



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103772695 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201410018423. 6

C08G 65/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 01. 15

C09K 8/588 (2006. 01)

(71) 申请人 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 杨思玉 周体尧 张曙光 周炜  
史彦尧

(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.

C08G 65/332 (2006. 01)

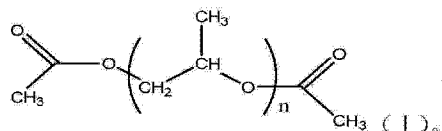
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

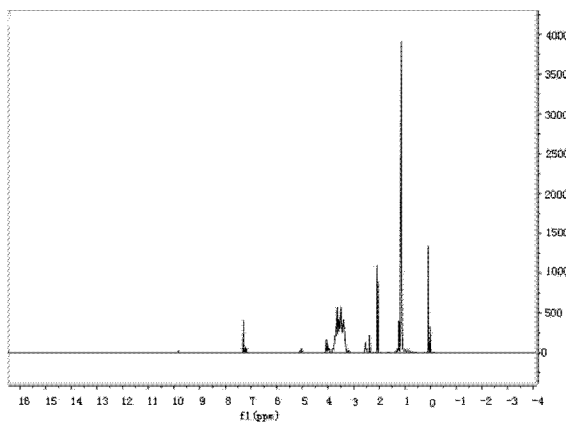
一种亲 CO<sub>2</sub> 聚合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

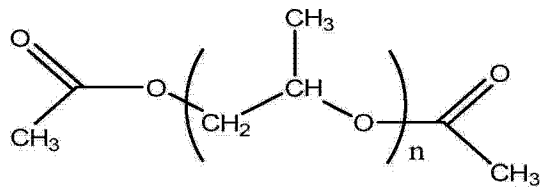
本发明提供了一种亲 CO<sub>2</sub> 聚合物及其制备方法。该亲 CO<sub>2</sub> 聚合物具有通式 I 所示的结构，其中 n 为 15-52，聚合物特性粘度为 1.2-4.3。



供了上述亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法，包括如下步骤：在三口烧瓶中加入甲苯、乙二醇和三氟化硼乙醚络合物，通入氮气，得到反应混合物，室温活化；用冰水降温并保持在规定温度，滴加环氧丙烷溶液；反应至溶液变为无色略带粘稠的液体，加入氢氧化钠使催化剂失效，终止反应；用蒸馏水洗涤，分液，保留有机相 a；对有机相 a 进行旋蒸得到 PPO；将 PPO 溶于甲苯中，加入乙酰氯和三乙胺，室温反应，用蒸馏水洗涤并分液，得到有机相 b；过滤，减压蒸馏，得到精制的端酯基 PPO。该亲 CO<sub>2</sub> 聚合物在液体或超临界 CO<sub>2</sub> 中具有较高的溶解度。



1. 一种亲 CO<sub>2</sub> 聚合物,具有通式 I 所示的结构:



I

其中 n 为 15-52, 聚合物特性粘度为 1.2-4.3。

2. 权利要求 1 所述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法,包括如下步骤:

步骤一,在三口烧瓶中加入甲苯,通入氮气,搅拌;

步骤二,向三口烧瓶中加入乙二醇和三氟化硼乙醚络合物,得到反应混合物,室温活化,其中,所述乙二醇与三氟化硼乙醚络合物的摩尔比为 (6-25):1;

步骤三,将步骤二所得到的活化后的反应混合物用冰水降温并保持在规定温度,然后滴加环氧丙烷溶液,继续反应至溶液变为无色粘稠的液体,其中,所述环氧丙烷与步骤二中乙二醇的摩尔比为 (5-38):1;

步骤一中的甲苯的加入量为步骤一至三中的甲苯、乙二醇、三氟化硼乙醚络合物和环氧丙烷溶液的体积之和的 30%-45%;

