



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105001846 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201510375521. X

(22) 申请日 2015. 07. 01

(71) 申请人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市经济技术开发区
长江西路 66 号

(72) 发明人 戴彩丽 王世禄 李玉阳 由庆
赵明伟 高明伟 刘逸飞 方吉超
赵光 杨帅

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限
公司 37219

代理人 陈桂玲

(51) Int. Cl.

C09K 8/584(2006. 01)

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种致密油注水开发降压增注用纳米液及其
制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种致密油注水开发降压增注
纳米液及其制备方法与应用。该降压增注纳米
液由 0.1-1% 疏水纳米二氧化硅、0.3-3% 分散
剂、0.2-1% 分散助剂和余量水组成。其中,疏水
纳米二氧化硅粒径在 12-22nm 之间,中值粒径在
16-18nm 之间。疏水纳米二氧化硅是以气相纳
米二氧化硅和有机硅化合物为原料,经湿法改性
制得。分散剂为辛基苯基聚氧乙烯醚、聚乙醇
400、聚乙醇 600 或丙三醇,分散助剂为 NaOH、
Na₂SiO₃或正丁醇。该降压增注纳米液为水基分
散,环境友好、制备简单、且稳定性好。在地层水盐
离子作用下,疏水纳米二氧化硅吸附在岩石表面,
使岩石表面润湿反转,产生疏水滑移效应,降低水
流阻力和注入压力。

1. 一种致密油注水开发降压增注用纳米液,其特征在於原料质量百分比组成如下:

疏水纳米二氧化硅 :0.1-1%

分散剂 :0.3-3%

分散助剂 :0.1-1%

余量为水;

所述的疏水纳米二氧化硅是:在含有改性剂和改性助剂的乙醇、甲苯或者二者的混合溶液中,于油浴 70-130℃、通氮气条件下对纳米二氧化硅颗粒表面进行湿法改性制得;其中,所述改性剂是二甲基二氯硅烷、丙基三氯硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷;所述改性助剂是水或对甲苯磺酸;以纳米二氧化硅质量计,改性剂加量为 0.5-10%,改性助剂加量为 1-3%。

2. 如权利要求 1 所述的致密油注水开发降压增注用纳米液,其特征在於,所述分散剂为辛基苯基聚氧乙烯醚 (TX-100)、聚乙二醇 400 (PEG400)、聚乙二醇 600 (PEG600)、丙三醇中的一种或两种。

3. 如权利要求 1 所述的致密油注水开发降压增注用纳米液,其特征在於,所述分散助剂为 NaOH、 Na_2SiO_3 、正丁醇中的一种或两种。

4. 如权利要求 1 所述的致密油注水开发降压增注用纳米液,其特征在於,原料质量百分比组成如下:

疏水纳米二氧化硅 :0.2-0.3%

分散剂 :0.4-0.5%

分散助剂 :0.1-0.15%

余量为水。

5. 如权利要求 1 所述的致密油注水开发降压增注用纳米液,其特征在於,原料质量百分比组成如下:

疏水纳米二氧化硅 :0.2%

分散剂 :0.5%

分散助剂 :0.1%

余量为水。

6. 如权利要求 1-4 任一项所述的致密油注水开发降压增注用纳米液,其特征在於,所述疏水纳米二氧化硅是按以下方法制备:

①将纳米二氧化硅置于三口烧瓶中,在 100-120℃油浴条件下搅拌干燥 1-3h,除去纳米二氧化硅表面的水分;

②取步骤①纳米二氧化硅 2-6g 加入 100-150g 的无水乙醇、甲苯或者二者的混合溶液置于三口烧瓶中,继续搅拌 10-30min,使纳米二氧化硅形成均匀的分散液;

③以纳米二氧化硅质量计,向上述纳米二氧化硅分散液中加入 0.5-10%的改性剂和 1-3%的改性助剂;所述改性剂是二甲基二氯硅烷、丙基三氯硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷;所述改性助剂是水或对甲苯磺酸;调整油浴温度为 70-130℃,通氮气反应 2-6h;

④将步骤③的反应液离心分离或真空过滤分离,并用无水乙醇洗涤沉淀物或滤饼 4-6 遍,除去残余物;

⑤将沉淀物或滤饼在真空干燥箱中,80-100℃条件下干燥 20-24h,研磨得到疏水改性

的纳米二氧化硅。

7. 如权利要求 1-4 任一项所述的致密油注水开发降压增注用纳米液,其特征在于,所述疏水纳米二氧化硅粒径在 12-22nm 之间,中值粒径在 16-18nm 之间。

