文章编号:1000-4092(2023)01-102-08

一种水溶性双基稠油降黏剂的制备及应用*

石 昀,安丽媛,谢富强,刘存辉,周传臣,王志宏,朱 琳,孙凤萍

(中国石油大港油田滨港集团博弘石油化工有限责任公司,天津300270)

摘要:针对大港南部油田高温高矿化度、高含蜡、中低渗稠油油藏的开采需要,选择亲油单体乙烯基吡嗪、马来酸十三酯和亲水单体 AMPS,与丙烯酰胺进行反相乳液聚合反应,制备了一种水溶性双基稠油降黏剂乳液。研究了不同合成条件对疏水单体酯化率的影响,通过考察疏水单体加量、各单体质量比、乳化剂质量比、引发剂加量对合成降黏剂降黏、乳化效果的影响,确定了的降黏剂优化合成条件。研究了按优化合成条件所合成降黏剂的耐温性能、抗盐性能、剥离稠油效果及对大港油田几类黏度偏高的稠油的降黏效果,并报道了合成降黏剂在大港南部油田应用 3 井次的矿场实验效果。降黏剂的优化合成条件为: 马来酸十三酯加量为 0.6%, AM、AMPS、乙烯基吡嗪、马来酸十三酯质量比为 7:1:3:2, 吐温 80、斯盘 60 质量比为 1.5:1, 引发剂加量为 400 mg/L,氧化剂、还原剂与偶氮引发剂质量比为 1:0.5:0.8。该降黏剂耐温达 180 ℃, 耐盐达 50 000 mg/L,22 h可实现稠油完全剥离。用不同区块采出水配制质量分数为 1%的降黏剂溶液,按油水比7:3 与稠油混合后,稠油的降黏率均可达 95%以上。该产品在大港南部油田某区块开展了 3 井次降黏试验,针对现场需求采取化学吞吐和井筒护理的形式开展措施作业,措施后取得一定增油和降低载荷的效果。

关键词:稠油:水溶性;降黏剂;耐温抗盐

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.01.017

中图分类号:TE345:TE39

开放科学(资源服务)标识码(OSID): □



0 前言

随着注水开发的深入,受注采矛盾加剧、地层能量下降、储层堵塞等因素影响,大部分稠油油藏产量逐年递减,高效的稠油开采措施是近年来研究的重点工作。稠油开采主要技术是热采和冷采,其中稠油冷采提高采收率技术受到越来越多关注,而稠油冷采技术中的化学降黏剂法则是较为普遍的技术[1-4]。降黏剂可单独使用,也可配合热采或其它冷采手段复合使用。目前油溶性降黏剂研究应用较多,多采用表面活性剂合成及复配技术,但溶于原油中的成分后期分离困难,且会对原油组分造成影响。水溶性乳化降黏剂的降黏率较高,但阴离子

乳化剂的耐盐性较差,而非离子乳化剂在高温下易出现浊点,影响使用效果,复配使用也存在"色谱分离"效应^[5-7]。高分子乳化降黏剂通过分子设计可实现耐温抗盐的目的,但多为固体粉末,溶解均匀性及溶液中颗粒的粒径大小将对不同稠油的降黏效果有一定影响。因此,开展高效稠油降黏剂的研究至关重要。

大港油田稠油储量主要分布在南部油田,动用地质储量为3.59亿吨,可采储量为7330.89万吨,采收率为20.4%,具有构造复杂、储层非均质性强、原油物性差的特点,平均变异系数为0.87,平均渗透率为74×10⁻³ μm²,平均地层温度为93.8 ℃,地层水矿化度为19980 mg/L,原油密度为0.899 g/cm³,原油

^{*} 收稿日期:2022-02-03;修回日期:2022-06-06。

基金项目:中国石油科技专项"稠油冷采提高采收率技术研究"(项目编号 2021DJ1406)。

作者简介:石昀(1980—),女,初级工程师,东北大学工业工程专业学士(2002),从事油田化学品研发、性能评价与推广应用,通讯地址: 300270 天津大港油田三号院希望路与光明大道交口,E-mail:20172678956@qq.com。

