



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102634324 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

(21) 申请号 201210093359. 9

(22) 申请日 2012. 03. 27

(73) 专利权人 中国石油大学(华东)

地址 266555 山东省青岛市黄岛区长江西路  
66 号

专利权人 青岛长兴化工有限公司

(72) 发明人 王富华 王瑞和 张德文 张德武  
谭学超 张忻

(51) Int. Cl.

C09K 8/03 (2006. 01)

C09K 8/584 (2006. 01)

审查员 马骅

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种油田用防水锁剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种油田用防水锁剂,其制备方法为:主要由质量分数为 15%~25%的非离子表面活性剂、3%~5%的两性表面活性剂、1%~2%有机极性物和 70%~80%的水在一定条件下复配而成。即,在搅拌混合器中加入需要量 1/3~1/2 水,加热至 70~80℃,按照计量加入非离子表面活性剂,搅拌 0.5~1h,使其混合均匀;然后加入两性表面活性剂,保温搅拌均匀;最后加入有机极性物,搅拌 0.5~1h;补足需要加入的水量,搅拌 10~15min;降温至 30~40℃,出料,得到成品。本品能有效降低岩石毛细孔中气水界面张力和油水界面张力,并将岩石毛细孔表面转化为中性润湿,从而减轻水锁效应,提高油气采收率。

1. 一种油田用防水锁剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

首先在 2 升搅拌混合器中加入需要量  $1/3 \sim 1/2$  水,加热至  $70^{\circ}\text{C}$ ,按照计量加入非离子表面活性剂,非离子表面活性剂  $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\text{CH}_3$  为 290g 和含量 50% 辛 - 癸基糖苷 20g,搅拌 0.5h,使其混合均匀;然后加入两性表面活性剂,两性表面活性剂为含量 50% N,N-二甲基 - 辛基羟基磺基菜碱 72g,保温搅拌均匀;最后加入有机极性物,有机极性物为辛 - 癸酸 12g,搅拌 0.5h;补足需要加入的水量,水量为水 806g,搅拌 10min;降温至  $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ,出料,得到活性物含量为 29% 的成品防水锁剂 1200g。

## 一种油田用防水锁剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及油气井钻井、油气田开发技术领域,特别涉及一种用于油田钻井、完井、修井、注水及提高采收率等作业过程的防水锁剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在低渗透油田钻井、完井、试油、修井、酸化、压裂等作业过程中,由于水基工作液液柱压力大于地层孔隙压力,在正压差作用下,导致工作液中的部分流体(主要是水)进入储层水润湿的孔道中产生水锁效应,增加油气向井筒汇聚的渗流阻力。另外,油藏岩石多为水润湿,也会发生水的自吸效应,将井筒工作液中的水相吸入油藏岩石的油气渗流通道中,将储层油气推向地层深部,改变了井眼周围油气水的分布,引起油气相对渗透率降低,最终导致油气采收率下降。

[0003] 水锁效应的大小主要决定于油藏岩石的毛细管阻力( $P_c = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}$ ),而毛细管阻力  $P_c$  与油水或气水界面张力  $\sigma$  成正比,因此,油水或气水界面张力越低,毛细管阻力越小,水锁效应越弱;另外,水与岩石表面接触角  $\theta$  越接近  $90^\circ$  (即中性润湿状态),毛细管阻力  $P_c$  越接近于 0。因此,可以通过降低油水或气水界面张力  $\sigma$  和将岩石表面转化为中性润湿两种方法来降低油藏岩石的毛细管阻力  $P_c$ ,从而达到降低水锁效应的目的。这就需要向入井工作液中加入防水锁剂,以降低岩石毛细孔中气水界面张力(即水的表面张力)和油水界面张力,并将岩石毛细孔表面转化为中性润湿,从而减轻水锁效应,提高油气采收率。

### 发明内容

[0004] 本发明主要目的是解决上述问题,提供一种油田用防水锁剂及其制备方法。

[0005] 为了达到上述目的,本发明提供的技术方案是:

[0006] 一种用于油田用防水锁剂的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 首先在搅拌混合器中加入需要量  $1/3 \sim 1/2$  水,加热至  $70 \sim 80^\circ\text{C}$ ,按照计量加入非离子表面活性剂,搅拌  $0.5 \sim 1\text{h}$ ,使其混合均匀;然后加入两性表面活性剂,保温搅拌均匀;最后加入有机极性物,搅拌  $0.5 \sim 1\text{h}$ ;补足需要加入的水量,搅拌  $10 \sim 15\text{min}$ ;降温至  $30 \sim 40^\circ\text{C}$ ,出料,得到成品;其中非离子表面活性剂用量为(质量分数)  $15\% \sim 25\%$ ;两性表面活性剂用量为  $3\% \sim 5\%$ 的;有机极性物用量为  $1\% \sim 2\%$ ;水用量为  $70\% \sim 80\%$ 。

