



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110229654 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 201910554090.1

(22) 申请日 2019.06.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110229654 A

(43) 申请公布日 2019.09.13

(73) 专利权人 西南石油大学
地址 610500 四川省成都市新都区新都大道8号

(72) 发明人 毛金成 亢智 杨小江 林冲
毛金桦

(51) Int. Cl.
C09K 8/584 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102363726 A, 2012.02.29
WO 2018053248 A1, 2018.03.22
CN 101245240 A, 2008.08.20
CN 107325293 A, 2017.11.07
CN 102719234 A, 2012.10.10
CN 1340589 A, 2002.03.20
CN 104232050 A, 2014.12.24
CN 101845187 A, 2010.09.29
CN 109880384 A, 2019.06.14
CA 2807700 A1, 2014.09.07
US 2014251610 A1, 2014.09.11
崔青等. 稠油沥青质胶质降粘机理的分子动力学模拟.《山东大学学报(工学版)》.2017,第47卷(第02期),

审查员 冯硕

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种高分子表面活性剂型稠油降粘剂及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高分子表面活性剂型稠油降粘剂及制备方法,主要解决现有稠油降粘剂降粘效果差的问题。其制备方法包括,先将马来酸酐与壬基酚聚氧乙烯醚反应得到中间产物,再将中间产物与一定量的丙烯酰胺反应,制备出一种高分子表面活性剂。该表面活性剂制备工艺可靠,成本较低,且使用浓度低,具有显著降低稠油粘度的能力。

1. 一种高分子表面活性剂型稠油降粘剂,它的主要成分包括:马来酸酐、壬基酚聚氧乙烯醚、丙烯酰胺,该降粘剂的制备方法包括下列步骤:

将马来酸酐与壬基酚聚氧乙烯醚按1:1的摩尔比加入有搅拌装置、冷凝回流装置和温度计的三口烧瓶中,将反应温度升至100℃,再加入一定质量比的对甲苯磺酸作为催化剂,磁力搅拌反应3.5h,得到中间体A;将所得中间体A和丙烯酰胺按1:8~10的摩尔比加入三口烧瓶中,再加入适量去离子水,充分搅拌均匀,加入一定重量百分比的过硫酸钾作为引发剂,将反应温度升至45℃,通氮气20min,除尽烧瓶中的空气,在氮气氛围下反应7h,得到粘稠状产物,将所得粘稠状产物用丙酮多次洗涤、沉淀,除去未反应单体,然后将提纯后的产物在80℃下干燥3h,得到高分子表面活性剂。

2. 根据权利要求1所述一种高分子表面活性剂型稠油降粘剂,其特征在于在马来酸酐与壬基酚聚氧乙烯醚的反应中,加入的催化剂占反应原料总质量的重量百分比为3%。

3. 根据权利要求1所述一种高分子表面活性剂型稠油降粘剂,其特征在于在中间体A与丙烯酰胺的反应中,加入的引发剂占反应原料总质量的重量百分比为5%。

一种高分子表面活性剂型稠油降粘剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于油田采油助剂领域,具体涉及一种高分子表面活性剂型稠油降粘剂及制备方法。

背景技术

[0002] 随着社会的不断发展,化石能源的消耗量也在不断增加。而稠油资源在已探明的石油资源中占据大部分。稠油是指油层温度下脱气原油的粘度超过 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的原油。稠油中因含有较多的蜡质、胶质和沥青质等物质,使得其粘度高于常规原油,流动性较差,开采难度大。为了解决这一系列问题,国内外对稠油降粘进行了大量的研究,并取得了一定的成果。多年来,这些成果在现场应用中不断改进和完善,已逐步形成了较为完备的稠油降粘技术体系。