步骤四,向步骤三所得到的液体中加入氢氧化钠溶液使三氟化硼乙醚络合物失效,结束反应,然后用蒸馏水洗涤调酸,分液,保留有机相 a,其中氢氧化钠与三氟化硼的摩尔比为 1:1;

步骤五,对步骤四所得到的有机相 a 进行旋蒸,得到聚环氧丙烷;

步骤六,将三乙胺和步骤五所得到的聚环氧丙烷溶于甲苯中,搅拌下加入乙酰氯,室温反应,用蒸馏水洗涤调酸并分液,得到有机相 b,其中,聚环氧丙烷:乙酰氯:三乙胺的摩尔比为 1:(2-4):(2.1-4.1);

步骤七,将步骤六所得到的有机相 b 用无水硫酸镁干燥,过滤,减压蒸馏,得到精制的端酯基聚环氧丙烷,即所述亲 CO<sub>2</sub> 聚合物。

3. 根据权利要求 2 所述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法,其特征在于:在步骤二中,所述室温活化时间为 30min。

4. 根据权利要求 2 所述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法,其特征在于:在步骤三中,滴加的环氧丙烷溶液是使用甲苯将环氧丙烷稀释至环氧丙烷溶液总体积量的 60%-80% 后,在 0.5-2 小时内向所述反应混合物内缓慢滴加完毕。

5. 根据权利要求 2 所述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法,其特征在于:在步骤三中,降温后的规定温度为 0°C。

6. 根据权利要求 2 所述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法,其特征在于:在步骤四中使用蒸馏水洗涤调酸后的 pH 值为 5.0-6.0。

7. 根据权利要求 2 所述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法,其特征在于:在步骤五中,旋蒸的温度为 50°C-70°C,旋蒸时间为 1.5h-2.5h。

8. 根据权利要求 2 所述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法,其特征在于:在步骤六中,反应时间为 12h-14h。

9. 根据权利要求 2 所述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法,其特征在于:在步骤六中使用蒸馏水洗涤调酸后的 pH 值为 6.0。
10. 权利要求 1 所述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物在低渗透油藏中作为驱替液的应用。

## 一种亲 CO<sub>2</sub> 聚合物及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种亲 CO<sub>2</sub> 聚合物及其制备方法和应用,属于功能性聚合物领域。

### 背景技术

[0002] 中国低渗油藏资源丰富,但目前其动用率不足 50%。低渗透油藏由于渗透率过低,或者储层中水敏性黏土矿物较多,见水后发生膨胀阻塞孔隙,以致注水时吸水能力差,甚至不能注进水,或者难以见到注水效果。在这种情况下,采取注气的方式,常可取得好的效果。在常规注气中,CO<sub>2</sub> 最易混相,自从 Whorton 等于 1952 年取得第一个利用 CO<sub>2</sub> 采油的专利以来,CO<sub>2</sub> 采油技术始终是石油开采领域的研究重点,国外很多油田已成功地进行大规模 CO<sub>2</sub> 驱油的现场试验,并取得较好的效果,这证明 CO<sub>2</sub> 驱油是三次采油中最具潜力的提高采收率方法之一。20 世纪 80 年代,国外注气混相和非混相驱油技术在低渗透油藏中已得到广泛的应用,并获得较好的经济效益。国内随着江苏、胜利和吉林等油田中小规模的 CO<sub>2</sub> 气藏以及松辽盆地大型高含 CO<sub>2</sub> 气藏的发现,注 CO<sub>2</sub> 驱油技术也逐步开始在油田进行现场应用。随着国际社会对温室气体减排呼声的增强,为大力发展 CO<sub>2</sub> 驱油技术带来了机遇,发展 CO<sub>2</sub> 驱油技术具有广阔的应用前景。