8. 如权利要求 1-4 任一项所述的致密油注水开发降压增注用纳米液的制备方法,步骤如下:

按配比,取分散剂加到水中,常温下机械搅拌 5-10min,再加入疏水纳米二氧化硅,继续搅拌 5-10min,继续加入分散助剂,在 60-80℃条件下继续搅拌 10-30min,即得。

9. 权利要求 1-4 任一项所述的致密油注水开发降压增注用纳米液的应用,该降压增注纳米液适用于致密油注水开发降低注水压力,增加注水量。

一种致密油注水开发降压增注用纳米液及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于油田化学品技术领域,涉及一种致密油注水开发降压增注用纳米液及其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 致密油是指以吸附或游离状态赋存于生油岩中,或与生油岩互层、紧邻的致密砂岩、致密碳酸盐岩等储集岩中“未经过大规模长距离运移的石油聚集”。被石油工业界誉为“黑金”。但由于严重的低孔、低渗特征(孔隙度 $\phi < 10\%$, 基质覆压渗透率 $k < 0.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, 孔喉直径 $< 0.5 \mu\text{m}$), 开发难度较大。

[0003] 由于致密油地层能量不足, 实施压裂作业后主要采用注水开发。在地层水长时间的浸泡和注入水的冲刷下, 注水井周围的岩石表面变为水湿, 在其表面有一层水化膜。水化膜的存在降低了注入水的有效流动半径, 增加了水流阻力和注水压力, 使注水变得十分困难, 降低油田的开发效率。石油工程中通常采取酸化增加地层渗透率, 但存在有效期短、需要重复作业、成本高等问题。纳米技术的发展为解决这一问题提供了新的途径。纳米材料可通过小尺寸效用、表面效应等多种纳米效应, 突破水膜与井壁形成强力吸附, 吸附在油层岩石表面, 使岩石表面由水湿变为油湿, 降低水的流动阻力, 提高水相渗透率, 从而降低注水压力, 改善注水井吸水能力和注水开发效果。将纳米二氧化硅用于降压增注的研究始于俄罗斯。20 世纪 90 年代以后, 国内对其降压增注性能的研究也逐渐展开。中国专利文件 CN102502663A 利用四氯化硅的水解, 采用原位改性法制备了一种疏水纳米二氧化硅, 其缺点是需要用四氯化碳、甲苯、柴油、液体石蜡等有机溶剂分散。中国专利文件 CN101205423A 利用硅酸酯和硅酸钠的水解反应, 通过原位改性法制备了一种粒径在 5-60nm 的疏水纳米二氧化硅, 可以用于低渗透油田降压增注。但需要柴油、四氯化碳等有机溶剂分散, 成本高, 容易造成环境污染。而且低渗透油藏孔喉半径为微米级, 而致密油藏多为微纳米级孔隙, 因此在致密油降压增注中的应用也受到限制。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足, 本发明提供一种致密油注水开发降压增注用纳米液, 该降压增注纳米液处理后的岩心表面由强水湿转为强油湿, 有效降低水流阻力和注水压力。

[0005] 本发明还提供所述降压增注用纳米液的制备方法与应用。

[0006] 术语说明:

[0007] 致密油注水开发降压增注, 是指降低致密油注水开发的注水压力, 增加注水量, 以达到补充地层能量, 驱动地层原油的目的。

[0008] 本发明技术方案如下:

[0009] 一种致密油注水开发降压增注用纳米液, 原料质量百分比组成如下:

[0010] 疏水纳米二氧化硅: 0.1-1%

[0011] 分散剂 :0.3-3%

[0012] 分散助剂 :0.1-1%

[0013] 余量为水 ;

[0014] 所述的疏水纳米二氧化硅是 :在含有改性剂和改性助剂的乙醇、甲苯或者二者的混合溶液中,于油浴 70-130℃、通氮气条件下对纳米二氧化硅颗粒表面进行湿法改性制得 ;其中,所述改性剂是二甲基二氯硅烷、丙基三氯硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷 ;所述改性助剂是水或对甲苯磺酸 ;以纳米二氧化硅质量计,改性剂加量为 0.5-10%,改性助剂加量为 1-3%。

[0015] 根据本发明所述的纳米液,其中所述分散剂为辛基苯基聚氧乙烯醚 (TX-100)、聚乙二醇 400 (PEG400)、聚乙二醇 600 (PEG600)、丙三醇中的一种或两种 ;所述分散助剂为 NaOH、 Na_2SiO_3 、正丁醇中的一种或两种。

