



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102504790 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 20

---

(21) 申请号 201110353364. 4

(22) 申请日 2011. 11. 09

(71) 申请人 蒋官澄

地址 102249 北京市昌平区府学路 18 号中  
国石油大学(北京)石油工程学院

(72) 发明人 蒋官澄 马莉 王彦玲 刘承杰  
金家锋 徐超

(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 赵龙群

(51) Int. Cl.

C09K 8/584 (2006. 01)

E21B 43/22 (2006. 01)

---

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种用阳离子氟碳表面活性剂实现岩心表面  
气湿反转的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用阳离子氟碳表面活性剂实  
现岩心表面气湿反转的方法。所用的润湿反转处  
理剂含有阳离子氟碳表面活性剂、季铵盐表面活  
性剂和极性流体；优选的所用的润湿反转处理剂  
由 FC911、十六烷基三甲基溴化铵和水配成。本发  
明还提供将砂岩表面转变为气体润湿性的方法，  
用含有阳离子氟碳表面活性剂 0.1-1wt% 的润湿  
反转处理剂泵入气油井岩石地层中，使岩石地层  
的砂岩表面全部浸泡于所述润湿反转处理剂中，  
实现岩心表面气湿反转，能有效的将砂岩表面从  
液体润湿性转变为气体润湿性，本发明的方法简  
便易行。

1. 一种润湿反转处理剂,包含至少一种阳离子氟碳表面活性剂;至少一种季铵盐表面活性剂;和至少一种极性流体;所述的阳离子氟碳表面活性剂为全氟辛基磺酰胺季铵碘盐或含氟烷基酰胺季铵碘盐。

2. 如权利要求 1 所述的润湿反转处理剂,其特征在于所述的阳离子氟碳表面活性剂选自分子式为  $C_8F_{17}SO_2NH(CH_2)_3(CH_3)_3I$  的 FC911 或  $C_7F_{15}CONH(CH_2)_3N(CH_3)I$ 。

3. 如权利要求 1 所述的润湿反转处理剂,其特征在于所述的季铵盐表面活性剂选自十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十二烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵或十六烷基三甲基溴化铵。

4. 如权利要求 1 所述的润湿反转处理剂,其特征在于所述极性流体包含水或盐水。

5. 如权利要求 1 所述的润湿反转处理剂,其特征在于所述的季铵盐表面活性剂与所述的全氟辛基磺酸季胺碘化物的质量比为 1 : 98 ~ 99。

6. 如权利要求 1 所述的润湿反转处理剂,其特征在于所述的阳离子氟碳表面活性剂在润湿反转处理剂中的质量浓度为 0.1% - 1%;优选的,该质量浓度是 0.2% - 0.3%。

7. 如权利要求 1 所述的润湿反转处理剂,其特征在于所述润湿反转处理剂由 FC911、十六烷基三甲基溴化铵和水组成,十六烷基三甲基溴化铵与 FC911 的质量比为 1 : 98 ~ 99,所述润湿反转处理剂中 FC911 的质量浓度为 0.1% - 1%;优选的,所述润湿反转处理剂溶液中 FC911 的质量浓度是 0.2% - 0.3%。

8. 一种将砂岩表面转变为气体润湿性的方法,该方法包括:

将权利要求 1 ~ 7 任一项所述的润湿反转处理剂泵入岩石地层中,使岩石地层的砂岩表面全部浸于所述润湿反转处理剂中,使部分砂岩表面从液体润湿性转变为气体润湿性,达到明显的中间气湿,油气固三相接触角  $\theta$  从  $0^\circ$  转变为  $50 \sim 80^\circ$ 。

9. 如权利要求 8 所述的将砂岩表面转变为气体润湿性的方法,其特征在于所述砂岩表面在润湿反转处理剂中浸泡处理时间为 10 ~ 12 小时;优选的,所述润湿反转处理剂与砂岩表面接触处理的温度条件为  $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

10. 如权利要求 8 所述的将砂岩表面转变为气体润湿性的方法,其特征在于由十六烷基三甲基溴化铵与阳离子氟碳表面活性剂 FC911 按 1 : 98 ~ 99 的质量比组成润湿反转剂,加水配成 FC911 浓度为 0.1-1wt% 的稀释溶液作为润湿反转处理剂,将该润湿反转处理剂泵入油气井岩石地层中,使岩石地层的砂岩表面全部浸泡于所述润湿反转处理剂中,地下温度  $25 \sim 60^\circ\text{C}$ ,处理时间为 10 ~ 12 小时;优选的,润湿反转处理剂中 FC911 浓度为 0.2-0.3wt%。

