

文章编号:1000-4092(2022)02-301-05

醋酸铬-酚醛树脂预聚体/HPAM体系的复合交联反应机理研究*

展转盈¹,王仙仙²,张磊³

(1. 西安石油大学化学化工学院,陕西 西安 710065;2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院,陕西 西安 710065;3. 中国地质大学(武汉)资源学院,湖北 武汉 430074)

摘要:复合醋酸铬和酚醛树脂预聚物(PRP)既可以提高HPAM/Cr³⁺凝胶的热稳定性,也可以降低HPAM/PRP凝胶的反应活化能,同时还可以提高凝胶的力学性能。但是,目前关于Cr³⁺-PRP与HPAM的复合交联反应机理尚不清楚。先通过表征Cr³⁺-PRP溶液与PRP溶液的性能差异,明确了Cr³⁺与PRP之间的化学反应过程;随后通过对比Cr³⁺-PRP/HPAM与Cr³⁺/HPAM、PRP/HPAM之间的反应差异,揭示了Cr³⁺-PRP/HPAM的复合交联反应机理。在Cr³⁺-PRP溶液中,由于PRP苯环上的羟甲基和酚羟基的活性高于醋酸根,从而形成了一种新的多核羟桥络合物离子(Cr³⁺-PRP络合物)。Cr³⁺-PRP/HPAM体系发生多重复合反应,首先是Cr³⁺-PRP络合物中的部分Cr³⁺与HPAM产生交联反应,随后是络合物中的剩余Cr³⁺和全部的PRP与聚合物同时发生交联反应,而且Cr³⁺/羧基的交联反应与PRP/酰胺基团的交联反应会相互影响。实验结果促进了对Cr³⁺-PRP/HPAM体系的交联本质的认识,为其高效应用奠定了一定的理论基础。

关键词:非均质油藏;凝胶调剖;复合交联反应;醋酸铬;酚醛树脂预聚体

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.019

中图分类号:TE358

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

凝胶调剖作为稳油控水的主要措施,已在我国高含水油田被普遍应用。常见的凝胶调剖剂由部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)和交联剂组成^[1-4]。在地面条件下,聚合物/交联剂体系是一种黏度低、流动能力强的水溶液;在地层条件下,基于交联反应的进程,该体系逐渐形成具有三维网络结构的凝胶而失去流动性。

调剖用交联剂包括无机类和有机类。无机类交联剂主要有Cr³⁺、Zr⁴⁺、Al³⁺交联剂,其中以Cr³⁺交联剂的应用最为普遍^[5-8]。无机类交联剂与HPAM分子链上的羧基反应形成凝胶,反应活化能较低,适

用于中低温油藏。有机类交联剂主要有水溶性酚醛树脂、聚乙烯亚胺等,其中以酚醛树脂类交联剂较为常用^[9-11]。酚醛树脂预聚物(PRP)由酚类化合物与甲醛在一定条件下缩聚而成,聚合度较低、活性较强。PRP与HPAM分子链上的酰胺基反应形成凝胶,反应活化能较高,适用于中高温油藏。

基于Cr³⁺/HPAM、PRP/HPAM的交联反应特征,将Cr³⁺与PRP复合,不仅可以提高HPAM/Cr³⁺凝胶的热稳定性,而且也可以将PRP/HPAM凝胶应用于中低温油藏,同时还可以在同一凝胶中形成两种网络结构,提高凝胶的力学性能,进一步提高凝胶的应用效果^[1-2, 12]。然而,关于Cr³⁺-PRP与HPAM的复合交联机理还未有充分的认识,导致其在地层多介孔

* 收稿日期:2021-01-07;修回日期:2021-04-02。

作者简介:展转盈(1979—),女,高级工程师,西安石油大学油气田开发工程专业硕士(2008),从事提高采收率的研究与教学工作, E-mail:51698469@qq.com。张磊(1987—),男,副教授,中国石油大学(华东)油气田开发工程专业博士(2017),从事提高采收率相关的研究与教学工作,通讯地址:430074 湖北省武汉市洪山区鲁磨路388号中国地质大学(武汉)资源学院, E-mail: zhangshishishi.188@163.com。