黏度为2.24~3 000 mPa·s,平均蜡含量为19.9%,属于高温高矿化度、中低渗、高含蜡稠油油藏。针对以上现状,本文首先参照文献[8]合成了马来酸十三酯,再以疏水单体乙烯基吡嗪、马来酸十三酯和亲水单体 AMPS 与丙烯酰胺进行反相乳液聚合反应制备了一种水溶性降黏剂,研究了不同合成条件对疏水单体酯化率的影响,通过考察疏水单体加量、各单体质量比、乳化剂质量比、引发剂加量对合成降黏剂降黏、乳化效果的影响,确定了降黏剂的优化合成条件,研究了按优化合成条件合成的降黏剂的耐温性能、抗盐性能、剥离稠油效果及对大港油田几类黏度偏高的稠油的降黏效果,并报道了合成降黏剂在大港南部油田应用3井次的矿场实验效果。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酰胺(AM)、乙烯基吡嗪、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、马来酸酐、异构十三醇、环己烷、10#白油,均为高纯度工业级;对苯二酚、丙酮、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐、吐温80、司盘60,均为分析纯。实验用油取自大港南部油田风8-XX、枣41-X和家37-XX井,油藏温度70~110 ℃,黏度为461~10759mPa·s(50 ℃);实验水样为家37-XX井地层采出水,矿化度为10367mg/L,主要离子质量浓度(单位mg/L)为:Cl-6714、Na+3051、Ca²+155。

DV3T型流变仪,美国博勒飞公司; Nicolet 6700型红外光谱仪,美国Thermo Fisher Scientific公司; TGA1450热重分析仪,上海盈诺精密仪器有限公司; LC-20A型液相色谱仪,日本岛津公司。

1.2 合成方法

(1)疏水功能单体合成

准确称取质量比为5:3的异构十三醇和环已烷以及总质量0.2%的对苯二酚和总质量0.7%~0.9%的催化剂浓硫酸,加入四口烧瓶中后加热至65 ℃,使异构十三醇完全熔化;用恒压滴液漏斗缓慢滴加异构十三醇质量0.7倍的马来酸酐,反应0.5~1 h后升温至100~120 ℃,回流0.5 h后连接分水器,反应3~5 h后分离至基本无水停止反应。用稀碱溶液洗涤产品直至对苯二酚颜色消失,并保持pH值为7~

8。经丙酮溶解、抽滤,在温度低于50 ℃下烘干,得到白色固体马来酸十三酯。

(2)双基稠油降黏剂合成

首先将质量比为7:1:3的AM、AMPS和乙烯基吡嗪水溶性单体置于四口烧瓶中,加入1.8 mL质量分数为1%的氧化剂过硫酸铵和50 mL的蒸馏水,搅拌均匀得到水相,调pH值为7~8;在烧杯中加入总质量30%的10#白油,并加入一定量的质量比为1.5:1的吐温80和司盘60,搅拌均匀得到油相;在高速搅拌下,将配制好的油相从滴液漏斗缓慢滴加入四口烧瓶中,制得均匀乳液;开启搅拌和循环冷却水,将乳液升温至15~20℃,通氮10 min,加入总质量0.6%的疏水功能单体马来酸十三酯,继续通氮10 min后加入0.9 mL质量分数为1%的还原剂亚硫酸氢钠溶液,通氮5 min后加入1.5 mL的质量分数为1%的偶氮二异丁脒盐酸盐溶液,在氮气保护下反应4~5 h得到乳白色双基稠油降黏剂。

1.3 表征与测试

(1)酯化率的测定

利用液相色谱检测反应产物中各类酯的总含量 X_1 ,并用实际生成酯的量与理论生成酯的量之比来表示反应的酯化率X,具体见式(1):

$$X = (X_1 m_1 / m_0) \times 100\% \tag{1}$$

式中:X一酯化率,%;X1一产物中各类酯的总含量,%;m1一反应产物的总质量,g9;m6一反应理论生成酯的总质量,g6

(2)结构表征

采用液膜法制样,参照SN/T 2326—2009《食品及油脂中反式脂肪酸含量的检测傅立叶变换红外光谱法》测定产品中各基团结构。

用微量注射器量取 5 mg 的样品滴入陶瓷坩埚中,再放入热重分析仪中,以空坩埚作为参比样,在空气氛围下以 10 \mathbb{C} /min 的升温速率从 25 \mathbb{C} 升至 600 \mathbb{C} ,进行热重分析。

(3) 稠油基本组成的测定

参照中国石油天然气行业标准 SY/T 7550《原油中蜡、胶质、沥青质含量》方法测定稠油的基本组成。

(4)降黏性能的测试

按照企业标准 Q/BGBH 0017—2020《采油用稠油降黏剂 脂肪醇类 BHJN-01》评价降黏剂对稠油的

降黏率。具体步骤如下:首先将稠油在50 ℃的恒温水浴中静置1h,搅拌去除其中游离水和气泡,迅速用旋转黏度计在温度50 ℃、剪切速率7.13 s^{-1} 下测试稠油的黏度 u_0 ;然后将用目标区块采出水配制质量分数为1%的降黏剂溶液与稠油按油水比7:3混合均匀,在恒温50 ℃下静置1h后在转速为250 r/\min 下低速搅拌2 min,迅速用旋转黏度计在温度50 °C、剪切速率7.13 s^{-1} 下测试降黏处理后稠油的黏度 u_1 ;按式(2)计算降黏剂对稠油的降黏率f:

$$f = (u_0 - u_1)/u_0 \times 100\%$$
 (2)