[0008] 所述制备方法,所述非离子表面活性剂为脂肪醇聚烷氧基醚,其通式为  $\text{R(OA)}_x\text{R}'$ ,其中 R 为  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$  烃基或它们的混合物,R 可以是直链结构,也可以是支链结构,OA 是  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  的线性烷氧基或者非线性烷氧基,x 为  $2 \sim 50$ ,R' 是羟基或者是  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  的线性烷氧基,或者芳基烷氧基。线性烷氧基是指烷氧基中的 C-O 链,是以直链 ( $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) 形式存在;非线性烷氧基是指烷氧基中的 C-O 链,以支链 ( $-\text{CHR}_1-\text{O}-$ ) 形式存在,其中  $\text{R}_1$  可以是  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$  等。

[0009] 所述制备方法,所述非离子表面活性剂是烷基糖苷,其通式为  $\text{RO}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)_y$ ,其中 R

为  $C_6 \sim C_{10}$  的烃基或它们的混合物,  $y$  为  $0.8 \sim 2$ 。

[0010] 所述制备方法,所述两性表面活性剂为甜菜碱型表面活性剂,其通式为  $R_1R_2R_3N^+A^-$ , 其中  $R_1, R_2, R_3$  是  $C_6 \sim C_{10}$  的烃基,  $R_1, R_2, R_3$  的碳数可以相同,也可以不同;  $A^-$  是  $C_1 \sim C_8$  的羧基或者  $C_1 \sim C_8$  的磺基或者  $C_1 \sim C_8$  的羟基磺基。

[0011] 所述制备方法,所述有机极性物包为脂肪醇:通式为  $R_4OH$ ;或者脂肪酸:通式为  $R_5COOH$ ,其中  $R_4, R_5$  为  $C_6 \sim C_{14}$  的烃基或它们的混合物。

[0012] 所述制备方法,所述水可以使用自来水或蒸馏水或去离子水。

[0013] 所述制备方法,产品中的表面活性剂都以 100%活性物计算,产品中水包括原料中的水和配制产品时加入的水。

[0014] 本品能有效降低岩石毛细孔中气水界面张力(即水的表面张力)和油水界面张力,并将岩石毛细孔表面转化为中性润湿,从而减轻水锁效应,提高油气采收率。

### 具体实施方式

[0015] 以下结合具体实施例,对本发明进行详细说明。

[0016] 实施例 1:

[0017] 1) 在 1L 高压釜中投入异己醇 130g, 催化剂 (NaOH) 0.5g, 开启搅拌, 通氮气置换空气;

[0018] 2) 升温至  $150^\circ\text{C}$ , 通入环氧乙烷, 反应压力维持在 0.4MPa, 至环氧乙烷加入量为 336g, 关闭环氧乙烷进料阀, 保温老化 30min;

[0019] 3) 然后通入环氧丙烷, 直至加入量 221g, 关闭进料阀门, 老化 30min;

[0020] 4) 降温至  $60^\circ\text{C}$ , 出料, 得到异己基聚氧乙烯-聚氧丙烯醚 ( $C_6H_{13}(C_2H_4O)_6(C_3H_6O)_3OH$ ) 680g。

[0021] 实施例 2:

[0022] 1) 在 1L 高压釜中投入 2-乙基-己醇 130g, 按照实施例 1 的方法, 先后加入环氧丙烷 232g, 环氧乙烷 264g, 得到 2-乙基-己基聚氧乙烯-聚氧丙烯醚 ( $C_6H_{13}(C_2H_4O)_6(C_3H_6O)_4OH$ ) 610g。

[0023] 2) 在 1L 高压釜中投入 1) 合成的 2-乙基-己基聚氧乙烯-聚氧丙烯醚 ( $C_6H_{13}(C_2H_4O)_6(C_3H_6O)_4OH$ ) 样品 250g, 颗粒 NaOH 22.9g, 在搅拌下升温, 同时保持真空度  $0.95 \sim 0.98\text{MPa}$ , 升温到  $140^\circ\text{C}$ , 反应 32h, 然后降温到  $100^\circ\text{C}$ , 加入溴丁烷 65g, 反应 1.5h, 降温至  $60^\circ\text{C}$ , 出料, 得到 2-乙基-己基聚氧乙烯-聚氧丙烯丁醚 ( $C_8H_{17}(C_3H_6O)_4(C_2H_4O)_6OC_4H_9$ ) 298g。