质中的运移机制不明确,影响了调剖工艺设计和药剂体系的优选。本文通过对比醋酸铬与酚醛树脂预聚物复合后的物性变化特征,分析其变化机理及形成的产物结构,基于 Cr^{3+} /PRP复合体与HPAM的交联特征,揭示 Cr^{3+} -PRP/HPAM体系的复合交联反应机制,从而为进一步提高 Cr^{3+} -PRP/HPAM体系的调剖效果奠定重要的理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),相对分子质量 1200×10^4 ,水解度25%,北京恒聚化工公司;醋酸铬交联剂,自制,醋酸根与 Cr^{3+} 物质的量比为3:1, Cr^{3+} 浓度为10 g/L。酚醛树脂预聚体交联剂SD-103(PRPP),山东石大油田技术服务公司;实验用水为模拟地层水,向自来水中加入10 g/L的NaCl配制而成。

UV2550紫外可见分光光度计,日本岛津公司;DSC823型差示扫描量热仪,日本日立公司;DV-III黏度仪,美国Brookfield公司;90Plus PALS Zeta型电位和粒度分析仪,美国Brookhaven仪器公司;Nicolet 5700型傅立叶红外光谱仪,美国ThermoFisher公司。

1.2 实验方法

(1) 醋酸铬/酚醛树脂预聚体复合体系性能测试

首先用模拟地层水配制质量浓度为2000 mg/L的PRP溶液,分别用紫外可见分光光度计、Zeta电位与粒度分析仪、红外光谱仪测定溶液的吸光度、粒径、Zeta电位和化学结构;再向PRP溶液中加入一定量的醋酸铬交联剂(Cr^{3+} 质量浓度为20 mg/L),制得 Cr^{3+} -PRP溶液,用紫外可见分光光度计测定 Cr^{3+} -PRP溶液的吸光度,当吸光度不再变化时,可认为 Cr^{3+} 与PRP之间的反应停止;最后分别用Zeta电位、粒度分析仪和红外光谱仪测定 Cr^{3+} -PRP溶液粒径、Zeta电位和化学结构。

(2) 反应过程中的DSC分析

用模拟地层水分别制备3种调剖剂,其中 Cr^{3+} /HPAM调剖剂由20 mg/L Cr^{3+} 和2 g/L HPAM组成,PRP/HPAM调剖剂由2 g/L PRP和2000 mg/L HPAM组成, Cr^{3+} -PRP/HPAM调剖剂由20 mg/L Cr^{3+} 、2 g/L PRP和2 g/L HPAM组成。将10 mg的调剖剂置于

差示扫描量热仪的密闭容器中,在氮气气氛(速率为 $50 \text{ cm}^3/\text{min}$)下先在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下平衡5 min以消除热历史,再以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。设置空白对比试验。

2 结果与讨论

2.1 Cr^{3+} 与树脂预聚体的络合反应

醋酸铬交联剂与树脂预聚体PRP混合后,体系的吸光度随反应时间的变化见图1。从图1可知,当醋酸铬交联剂与PRP混合后,体系的吸光度随反应时间的延长而增加,并在120 min后保持稳定。在初始阶段,由于PRP浓度远高于 Cr^{3+} 浓度, Cr^{3+} /PRP混合物的吸光度与PRP的一致;随反应时间的延长, Cr^{3+} /PRP体系的吸光度逐渐增加,说明 Cr^{3+} 和PRP之间发生了化学反应;120 min后, Cr^{3+} /PRP体系的吸光度不再变化, Cr^{3+} /PRP体系形成了稳定的产物(称为“ Cr^{3+} /PRP络合物”)。PRP和 Cr^{3+} /PRP络合物的粒径分布和Zeta电位见图2和图3。从图2、图3可知, Cr^{3+} /PRP络合物的平均粒径大于PRP的,但 Cr^{3+} /PRP络合物的Zeta电位低于PRP的。醋酸铬

