



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106905934 B

(45) 授权公告日 2021.11.05

(21) 申请号 201710201228.0

C09K 8/575 (2006.01)

(22) 申请日 2017.03.30

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106905934 A

彭玉洁等. 酯交换季铵型阳离子大豆油表面活性剂的合成及物化性能研究.《酯交换季铵型阳离子大豆油表面活性剂的合成及物化性能研究》.2016,第31卷(第2期),

(43) 申请公布日 2017.06.30

(73) 专利权人 东营利丰化工新材料有限公司

地址 257000 山东省东营市垦利区郝家西
郊工贸发展基地、秦家路以西

审查员 徐燕

(72) 发明人 张静

(74) 专利代理机构 北京虹泽知识产权代理事务
所(普通合伙) 16008

代理人 蒋尊龙

(51) Int.Cl.

C09K 8/03 (2006.01)

C09K 8/60 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

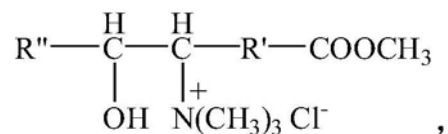
(54) 发明名称

一种防水敏伤害的粘土稳定剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于油田开发技术领域,具体涉及一种防水敏伤害的粘土稳定剂及其制备方法,该防膨粘土稳定剂,是由大豆油改性表面活性剂、乙酰基丙酮、氢氧化钙和水复配而成,其中,大豆油改性表面活性剂是具有长碳链烷基和季铵阳离子的季铵盐表面活性剂。本发明的防膨粘土稳定剂的原料来源广泛、合成工艺简单、油藏适应性强的特点;同时具有耐温耐盐性能好,能耐温达到300℃,耐矿化度达到200000mg/L;与地层水具有良好的配伍性,防膨率高,防膨率达到98.0%以上。因此,本发明可广泛地应用于油田开采技术领域。

1. 一种防水敏伤害的粘土稳定剂,其特征在于,所述的粘土稳定剂是由大豆油改性表面活性剂、乙酰基丙酮、氢氧化钙和水复配而成,所述的大豆油改性表面活性剂是具有长碳链烷基和季铵阳离子的季铵盐表面活性剂,其分子通式如下:



其中:R''为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $0 \leq n \leq 15$; R'为 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, $0 \leq m \leq 15$ 。

2. 根据权利要求1所述的粘土稳定剂,其特征在于,所述的粘土稳定剂各组成的组份如下:

大豆油改性表面活性剂	10 份;
乙酰基丙酮	0.2~2.5 份;
氢氧化钙	0.01~0.1 份;
水	20~100 份。

3. 根据权利要求2所述的粘土稳定剂,其特征在于,所述的粘土稳定剂各组成的组份如下:

大豆油改性表面活性剂	10 份;
乙酰基丙酮	1.5 份;
氢氧化钙	0.05 份;
水	45 份。

4. 根据权利要求2-3任一项权利要求所述粘土稳定剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法的具体步骤如下:

(1) 将水加入烧杯中,并将烧杯置于60~75℃的恒温水浴锅内加热,在搅拌速率为200~300rpm条件下,加入乙酰基丙酮,完全加入后,继续搅拌15~30min,得到混合溶液;

(2) 将上述混合溶液的温度调节至25~35℃,待温度恒定后,在搅拌速率为500~600rpm下,缓慢加入氢氧化钙,完全加入后,继续搅拌20~30min,随后升温至60~75℃,恒温30~40min,得到透明溶液;

(3) 将上述透明溶液的温度调节至50~60℃,在搅拌速率为200~300rpm条件下,加入大豆油改性表面活性剂,恒温搅拌20~30min,然后自然降温至室温得到最终产物,即粘土稳定剂。

一种防水敏伤害的粘土稳定剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于油田开采技术领域,具体涉及一种防水敏伤害的粘土稳定剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 粘土矿物广泛存在于油层中,当油藏中含粘土5~20%时,则认为是粘土含量较高的油层。此类油层如果在开发过程中采取的措施不当,就会造成粘土矿物膨胀、分散和运移,导致渗透率下降,产生地层损害。在膨胀过程中,粘土把水吸入到晶体结构中,导致粘土体积的增加,从而堵塞地层孔道;在运移过程中,粘土物质被外来液体分散,或为产出液所携带,在毛细管的孔隙喉道处形成桥阻或节流点,然后导致地层渗透率的下降。而在不含见水膨胀型粘土矿物的砂岩地层中,由于含有可运移的石英微粒和一些非膨胀型粘土矿物(伊利石等)其他微粒,有时也可能会造成地层损害。