[0016] 根据本发明所述的纳米液,优选的,原料质量百分比组成如下 :

[0017] 疏水纳米二氧化硅 :0.2-0.3%

[0018] 分散剂 :0.4-0.5%

[0019] 分散助剂 :0.1-0.15%

[0020] 余量为水。

[0021] 根据本发明所述的纳米液,进一步优选的,原料质量百分比组成如下 :

[0022] 疏水纳米二氧化硅 :0.2%

[0023] 分散剂 :0.5%

[0024] 分散助剂 :0.1%

[0025] 余量为水。

[0026] 所述疏水纳米二氧化硅的制备 (纳米二氧化硅改性) 方法,包括如下步骤 :

[0027] ①将纳米二氧化硅置于三口烧瓶中,在 100-120℃油浴条件下搅拌干燥 1-3h,除去纳米二氧化硅表面的水分 ;

[0028] ②取步骤①纳米二氧化硅 2-6g 加入 100-150g 的无水乙醇、甲苯或者二者的混合溶液置于三口烧瓶中,搅拌 10-30min,使纳米二氧化硅形成均匀的分散液 ;

[0029] ③以纳米二氧化硅质量计,向上述纳米二氧化硅分散液中加入 0.5-10%的改性剂和 1-3%的改性助剂 ;所述改性剂是二甲基二氯硅烷、丙基三氯硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷 ;所述改性助剂是水或对甲苯磺酸 ;调整油浴温度为 70-130℃,通氮气反应 2-6h ;

[0030] ④将步骤③的反应液离心分离或真空过滤分离,并用无水乙醇洗涤沉淀物或滤饼 4-6 遍,除去残余物 ;

[0031] ⑤将沉淀物或滤饼在真空干燥箱中,80-100℃条件下干燥 20-24h,研磨得到疏水改性的纳米二氧化硅。

[0032] 优选的,上述步骤①中,所述纳米二氧化硅是气相纳米二氧化硅。粒径在 10-20nm。

[0033] 优选的,上述步骤②中,在 30-80℃油浴条件下进行搅拌,使纳米二氧化硅形成均匀的分散液。按本领域技术,三口烧瓶上接有水冷凝管用于收集反应过程中蒸发的乙醇或甲苯。

[0034] 上述改性方法制备的疏水纳米二氧化硅粒径在 12-22nm 之间,中值粒径在 16-18nm 之间。

[0035] 根据本发明,一种致密油注水开发降压增注用纳米液的制备方法,步骤如下:

[0036] 按配比,取分散剂加到水中,常温下机械搅拌 5-10min,再加入疏水纳米二氧化硅,继续搅拌 5-10min,继续加入分散助剂,在 60-80℃条件下继续搅拌 10-30min,即得。

[0037] 本发明所述的致密油注水开发降压增注用纳米液的应用,该降压增注纳米液适用于致密油注水开发降低注水压力,增加注水量。

[0038] 本发明提供的纳米液含有的疏水纳米二氧化硅为湿法改性制得,可水基分散,成本低、环境友好,性能稳定。注入地层后,疏水纳米二氧化硅吸附在岩石表面,剥离岩石表面的水化膜,同时将岩石表面由水湿转为油湿,降低水流阻力和注水压力,提高油田的开发效果。

[0039] 本发明具有的优点在于:

[0040] 1、该致密油注水开发降压增注纳米液为水基分散,环境友好、且稳定性好,常温下放置 30 天无沉淀,透光率保持在 90%以上。

[0041] 2、本发明降压增注纳米液注入地层后,在地层水盐离子作用下,疏水纳米二氧化硅释放并吸附在岩石表面,形成一层疏水层,有效降低水流阻力和注水压力,提高开发效果。经降压增注纳米液处理后,水在岩心切片表面的润湿角由 36° 增加到 134°,由强水湿转为强油湿。