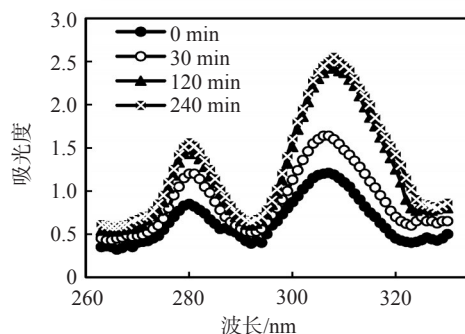
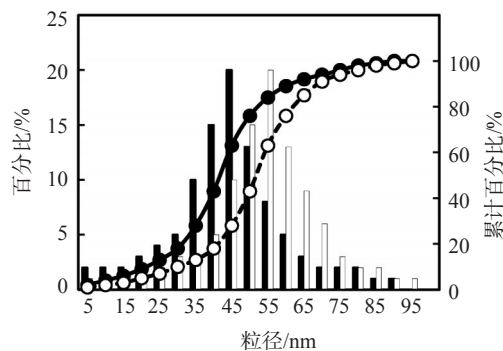
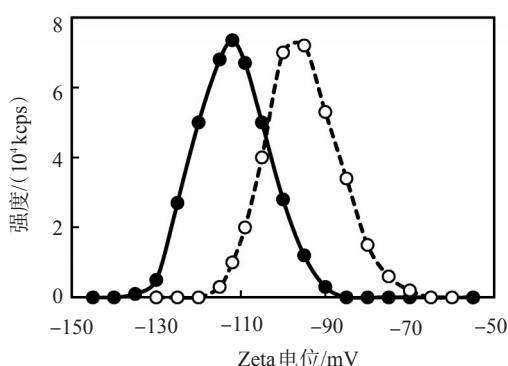


图1 Cr^{3+} 与PRP络合反应过程中吸光度随反应时间的变化



实心符号—PRP;空心符号— Cr^{3+} /PRP。

图2 PRP和 Cr^{3+} /PRP络合物的粒径分布



实心符号—PRP;空心符号—Cr³⁺/PRP。

图3 PRP和Cr³⁺/PRP络合物的Zeta电位

溶液中Cr³⁺是多核羟桥络合离子,其配位共价键已被CH₃COO⁻占据。PRP是一种低相对分子质量的水溶性酚醛树脂,以相对较大的流体动力学体积和溶剂化作用均匀地分散在水中。由于PRP苯环上的羟甲基和酚羟基的活性均高于CH₃COO⁻,当醋酸铬交联剂与PRP混合后发生了新的络合和羟桥反应,从而形成了新的Cr³⁺的多核羟桥络合离子。

图4为PRP和Cr³⁺/PRP络合物的红外光谱图。PRP和Cr³⁺/PRP络合物之间的FTIR光谱存在明显差异。PRP的红外光谱图中,3600 cm⁻¹处为羟基的氢键缔合的特征吸收峰;1630 cm⁻¹处为C=C的特征吸收峰;1470 cm⁻¹处为苯环邻位连接的亚甲基—CH₂—的特征吸收峰;1200 cm⁻¹处为苯酚的—C—O—的特征吸收峰;1000 cm⁻¹处为羟甲基的—C—O—的特征吸收峰;880 cm⁻¹处为苯环的—C—H—的面外弯曲振动的特征吸收峰。Cr³⁺/PRP的红外光

谱图中,羟基的氢键缔合特征峰的形状明显宽,峰的强度更高,说明羟基的缔合已被改变。另外,苯酚和羟甲基的—C—O—的特征峰的形状变得更尖锐,峰的强度也更高,这说明苯酚和羟甲基的—C—O—结构发生了改变。由于PRP与Cr³⁺发生了络合反应,—O—H,—C—O—和相关基团的特征峰发生了显著变化,证明PRP与Cr³⁺络合生成了新的物质(Cr³⁺/PRP络合物)。

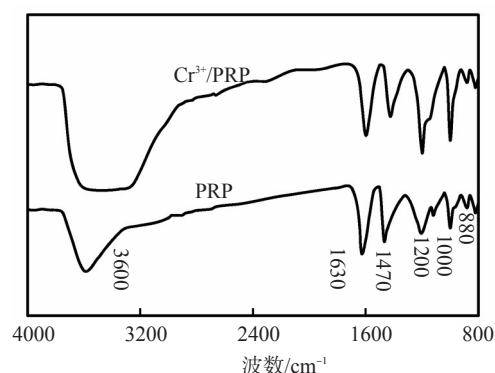


图4 PRP与Cr³⁺/PRP的红外光谱图

Cr³⁺/PRP络合物的形成过程如图5所示^[13]。铬的配位共价键已被PRP的羟基占据。R₁和R₂表示可以代替PRP或醋酸根的羟基,具体取决于醋酸铬络合物的解离度。