[0003] 在稠油开采过程中,目前国内外常用的降粘方法有加热法、掺稀油法、稠油催化改质降粘和化学降粘等。而在化学降粘中,原油流动改性剂种类较多,综合国内外多年以来对降粘剂的研究,流动改性剂对原油具有敏锐的选择性和适应性,往往某种流动改性剂只对一种原油有很好的降粘效果,而对其他原油效果却很差甚至没有效果,造成这种现象的主要原因主要是由于原油组分比较复杂,降粘剂分子结构与降粘机理的不同等造成,因此,深入研究降粘剂分子结构与原油组分间的作用关系十分重要。由于原油成分和组成的差异,降粘剂也在原有的结构上进行了不断的改进和改良,出现了许多新的种类,使其能够更好的适应目标原油,取得更好的流动改性效果。

[0004] 表面活性剂能够降低表面张力及油、水间的界面张力,促进原油的乳化和分散,因而在油田化学品中占有重要的位置,特别是在稠油开采中作为降粘剂具有广阔的应用前景,尤其适合含水量大的稠油,向含水稠油中加入少量表面活性剂,能够使粘度较大的油包水型乳状液破乳或反相为粘度较小的水包油型乳状液,从而有效降低稠油粘度。

[0005] 因此,在稠油开采领域,急需在传统的表面活性剂基础上,研究具有降粘率高,性能稳定,自然脱水率高,并且与地层水配伍性好等特点的新型表面活性剂型稠油降粘剂。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题之一是现有稠油降粘剂降粘效果差的问题,提供了一种高分子表面活性剂型稠油降粘剂及制备方法,在稠油中加入溶于水的少量该产品,就可有效降低稠油粘度。

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明技术方案提供了一种稠油降粘剂,该降粘剂的制备原料包括以下成分:

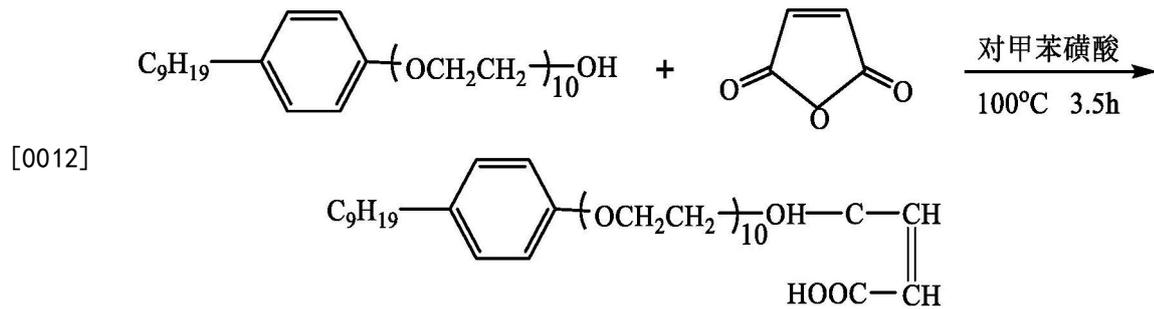
[0008] 马来酸酐、壬基酚聚氧乙烯醚、丙烯酰胺、去离子水、对甲苯磺酸和过硫酸钾。

[0009] 高分子表面活性剂型降粘剂的合成原理如下:

[0010] (1) 单酯中间体的合成

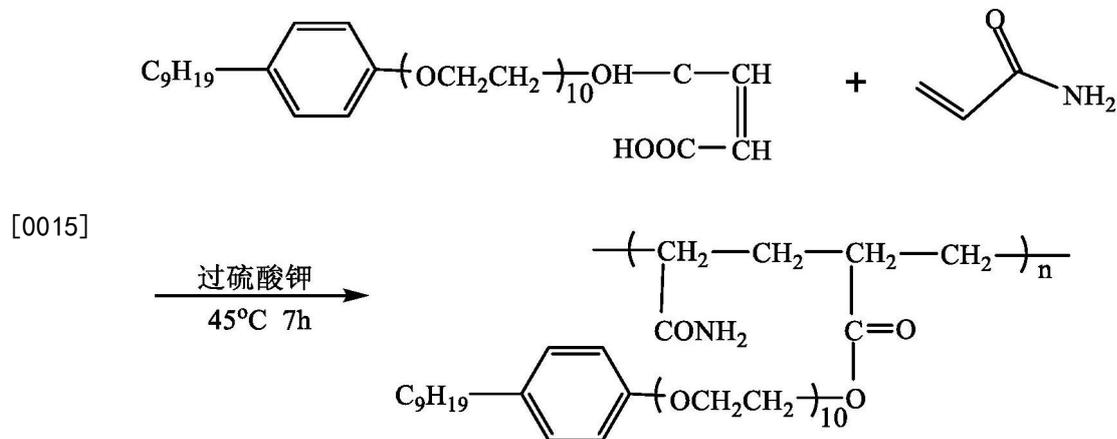
[0011] 在装有搅拌装置、冷凝回流装置和温度计的三口烧瓶中,以占反应物总质量的重