(5)乳化性能的测定

将稠油与质量分数为1%的降黏剂溶液按油水 比7:3混合,并在50 ℃下搅拌至完全乳化,观察乳化 状态及分离时间,以评价降黏剂对稠油的乳化性能。

(6)剥离稠油效果评价

将 10 g 稠油加入 150 mL 的烧杯中,然后放入 50 ℃的水浴中加热使其具有流动性,用玻璃棒将 稠油均匀涂布于烧杯壁四周,再向其中加入 100 mL 质量分数为 1%的降黏剂溶液,放入 50 ℃的水浴中,观察烧杯内壁原油上浮情况^[9]。

2 结果与讨论

2.1 降黏剂的结构分析

(1)红外光谱分析

图 1 为合成降黏剂的红外光谱图。其中,881 cm⁻¹处是 AMPS 中 S—O 的特征峰;948 cm⁻¹处是 AMPS 中 S=O 的特征峰;1010 cm⁻¹处是吡嗪中含氮 苯环的特征峰;1253 cm⁻¹处是疏水单体马来酸十三 酯中—C(=O)—O—的特征峰;1557 cm⁻¹处是 AM中—CONH₂的特征峰;2816 cm⁻¹处是 AMPS 中 N—H

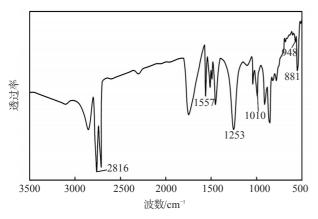


图1 水溶性双基降黏剂的FT-IR 谱图

键的特征峰。由结果可推断出所合成样品为目标 产物。

(2)热重分析

所合成降黏剂的热重曲线见图2。由图2看出, 当温度升至290 ℃时,降黏剂的质量开始下降,说 明降黏剂开始分解,在350 ℃时降黏剂的质量损失 约80%,说明降黏剂分子在高温下遭到严重破 坏^[10]。因此,所合成降黏剂在温度低于290℃时可 保持完好的稳定状态,热稳定性良好。

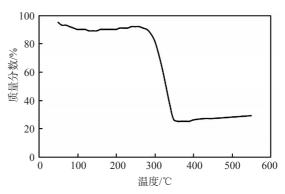


图 2 合成降黏剂的热重曲线

2.2 合成影响因素分析

2.2.1 疏水单体合成条件确定

疏水单体马来酸十三酯的合成反应涉及多个 步骤,不同条件下可生产单酯或单酯、双酯两种产 物。因此,需对合成条件进行优选,确定生成单酯 转化率最高的合适条件。选取马来酸酐和异构十 三醇质量比、催化剂加量、反应时间、反应温度4个 因素,采取正交实验法分析4因素3水平下所生成 单酯和双酯的酯化率,结果见表1。由表1可知,随 马来酸酐与异构十三醇质量比的增加、反应时间的 延长和反应温度的升高,酯化率呈逐渐增加趋势。 当马来酸酐与异构十三醇质量比为1:1.3、催化剂加 量为总质量0.8%时,单酯酯化率最大,双酯酯化率 相对较低。这是由于马来酸酐是五元杂环化合物, 共轭双键的存在使得能量较高,在异构十三醇的进 攻下开环反应很容易进行,因此,在一定量催化剂 作用下反应速率较快,但超过此浓度后反应已进行 到尾声,对酯化率影响不大: 目马来酸酐与异构十 三醇质量比为1:1.3时异构十三醇处于轻微过量状 态,在催化剂活性不大的情况下继续与单酯反应生 成双酯的反应受到限制。随着马来酸酐与异构十

表1 不同合成条件下疏水单体的酯化率

马来酸酐与 异构十三醇 质量比	反应 时间/h	反应 温度/℃	催化剂 加量/%	单酯酯 化率/%	双酯酯 化率/ %
1:1.2	3	100	0.7	55.4	7.2
1:1.2	4	110	0.8	60.2	8.1
1:1.2	5	120	0.9	61.5	8.5
1:1.3	3	100	0.7	75.3	7.6
1:1.3	4	110	0.8	81.6	8.5
1:1.3	5	120	0.9	82.0	9.0
1:1.4	3	100	0.7	80.1	9.3
1:1.4	4	110	0.8	82.5	10.2
1:1.4	5	120	0.9	82.8	10.7