[0003] 目前国内在 CO<sub>2</sub> 驱油技术的应用过程中还存在着以下主要问题:①混相压力过高。与原油的最小混相压力不仅取决于 CO<sub>2</sub> 的纯度和油藏的温度,也取决于原油组分。原油中重质组分(如 C5 以上组分)含量越高,最小混相压力越高。中国油藏埋藏较深,地层温度均较高,基本不低于 60℃,密度没有明显规律,黏度比国外高,不易混相。为了提高 CO<sub>2</sub> 驱油效率,有必要采用特殊工艺及方法,降低混相压力,实现混相驱。目前,国内外的科研工作者的重点正转向研发成本低廉的通用 CO<sub>2</sub> 驱混相助剂。②窜流严重,驱油过程中,由于气体黏度低及油层的非均质性,易出现黏性指进及窜流,造成不利的流度比。CO<sub>2</sub> 在油藏中的窜流将严重的影响波及效率,导致 CO<sub>2</sub> 窜流的主要机制有两个:一是黏性指进,二是油藏非均质性及窜流通道。气窜严重的井,虽然增油效果显著,但产液量下降严重,甚至停喷。国内油藏多数为陆相沉积,层间非均质性严重,此外,在许多油藏(尤其是低渗油藏)具有相对发育较大的天然裂缝,连通的天然裂缝构成了注水和气的窜流通道。由于二氧化碳“指进”而不是推动原油向前导致其面积波及系数过低。在储层条件中纵向波及效率也限制了二氧化碳的驱替效率。研发 CO<sub>2</sub> 驱增稠助剂提高二氧化碳粘度使之与原油粘度相当则可以使原油被驱替。同时,“增稠”的二氧化碳能增强压裂效果,并使得大量砂粒进入压裂面减少二氧化碳泄漏。

[0004] 助混剂(一种通过降低 CO<sub>2</sub>/稠油界面张力控制最小混相压力的添加剂)和增稠剂(一种通过增加 CO<sub>2</sub> 流体粘度控制 CO<sub>2</sub> 流体渗透率的添加剂)都是亲 CO<sub>2</sub> 试剂,即在较低压力下在液体或超临界 CO<sub>2</sub> 中有一定的溶解度。所以,要研究开发 CO<sub>2</sub> 驱替化学助剂,首先就要研究制备亲 CO<sub>2</sub> 试剂。但是现有技术中,这些亲 CO<sub>2</sub> 试剂在液体或超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度都不高,不能有效控制最小混相压力和增稠 CO<sub>2</sub> 驱油作业。

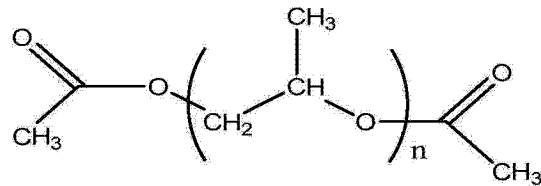
## 发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术存在的缺陷,本发明的目的是提出一种亲 CO<sub>2</sub> 聚合物及其制备方法和应用,解决现有技术中亲 CO<sub>2</sub> 聚合物在液体或超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度不高的问题。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案得以实现:

[0007] 本发明提供一种亲 CO<sub>2</sub> 聚合物,具有通式 I 所示的结构:

[0008]



I

[0009] 其中 n 为 15-52, 聚合物分子量为 900-3000, 聚合物特性粘度为 1.2-4.3。

[0010] 上述聚合物的分子量由环氧丙烷与乙二醇的摩尔比控制, 聚合物的分子量分布 (PDI) 小于 1.2。

[0011] 本发明还提供一种亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法, 包括如下步骤:

[0012] 步骤一, 在三口烧瓶中加入甲苯, 通入氮气, 搅拌;

[0013] 步骤二, 向三口烧瓶中加入乙二醇和三氟化硼 (BF<sub>3</sub>) 乙醚络合物, 得到反应混合物, 室温活化, 其中, 所述乙二醇与三氟化硼乙醚络合物的摩尔比为 (6-25):1;

[0014] 步骤三, 将步骤二所得到的活化后的反应混合物用冰水降温并保持在规定温度, 然后滴加环氧丙烷 (PO) 溶液, 继续反应至溶液变为无色粘稠的液体, 其中, 所述环氧丙烷与步骤二中乙二醇的摩尔比为 (5-38):1;

