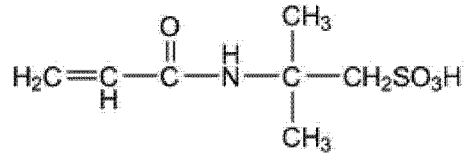
[0008]



式 1。

[0009] 上述 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸的结构如式 2 所示：

[0010]



式 2。

[0011] 本发明所提供的中低分子量刚性聚合物可以称为 AM/AMPS/AA/ 孪链单体四元中低分子量刚性聚合物，其是一种水溶性高分子材料。该中低分子量刚性聚合物所采用的聚合单体包括：孪链单体以及 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸 (AMPS) 等大分子单体，氨基的氮原子上存在有体积较大的取代基，由于空间位阻效应，在参与与 AM 及 AA 的自由基共聚反应时，往往无法得到聚合度高的产物，即反应产物的分子量相对较低；同时，由于反应产物侧链上存在有体积较大的烷基取代基和极性极强 ($-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^{2-}$) 的基团，侧基的极性愈强，其相互间的作用力愈大，单键的内旋转愈困难，因此链的柔顺性愈差，即链的刚性愈强；同时侧链体积愈大，空间位阻愈大，对链的内旋转不利，也使得链的刚性增强。鉴于反应产物的分子结构特点，该产物的分子链刚性较高，从而影响产物的各项性能，一方面，聚合物的分子链刚性较强，受溶液中各种离子的影响较小，因此在较高矿化度溶液中仍能保持比较伸展的状态，即能保持比较高的溶液粘度，具有较好的抗盐性能；另一方面，聚合物的分子链刚性较强，聚合物溶液在泵送和管流的高剪切作用下不易降解，因此能保持比较高的溶液粘度。

[0012] 根据本发明的具体实施方案，优选地，该中低分子量刚性聚合物是通过以下步骤制备的：

[0013] 在水中加入表面活性剂、孪链单体，搅拌使其溶解均匀，再加入丙烯酰胺、2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸、丙烯酸，得到含有表面活性剂的混合溶液，然后加入无水碳酸钠将混合溶液的 pH 值调整为 7 (无水碳酸钠的添加量以能够将混合溶液的 pH 值调整到 7 为准)；以孪链单体、丙烯酰胺、2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸、丙烯酸与水组成的混合溶液 (不包括表面活性剂和无水碳酸钠) 的质量为 100% 计，除水之外的成分的质量百分比浓度为 15-30%，其中，孪链单体的质量百分比浓度为 0.01-1%，2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸的质量百分比浓度为 1-10%，丙烯酰胺的质量百分比浓度为 10-25%，丙烯酸的质量百分比浓度为 5-15%；

[0014] 调整混合溶液温度至起始温度后，通入氮气除氧 30-60min，加入引发剂并密封进行反应，引发剂的浓度为 0.1-150mg/L，以孪链单体、丙烯酰胺、2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸、丙烯酸与水的混合溶液的体积计；反应起始温度为 5-25℃，反应时间为 2-10 小时；

[0015] 反应完成后，将反应产物置入 85℃ 恒温水浴中进行水解反应，然后对反应产物进行造粒干燥粉碎，得到所述中低分子量刚性聚合物。

[0016] 根据本发明的具体实施方案，优选地，上述制备过程中所采用的表面活性剂为

十二烷基硫酸钠、吐温系列表面活性剂、司盘系列表面活性剂和脂肪醇聚氧乙烯醚等中的一种或几种的组合。

[0017] 根据本发明的具体实施方案,优选地,上述制备过程中,表面活性剂与孪链单体的质量比为 2 : 1-15 : 1。

[0018] 根据本发明的具体实施方案,优选地,上述制备过程中所采用的引发剂为过硫酸盐与亚硫酸钠的混合物(即二者组成的氧化-还原引发体系),其中,所述过硫酸盐与亚硫酸钠的质量比为 2.0 : 1.0,所述过硫酸盐为过硫酸钾和/或过硫酸铵,并且,所述引发剂的添加量为 0.1-150mg/L,以孪链单体、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、丙烯酸与水的混合溶液的体积计。