量百分比为3%的对甲苯磺酸作为催化剂,使马来酸酐与壬基酚聚氧乙烯醚在100℃下反应3.5h,得到单酯中间体,反应化学式如下:



[0013] (2) 目标产物的制备

[0014] 将(1)中所得的单酯中间体以过硫酸钾为催化剂,在装有搅拌装置、冷凝回流装置和温度计的三口烧瓶中与丙烯酰胺和去离子水在氮气氛围,温度为40℃条件下反应7h,得到粘稠状产物,将所得产物进行减压蒸馏后在丙酮中多次洗涤、沉淀,除去未反应的单体,然后将提纯后的产物在80℃下干燥3h,得到高分子表面活性剂。其反应式如下:



[0016] 本发明的有益效果:

[0017] (1) 本发明提供一种高分子表面活性剂型稠油降粘剂的制备方法,该方法原料获取相对容易,生产流程简单,产率高。

[0018] (2) 本发明提供的高分子降粘剂为水溶性乳化降粘剂,将该产品溶于水后,与稠油按照一定的质量比混合,可将原本的油包水型转化为水包油型乳状液,降低了分子间的摩擦力、油水界面张力,有效的降低了原油粘度,增加了原油的流动性。

[0019] (3) 本发明提供的高分子降粘剂具有用量相对较小、降粘率高、自然脱水率高的特点,适用于稠油的开采应用。

[0020] 附表说明

[0021] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附表作简单地介绍。

[0022] 表1不同实施例对塔里木油田稠油的降粘效果

[0023] 表2不同浓度的实施例五降粘剂对塔里木稠油的降粘效果

[0024] 表3同一浓度的降粘剂对不同稠油的降粘效果

具体实施方式

[0025] 实施例一：

[0026] (1) 单酯中间体的合成

[0027] 将马来酸酐与壬基酚聚氧乙烯醚按摩尔比为1:1的比例加入有搅拌装置、冷凝回流装置和温度计的三口烧瓶中,将反应温度升至100℃,再加入占反应物总质量的重量百分比为3%的对甲苯磺酸作为催化剂,磁力搅拌反应3.5h,得到中间体。

[0028] (2) 目标产物的制备

[0029] 将所得中间体和丙烯酰胺按摩尔比为1:1的比例加入三口烧瓶中,再加入适量去离子水,充分搅拌均匀,加入占反应物总质量的重量百分比为5%的过硫酸钾作为引发剂,将反应温度升至45℃,通氮气20min,除尽烧瓶中的空气,在氮气氛围下反应7h,得到粘稠状产物。将所得产物进行减压蒸馏后在丙酮中多次洗涤、沉淀,除去未反应的单体,然后将提纯后产物在80℃下干燥3h,得到高分子表面活性剂。

[0030] 将所制得的降粘剂配制成浓度为0.5wt%的水溶液,然后将降粘剂水溶液与塔里木稠油以7:3的油水质量比混合,搅拌均匀后在50℃下保温1.5小时,最后在50℃下测其粘度并计算降粘率。结果见表1。