三醇质量比的继续增大,异构十三醇过量较多则会增加生成的双酯量,影响单酯的纯度。综合考虑单、双酯转化率,优选疏水单体的合成条件为:马来酸酐与异构十三醇质量比为1:1.3、催化剂加量为总质量的0.8%、反应时间为4h、反应温度为110 ℃。

2.2.2 疏水单体加量的影响

按实验部分的合成条件,调整疏水单体加量,在50℃下考察不同疏水单体马来酸十三酯加量下合成降黏剂(产率85%~90%)对稠油(家37-XX井原油,50℃下黏度为3762 mPa·s)的降黏效果,结果见表2,油水比为7:3,降黏剂质量分数为1%。由表2可知,随着马来酸十三酯加量的增大,降黏剂对稠油的降黏率呈先增加后降低的趋势。随着疏水单体加量的增大,所合成降黏剂分子间的缔合缠绕作用加强,形成更加牢固的亲油结构,对稠油的降黏率逐步增大,乳化降黏效果增强;当疏水单体含量过高时聚合物反应难以顺利进行,因此,疏水单体加量以0.6%为宜。

表 2 疏水单体加量对合成降凝剂降黏效果的影响

疏水单体 加量/ %	降黏后 黏度/ (mPa·s)	降黏率/ %	疏水单体 加量/ %	降黏后 黏度/ (mPa·s)	降黏率/ %
0.3	512	86.4	0.7	369	90.2
0.4	471	87.5	0.8	407	89.2
0.5	425	88.7	0.9	493	86.9
0.6	356	90.5			

2.2.3 单体质量比的影响

在原合成条件基础上调整各单体比例,在

50 ℃下考察不同单体比例下合成降黏剂(产率86%~91%)对稠油(家37-XX原油)的降黏、乳化效果,结果见表3。油水比为7:3,降黏剂质量分数为1%。由表3可知,当AM、AMPS、乙烯基吡嗪、马来酸十三酯质量比为7:1:3:2时,所合成降黏剂对稠油的乳化、降黏效果均较好,黏度由3762 mPa·s降至345 mPa·s,稠油被完全乳化。AMPS含有的酰胺基和磺酸基以及乙烯基吡嗪含有的强极性基团可与稠油中胶质和沥青质通过氢键及π-π键结合,破坏重叠的堆砌结构而变为松散、无序的结构,使空间延伸度降低,从而降低稠油黏度□□。因此,AM、AMPS、乙烯基吡嗪、马来酸十三酯质量比以7:1:3:2为宜。

表 3 单体质量比对合成降凝剂乳化性和降黏效果的影响

A、B、C、D质 量比	降黏后黏度/ (mPa·s)	降黏率/ %	乳化效果
7:1:2:2	455	87.9	完全乳化
7:1:3:2	345	90.8	完全乳化
7:1:1:2	473	87.4	乳化后有小颗粒
7:1:1:3	495	86.8	乳化后有小颗粒
7:2:2:2	508	86.5	不能完全乳化
7:2:3:2	404	89.3	不能完全乳化

注:A-AM;B-AMPS;C-乙烯基吡嗪;D-马来酸十三酯。

2.2.4 吐温80、斯盘60质量比的影响

在原合成条件基础上调整乳化剂吐温80、斯盘60质量比,在50 ℃下考察不同吐温80、斯盘60质量比下合成降黏剂(产率87%~92%)对稠油(家37-XX原油)的乳化效果,结果见表4。油水比为7:3,降黏剂质量分数为1%。由表4可知,当吐温80、斯盘60质量比为1.5:1时合成降黏剂的乳化效果最好,且乳化后稳定时间较合适。亲水性乳化剂与亲油性乳化剂的HLB值达到平衡,单体增溶在乳化剂中形成的胶束越多,增溶作用更加明显;同时油溶性单体液滴表面吸附了一层乳化剂膜,亲油基团伸向液滴内部,亲水基团留在水相,可形成稳定的水包油乳状液。所合成降黏剂中的亲油酯基和吡嗪基以及亲水酰胺基和磺酸基进入稠油结构中,提高了原油的乳化效果。

表4 吐温80、斯盘60质量比对合成降凝剂乳化效果的影响

吐温80、斯盘60质量比	乳化效果
0.5:1	不能完全乳化,立刻分离
1:1	乳化后有小颗粒,3 min后分离
1.5:1	完全乳化,8 min后分离
2:1	完全乳化,1 min后分离
2.5:1	乳化后有小颗粒,1 min后分离