# 一种用阳离子氟碳表面活性剂实现岩心表面气湿反转的方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高凝析气藏产量和保护油气层的方法,具体涉及一种利用阳离子氟碳表面活性剂将地层岩石表面润湿性从油湿或水湿转变为中间气湿性的方法。

## 背景技术

[0002] 中国油气资源正日益成为制约我国社会经济发展的瓶颈。油气层岩石表面的润湿性不仅是控制油气层流体在孔隙介质中流动和分布的关键因素,而且对油气层中油、气、水相对渗透率及采收率也有很大影响。在致密低渗气藏中,常常由于水的堵塞和凝析油的聚集使气体渗透率显著降低。水堵塞是由于水力压裂注入的水引起的。随着压力降低到露点压力以下凝析油会聚集。液体在岩石中滞留的一个主要因素是强的液体润湿使液体运移速度很慢。将岩石润湿性从强的液体润湿变为中性气湿可以提高液体的运移速率从而提高气体产量。

[0003] 2008年,姚同玉等在《油田化学》第25卷第2期第101-104页发表了名为“气湿对凝析气藏渗透特征的影响”的文章,报道了十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、辛基苯酚聚氧乙烯醚OP-15、二甲基硅油GB-2201、二氯二甲基硅烷等化学剂能够有效的将砂岩表面从强的液湿性转变为气湿性,但是它们使用起来不方便,并且具有一定危险。

[0004] CN102076809A(CN200980123817.5)提供了一种用于改变岩石地层可润湿性的方法,该方法包括:将水润湿性处理剂泵入岩石地层中,其中所述水润湿性处理剂组合物选自微乳液、纳米乳液、乳液和细乳液,水润湿性处理剂中的单相微乳液(SPME)和原位形成的微乳液可以在泵送高降滤失挤压处理剂或交联处理剂或其它水基处理剂之前用于逆转先前用油基泥浆或合成基泥浆钻取的地下岩石的可润湿性。当水润湿性处理剂接触非极性物质时通过将非极性物质溶入微乳液中而发生这种润湿性逆转。可以在一种或多种表面活性剂和极性相(例如水或盐水)以及最终若干量的有机相接触储层地层并且逆转多孔介质中发现的可润湿性时形成原位微乳液。所述微乳液有效用于逆转由非极性物质产生的可润湿性。

[0005] 以上方法中所使用的表面活性剂未能将岩心表面转变为理想的优先气湿表面,其中有机硅和聚合物使用操作不方便、造成地层的损害。

## 发明内容

[0006] 针对现有的气湿反转的方法和所用化学剂的缺点和不足,本发明提供一种润湿反转处理剂,本发明还提供将砂岩表面转变为气体润湿性的方法,用含有阳离子氟碳表面活性剂的润湿反转处理剂实现岩心表面气湿反转,能有效的将砂岩表面从液体润湿性转变为气体润湿性并且简便易行。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种润湿反转处理剂,包含至少一种阳离子氟碳表面活性剂;至少一种季铵盐表

面活性剂；和至少一种极性流体；所述的阳离子氟碳表面活性剂为全氟辛基磺酰胺季铵碘盐或含氟烷基酰胺季铵碘盐。

[0009] 进一步优选的，所述阳离子氟碳表面活性剂选自 FC911 或  $C_7F_{15}CONH(CH_2)_3N(CH_3)I$ 。

[0010] 所述的季铵盐表面活性剂选自十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、十二烷基三甲基溴化铵或十二烷基二甲基苄基氯化铵 (1227)、十二烷基三甲基溴化铵或十六烷基三甲基溴化铵。

[0011] 所述极性流体包含水或盐水。

[0012] 所述的季铵盐表面活性剂与所述的阳离子氟碳表面活性剂的质量比为 1 : 98 ~ 99。

[0013] 所述的阳离子氟碳表面活性剂在润湿反转处理剂中的质量浓度为 0.1% - 1%。进一步优选的，所述润湿反转处理剂溶液中阳离子氟碳表面活性剂的质量浓度是 0.2% - 0.3%。