2.2 Cr³⁺/PRP与HPAM的交联反应

对比Cr³⁺/HPAM、PRP/HPAM和Cr³⁺-PRP/HPAM 3种体系在交联过程中的热变化,可以分析Cr³⁺-PRP/HPAM的反应机理。Cr³⁺/HPAM、PRP/HPAM和Cr³⁺-PRP/HPAM体系的交联反应过程中的

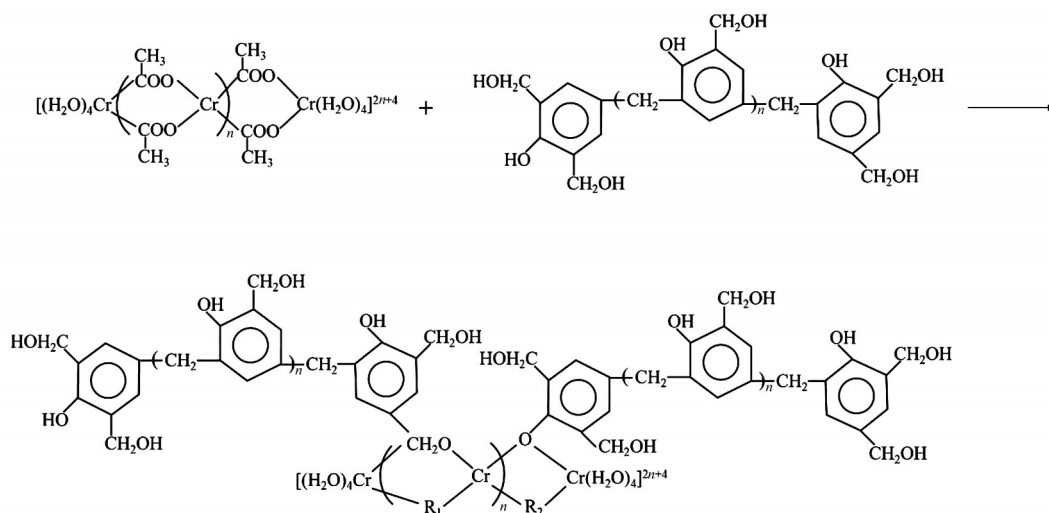
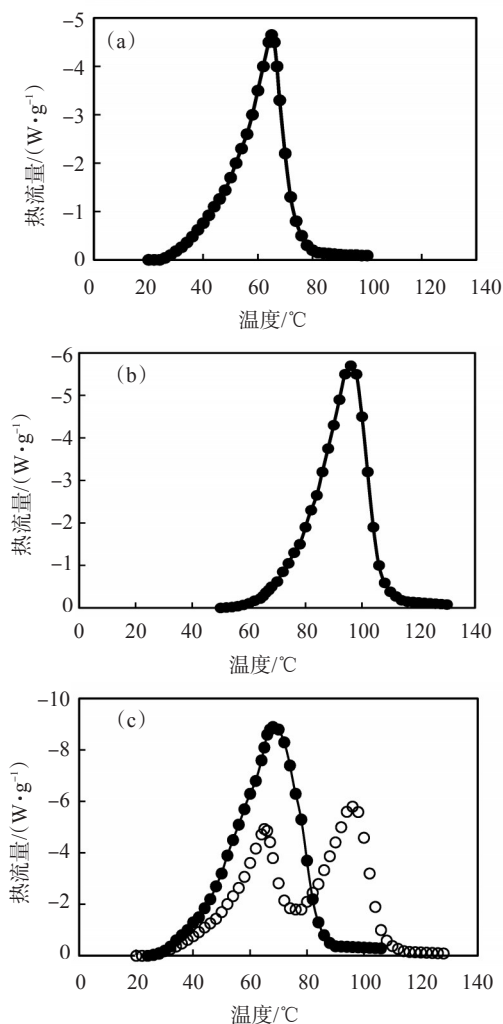