2.2.5 引发剂加量及比例对降黏率的影响

在原合成条件基础上调整引发剂加量及比例,在50 ℃下考察合成降黏剂(产率88%~93%)对稠油(家37-XX原油)的降黏效果结果见表5、表6。油水比为7:3,降黏剂质量分数为1%。随着引发剂加量的增大,降黏率先升高后降低,当引发剂加量为400 mg/L时,合成降黏剂对稠油的降黏率最大。随着引发剂偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐加量的增大,合成降黏剂对稠油的降黏率先增加后降低。引发剂偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐在合适加量下对引发具有促进作用。引发剂过硫酸铵、亚硫酸氢钠、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐质量比为1:0.5:0.8、总加量为400 mg/L时,所合成降黏剂对稠油的降黏效果最佳。

表 5 引发剂加量对合成降凝剂降黏率的影响

引发剂加量/(mg·L-1)	降黏后黏度/(mPa·s)	降黏率/%
200	491	86.9
300	425	88.7
400	353	90.6
500	384	89.8
600	417	88.9
700	458	87.8

表 6 引发剂比例对合成降凝剂降黏率的影响

E、F、G质量比	降黏后黏度/(mPa·s)	降黏率/%
1:0.5:0.4	477	87.3
1:0.5:0.6	421	88.8
1:0.5:0.8	345	90.8
1:0.5:1	380	89.8
1:0.5:1.2	413	89.0
1:0.5:1.4	464	87.7

注:E一过硫酸铵;F一亚硫酸氢钠;G一偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐。

综上,得到优选降黏剂的合成条件为:烷基马来酸酯加量为0.6%,AM、AMPS、乙烯基吡嗪、烷基马来酸酯质量比为7:1:3:2,吐温80、斯盘60质量比为1.5:1,引发剂加量为400 mg/L,氧化剂、还原剂与偶氮引发剂质量比为1:0.5:0.8。

2.3 降黏剂的性能评价

2.3.1 耐温性能

将按优化合成条件合成的降黏剂在不同温度下加热处理一定时间后冷却,配制成质量分数为1%的降黏剂溶液,考察合成降黏剂在50℃下对家37-XX原油的降黏效果见表7。由表7可知,降黏剂在90~180℃范围内加热8~24 h后,对稠油的降黏率均在92%以上;在200℃下加热不同时间后降黏率出现一定程度下滑,下降约6%。说明所合成降黏剂的耐温性能优良,在180℃以内的高温下对稠油具有较好的降黏能力。

表7 不同温度热处理不同时间后降黏剂对稠 油的降黏效果

温度/ ℃ 热处理时间/ h 降黏后黏度/ (mPa·s) 降黏率/ % 90 12 164 95.6 24 168 95.5 8 179 95.2 120 12 182 95.1 24 188 95.0 8 215 94.3 150 12 230 93.9 24 247 93.5 8 254 93.3 180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6 24 509 86.5	MH1PF WHXX /				
8 162 95.7 90 12 164 95.6 24 168 95.5 8 179 95.2 120 12 182 95.1 24 188 95.0 8 215 94.3 150 12 230 93.9 24 247 93.5 8 254 93.3 180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6	温度/	热处理时间/		降黏率/	
90 12 164 95.6 24 168 95.5 8 179 95.2 120 12 182 95.1 24 188 95.0 8 215 94.3 150 12 230 93.9 24 247 93.5 8 254 93.3 180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6	°C	h	(mPa·s)	%	
24 168 95.5 8 179 95.2 120 12 182 95.1 24 188 95.0 8 215 94.3 150 12 230 93.9 24 247 93.5 8 254 93.3 180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6		8	162	95.7	
8 179 95.2 120 12 182 95.1 24 188 95.0 8 215 94.3 150 12 230 93.9 24 247 93.5 8 254 93.3 180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6	90	12	164	95.6	
120 12 182 95.1 24 188 95.0 8 215 94.3 150 12 230 93.9 24 247 93.5 8 254 93.3 180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6		24	168	95.5	
24 188 95.0 8 215 94.3 150 12 230 93.9 24 247 93.5 8 254 93.3 180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6		8	179	95.2	
8 215 94.3 150 12 230 93.9 24 247 93.5 8 254 93.3 180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6	120	12	182	95.1	
150 12 230 93.9 24 247 93.5 8 254 93.3 180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6		24	188	95.0	
24 247 93.5 8 254 93.3 180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6		8	215	94.3	
8 254 93.3 180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6	150	12	230	93.9	
180 12 265 93.0 24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6		24	247	93.5	
24 276 92.7 8 391 89.6 200 12 467 87.6		8	254	93.3	
8 391 89.6 200 12 467 87.6	180	12	265	93.0	
200 12 467 87.6		24	276	92.7	
		8	391	89.6	
24 509 86.5	200	12	467	87.6	
		24	509	86.5	