[0014] 术语说明：

[0015] FC911 分子式为： $C_8F_{17}SO_2NH(CH_2)_3(CH_3)_3I$ 。

[0016] 所述 FC911 和  $C_7F_{15}CONH(CH_2)_3N(CH_3)I$  均为阳离子氟碳表面活性剂，均为公知原料，可市购。

[0017] 根据本发明，优选的，所述润湿反转处理剂由 FC911、十六烷基三甲基溴化铵和水组成，十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 与 FC911 的质量比为 1 : 98 ~ 99，所述润湿反转处理剂中 FC911 的质量浓度为 0.1% - 1%。进一步优选的，所述润湿反转处理剂溶液中 FC911 的质量浓度是 0.2% - 0.3%。

[0018] 本发明所述润湿反转处理剂用于实现岩心表面气湿反转处理。具体方法如下：

[0019] 一种将砂岩表面转变为气体润湿性的方法，该方法包括：

[0020] 将润湿反转处理剂泵入岩石地层中，其中所述润湿反转处理剂如上所述，包含：

[0021] 至少一种阳离子氟碳表面活性剂；至少一种季铵盐表面活性剂；和至少一种极性流体；

[0022] 使岩石地层的砂岩表面全部浸于所述润湿反转处理剂中，使部分砂岩表面从液体润湿性转变为气体润湿性，达到明显的中间气湿，油气固三相接触角  $\theta$  从  $0^\circ$  转变为  $50-80^\circ$ 。

[0023] 进一步优选的，所述砂岩表面在润湿反转处理剂中浸泡处理时间为 10-12 小时。

[0024] 进一步优选的，所述润湿反转处理剂与砂岩表面接触处理的温度条件为 20 ~ 60℃。

[0025] 根据本发明，一种优选的方案是：将砂岩表面转变为气体润湿性的方法，由十六烷基三甲基溴化铵与阳离子氟碳表面活性剂 FC911 按 1 : 98 ~ 99 的质量比组成润湿反转剂，加水配成 FC911 浓度为 0.1-1wt% 的稀释溶液作为润湿反转处理剂，将该润湿反转处理剂泵入气油井岩石地层中，使岩石地层的砂岩表面全部浸泡于所述润湿反转处理剂中，地下温度 25 ~ 60℃，处理时间为 10-12 小时。优选的，润湿反转处理剂中 FC911 浓度为 0.2-0.3wt%。

[0026] 本发明中用含氟碳表面活性剂的润湿反转处理剂获得气湿性岩心的机理如下：

[0027] 氟碳表面活性剂具有既疏水又疏油的特殊性能，是由于氟原子特殊的物理和化学

性质。氟原子体积比较小,范德华半径仅比氢原子的大10%左右,会将碳骨架严密裹住,所以氟碳分子会采取“Z”字形排部,进而使得外面的原子很难进入氟碳分子中,又由于氟的强电负性,使得C-F键的共用电子对偏向氟原子,在碳骨架外围形成一种负电保护层,其他的电负性亲核试剂由于同性电荷的排斥很难接近碳原子,从而使得氟碳表面活性剂具有屏蔽作用。氟是所有元素中原子电负性最大的,为4.0,所以与碳氢分子相比较,氟碳分子极其难被氧化;C-F的键能为 $484\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,比其他单键键能都大,比C-H键能大 $69\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,并且极化率比较小,故C-F键非常牢固,很难以共价键的均裂方式断裂分解,也难以共价键的异裂方式分解,从而使得氟碳表面活性剂具有优异的热稳定性,而且具有良好的化学稳定性。碳氟键的极化率也小,因此含有大量C-F键的化合物的分子间凝聚力小,结果使表面自由能也降低,形成了对各种液体很难润湿、很难附着的特有性质。

[0028] 本发明具有以下技术特点和优良效果:

[0029] (1) 由于氟碳表面活性剂优良的疏水疏油性能,处理后可使砂岩表面达到明显的中间气湿,可用于改善地层润湿性,有利于提高凝析气井气体采收率以及改善地层堵塞现象。

[0030] (2) 本发明所使用的氟碳表面活性剂水溶性好,无毒性,因此使用安全方便。

[0031] (3) 使用氟碳表面活性剂,可以避免有机硅以及聚合物带来的对地层的污染以及施工上的各种繁琐操作。

## 附图说明

[0032] 图1是水滴在未处理的砂岩岩心表面的形状和接触角 $\theta$ , $\theta=0$ ;

[0033] 图2-6是水滴在实施例1-5的处理后的砂岩岩心表面的形状和水气固三相接触角大小 $\theta$ , $\theta=65^\circ, 72^\circ, 80^\circ, 40^\circ, 40^\circ$ ;

