



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111019627 B

(45) 授权公告日 2021.11.26

(21) 申请号 201911301620.8

(22) 申请日 2019.12.17

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111019627 A

(43) 申请公布日 2020.04.17

(73) 专利权人 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院  
地址 710075 陕西省西安市高新区光泰路一号  
专利权人 中国石油大学(北京)

(72) 发明人 孙晓 徐泉 田守增 穆景福 郭兴 王海柱

(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 张丽丽 韩蕾

(51) Int. Cl.  
C09K 8/60 (2006.01)  
C09K 8/68 (2006.01)  
C09K 8/88 (2006.01)  
C08F 220/18 (2006.01)  
C08F 212/36 (2006.01)  
C08G 65/06 (2006.01)  
C08G 65/20 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 108728074 A, 2018.11.02

CN 108728075 A, 2018.11.02

US 2005155765 A1, 2005.07.21

CN 107459985 A, 2017.12.12

CN 104910889 A, 2015.09.16

CN 110173251 A, 2019.08.27

CN 106800926 A, 2017.06.06

CN 105294948 A, 2016.02.03

CN 108864387 A, 2018.11.23

CN 108264604 A, 2018.07.10

Fu, Meilong; Huang, Qian; Gu, Yongan; 等..Development of Novel Silicon-Based Thickeners for a Supercritical CO2 Fracturing Fluid and Study on Its Rheological and Frictional Drag Behavior.《ENERGY & FUELS》.2020,第34卷(第12期),第14752-15762页.  
董家峰;李鑫.二氧化碳干法压裂技术进展.《中国石油石化》.2016,第53页.  
Yang, Zhao-Zhong; Yi, Liang-Ping; Li, Xiao-Gang; 等..Model for calculating the wellbore temperature and pressure during supercritical carbon dioxide fracturing in a coalbed methane well.《JOURNAL OF CO2 UTILIZATION》.2018,第26卷第602-611页.

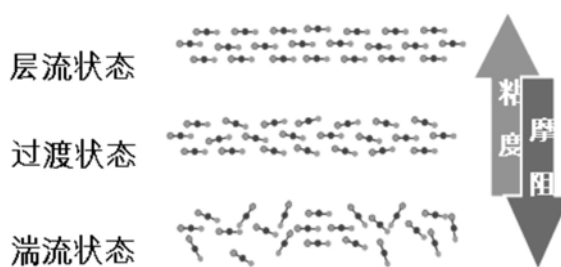
审查员 陈仕尧

(54) 发明名称  
一种减阻剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种减阻剂及其制备方法和应用。该减阻剂的原料为聚醚多元醇、聚二甲基硅氧烷和聚甲基丙烯酸月桂酯；其中，聚醚多元醇与聚甲基丙烯酸月桂酯的质量比为1:1-6:1，含有聚甲基丙烯酸月桂酯的聚醚多元醇的溶液与聚二甲基硅氧烷的体积比为2:1-4:1。本发明的减阻剂可以在不显著增加超临界二氧化碳粘度的情况下，有效解决超临界二氧化碳压裂过程中阻力大的问题。

权利要求书1页 说明书3页 附图1页



CN 111019627 B

1. 一种减阻剂,该减阻剂的原料为聚醚多元醇、聚二甲基硅氧烷和聚甲基丙烯酸月桂酯;其中,聚醚多元醇与聚甲基丙烯酸月桂酯的质量比为1:1-6:1,含有聚甲基丙烯酸月桂酯的聚醚多元醇的溶液与聚二甲基硅氧烷的体积比为2:1-4:1;

其中,所述聚醚多元醇的分子量为1000-2000;

所述聚二甲基硅氧烷在25℃下的黏度为5000-10000cp;

所述聚甲基丙烯酸月桂酯的分子量为1500-3000。

2. 根据权利要求1所述的减阻剂,其中,所述聚醚多元醇选自聚氧化丙烯二醇、聚四氢呋喃二醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇和改性聚醚多元醇。

3. 根据权利要求1所述的减阻剂,其中,所述聚甲基丙烯酸月桂酯按照以下步骤制备得到:

分别取30mL-60mL的甲基丙烯酸月桂酯、10mL-30mL的二乙烯苯溶于80mL-100mL的N,N-二甲基甲酰胺中,得到混合液;

将2g-4g的偶氮二异丁腈溶于20mL-50mL无水乙醇中,搅拌状态下,滴入混合液中,升温到70℃-90℃反应,反应过程中以氮气保护;

冷却、洗涤,冷冻干燥后,得到块状的聚甲基丙烯酸月桂酯。

4. 根据权利要求3所述的减阻剂,其中,升温反应4h-6h。

5. 权利要求1-3任一项所述的减阻剂的制备方法,该制备方法包括将聚醚多元醇与聚二甲基硅氧烷混合后,再配入聚甲基丙烯酸月桂酯的步骤。

6. 权利要求1-3任一项所述的减阻剂的应用,该减阻剂用于降低液态二氧化碳压裂时的阻力。

7. 根据权利要求6所述的应用,其中,所述减阻剂与液态二氧化碳的质量比为0.3%-0.5%:1。

## 一种减阻剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种减阻剂,尤其涉及一种可以降低液态二氧化碳压裂时液态二氧化碳阻力的减阻剂,属于石油开采技术领域。

### 背景技术

[0002] 二氧化碳压裂可以显著增加井筒周围裂缝复杂程度和扩展方位,但由于二氧化碳自身粘度低、滤失性强,对二氧化碳压裂施工排量要求较高,同时液态二氧化碳相比传统水基压裂液的摩阻高,约为胍胶压裂液摩阻的1.5倍,导致现场施工井口压力过高,现场实际应用时表现出施工难、携砂少、易气窜、易漏失和增产效果不理想等问题,施工排量达不到设计要求,因此急需研发一种适合液态二氧化碳压裂液的减阻剂。

### 发明内容

[0003] 本发明的一个目的在于提供一种降低液态二氧化碳压裂时的阻力的减阻剂。

[0004] 本发明的另一目的在于提供一种上述减阻剂的制备方法。

[0005] 本发明的再一目的在于提供一种降低液态二氧化碳压裂时阻力的方法。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供了一种减阻剂,该减阻剂的原料为聚醚多元醇、聚二甲基硅氧烷和聚甲基丙烯酸月桂酯;其中,其中,聚醚多元醇与聚甲基丙烯酸月桂酯的质量比为1:1-6:1,含有聚甲基丙烯酸月桂酯的聚醚多元醇的溶液与聚二甲基硅氧烷的体积比为2:1-4:1。

[0007] 这里的聚甲基丙烯酸月桂酯为固体,含有聚甲基丙烯酸月桂酯的聚醚多元醇的溶液液体是指聚醚多元醇和聚甲基丙烯酸月桂酯的混合溶液。

[0008] 本发明以聚醚多元醇、聚二甲基硅氧烷和聚甲基丙烯酸月桂酯的相互作用形成减阻剂,在保证超临界二氧化碳粘度不显著增加的前提下,使超临界二氧化碳阻力得以有效降低。

[0009] 在本发明的一具体实施方式中,聚醚多元醇的分子量为1000-2000。比如,采用的聚醚多元醇可以选自聚氧化丙烯二醇、聚四氢呋喃二醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇和改性聚醚多元醇。

[0010] 其中,四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇可以按照以下步骤制备得到:

[0011] 四氢呋喃与环氧丙烷在催化作用下开环聚合,经中和、水洗、脱水以及过滤工序制得四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇。

[0012] 在本发明的一具体实施方式中,聚二甲基硅氧烷在25℃下的黏度为5000-10000。

[0013] 在本发明的一具体实施方式中,聚甲基丙烯酸月桂酯的分子量为1500-3000。

[0014] 在本发明的一具体实施方式中,聚甲基丙烯酸月桂酯按照以下步骤制备得到:

[0015] 分别取30mL-60mL的甲基丙烯酸月桂酯、10mL-30mL的二乙烯苯溶于80mL-100mL的N,N-二甲基甲酰胺中,得到混合液;

[0016] 将2g-4g的偶氮二异丁腈溶于20mL-50mL无水乙醇,在不断搅拌下,滴加入混合液

中,升温到70℃-90℃反应4h-6h,反应过程中用氮气保护;