2.3.2 耐盐性能

大港南部油田地层矿化度为5 262~55 365 mg/L 之间,属于高矿化度水。用现场不同矿化度的采出 水配制质量分数为 1%的降黏剂溶液,考察在 50 ℃、不同矿化度下合成降黏剂对家 37-XX 原油 (黏度为 3 762 mPa·s)的降黏效果,结果见表8。由

表8 不同矿化度下降黏剂对稠油的降黏效果

_	采出水矿化度/ (mg·L ⁻¹)	降黏后黏度/ (mPa·s)	降黏率/ %	_
	8 735	159	95.8	
	14 302	165	95.6	
	22 816	171	95.5	
	31 043	182	95.1	
	50 170	187	95.0	

表 8 可知, 合成降黏剂在不同矿化度下对稠油的降 黏率均能保持在 95%以上, 降黏效果未受影响, 具 有良好的耐盐性能。这是由于合成降黏剂分子中 的亲油基为含氮苯环及疏水长链烷基酯, 可增加空 间效应, 在高矿化度水中仍能保持伸展度, 从而可 提高对胶质、沥青质的分散作用, 满足不同地层矿 化度下稠油的降黏要求。

2.3.3 剥离稠油效果

选取家 37-XX 原油和现场采出水为评价介质,用采出水配制质量分数为 1%的降黏剂溶液,在 50 ℃水浴中分别静置 7、15、22 h后观察原油上浮情况。实验发现,随着作用时间的延长,稠油被剥离的效果逐渐明显。当静置 7 h时稠油仍有少量未被剥离,这是因为初期降黏剂处于向原油逐渐分散渗透阶段,稠油从油包水型转变为水包油型还需要一定时间;静置 22 h后,降黏剂完全进入稠油中,油膜之间的摩擦完全转变为水膜之间的摩擦,阻止油滴聚结,逐渐从容器表面脱落而全部上浮,形成油水界面清晰的分界层,说明合成降黏剂对稠油具有较好的剥离效果,作用周期在 20 h 左右。

2.3.4 降黏性能

选取大港油田几类黏度偏高的稠油,用对应区 块采出水配制质量分数为1%的降黏剂溶液,在 50 ℃下考察合成降黏剂对不同黏度稠油的降黏效 果,结果见表9。由表9可知,用不同矿化度采出水 配制的合成降黏剂溶液对不同黏度稠油的降黏效 果均良好,降黏率均在95%以上。采用反相乳液聚 合法合成的乳液型降黏剂,同时引入了亲水、亲油 基团,可提高降黏剂在高温高盐条件下对稠油的降 黏率,满足大港南部油田不同类型稠油的降黏要 求。此外,该降黏剂也可广泛适用于其他油田高 温、高盐、高黏稠油的降黏。

表9 合成降黏剂对不同黏度稠油的降黏效果

采出水矿化度/	黏度/(1	降黏率/		
$(mg \cdot L^{\scriptscriptstyle -1})$	降黏前	降黏后	%	
6 537	19 672	391	96.9	
10 415	14 624	335	96.5	
24 016	5 891	263	95.5	
30 282	10 665	352	96.7	
49 354	7 838	327	95.8	

合成降黏剂的降黏机理主要分为三方面:第一,亲油的苯环可改善稠油溶解性,酰胺基和酯基等极性基团通过分散渗透作用破坏胶质、沥青质和蜡晶层状堆积结构,拆除聚集体,达到降黏作用;第二,在降黏剂的乳化作用下,油包水型稠油转变为水包油型,油膜之间的摩擦变为水膜之间的摩擦,阻止油滴聚结;第三,降黏剂的表面活性可使油膜表面润湿性反转为亲水性,形成连续的水膜,一定程度能防止胶质、沥青质及蜡黏附于原油表面,从而减小稠油的流动阻力而起到降黏作用[13]。