[0034] 图7是油滴在未处理的砂岩岩心表面的形状和接触角 $\theta$ , $\theta=0$ ;

[0035] 图8-12是油滴在本发明实施例1-5的处理后的砂岩岩心表面的形状和油气固三相接触角 $\theta$ 大小, $\theta=64^\circ, 68^\circ, 74^\circ, 52^\circ, 76^\circ$ ;

[0036] 其中,水相为0.2%的NaCl,油相为正癸烷。润湿反转处理剂配方为十六烷基三甲基溴化铵与阳离子氟碳表面活性剂FC911的水溶液,处理方法如实施例1,处理剂浓度分别为0、0.1% FC911、0.2% FC911、0.3% FC911、0.5% FC911、1.0% FC911。

## 具体实施方式

[0037] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但并不限制本发明。除特别说明外,实施例中所有百分比均为质量百分比,所用原料均为本领域常用材料。所使用的氟碳表面活性剂FC911、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{I}$ 由中国科学院上海有机化学研究所提供。

[0038] 实施例1:

[0039] 润湿反转处理剂是由十六烷基三甲基溴化铵与阳离子氟碳表面活性剂FC911组成的水溶液,FC911质量百分比为0.1%,十六烷基三甲基溴化铵与FC911质量比为1:99。

[0040] 砂岩表面润湿反转实验方法:先将砂岩岩心切片,制成直径2.5cm,厚度大约为1cm的岩心薄片,并将其表面打磨光滑。然后将岩心片用乙醇、丙酮清洗干净。将岩心片浸泡在所述的润湿反转处理剂中,在25℃温度下处理10小时,然后将岩心片取出在室温下晾

干或烘干。

[0041] 上测定岩心薄片表面润湿性使用的是停滴法,具体测定方法如下:

[0042] 将处理后的岩心片放在仪器载物台上,然后用微量进样器吸入水和油,分别在岩心表面滴下大小大约0.3cm的水滴和油滴。然后仪器拍照记入电脑,采用量角法根据照片计算出接触角的大小,每块岩心重复此操作三次,读取接触角的平均值。

[0043] 油为正癸烷( $n\text{-C}_{10}$ ),相对密度为0.73,粘度0.92cp,空气/正癸烷表面张力23.4mN/m。水为0.2%的NaCl,密度1.012,粘度1.0cp,空气/盐水表面张力为72.8mN/m。测量温度为室温25°C。

[0044] 本实施例中测量处理后岩心片表面接触角,盐水\空气\砂岩系统接触角为65°(如图2所示),正癸烷\空气\砂岩系统接触角为64°(如图8所示)。

[0045] 实施例2:

[0046] 如实施例1所述,不同的是润湿反转处理剂溶液中FC911质量浓度为0.2%。

[0047] 本实施例测量处理后岩心表面接触角,盐水\空气\砂岩系统接触角为72°(如图3所示),正癸烷\空气\砂岩系统接触角为68°(如图9所示)。

[0048] 实施例3:

[0049] 如实施例1所述,所不同的是润湿反转处理剂溶液中FC911质量浓度为0.3%。本实施例处理后测量岩心表面接触角,盐水\空气\砂岩系统接触角为80°(如图4所示),正癸烷\空气\砂岩系统接触角为74°(如图10所示)。

[0050] 实施例4:

[0051] 如实施例1所述,所不同的是润湿反转处理剂溶液中FC911质量浓度为0.5%。本实施例测量处理后岩心表面接触角,盐水\空气\砂岩系统接触角为40°(如图5所示),正癸烷\空气\砂岩系统接触角为52°(如图11所示)。

[0052] 实施例5:

[0053] 如实施例1所述,所不同的是润湿反转处理剂溶液中FC911质量浓度为1.0%。本实施例测量处理后岩心表面接触角,盐水\空气\砂岩系统接触角为40°(如图6所示),正癸烷\空气\砂岩系统接触角为76°(如图12所示)。

[0054] 实施例6:

[0055] 润湿反转处理剂是由十六烷基三甲基溴化铵与阳离子氟碳表面活性剂FC911组成的水溶液,溶液中FC911质量百分比为0.3%,十六烷基三甲基溴化铵与FC911质量比为1:98。