图5 Cr³⁺与PRP的络合反应过程

DSC曲线如图6所示。从图6可知,这3种体系的DSC曲线均有一个吸热峰,这说明3个体系的交联过程均是吸热反应。 Cr^{3+} 与HPAM的羧基发生交联反应,而PRP与HPAM的酰胺基发生交联反应。假如在 Cr^{3+} -PRP/HPAM体系中,这两个反应是彼此独立的,那么图6(a)和图6(b)中的DSC曲线叠加后可用于表征 Cr^{3+} -PRP/HPAM体系的反应热。但是图6c表明 Cr^{3+} -PRP/HPAM体系的DSC曲线变化特征不同于 Cr^{3+} /HPAM体系与PRP/HPAM体系的叠加。由此可知, Cr^{3+} /PRP与HPAM的反应过程不是 Cr^{3+} /HPAM体系与PRP/HPAM体系两个反应过程的叠加。在 Cr^{3+} -PRP/HPAM体系中, Cr^{3+} 与HPAM的羧基的交联反应与PRP与HPAM的酰胺基团的交联反应会相互影响。另外,从图6(c)可知,交联反应发生后, Cr^{3+} -PRP/HPAM体系的放热速率高于



空心符号为 Cr^{3+} /HPAM体系与PRP/HPAM体系的叠加。
图6 Cr^{3+} /HPAM(a)、PRP/HPAM(b)、 Cr^{3+} -PRP/HPAM体系(c)的DSC曲线

Cr^{3+} /HPAM体系的放热速率。这是因为 Cr^{3+} 与HPAM产生的交联反应可以降低整个体系的活化能,进而引发PRP与HPAM之间的交联反应,导致整个放热速率增加。因此可以推断, Cr^{3+} -PRP络合物与HPAM的反应过程可分为两步:第一步是 Cr^{3+} -PRP络合物中的部分 Cr^{3+} 与HPAM产生交联反应;第二步是 Cr^{3+} -PRP络合物中的剩余 Cr^{3+} 和全部的PRP与聚合物同时发生交联反应。反应过程如图7所示,最后形成具有双重交联的三维空间结构。

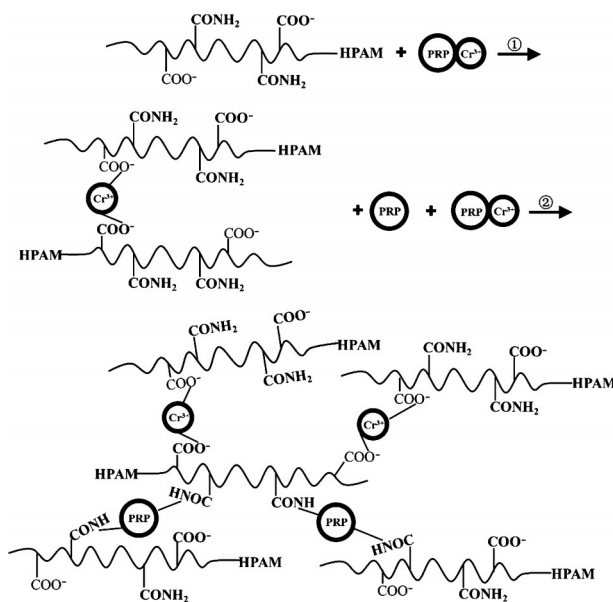


图7 Cr^{3+} -PRP与HPAM的交联反应过程

3 结论

当醋酸铬溶液与PRP溶液混合时,PRP的羟甲基和酚羟基可以取代 CH_3COO^- 形成新的 Cr^{3+} 的多核羟桥络合离子。

在 Cr^{3+} -PRP/HPAM体系交联反应过程中,首先 Cr^{3+} -PRP络合物会释放部分的 Cr^{3+} ,被释放的 Cr^{3+} 与HPAM的羧基发生交联反应,被释放的 Cr^{3+} 的浓度是引发交联反应的决定性因素; Cr^{3+} 与HPAM间发生交联反应后,降低了整个体系的活化能; Cr^{3+} -PRP络合物中的剩余 Cr^{3+} 和全部的PRP与HPAM发生交联反应直至反应结束。

参考文献:

- [1] 李宜坤,李宇乡,彭杨,等.中国堵水调剖60年[J].石油钻采工艺,2019,41(6):773-787.
- [2] 白宝君,周佳,印鸣飞.聚丙烯酰胺类聚合物凝胶改善水驱波