[0017] 冷却、洗涤,冷冻干燥后,得到块状的聚甲基丙烯酸月桂酯。

[0018] 本发明还提供了上述减阻剂的制备方法,该制备方法包括以下步骤:

[0019] 聚醚多元醇与聚二甲基硅氧烷混合后,再配入聚甲基丙烯酸月桂酯。

[0020] 本发明的减阻剂可以用于降低液态二氧化碳压裂时的阻力,其中,减阻剂与二氧化碳的质量比为0.3%-0.5%:1。

[0021] 本发明的减阻剂的减阻率可以达到63.01%以上,在井下80℃-100℃时不会形成固体化合物,会随压裂液一起返排,防止地层滞留造成伤害;该减阻剂与液态二氧化碳具有良好的溶解性,能在2min内形成均一混合溶液;添加减阻剂后,在 $170\text{s}^{-1}$ 剪切条件下液态二氧化碳的粘度小于清水的粘度,为0.03465cp。

[0022] 本发明的减阻剂利用聚甲基丙烯酸月桂酯的碳链骨架实现二氧化碳的有序运动,如图2所示,解决二氧化碳分子无序性(如图1所示)带来的阻力,降低二氧化碳的摩阻,增大二氧化碳的粘度,增加携砂量。以聚醚及聚硅氧烷为主要原料,在压裂裂缝壁表面形成液膜(如图3所示),从而降低二氧化碳与裂缝在相对运动过程中的摩擦系数 $\mu$ ,根据 $F$ (摩擦阻力) $=\mu$ (摩擦系数) $N$ (压力),当压力不变时,摩擦系数的减小将有效降低表面摩擦力,减小摩擦阻力。

[0023] 本发明的减阻剂为特定分子量的高分子有机混合物,其可以在不显著增加超临界二氧化碳粘度的情况下,有效解决超临界二氧化碳压裂过程中阻力大的问题。

## 附图说明

[0024] 图1为不同流体状态下的二氧化碳分子示意图。

[0025] 图2为有机高分子材料与二氧化碳有效结合示意图。

[0026] 图3为覆膜前后超临界二氧化碳流体在裂缝壁中运动示意图。

## 具体实施方式

[0027] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0028] 实施例1

[0029] 本实施例提供了一种用于降低液态二氧化碳压裂时阻力的减阻剂,其是通过以下步骤制备得到的。

[0030] 制备聚醚多元醇:四氢呋喃与环氧丙烷在催化作用下开环聚合,经中和、水洗、脱水以及过滤等工序制得分子量为2000的四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇。

[0031] 将四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇与黏度为8000的聚二甲基硅氧烷以质量比为5:2进行配合,使其均匀混合。

[0032] 制备聚甲基丙烯酸月桂酯,按照以下步骤制备得到:

[0033] 分别取40mL的甲基丙烯酸月桂酯、22mL的二乙烯苯溶于87mL的N,N-二甲基甲酰胺中,得到混合液;

[0034] 将2g-4g的偶氮二异丁腈溶于38mL无水乙醇,在不断搅拌下,滴加入混合液中,升温到82℃反应300min,反应过程中用氮气保护;

[0035] 冷却、洗涤,冷冻干燥后,得到块状的分子量为2000的聚甲基丙烯酸月桂酯。

[0036] 将含有聚甲基丙烯酸月桂酯的聚醚多元醇的溶液(聚醚多元醇与聚甲基丙烯酸月桂酯的质量比为3:1)和聚二甲基硅氧烷混合,其中,含有聚甲基丙烯酸月桂酯的聚醚多元醇的溶液和聚二甲基硅氧烷液体的体积比为3:1。得到减阻剂。

[0037] 实施例2

[0038] 在用水进行二氧化碳压裂时,管路进口处与出口处压差为0.73Mpa,在加入实施例1的减阻剂后,进口与出口处的压差减小为0.27Mpa,减阻率超过55%,达到63.1%。