[0015] 步骤一中的甲苯的加入量为步骤一至三中的甲苯、乙二醇、三氟化硼乙醚络合物和环氧丙烷溶液的体积之和的 30%-45%;

[0016] 步骤四, 向步骤三所得到的液体中加入氢氧化钠溶液使三氟化硼乙醚络合物失效, 结束反应, 然后用蒸馏水洗涤调酸, 分液, 保留有机相 a, 其中氢氧化钠与三氟化硼的摩尔比为 1:1;

[0017] 步骤五, 对步骤四所得到的有机相 a 进行旋蒸, 得到聚环氧丙烷 (PPO);

[0018] 步骤六, 将三乙胺和步骤五所得到的聚环氧丙烷溶于甲苯中, 搅拌下加入乙酰氯, 室温反应, 用蒸馏水洗涤调酸并分液, 得到有机相 b, 其中, 聚环氧丙烷: 乙酰氯: 三乙胺的摩尔比为 1: (2-4): (2.1-4.1);

[0019] 步骤七, 将步骤六所得到的有机相 b 用无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压蒸馏, 得到精制的端酯基聚环氧丙烷, 即所述亲 CO<sub>2</sub> 聚合物。

[0020] 上述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法中, 优选的, 在步骤二中, 所述室温活化时间为 30min。

[0021] 上述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法中, 优选的, 在步骤三中, 滴加的环氧丙烷溶液是使用甲苯将环氧丙烷稀释至环氧丙烷溶液总体积量的 60%-80% 后, 在 0.5-2 小时内向所述反应混合物内缓慢滴加完毕。

[0022] 上述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法中, 优选的, 在步骤三中, 降温后的规定温度为 0℃。

[0023] 上述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法中, 优选的, 在步骤四中, 使用蒸馏水洗涤调酸后的 pH 值为 5.0-6.0。

[0024] 上述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法中, 优选的, 在步骤五中, 旋蒸的温度为 50°C-70°C, 旋蒸时间为 1.5h-2.5h。

[0025] 上述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法中, 优选的, 在步骤六中, 反应温度为室温, 反应时间为 12h-14h。

[0026] 上述的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法中, 优选的, 在步骤六中, 使用蒸馏水洗涤调酸后的 pH 值为 6.0。

[0027] 本发明还提供了一种亲 CO<sub>2</sub> 聚合物在低渗透油藏中作为驱替液的应用。

[0028] 本发明的突出效果在于利用已知非氟化合物中最高亲 CO<sub>2</sub> 性的单体合成聚环氧丙烷并进行端基修饰合成亲 CO<sub>2</sub> 聚合物, 该亲 CO<sub>2</sub> 聚合物在液态或超临界 CO<sub>2</sub> 流体状态中具有较高的溶解性, 而且从原材料上保证了材料的应用潜力, 工艺简单, 成本低廉。

### 附图说明

[0029] 图 1 是实施例合成的聚合物端酯基 PPO 的核磁谱图;

[0030] 图 2 是实施例合成的聚合物端酯基 PPO 的色谱数据;

[0031] 图 3 是经典亲 CO<sub>2</sub> 聚合物 PVAc 的溶解性与本实施例聚合物端酯基 PPO 溶解性对比图。

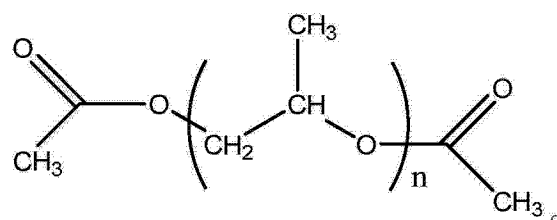
### 具体实施方式

[0032] 以下便结合实施例附图, 对本发明的具体实施方式作进一步的详述, 以使本发明技术方案更易于理解、掌握。

[0033] 实施例:

[0034] 本实施例提供一种亲 CO<sub>2</sub> 聚合物, 其结构如下式所示:

[0035]



[0036] 本实施例提供的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物的制备方法包括以下步骤:

[0037] 在 100mL 的三口烧瓶中加入 15mL 甲苯、通氮气, 并开启搅拌;

[0038] 用注射器注入乙二醇 1.8mL (0.0323mol) 和三氟化硼乙醚络合物 0.36mL (0.0029mol) (乙二醇与三氟化硼乙醚络合物的摩尔比为 11.14), 得到反应混合物, 室温活化 30min;

[0039] 用冰水将反应混合物降到 0°C, 然后用 10mL 甲苯稀释的环氧丙烷 (28mL, 0.40mol) 溶液缓慢滴加, 约 1.5h 滴加完毕, 然后在 0°C 继续反应 4h, 反应溶液变为无色略带粘稠的液体时结束反应;

[0040] 加入 0.26g 氢氧化钠使催化剂三氟化硼失效终止反应, 将反应混合物转移到

250mL 的分液漏斗中,用蒸馏水洗涤至 pH 值为 5.0-6.0,然后把有机相 a 转移到 100mL 的蒸馏瓶中;

[0041] 在 70℃ 下对有机相 a 进行旋蒸 1.5h,去除溶剂和低沸点有机物,得到 PPO;

[0042] 室温下将制备好的 PPO 7.5g (0.0052mol)和三乙胺 2.78mL (0.0200mol)溶于甲苯中,加入至带有搅拌器、冷凝管以及温度计的 500mL 四口烧瓶中,搅拌下加入乙酰氯 2.84mL (0.0399mol);室温反应 12h,用蒸馏水洗涤至 pH 值为 6.0,将有机层分离,得到有机相 b;

[0043] 对有机相 b 进行过滤,减压蒸馏,得到精制的端酯基 PPO,即本实施例的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物。

[0044] 图 1 为本实施例所得的端酯基 PPO 的核磁谱图。由图 1 的核磁谱图可以看到所有对应的氢原子的吸收震动峰,证明得到了相应的聚合物。同时,由图 2 的色谱(GPC)图以及表 1 所示的色谱数据可以看出,本实施例制备的聚合物的分子量分布很窄。

[0045] 表 1

[0046]

数均分子量 Mn	重均分子量 Mw	Z 均分子量	PDI (Mw/Mn)
1429	1696	1990	1.187

[0047] 对所得到的端酯基 PPO 的玻璃化转变温度进行测试,聚合物 T<sub>g</sub> 测试采用差示扫描量热法(DSC),特性粘数 [η] 采用乌氏粘度计按照 GB/T1632-93 的规定进行测定,测试参数为流体在乌氏粘度计中流经两个刻度线所用的时间。测试结果如表 2 所示,其中,PP0-17 是指聚环氧丙烷聚合度 n=17,PP0-25 是指聚环氧丙烷聚合度 n=25。

[0048] 表 2

[0049]

样品	分子量	T <sub>g</sub> (°C)	特性粘数
PP0-17	1030	<-60	1.27 (溶剂为甲苯)
PP0-25	1452	<-60	4.26 (溶剂为甲苯)
PP0-25	1452	<-60	3.906 (溶剂为正己烷)

[0050] 表 2 的结果表明,本实施例制备的端酯基 PPO 的玻璃化转变温度低于 -60℃,表明聚合物分子间相互作用很弱,具有了易于溶解于 CO<sub>2</sub> 中的潜质。