[0003] 在低渗透油田的开发过程中,注水是保持储层压力、实现稳产高产的一项重要措施,而保证注水井能够注入水、注好水的关键在于注水储层不被伤害。对于存在较强水敏性的储层,有针对性地使用适合该地层特点的粘土稳定剂,可减少储层的水敏伤害,对于整个储层的持续高效开发有非常重要的意义。

[0004] 随着油田的开发,粘土稳定剂的应用越来越广泛,种类越来越多,根据不同的结构及所使用的化学药品不同,在这方面的研制大致可分为三个阶段:50年代到60年代后期,主要用无机盐类粘土稳定剂来防膨;70年代主要用无机多核聚合物和阳离子表面活性剂粘土稳定剂来防膨;80年代以后,主要开展了用阳离子有机聚合物粘土稳定剂来防膨。

[0005] 阳离子活性剂由于在水中可以解离出有表面活性的阳离子,能吸附在粘土颗粒的表面上中和粘土表面的负电荷,所以可作为防膨剂。但阳离子活性剂作粘土防膨剂时易与几种阴离子化学药剂反应产生沉淀,如石油磺酸盐、聚丙烯酰胺及一些生物聚合物。其最大的缺点是能使储层的水润湿性变为油润湿性,可使水的相对渗透率下降。

[0006] 专利ZL201610041585.0“油气田压裂用粘土稳定剂及其制备方法”公开了一种油气田压裂用粘土稳定剂及其制备方法,该粘土稳定剂是以多乙烯多胺为起始剂,与环氧乙烷和环氧丙烷开环加成后,再进行胺的阳离子化反应制得,可有效防止粘土、泥页岩膨胀。但是该发明使用了大量的含氯有机化合物,具有较强的毒性,而且采出后的原油如果含有氯元素,容易引起后期裂解催化剂的失活。

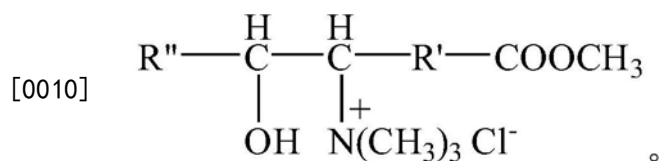
[0007] 彭玉洁等人的“酯交换季胺型阳离子大豆油表面活性剂的合成及物化性能研究”提出一种低成本和工艺简单的表面活性剂,该表面活性剂属于季铵盐型,根据室内试验研究,该表面活性剂具有优异的防膨效果、耐温性以及无任何腐蚀性。因此,该大豆油改性表面活性剂可以用于油田的防膨粘土稳定剂。

发明内容

[0008] 本发明针对目前现有技术的不足,提供一种具有防止粘土膨胀保护储层作用的粘

土稳定剂,本发明的粘土稳定剂具有耐温抗盐性、价格低廉和工艺简单的优点。

[0009] 本发明的防膨粘土稳定剂,是由大豆油改性表面活性剂、乙酰基丙酮、氢氧化钙和水复配而成,所述的大豆油改性表面活性剂是具有长碳链烷基和季铵阳离子的季铵盐表面活性剂,其分子通式如下:



[0011] 其中R''为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$;R'为 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$; $0 \leq m+n \leq 15$, m, n均为整数。

[0012] 所述的粘土稳定剂各组成的组份如下:

	大豆油改性表面活性剂	10 份;
	乙酰基丙酮	0.2~2.5 份;
[0013]	氢氧化钙	0.01~0.1 份;
	水	20~100 份。

[0014] 优选地,所述的粘土稳定剂各组成的组份如下:

	大豆油改性表面活性剂	10 份;
	乙酰基丙酮	1.5 份;
[0015]	氢氧化钙	0.05 份;
	水	45 份。

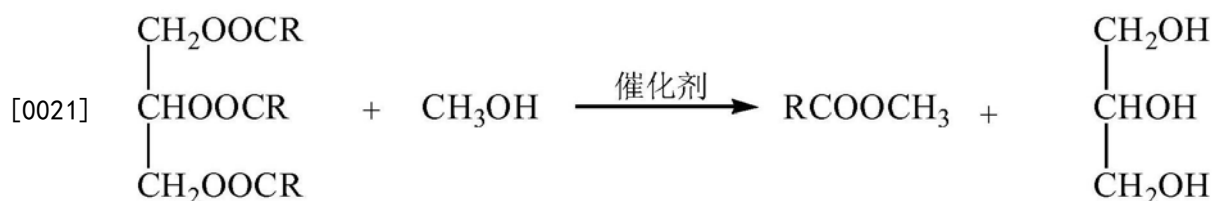
[0016] 本发明另一个目的公开了防膨粘土稳定剂的制备方法,其具体步骤如下:

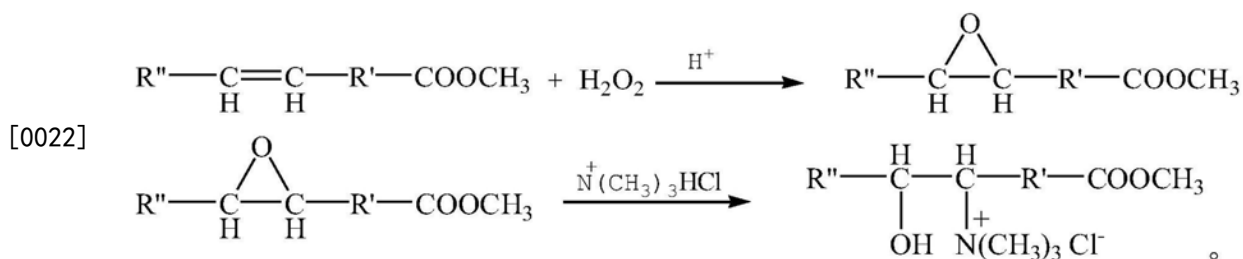
[0017] (1) 将上述比例的水加入烧杯中,并将烧杯置于60~75℃的恒温水浴锅内加热,在搅拌速率为200~300rpm条件下,加入上述比例的乙酰基丙酮,完全加入后,继续搅拌15~30min,得到混合溶液;

[0018] (2) 将上述混合溶液的温度调节至25~35℃,待温度恒定后,在搅拌速率为500~600rpm下,缓慢加入上述比例的氢氧化钙,完全加入后,继续搅拌20~30min,随后升温至60~75℃,恒温30~40min,得到透明溶液;

[0019] (3) 将上述透明溶液的温度调节至50~60℃,在搅拌速率为200~300rpm条件下,加入上述比例的大豆油改性表面活性剂,恒温搅拌20~30min,然后自然降温至室温得到最终产物,即本发明的粘土稳定剂。

[0020] 所述的防膨粘土稳定剂的合成路线:





[0023] 其中R''为C_nH_{2n+1};R'为C_mH_{2m+1};0≤m+n≤15,m,n均为整数。

[0024] 本发明提供的防膨粘土稳定剂,其中的大豆油表面活性剂属于季铵盐阳离子型表面活性剂,其在水中解离产生高正电价的阳离子,可以与粘土颗粒形成多点吸附,可以取代粘土晶层表面的K⁺、Na⁺、Ca²⁺等金属阳离子。在吸附到粘土后会在粘土颗粒的表面形成一层有机阳离子的吸附保护膜,将粘土颗粒保护起来,防止粘土颗粒的水化、膨胀、分散和运移。乙酰基丙酮作为一种螯合剂,可以捕获和分离出特定的金属离子,具有固定阳离子的作用;无机盐氢氧化钙可进入粘土孔穴中结合牢固,与粘土反应转化为硅铝酸钙,消除粘土矿物晶层间负电荷斥力,使水分子难以进入粘土矿物的晶层间,防止粘土的水化膨胀。同时,大豆油表面活性剂由于分子适中,碳链不易断裂,具有很好的耐温性能,而且分子不需要卷曲即可与粘土紧密结合,抗盐性能优异,有效的提高了使用效率。