- 及技术现状及展望[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(4): 481-487.
- [3] 孟祥海, 张云宝, 王楠, 等. 微观非均质调驱剂油藏适应性及液流转向效果[J]. 油田化学, 2020, 37(3): 415-420.
- [4] 刘义刚, 张云宝, 李彦阅, 等. 堵/调/驱组合方式和井网类型对调剖调驱效果的影响[J]. 油田化学, 2020, 37(3): 421-426.
- [5] ZHANG L, ZHENG L M, PU J Y, et al. Influence of hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) molecular weight on the cross-linking reaction of the HPAM/Cr³⁺ system and transportation of the HPAM/Cr³⁺ system in micro-fractures[J]. *Energ Fuel*, 2016, 30(11): 9351-9361.
- [6] ZHANG L, PU C S, SANG H B, et al. Mechanism study of the cross-linking reaction of hydrolyzed polyacrylamide/Ac:Cr in formation water[J]. *Energ Fuel*, 2015, 29(8): 4701-4710.
- [7] 孙斐斐, 林梅钦, 王玉功, 等. 聚丙烯酰胺-Cr³⁺凝胶的结构与性能关系[J]. 石油学报(石油加工), 2014(6): 1065-1071.
- [8] 林梅钦, 郭金茹, 徐凤强, 等. 大尺度交联聚丙烯酰胺微球微观形态及溶胀特性[J]. 石油学报(石油加工), 2014(4): 674-681.
- [9] 赵光, 由庆, 谷成林, 等. 多尺度冻胶分散体的制备机理[J]. 石油学报, 2017, 38(7): 821-829.
- [10] 吴千慧, 葛际江, 张贵才, 等. 高强度堵水剂裂缝细管模型堵水模拟实验[J]. 石油学报, 2019, 40(11): 1368-1375.
- [11] 杨卫华, 葛红江, 徐佳妮, 等. HPAM/酚醛凝胶体系的低温成胶性能改进[J]. 油田化学, 2019, 36(4): 630-635.
- [12] 高元. 双基团交联HPAM冻胶深部调驱体系研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2011.
- [13] 赵福麟. 油田化学[M]. 青岛: 中国石油大学出版社, 2010.

Mechanism of Composite Crosslinking Reaction of Chromium Acetate-phenolic Resin Prepolymer/HPAM System

ZHAN Zhuanying¹, WANG Xianxian², ZHANG Lei³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Petroleum University, Xi'an, Shaanxi 710068, P R of China; 2. Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co. Ltd, Xi'an, Shaanxi 710068, P R of China; 3. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, P R of China)

Abstract: Based on the respective characteristics of gel conformance control systems of HPAM/Cr³⁺ and HPAM/phenolic resin prepolymer, the chromic acetate and phenolic resin prepolymer (PRP) composite can not only improve the thermal stability of HPAM/Cr³⁺ gel, but also promote the better application of HPAM/PRP gel in low-medium temperature oil reservoirs. Besides, it can improve the mechanical properties of the HPAM gel. However, the mechanism of the composite cross-linking reaction between Cr³⁺-PRP and HPAM is still unclear. Therefore, by characterizing the performance differences between Cr³⁺-PRP solution and PRP solution, the chemical reaction process between Cr³⁺ and PRP was studied. Thus, by comparing the reaction differences between Cr³⁺-PRP/HPAM and Cr³⁺/HPAM, PRP/HPAM, the mechanism of the composite crosslinking reaction of Cr³⁺-PRP/HPAM was revealed. In a Cr³⁺-PRP solution, because the hydroxymethyl and phenolic hydroxyl groups on the benzene ring of PRP are more active than acetate, a new polynuclear hydroxyl bridge complex ion (Cr³⁺-PRP complex) was formed. The cross-linking reaction between the Cr³⁺-PRP complex and HPAM was a multiple complex reaction. At first, part of Cr³⁺ from the Cr³⁺-PRP complex reacted with HPAM, and then the remaining Cr³⁺ and all PRP in the complex reacted with the polymer at the same time. The cross-linking reaction of Cr³⁺ and carboxy group could affect the cross-linking reaction of PRP and amide group. The reaction process of Cr³⁺-PRP complex with HPAM was different from the superposition of the reaction of Cr³⁺/HPAM and PRP/HPAM. The experimental results promoted the understanding of the crosslinking mechanism of Cr³⁺-PRP/HPAM system, which could lay a certain theoretical foundation for its efficient application.

Keywords: heterogeneous reservoir; conformance control by using HPAM gel; composite cross-linking reaction; chromium acetate; phenolic resin prepolymer