2.4 矿场试验效果

采用室内研究的降黏剂配方进行中试放大生产,共生产2吨,在大港南部油田分别应用于化学吞吐1井次,井筒护理3井次,起到了一定增油和降低载荷的效果。

选取大港南部油田具备开采潜力、存在难开采问题的3口稠油井,取现场油样进行物性分析,结果见表10。由表10可知,这3口油井的稠油中富含胶质、沥青质和蜡,沥青质主要是一种复杂的非金属衍生物,极性强、缔合性强,在分子间氢键和π-π堆积相互作用下发生聚集,形成相对分子质量较大的胶束,增加稠油黏度。胶质是一种大分子非烃化合物,由短链烷基把一些带少数短侧链的环烷烃、芳香烃以及一些含硫、氮、氧等原子构成的稠环链接起来而成,这些极性基团使胶质和沥青质形成氢键

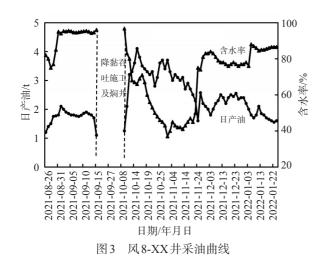
表 10 大港南部油田 3 口稠油井稠油物性分析结果

井号	密度/ (g•cm ⁻³)	饱和烃含量/%				
风 8-XX	0.9620	23.56	26.81	19.12	15.23	11.40
枣41-X	0.9413	16.68	21.03	14.41	10.45	24.38
家37-XX	0.9957	30.47	24.25	22.57	17.19	8.80

相互作用,聚结成相对分子质量较高的平面堆砌聚集体,从而使稠油黏度变得更大[12]。

2.4.1 稠油降黏化学吞吐试验情况

2021年9月15日~9月26日在风8-XX井开展降黏吞吐施工,降黏剂质量分数为40%,加量为1%。焖井7d后于10月10日开井,跟踪产油效果,采油曲线见图3。风8-XX井属于中渗普通稠油油藏,渗透率为145.5×10⁻³ μ m²,50 ℃下原油黏度为6407.46 mPa·s。由图3可知,实施降黏吞吐前日产油1.7 t左右,吞吐后日产油1.91~4.02 t,含水率平均降低23.2%,目前生产3个月仍有效,截至1月21日,累计增油84.48 t。



2.4.2 井筒护理试验情况

选取措施前载荷较高的枣41-X和家37-XX井,加入质量分数为1%的降黏剂开展井筒护理措施,跟踪措施后载荷变化情况,效果见图4。枣41-X井属于中低渗、高含蜡普通稠油油藏,渗透率为30.5×10⁻³~157.3×10⁻³ μm²,50 ℃下原油黏度为461.5 mPa·s。实施井筒护理前,最大载荷为94.87 kN,最小载荷为21.58 kN,2021年10月10日加入降黏剂后最大载荷降为78.28 kN,最小载荷29.90 kN,交变载荷下降24.7 kN。2022年1月6日结束加药,载荷稳定在87/21 kN,见效期为88 d。

家 37-XX 井属于中渗、低含蜡特稠油油藏,渗透率为 82.5×10⁻³~170.0×10⁻³μm²,50 ℃下原油黏度为 10 759 mPa·s。实施井筒护理前,最大载荷为80.3 kN,最小载荷为34.3 kN,2021年10月26日加入降黏剂后,最大载荷降为58.5 kN,最小载荷34.5 kN,交变载荷下降22 kN,见效期为5 d。

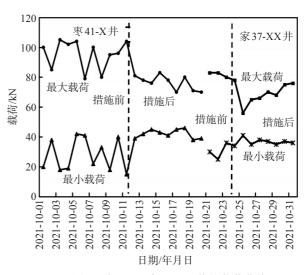


图4 枣41-X、家37-XX井的载荷曲线

两口井均取得较明显的降载荷效果,且现场取 消了每月洗井工作,减少了地下掺水,对提高作业区 运行时率、降低耗电量和原油含水起到一定作用。

3 结论

选择亲油单体乙烯基吡嗪、马来酸十三酯和亲水单体AMPS,与丙烯酰胺进行反相乳液聚合反应,制备的水溶性双基稠油降黏剂,耐温达180 ℃,耐盐达50000 mg/L;50 ℃下静置22 d后原油完全剥离;对大港南部油田5种不同类型稠油的降黏率均达95%以上,具有很好的降黏效果。

采用该降黏剂在大港南部油田风8-XX-X井开展降黏剂化学吞吐试验1井次,在大港南部油田枣41-X和家37-XX开展井筒护理试验2井次,起到了一定增油和降低载荷的效果。下一步将针对大港油田各类型的稠油油藏开展规模试验,采取分段塞注入不同类型化学剂的化学吞吐技术,如CO2+降黏剂复合吞吐技术、CO2自生气+降黏剂复合吞吐技术、微生物降解+降黏剂复合吞吐技术等一系列新的稠油冷采技术,提升大港油田稠油开采效率。

参考文献:

- [1] 郭娜,李亮,张潇,等. 高分子乳化降黏剂的制备与性能评价[J]. 应用化工,2019,48(10);2308-2311.
- [2] 杨森,许关利,刘平,等. 稠油化学降黏复合驱提高采收率实验研究[J].油气地质与采收率,2018,25(5):80-86.
- [3] 杨戬,李相方,阎逸群,等. 蒸汽-空气复合驱提高稠油采收率研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2017(2):111-117.