[0019] 根据本发明的具体实施方案,优选地,上述中低分子量刚性聚合物的粘均分子量为 100-800 万。

[0020] 本发明还提供了一种中低渗透率油藏的聚合物驱油方法,其是采用上述的中低分子量刚性聚合物对中低渗透率油藏进行驱油作业。上述中低渗透率油藏的渗透率可以高于 10 毫达西。

[0021] 本发明所提供的中低分子量刚性聚合物具有较低的分子量,能满足较低渗透率油藏注入性的要求;同时该聚合物的分子链刚性较强,受溶液中各种离子的影响小,在较高矿化度注入水配置条件下具有较高的溶液粘度,能满足该条件下聚合物驱的经济要求。

附图说明

[0022] 图 1 为测试例中配制的溶液的相对粘度与浓度的关系曲线。

具体实施方式

[0023] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0024] 实施例 1

[0025] 本实施例提供了一种中低分子量刚性聚合物,其是通过以下步骤制备的:

[0026] 按表 1 的配比称取孪链单体 N,N-二己基丙烯酰胺(DiC₆AM)和十二烷基硫酸钠(SDS)于 150mL 烧杯中,加入蒸馏水(H₂O)搅拌 1-2 小时至溶液透明,依次加入 AM、AA、AMPS,然后加入无水碳酸钠(Na₂CO₃)将混合溶液的 pH 值调整为 7,将溶液温度调整至 20℃后,转移至 150mL 的反应器中,通入氮气 30min 后,加入过硫酸钾(K₂S₂O₈)和亚硫酸钠(Na₂SO₃),继续通氮气 10min 后密封反应器,6 小时后反应完成,得到聚合物胶块;

[0027] 将得到的聚合物胶块取出,经造粒、干燥、粉碎即可获得四元共聚物产品,即中低分子量刚性聚合物,该聚合物的分子量为 660 万。

[0028] 表 1 实施例 1 中各种原料的成分及添加量

[0029]

原料	添加量
DiC ₆ AM	0.3g

SDS	0.25g
AM	15g
AA	5g
AMPS	5g
Na ₂ CO ₃	5.2g
H ₂ O	100g
K ₂ S ₂ O ₈	10×10 ⁻³ g
Na ₂ SO ₃	5×10 ⁻³ g

[0030] 实施例 2

[0031] 本实施例提供了一种中低分子量刚性聚合物,其是通过以下步骤制备的:

[0032] 按表 2 的配比称取季链单体 N,N-二正辛基丙烯酰胺 (DiC₈AM) 和十二烷基硫酸钠 (SDS) 于 150mL 烧杯中,加入蒸馏水搅拌 1-2 小时至溶液透明,依次加入 AM、AA、AMPS,然后加入无水碳酸钠 (Na₂CO₃) 将混合溶液的 pH 值调整为 7,将溶液温度调整至 20℃后,转移至 150mL 的反应器中,通入氮气 30min 后,加入过硫酸钾 (K₂S₂O₈) 和亚硫酸钠 (Na₂SO₃),继续通氮 10min 后密封反应器,8 小时后反应完成,得到聚合物胶块;

[0033] 将得到的聚合物胶块取出,经造粒、干燥、粉碎即可获得四元共聚物产品,即中低分子量刚性聚合物,该聚合物的分子量为 570 万。

[0034] 表 2 实施例 2 中各种原料的成分及添加量

[0035]

原料	添加量
DiC ₈ AM	0.3g
SDS	0.34g
AM	15g
AA	5g
AMPS	5g
Na ₂ CO ₃	5.2g
H ₂ O	100g
K ₂ S ₂ O ₈	10×10 ⁻³ g