[0042] 3、本发明降压增注纳米液制备工艺简单;所需分散剂、分散助剂来源广,价格便宜;配制方便,可以现配现用,便于大规模施工。

附图说明

[0043] 图 1 是实施例 2 制备的降压增注纳米液中疏水纳米二氧化硅的粒径分布图;横坐标是粒径,纵坐标是粒子散射强度(简写强度)。

[0044] 图 2 是水滴在岩心切片表面的铺展图(a)和水滴在经实施例 2 降压增注纳米液处理后岩心切片表面的铺展图(b)。

[0045] 图 3 是注入降压增注纳米液前后岩心水驱压力变化;图标号 1-5 对应与 1-5 号岩心,分别对应 2-6 实施例降压增注纳米液。

[0046] 图 4 是经实施例 2 降压增注纳米液处理、吸附疏水纳米二氧化硅前后岩心扫面电镜照片:a. 吸附疏水纳米二氧化硅前的岩心 SEM, b. 吸附疏水纳米二氧化硅后的岩心 SEM。

具体实施方式

[0047] 下面结合实施例和附图对本发明做进一步说明,但不限于此。实施例中的百分比均为质量百分比。

[0048] 实施例 1:疏水纳米二氧化硅的制备

[0049] 将 6g 纳米二氧化硅置于三口烧瓶中,在 100-120℃油浴条件下搅拌干燥 1-3h,除去纳米二氧化硅表面的水分;降温至 50℃,加入 150g 的无水乙醇,继续搅拌 20min,使纳米二氧化硅形成均匀的分散液;加入 0.3g 二甲基二氯硅烷改性剂和 0.15g 水,调整油浴温度为 75-80℃,通氮气反应 4h;离心分离反应液,并用无水乙醇洗涤沉淀物 4-6 遍,除去残余物;将洗涤后的沉淀物在真空干燥箱中,100℃条件下干燥 24h,研磨得到疏水改性的纳米二氧化硅。

[0050] 实施例 2 :致密油注水开发降压增注用纳米液,原料组成如下 :

[0051] 实施例 1 制备的疏水纳米二氧化硅 2g,

[0052] 分散剂 PEG600 4g,

[0053] 分散助剂 NaOH 1g,

[0054] 水 993g。

[0055] 制备步骤 :

[0056] 取分散剂 PEG600 4g 加入 993g 水中,常温下机械搅拌 5min,搅拌均匀后加入改性后的疏水纳米二氧化硅 2g,同时加入 1.0g 分散助剂 NaOH,继续搅拌 5min,在 60℃水浴条件下继续搅拌混合液 20min 即可得到降压增注纳米液。

[0057] 所得降压增注纳米液中疏水纳米二氧化硅的粒径分布如图 1 所示,粒径在 14-21nm 之间,中值粒径为 17nm。

[0058] 实施例 3 :致密油注水开发降压增注用纳米液,原料组成如下 :

[0059] 实施例 1 制备的疏水纳米二氧化硅 3.5g,

[0060] 分散剂 PEG600 6g,

[0061] 分散助剂 NaOH 1.5g,

[0062] 水 989g。

[0063] 制备步骤同实施例 2,所不同的是 :在 65℃水浴条件下继续搅拌混合液 20min 即得降压增注纳米液。

[0064] 实施例 4 :

[0065] 疏水纳米二氧化硅的制备方法同实施例 1,所不同的是以丙基三氯硅烷为改性剂、以对苯甲磺酸为改性助剂,对纳米二氧化硅进行湿法改性。

[0066] 将 5g 分散剂 TX-100 加入 992g 水中,常温下机械搅拌 5min,搅拌均匀后加入改性后的疏水纳米二氧化硅 1.5g,同时加入 1.0g NaOH 和 0.5g Na_2SiO_3 ,继续搅拌 5min,在 60℃水浴条件下继续搅拌 20min 即可得到降压增注纳米液。

[0067] 实施例 5 :

[0068] 疏水纳米二氧化硅的制备方法同实施例 1,所不同的是 :2g 纳米二氧化硅,0.05g 丙基三氯硅烷改性剂和 0.03g 水改性助剂。

[0069] 将分散剂 4g PEG400 和丙三醇 1g 加入 993g 水中,常温下机械搅拌 5min,搅拌均匀后加入改性后的疏水纳米二氧化硅,同时加入 1.0g NaOH 和 0.3g 的正丁醇,继续搅拌 5min,在 75℃水浴条件下继续搅拌 20min 即可得到降压增注纳米液。

[0070] 实施例 6

[0071] 疏水纳米二氧化硅的制备方法同实施例 1,所不同的是 :以 2g 纳米二氧化硅加入 0.1g 乙烯基三乙氧基硅烷和 0.05g 对苯甲磺酸进行湿法改性。

[0072] 将分散剂 3g TX-100 和丙三醇 2g 加入 993g 水中,常温下机械搅拌 5min,搅拌均匀后加入改性后的疏水纳米二氧化硅,同时加入 1.0g 分散助剂 NaOH,继续搅拌 5min,在 80℃水浴条件下继续搅拌 20min 即可得到降压增注纳米液。