[0051] 对比例

[0052] 测试本实施例所得到的聚合物在 CO<sub>2</sub> 中的溶解性的试验方法是利用超临界 CO<sub>2</sub> 设备测试材料在 CO<sub>2</sub> 中的溶解性,具体实验方法为:在超临界 CO<sub>2</sub> 设备中预先投入一定量(0.5-2wt%)的聚合物材料,通过气泵在恒温(25-100℃)下不断向系统内加入纯净 CO<sub>2</sub> 气体,直至聚合物材料完全溶解于 CO<sub>2</sub>,系统内呈现均一透明液体,此时通过排气设备排出一定量的 CO<sub>2</sub>,使系统内压力降低,直至之前溶解的聚合物开始析出,系统内混合物出现浑浊现象,记录此时的系统压力,此压力越低,则聚合物材料的溶解性越高。

[0053] 将实施例所得到的聚合物端酯基 PPO 与经典亲 CO<sub>2</sub> 聚合物 PVAc 进行对比测试,结

果如图 3 所示,从溶解性对比图可以看出,在相同的浓度下,实施例提供的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物在 CO<sub>2</sub> 中的溶解所需的压力远低于 PVAc。

[0054] 实施例使用 BF<sub>3</sub> 催化聚合制备的亲 CO<sub>2</sub> 聚合物是以亲 CO<sub>2</sub> 性较好的聚环氧丙烷作为主链,同时以 OAc 基团对聚合物进行封端,所得到的端酯基 PPO 的 Tg 小于 -60℃,溶解性大幅高于经典的亲 CO<sub>2</sub> 材料 PVAc,是一种优良的亲 CO<sub>2</sub> 材料,能够有效地提高亲 CO<sub>2</sub> 聚合物在液体或超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度。