[0031] 实施例二：

[0032] (1) 单酯中间体的合成

[0033] 将马来酸酐与壬基酚聚氧乙烯醚按摩尔比为1:2的比例加入有搅拌装置、冷凝回流装置和温度计的三口烧瓶中,将反应温度升至100℃,再加入占反应物总质量的重量百分比为3%的对甲苯磺酸作为催化剂,磁力搅拌反应3.5h,得到中间体。

[0034] (2) 目标产物的制备

[0035] 具体制备方式与实施例一中步骤(2)相同。

[0036] 将所制得的降粘剂配制成浓度为0.5wt%的水溶液,然后将降粘剂水溶液与塔里木稠油以7:3的油水质量比混合,搅拌均匀后在50℃下保温1.5小时,最后在50℃下测其粘度并计算降粘率。结果见表1。

[0037] 实施例三：

[0038] (1) 单酯中间体的合成

[0039] 将马来酸酐与壬基酚聚氧乙烯醚按摩尔比为2:1的比例加入有搅拌装置、冷凝回流装置和温度计的三口烧瓶中,将反应温度升至100℃,再加入占反应物总质量的重量百分比为3%的对甲苯磺酸作为催化剂,磁力搅拌反应3.5h,得到中间体。

[0040] (2) 目标产物的制备

[0041] 具体制备方式与实施例一中步骤(2)相同。

[0042] 将所制得的降粘剂配制成浓度为0.5wt%的水溶液,然后将降粘剂水溶液与塔里木稠油以7:3的油水质量比混合,搅拌均匀后在50℃下保温1.5小时,最后在50℃下测其粘度并计算降粘率。结果见表1。

[0043] 实施例四：

[0044] (1) 单酯中间体的合成

[0045] 具体制备方式与实施例一中步骤(1)相同。

[0046] (2) 目标产物的制备

[0047] 将所得中间体和丙烯酰胺按摩尔比为1:4的比例加入三口烧瓶中,再加入适量去离子水,充分搅拌均匀,加入占反应物总质量的重量百分比为5%的过硫酸钾作为引发剂,将反应温度升至45℃,通氮气20min,除尽烧瓶中的空气,在氮气氛围下反应7h,得到粘稠状产物。将所得产物进行减压蒸馏后在丙酮中多次洗涤、沉淀,除去未反应的单体,然后将提纯后产物在80℃下干燥3h,得到高分子表面活性剂。

[0048] 将所制得的降粘剂配制成浓度为0.5wt%的水溶液,然后将降粘剂水溶液与塔里木稠油以7:3的油水质量比混合,搅拌均匀后在50℃下保温1.5小时,最后在50℃下测其粘度并计算降粘率。结果见表1。

[0049] 实施例五:

[0050] (1) 单酯中间体的合成

[0051] 具体制备方式与实施例一中步骤(1)相同。

[0052] (2) 目标产物的制备

[0053] 将所得中间体和丙烯酰胺按摩尔比为1:8的比例加入三口烧瓶中,再加入适量去离子水,充分搅拌均匀,加入占反应物总质量的重量百分比为5%的过硫酸钾作为引发剂,将反应温度升至45℃,通氮气20min,除尽烧瓶中的空气,在氮气氛围下反应7h,得到粘稠状产物。将所得产物进行减压蒸馏后在丙酮中多次洗涤、沉淀,除去未反应的单体,然后将提纯后产物在80℃下干燥3h,得到高分子表面活性剂。

[0054] 将所制得的降粘剂配制成浓度为0.5wt%的水溶液,然后将降粘剂水溶液与塔里木稠油以7:3的油水质量比混合,搅拌均匀后在50℃下保温1.5小时,最后在50℃下测其粘度并计算降粘率。结果见表1。

[0055] 实施例六:

[0056] (1) 单酯中间体的合成

[0057] 具体制备方式与实施例一中步骤(1)相同。

[0058] (2) 目标产物的制备

[0059] 将所得中间体和丙烯酰胺按摩尔比为1:10的比例加入三口烧瓶中,再加入适量去离子水,充分搅拌均匀,加入占反应物总质量的重量百分比为5%的过硫酸钾作为引发剂,将反应温度升至45℃,通氮气20min,除尽烧瓶中的空气,在氮气氛围下反应7h,得到粘稠状产物。将所得产物进行减压蒸馏后在丙酮中多次洗涤、沉淀,除去未反应的单体,然后将提纯后的产物在80℃下干燥3h,得到高分子表面活性剂。