Na ₂ SO ₃	5×10 ⁻³ g
---------------------------------	----------------------

[0036] 测试例

[0037] 在相同条件下,将实施例中所获得的中低分子量刚性聚合物与分子量 2500 万的聚丙烯酰胺 (HPAM-1) 及分子量 1600 万的聚丙烯酰胺 (HPAM-2) 的溶液性能进行对比。

[0038] 将实施例 1、实施例 2 中的反应所得的聚合物以及 HPAM-1、HPAM-2 四种聚合物分别用矿化度为 2400mg/L 的 NaCl 溶液和矿化度为 32000mg/L 的模拟海水配置成聚合物浓度为 5000mg/L 的聚合物母液,然后分别将聚合物母液采用相应的 NaCl 溶液或模拟海水稀释为聚合物稀溶液,分别在不同温度条件下,采用 BROOKFIELD DV-II 型粘度计测量聚合物稀溶液的粘度。

[0039] 表 3 为聚合物浓度为 1000mg/L、45℃、不同矿化度条件下的聚合物稀溶液的粘度数据,表 3 中的溶液粘度数据的测试条件为:ULA 转子,剪切速率 7.34s⁻¹。从表 3 所提供的数据可以看出,在相同的测试条件、相同的聚合物浓度条件下,实施例 1 和 2 提供的中低分子量刚性聚合物配制的聚合物稀溶液的粘度都相应地高于不同分子量的 HPAM 配制的聚合物稀溶液的粘度。

[0040] 图 1 为四种聚合物溶液的相对粘度与浓度的关系曲线,其中,配制聚合物溶液所采用的溶剂是矿化度 2400mg/L 的 NaCl 溶液,测试条件为 45℃,剪切速率 7.34s⁻¹。

[0041] 表 3 不同聚合物稀溶液的粘度数据

[0042]

矿化度		2400mg/L		32000mg/L	
		45℃	85℃	45℃	85℃
溶液 粘度	实施例 1	65	43	34.3	20.3
	实施例 2	74	56.5	42.1	26.7
	HPAM-1	41.7	30.2	12.3	6.4
	HPAM-2	31.6	18.7	8.5	—

[0043] 通过测试例的对比结果可以看出,本发明所提供的中低分子量刚性聚合物配制的聚合物溶液具有比较高的粘度,能够应用于油田提高采收率技术。该聚合物的分子量比较低,能适用于较低渗透率油藏;该聚合物的分子链刚性较强,受溶液中各种离子的影响较小,在较高矿化度水溶液中的粘度保留率比较高。

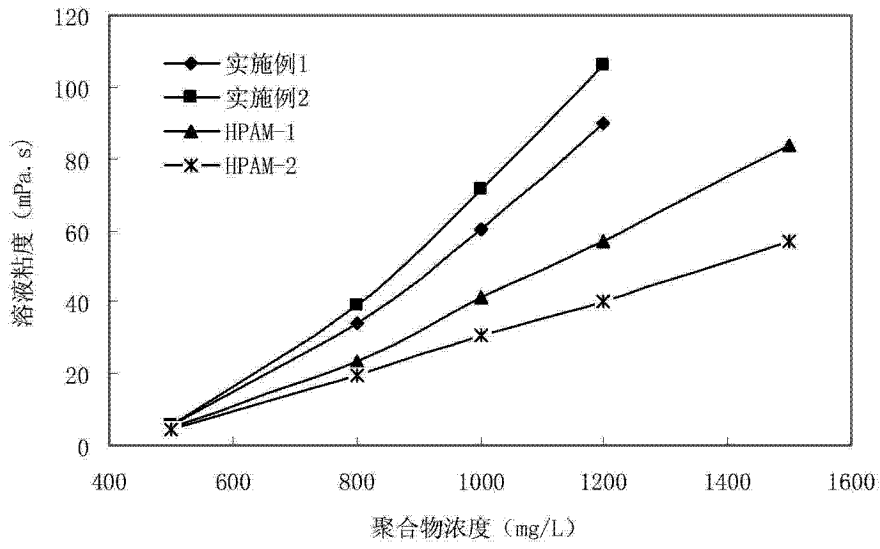


图 1