[0024] 实施例 3:

[0025] 1) 在 2L 的搅拌混合器中加入 400g 蒸馏水, 加热至  $70^\circ\text{C}$ ;

[0026] 2) 然后加入实施例 2 合成的非离子表面活性剂——2-乙基-己基聚氧乙烯-聚氧丙烯丁醚 ( $C_8H_{17}(C_3H_6O)_4(C_2H_4O)_6OC_4H_9$ ) 220g, 己基糖苷(含量 50%, 重量百分数, 下同) 40g, 搅拌 0.5h, 混合均匀;

[0027] 3) 加入两性表面活性剂——N, N-二甲基-辛癸基羧基甜菜碱(含量 50%) 80g, 保温搅拌均匀后, 加入有机极性物异癸醇 12g, 搅拌 0.5h;

[0028] 4) 补加水至总质量 1200g, 搅拌 10min;

[0029] 5) 降温至 30 ~ 40℃, 出料, 得到活性物含量为 24.3% 的成品防水锁剂 1200g。

[0030] 实施例 4 ~ 6 : 工艺过程同实施例 3, 原材料加量配比如下 :

[0031] 对于实施例 4 : 非离子表面活性剂——异己基聚氧乙烯-聚氧丙烯醚 ( $C_6H_{13}(C_2H_4O)_6(C_3H_6O)_3OH$ ) 140g, 己基糖苷 (含量 50%) 20g, 两性表面活性剂——N,N-二甲基-辛癸基羧基甜菜碱 (含量 50%) 80g, 有机极性物——异癸醇 15g, 水 745g, 配制得成品防水锁剂 1000g, 活性物含量 20.5%。

[0032] 对于实施例 5 : 非离子表面活性剂——异己基聚氧乙烯-聚氧丙烯甲醚 ( $C_6H_{13}(C_2H_4O)_6(C_3H_6O)_3CH_3$ ) (实例 2 合成产品的同系物), 290g, 辛-癸基糖苷 (含量 50%) 20g, 两性表面活性剂——N,N-二甲基-辛基羟基甜磺基菜碱 (含量 50%) 72g, 有机极性物——辛-癸酸 12g, 水 806g, 配制得成品防水锁剂 1200g, 活性物含量 29.0%。

[0033] 对于实施例 6 : 非离子表面活性剂——异己基聚氧乙烯-聚氧丙烯醚 ( $C_6H_{13}(C_2H_4O)_6(C_3H_6O)_3OH$ ) 185g, 己基糖苷 (含量 50%) 20g, 两性表面活性剂——N,N-二甲基-辛癸基羧基甜菜碱 (含量 50%) 80g, 有机极性物——异癸醇 15g, 水 700g, 配制得成品防水锁剂 1000g, 活性物含量 25.0%。

[0034] 评价方法与测试结果 : 把实施例 3 ~ 6 制备的防水锁剂配制成样品浓度为 1% 水溶液 (防水锁剂看做纯样品), 在室温 (25℃) 条件下用接触角测量仪测定其在玻璃板 (模拟石英砂岩) 表面的接触角, 用表面张力仪测其表面张力 (吊环法), 用 TX500 界面张力仪测定其与原油样品 (原油粘度 0.963mPa. s, 油水密度差 0.036g/cm<sup>3</sup>, 转速 5000r/min, 温度 50℃) 的界面张力。测试结果如表 1 所示。

[0035] 从表 1 可以看出, 4 个样品均能有效降低表面张力和油水界面张力, 并能将玻璃板表面维持在中性润湿状态。其中实施例 5 样品降低表面张力和界面张力的效果最好, 实施例 6 和实施例 4 样品可将接触角维持在接近 90°。

[0036] 表 1

[0037]

测试样品	接触角 $\theta$ (°)	表面张力 $\sigma$ (mN/m)	界面张力 $\sigma$ (mN/m)
实施例 3	95.4	28.1	$6.8 \times 10^{-3}$
实施例 4	89.8	30.4	$9.2 \times 10^{-3}$
实施例 5	91.3	25.8	$2.5 \times 10^{-3}$
实施例 6	90.2	27.5	$6.3 \times 10^{-3}$

[0038] 应当理解的是, 对本领域普通技术人员来说, 可以根据上述说明加以改进或变换, 而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。