- [4] 吕成远,刘平,张晓东,等. 脂肪醇聚氧乙烯聚二甘油醚的合成与性能[J]. 油田化学,2018,35(3):480-484.
- [5] 熊钰,冷傲燃,孙业恒,等. 稠油冷采降黏剂分散机理与驱油 实验评价[J]. 新疆石油地质,2021,42(1):68-69.
- [6] 周俊杰,吴杰生,杨玉杰,等.大港油田稠油、超稠油油藏冷采工艺技术[J].石油钻探技术,2004,32(2):56-57.
- [7] 段国强. 稠油冷采技术现状及展望[J]. 科学管理,2018,38: 265.
- [8] 孙永涛,李兆敏,孙玉豹,等. 稠油耐高温乳化降黏剂 AESO的 合成及其性能 [J]. 大庆石油地质与开发,2021,40(3): 104-108.
- [9] 古力. 特稠油降黏剂体系复配与性能评价[D]. 北京: 2020, 34-35.
- [10] 李洋,杨欢,刘磊,等.一种新型稠油降黏剂的制备与评价[J].合成化学,2020,28(7):649-954.
- [11] 丁军. 稠油降黏技术在朝阳沟油田的应用[J]. 内蒙古石油化工,2018,5:82-83.
- [12] 张粉粉. 水溶性共聚物的合成与稠油降黏性能研究[D]. 济南:2021:33-34.
- [13] 王培. 稠油降黏剂降黏技术研究[J]. 辽宁化工,2018,47(9): 960-962.

Preparation and Application of Water-soluble Double-based Heavy Oil Viscosity-reducing Agent

 $SHI\ Yun, AN\ Liyuan, XIE\ Fuqiang, LIU\ Cunhui, ZHOU\ Chuanchen, WANG\ Zhihong, ZHU\ Lin, SUN\ Fengping$

(Bohong Oil Petrochemical Company Ltd., Bingang Group, Dagang Oilfield Branch Company, PetroChina, Tianjin 300270, PR of China)

Abstract: In view of the exploitation needs of heavy oil reservoirs with high temperature, high mineralization, high wax content and low permeability in southern Dagang oilfield, lipophilic monomer vinyl pyrazine, tridecyl maleate and hydrophilic monomer AMPS were selected for inverse emulsion copolymerization with acrylamide, and a water-soluble double base heavy oil viscosity-reducing agent emulsion was prepared. The effect of different synthetic conditions on the esterification rate of the hydrophobic monomer was investigated, the optimized synthesis conditions of viscosity reducer were determined through investigating the influence of the amount of hydrophobic monomer, the mass ratio of each monomer, the mass ratio of emulsifiers and the amount of initiator on the viscosity reduction and emulsification effect of the synthetic viscosity reducer. The temperature resistance, salt resistance, stripping effect of heavy oil and viscosity reduction effect of several types of high viscosity heavy oil in Dagang oilfield were studied. The field test results of 3 well times of application of synthetic viscosity reducer in Dagang South Oilfield were reported. The optimum synthesis conditions of the viscosity reducer was as follows, the tridecyl maleate dosage was 0.6%, the mass ratio of the AM, AMPS, vinyl pyrazine, tridecyl maleate was 7:1:3:2, mass ratio of Tween 80 and Span 60 was 1.5:1, initiator dosage was 400 mg/L, and mass ratio of oxidant, reducing agent and azo initiator was 1:0.5:0.8. The viscosity reducer had a temperature resistance of 180 °C and a salt resistance of 50 000 mg/L. the heavy oil could be completely stripped within 22 h. after mixing in the oil-water ratio of 7: 3, the viscosity reducer solution with a mass fraction of 1\%, prepared with produced water from different blocks, could make the viscosity of the heavy oil reduce by more than 95%. The viscosity reduction tests was carried out using the viscosity reducer in block of Dagang south oilfield, the operation of chemical huff and puff and wellbore care was adopted according to the site demand, and the effect of increasing the oil and reducing the load was obtained.

Keywords: heavy oil; water-solubility; viscosity reducer; temperature and salt resistance