[0025] 本发明与现有技术相比具有如下优点和有益效果:

[0026] (1) 本发明的粘土稳定剂原料来源广泛,合成工艺简单,成本低廉;

[0027] (2) 本发明的粘土稳定剂用量少,油藏适应性强,可满足油田发展的需要;

[0028] (3) 本发明的粘土稳定剂耐温耐盐性能好,能耐温达到300℃,耐矿化度达到200000mg/L,且与地层水具有良好的配伍性;

[0029] (4) 本发明的粘土稳定剂可强烈的吸附到粘土表面,不易分解,防膨率高,防膨率达到98%以上。

具体实施方式

[0030] 下面结合具体的实施例,并参照数据进一步详细描述本发明。应理解,这些实施例只是为了举例说明本发明,而非以任何方式限制本发明的范围。

[0031] 实施例1:粘土稳定剂D₁及其制备方法

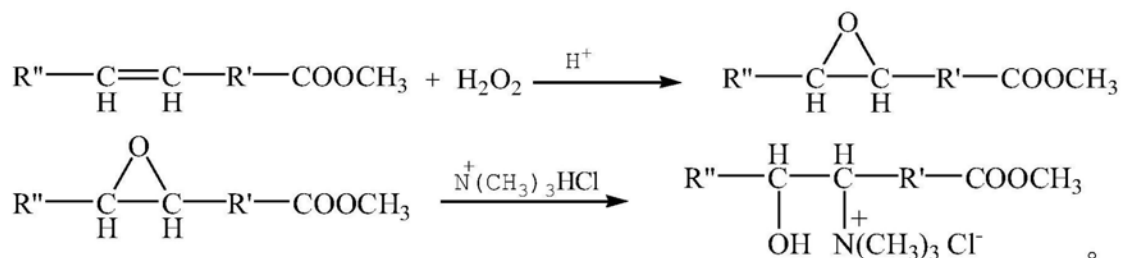
[0032] (1) 粘土稳定剂D₁的组成及组份如下:

大豆油改性表面活性剂	10 份;
乙酰基丙酮	0.2 份;
氢氧化钙	0.01 份;
水	20 份。

[0034] 根据已有文献,所述的大豆油改性表面活性剂的合成路线如下:



[0035]

[0036] 其中:R''为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $0 \leq n \leq 15$; R'为 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, $0 \leq m \leq 15$ 。[0037] (2) 粘土稳定剂D₁的制备方法如下:

[0038] ①将20份的水加入烧杯中,并将烧杯置于60℃的恒温水浴锅内加热,在搅拌速率为200rpm条件下,加入0.2份的乙酰基丙酮,完全加入后,继续搅拌15min,得到混合溶液;

[0039] ②将上述混合溶液的温度调节至28℃,待温度恒定后,在搅拌速率为500rpm下,缓慢加入0.01份的氢氧化钙,完全加入后,继续搅拌20min,随后升温至60℃,恒温30min,得到透明溶液;

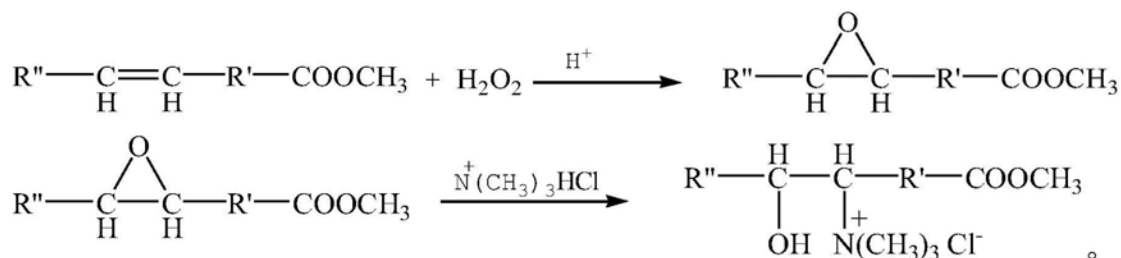
[0040] ③将上述透明溶液的温度调节至50℃,在搅拌速率为200rpm条件下,加入10份的大豆油改性表面活性剂,恒温搅拌20min,然后自然降温至室温得到最终产物,即本发明的粘土稳定剂D₁。[0041] 实施例2:粘土稳定剂D₂及其制备方法[0042] (1) 粘土稳定剂D₂的组成及组份如下:

大豆油改性表面活性剂	10 份;
乙酰基丙酮	1.5 份;
氢氧化钙	0.05 份;
水	45 份。

[0044] 根据已有文献,所述的大豆油改性表面活性剂的合成路线如下:



[0045]

[0046] 其中:R''为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $0 \leq n \leq 15$; R'为 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, $0 \leq m \leq 15$ 。[0047] (2) 粘土稳定剂D₂的制备方法如下:

[0048] ①将45份的水加入烧杯中,并将烧杯置于65℃的恒温水浴锅内加热,在搅拌速率为300rpm条件下,加入1.5份的乙酰基丙酮,完全加入后,继续搅拌20min,得到混合溶液;

[0049] ②将上述混合溶液的温度调节至32℃,待温度恒定后,在搅拌速率为530rpm下,缓慢加入0.05份的氢氧化钙,完全加入后,继续搅拌25min,随后升温至75℃,恒温33min,得到透明溶液;

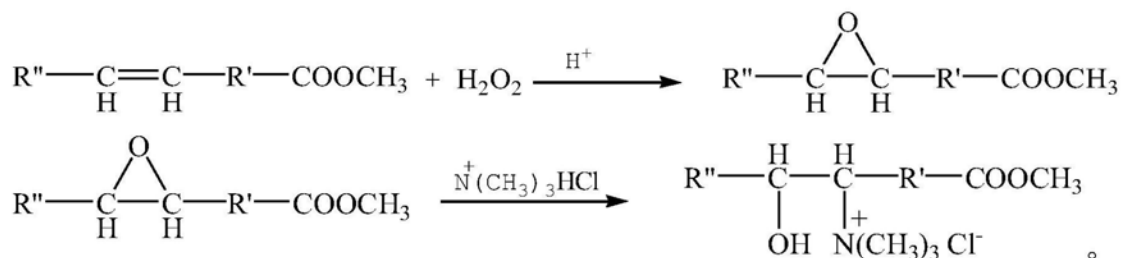
[0050] ③将上述透明溶液的温度调节至52℃,在搅拌速率为280rpm条件下,加入10份的大豆油改性表面活性剂,恒温搅拌25min,然后自然降温至室温得到最终产物,即本发明的粘土稳定剂D₂。[0051] 实施例3:粘土稳定剂D₃及其制备方法[0052] (1) 粘土稳定剂D₃的组成及组份如下:

大豆油改性表面活性剂	10 份;
乙酰基丙酮	2.0 份;
氢氧化钙	0.02 份;
水	80 份。

[0054] 根据已有文献,所述的大豆油改性表面活性剂的合成路线如下:



[0055]



[0056] 其中:R''为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $0 \leq n \leq 15$; R'为 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, $0 \leq m \leq 15$ 。

[0057] (2) 粘土稳定剂D₃的制备方法如下:

[0058] ①将80份的水加入烧杯中,并将烧杯置于70℃的恒温水浴锅内加热,在搅拌速率为220rpm条件下,加入2.0份的乙酰基丙酮,完全加入后,继续搅拌25min,得到混合溶液;

[0059] ②将上述混合溶液的温度调节至25℃,待温度恒定后,在搅拌速率为550rpm下,缓慢加入0.02份的氢氧化钙,完全加入后,继续搅拌20min,随后升温至65℃,恒温37min,得到透明溶液;

[0060] ③将上述透明溶液的温度调节至56℃,在搅拌速率为250rpm条件下,加入10份的大豆油改性表面活性剂,恒温搅拌22min,然后自然降温至室温得到最终产物,即本发明的粘土稳定剂D₃。