[0060] 将所制得的降粘剂配制成浓度为0.5wt%的水溶液,然后将降粘剂水溶液与塔里木稠油以7:3的油水质量比混合,搅拌均匀后在50℃下保温1.5小时,最后在50℃下测其粘度并计算降粘率。结果见表1。

[0061] 表1不同实施例对塔里木油田稠油的降粘效果

实施例	原油粘度 mPa.s		降粘率, %
	降粘前	降粘后	
实施例一	15814	9614	39.2
实施例二		7054	55.4
实施例三		4587	71.0
实施例四		5551	64.9
实施例五		1154	92.7
实施例六		1661	89.5

[0062] 从表1可以看出,在50℃条件下,将从实施例一到实施例六所制得的降粘剂配制成浓度为0.5wt%的水溶液,对塔里木油田稠油进行降粘效果测试,实施例五所得产物降粘效果最好,降粘率可达92.7%,由此可见马来酸酐与壬基酚聚氧乙烯醚,丙烯酰胺的最佳摩尔比为1:1:8。

[0064] 实施例七:

[0065] 由于实施例五配比所得的降粘剂降粘效果最好,先将其配制成不同浓度的水溶液对同种稠油降粘效果进行测试,然后将同一浓度的水溶液对不同稠油的降粘效果进行测试。方法如下:

[0066] (1) 不同浓度的实施例五降粘剂对同种原油的降粘效果测试

[0067] 原油样品为新疆塔里木油田稠油,在50℃条件下,用流变仪测得其在不加降粘剂时的粘度为15814mPa.s,将实施例五中所制得的降粘剂配制成不同浓度的水溶液,然后将降粘剂水溶液与原油以7:3的油水质量比混合,搅拌均匀后在50℃下保温1.5小时,最后在50℃下测其粘度并计算降粘率。加入不同浓度降粘剂后的原油粘度与降粘率如表2所示。

[0068] 表2不同浓度的实施例五降粘剂对塔里木稠油的降粘效果

药品浓度, wt%	原油粘度 mPa.s		降粘率, %
	降粘前	降粘后	
0.1	15814	4870	69.2
0.2		3890	75.4
0.3		3004	81.0
0.4		2387	84.9
0.5		1154	92.7
0.6		1138	92.8
0.7		1154	92.7

[0070] 从表2可以看出,在50℃条件下,实施例五所制得的降粘剂对塔里木油田稠油有明显的降粘效果。当降粘剂浓度为0.6wt%时,降粘率为92.8%。

[0071] (2) 同一浓度的实施例五降粘剂对不同原油的降粘效果测试

[0072] 使用实施例五中所制得的产物,配制成质量分数为0.3%的水溶液。然后将降粘剂水溶液与不同类型的高粘原油以7:3的油水质量比混合,搅拌均匀后在50℃下保温1.5小时,最后在50℃下测其粘度,测定结果如表3所示。

[0073] 表3同一浓度的降粘剂对不同稠油的降粘效果

原油样品	原油粘度 mPa.s		降粘率, %
	降粘前	降粘后	
1#	35802	179	99.5
2#	31690	254	99.2
3#	22640	203	99.1
4#	18735	224	98.8
5#	8350	84	99.0

[0075] 从表3可以看出,本发明实施例五所得的的降粘剂对不同类型稠油的都有较好的降粘效果。

[0076] 综上所述,在50℃下条件下,将本发明实施例五所得的降粘剂按0.5%的质量比配制成水溶液使用效果最佳。而且,本发明的降粘剂对不同类型的高粘原油也都有较好的降粘效果。本发明方法制备的降粘剂成本低,降粘效果明显,为稠油的开采提供参考和借鉴。