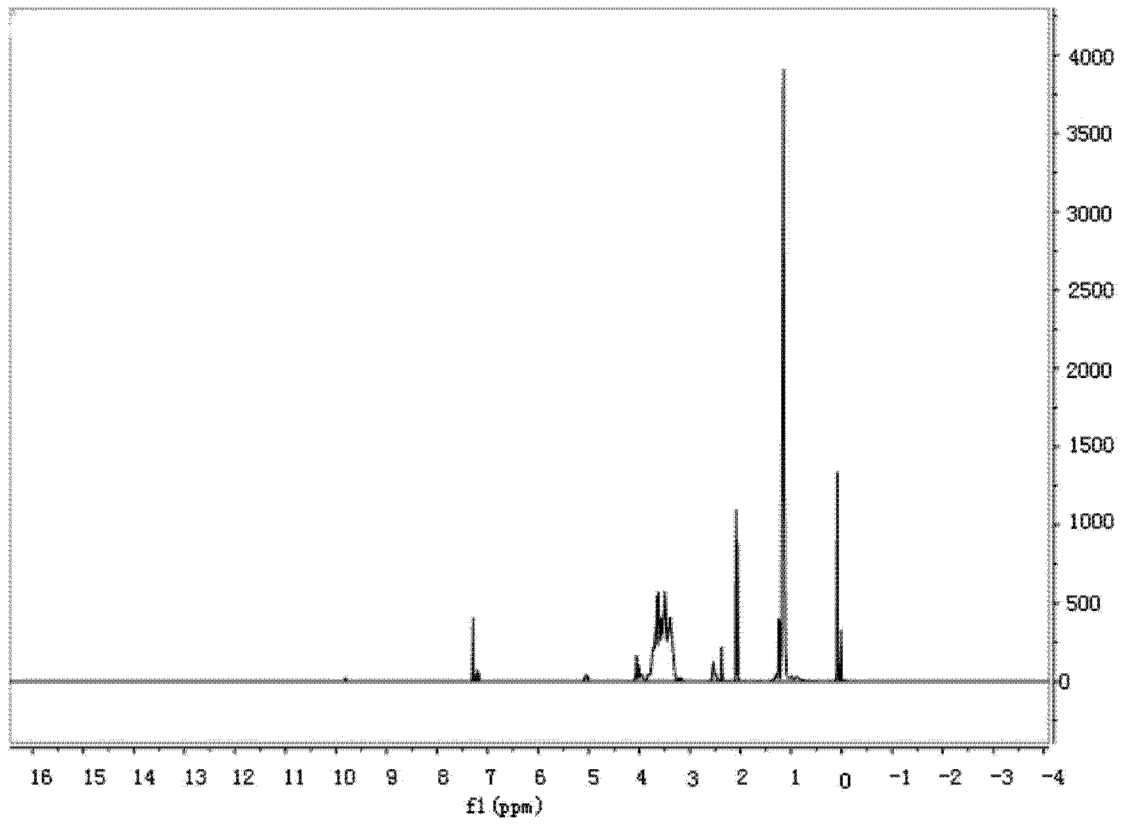


图 1

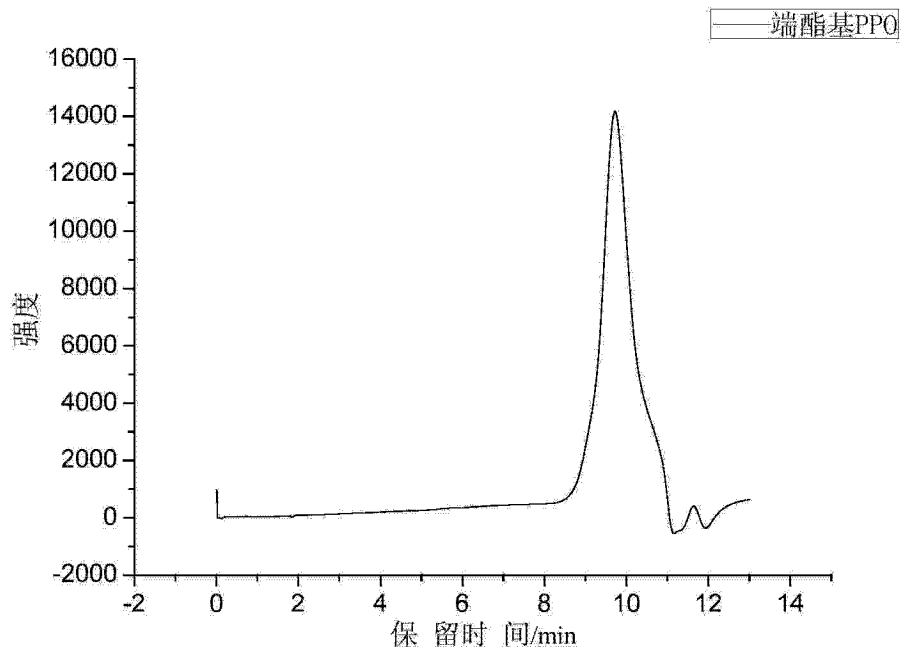


图 2

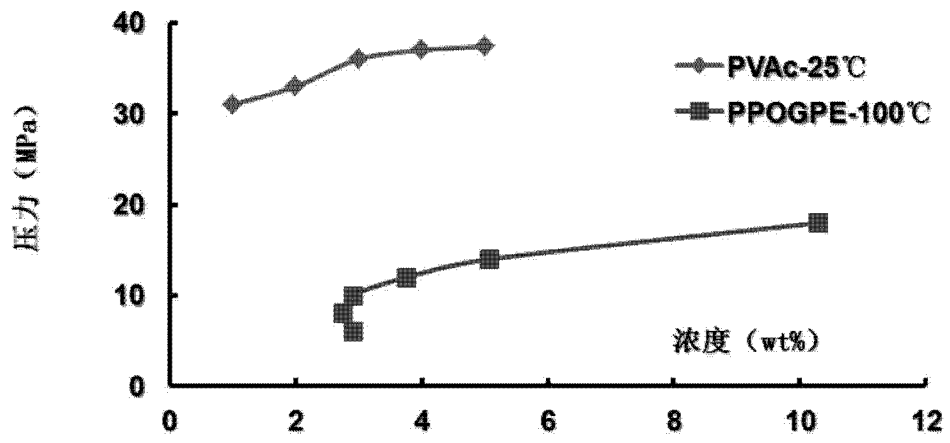


图 3