[0061] 实施例4:粘土稳定剂D₄及其制备方法

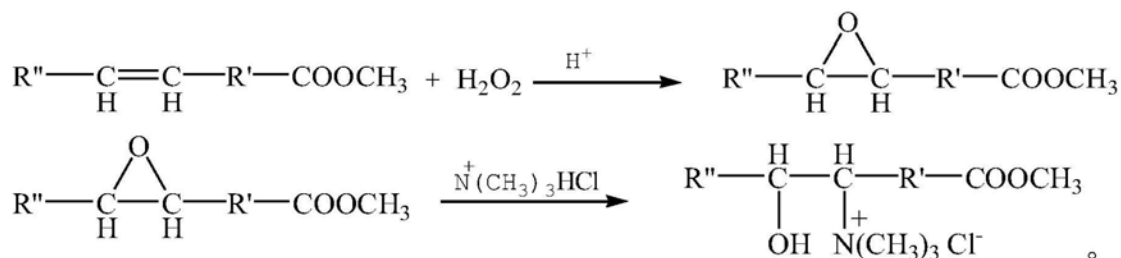
[0062] (1) 粘土稳定剂D₄的组成及组份如下:

大豆油改性表面活性剂	10 份;
乙酰基丙酮	2.5 份;
氢氧化钙	0.1 份;
水	100 份。

[0064] 根据已有文献,所述的大豆油改性表面活性剂的合成路线如下:



[0065]



[0066] 其中:R''为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $0 \leq n \leq 15$; R'为 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, $0 \leq m \leq 15$ 。

[0067] (2) 粘土稳定剂D₄的制备方法如下:

[0068] ①将100份的水加入烧杯中,并将烧杯置于75℃的恒温水浴锅内加热,在搅拌速率为260rpm条件下,加入2.5份的乙酰基丙酮,完全加入后,继续搅拌30min,得到混合溶液;

[0069] ②将上述混合溶液的温度调节至35℃,待温度恒定后,在搅拌速率为600rpm下,缓慢加入0.1份的氢氧化钙,完全加入后,继续搅拌30min,随后升温至70℃,恒温40min,得到透明溶液;

[0070] ③将上述透明溶液的温度调节至60℃,在搅拌速率为300rpm条件下,加入10份的大豆油改性表面活性剂,恒温搅拌30min,然后自然降温至室温得到最终产物,即本发明的粘土稳定剂D₄。

[0071] 实施例5

[0072] 分别准确称取5.0g上述D₁~D₄防膨粘土稳定剂样品,溶解于995.0g蒸馏水中,搅拌30min,形成均匀溶液,待用。

[0073] 实施例6

[0074] 按照《SY/T5971-94注水用粘土稳定剂性能评价方法》评价了产品在300℃和矿化度为200000mg/L条件下的防膨率。本实验所用粘土稳定剂溶液为实施例5中所配溶液,试验结果见表1。

[0075] 表1防膨粘土稳定剂D₁~D₄的评价结果

[0076]

产品	防膨率, %
D ₁	99.4
D ₂	99.5
D ₃	98.7
D ₄	99.0

[0077] 从表1可以看出,防膨粘土稳定剂D₁~D₄的防膨率均大于98.0%,其中,粘土稳定剂D₂的防膨率最高,达到99.5%。说明本发明研制的粘土稳定剂在300℃和矿化度为200000mg/L条件下具有良好的防止膨润土水化膨胀的能力。

[0078] 实施例7

[0079] 按照中国石油天然气行业标准《钻井液用页岩抑制剂评价方法》SY/T 6335-1997进行样品线性膨胀性实验。所用仪器为NP-01页岩膨胀测试仪。称取8.00g在105℃下烘干4h

的二级膨润土(直径为0.01~0.05mm),在压力机上制得压片(压力10MPa,时间5min)。把压片放入页岩膨胀仪中,加入配制好的一定浓度的稳定剂溶液(实施例6中所配溶液),测定试液浸泡后泥页岩压片的膨胀率。泥页岩压片的膨胀率越小,说明产品的抑制粘土水化膨胀的能力越强;反之则越差。实验结果如表2所示。

[0080] 表2线性膨胀率试验测试结果

[0081]

产品	16h相对清水的降低率, %
D ₁	20.6
D ₂	19.0
D ₃	20.2
D ₄	19.5

[0082] 由表2可见,粘土稳定剂D₁~D₄ 16h相对清水的降低率均低于21%,其中,粘土稳定剂D₂ 16h相对清水的降低率最低,达到19.0%,说明本发明制备的粘土稳定剂产品能有效地抑制粘土的水化膨胀。