[0073] 实验例 1 :

[0074] 将上述实施例 2-6 的 5 种降压增注纳米液在常温下放置 30d,溶液仍然澄清透明,透光率大于 90%,说明该降压增注纳米液具有很好的稳定性。

[0075] 实验例 2：

[0076] 用动态光散射法测定实施例 2 制备的降压增注纳米液中，疏水纳米二氧化硅的粒径分布如图 1 所示，疏水纳米二氧化硅粒径分布在 14-21nm 之间，中值粒径为 17nm。

[0077] 实验例 3：

[0078] 以石油天然气行业标准 SY/T5153-2007 中，油藏岩石润湿性测定方法中第 5 条接触角法，测定水在经实施例 2 制备的降压增注纳米液处理的人造岩心切片上的润湿角。将岩心切片 (d 25mm×h3mm) 用实施例 2 的降压增注纳米液处理后，烘干，用滴重法测水滴在岩心切片上的润湿角。如附图 2 所示，处理后岩心切片由强水湿转为强油湿。

[0079] 实验例 4：

[0080] 选取绝对渗透率在 $0.01-1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的致密人造岩心，岩心参数如表 1 所示，测量干重直径长度后，真空饱和盐水，测湿重计算孔隙度；以 0.05mL/min 的流量饱和煤油；以 0.05mL/min 的流量水驱油至残余油，最后测得稳定后的注水压力；将 1-3 个孔隙体积 (PV) 实施例 2-6 降压增注纳米液分别注入 1-5 号岩心中，并在常温下老化 24h；以 0.05mL/min 的流量进行水驱，记录注水压力变化。如附图 3 所示，经实施例 2-6 的降压增注纳米液处理后，注水压力下降 25-35%，平均下将达到 31%，表明该实施例 2-6 的降压增注纳米液具有很好的降压增注效果。经实施例 2 降压增注纳米液处理吸附疏水纳米二氧化硅前后岩心扫描电镜照片如图 4 所示，a. 吸附疏水纳米二氧化硅前的岩心 SEM，b. 吸附疏水纳米二氧化硅后的岩心 SEM；图 4b 中显示改性纳米二氧化硅已经吸附在岩心上，形成一层致密的疏水膜，降低水的流动阻力。

[0081] 表 1 岩心参数表

[0082]

岩心编号	长度 /cm	直径 /cm	孔隙度 /%	渗透率 / $\times 10^{-3} \mu\text{m}^2$
1	9.65	2.51	9.8	0.075
2	9.62	2.49	8.9	0.063
3	9.64	2.52	10.3	0.089
4	9.65	2.50	9.4	0.068
5	9.61	2.51	9.7	0.078