[0056] 砂岩表面润湿反转实验方法如实施例1所述,所不同的是将岩心片浸泡在所述的润湿反转处理剂中,在50°C下温度下处理10小时,然后将岩心片取出在室温下晾干或烘干。岩心片表面润湿性测定方法同实施例1。本实施例处理后岩心表面接触角,盐水\空气\砂岩系统接触角为75°,正癸烷\空气\砂岩系统接触角为75°。

[0057] 实施例7:

[0058] 润湿反转处理剂是由十六烷基三甲基溴化铵与阳离子氟碳表面活性剂 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{I}$ 组成的水溶液,溶液中 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{I}$ 质量百分比为0.3%,十六烷基三甲基溴化铵与 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{I}$ 质量比为1:99。

[0059] 砂岩表面润湿反转实验方法如实施例1所述,所不同的是将岩心片浸泡在所述的

润湿反转处理剂中,在 40℃下温度下处理 12 小时,然后将岩心片取出在室温下晾干或烘干。岩心片表面润湿性测定方法同实施例 1。本实施例处理后岩心表面接触角,盐水 \ 空气 \ 砂岩系统接触角为 55° ,正癸烷 \ 空气 \ 砂岩系统接触角为 70° 。

[0060] 实施例 8 :应用例,胜利油田孤岛采油厂 3# 凝析气井

[0061] 润湿反转处理剂是由十六烷基三甲基溴化铵与阳离子氟碳表面活性剂 FC911 组成的水溶液,溶液中 FC911 质量百分比为 0.35%,十六烷基三甲基溴化铵与 FC911 质量比为 1 : 99。

[0062] 将砂岩表面转变为气体润湿性的方法,将所述的润湿反转处理剂泵入气油井岩石地层中,使岩石地层的砂岩表面全部浸泡于其中,地下温度 60℃,处理时间 10-12 小时,使砂岩表面从液体润湿性转变为气体润湿性,达到明显的中间气湿,油气固三相接触角从 0° 变为约 75° 。实际生产中,间隔半年处理一次,最终能使凝析气井的生产指数提高 2-3 倍。

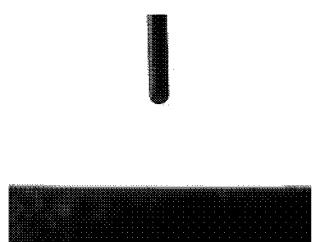


图 1

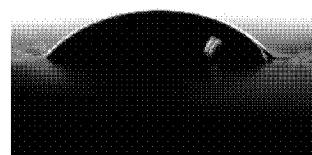


图 2

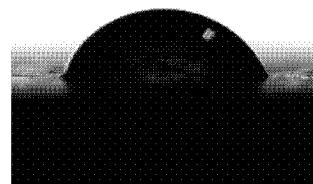


图 3

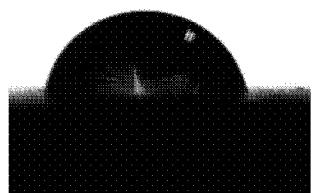


图 4

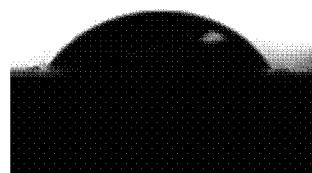


图 5

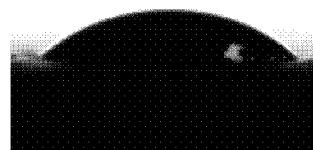


图 6



图 7

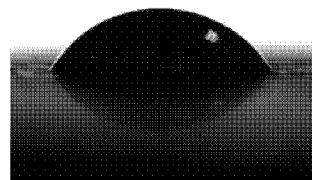


图 8

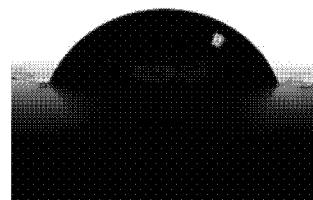


图 9

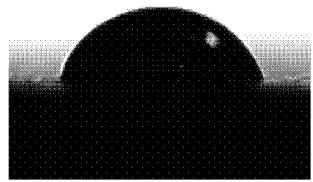


图 10

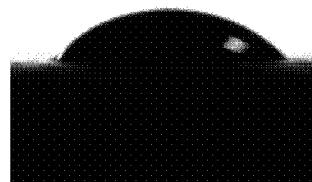


图 11

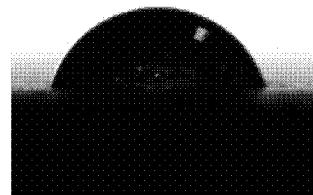


图 12