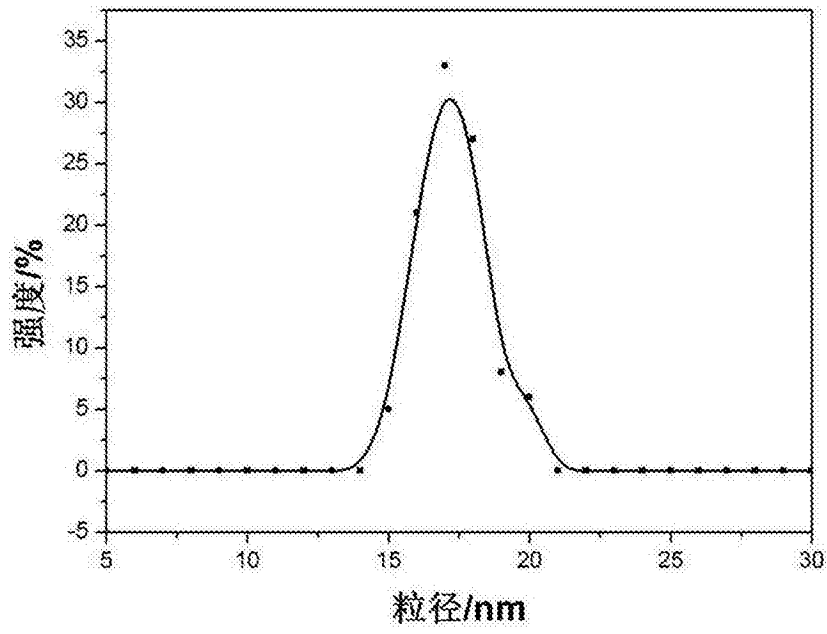


图 1

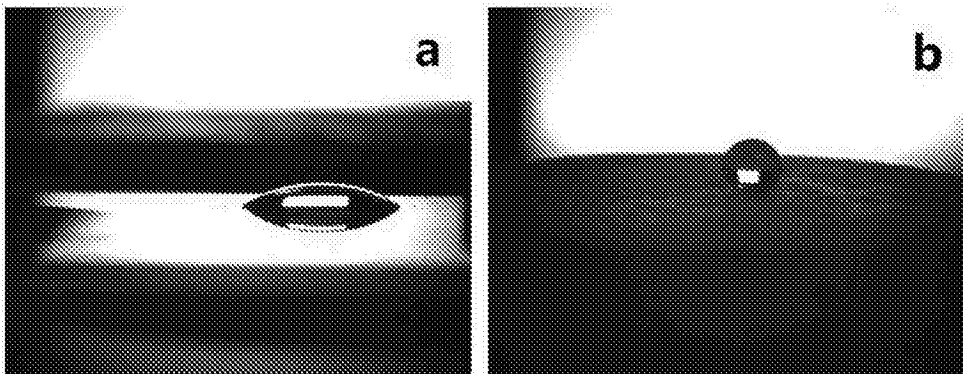


图 2

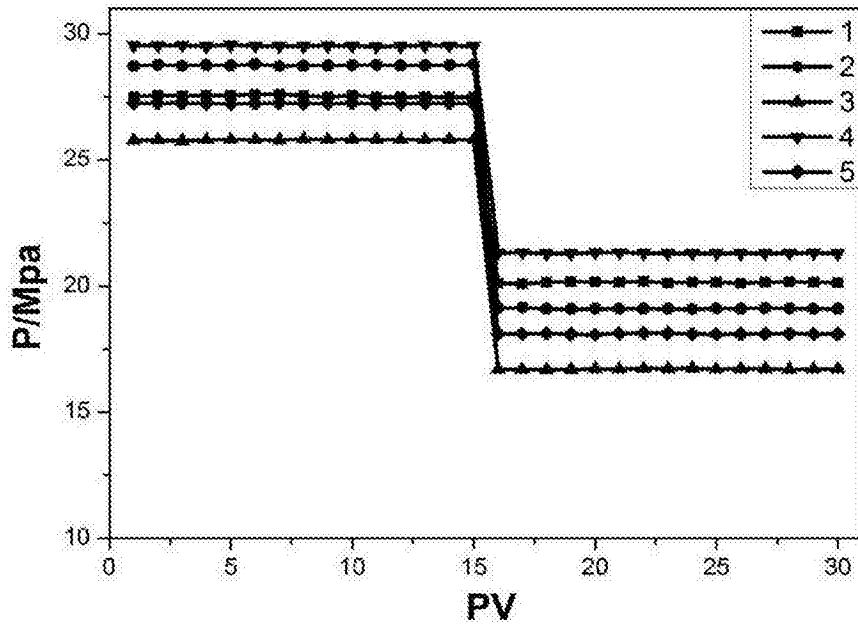


图 3

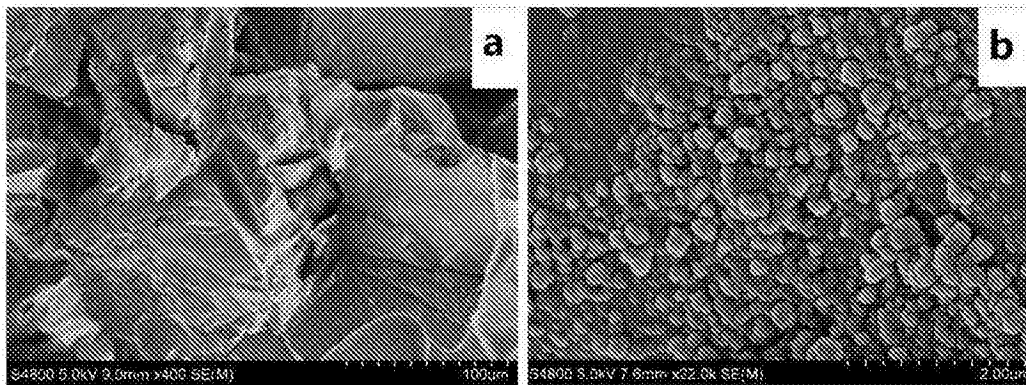


图 4