[0039] 本实施例用于石油天然气的钻采作业,在进行压裂的过程中,加入的减阻剂的质量比与二氧化碳的质量比为0.3%-0.5%,可在通入二氧化碳之前,将减阻剂加入到管道中即可。该减阻剂在超临界CO<sub>2</sub>进行压裂的过程中减阻率最高可以达到63%,可遇水/烃类物质降解,或压后能快速返排,防止地层滞留造成伤害,同时减阻剂与液态CO<sub>2</sub>具有良好的溶解性,能在2min内形成均一混合溶液,添加减阻剂后,在170s<sup>-1</sup>剪切条件下液态CO<sub>2</sub>粘度小于清水的粘度,即粘度小于1cp。在添加减阻剂后可以很好的利用超临界CO<sub>2</sub>进行压裂。

[0040] 对比例1

[0041] 本对比例提供了一种减阻剂,其是采用的类同实施例1的物质,区别在于,聚醚多元醇的分子量为800,聚二甲基硅氧烷在25℃下的黏度为4000cp,聚甲基丙烯酸月桂酯的分子量为1000时,减阻率最高达到32%;溶解于液态二氧化碳后黏度为2.378cp。

[0042] 对比例2

[0043] 本对比例提供了一种减阻剂,其是采用的类同实施例1的物质,区别在于,聚醚多元醇的分子量为3000,聚二甲基硅氧烷黏度为10000,聚甲基丙烯酸月桂酯的分子量为3000。减阻率为56%但是溶解于液态二氧化碳后黏度为7.232cp。

[0044] 对比例3

[0045] 本对比例提供了一种减阻剂,该减阻剂的原料为分子量2000的聚醚多元醇、黏度为8000的聚二甲基硅氧烷和分子量为2000聚甲基丙烯酸月桂酯;其中,聚醚多元醇、聚甲基丙烯酸月桂酯的质量比为7:1,形成混合溶液。含有聚甲基丙烯酸月桂酯的聚醚多元醇的溶液与聚二甲基硅氧烷的体积比为5:2。减阻率为57.6%,黏度为0.674cp。

[0046] 对比例4

[0047] 本对比例提供了一种减阻剂,该减阻剂的原料为分子量为2000的聚醚多元醇、黏度为8000的聚二甲基硅氧烷和分子量为2000聚甲基丙烯酸月桂酯;其中,聚醚多元醇、聚甲基丙烯酸月桂酯的质量比为5:1,形成混合溶液,含有聚甲基丙烯酸月桂酯的聚醚多元醇的溶液与聚二甲基硅氧烷的体积比为5:1。减阻率53.3%,黏度为0.187cp。

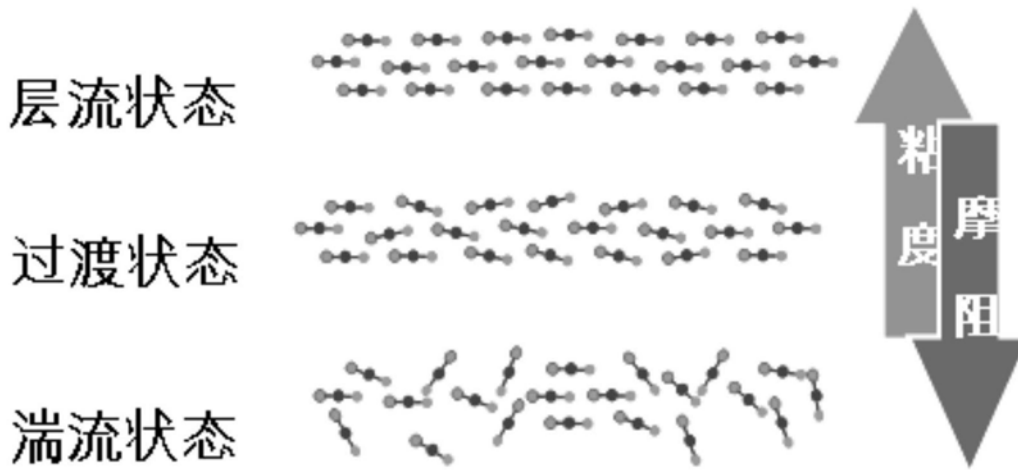


图1

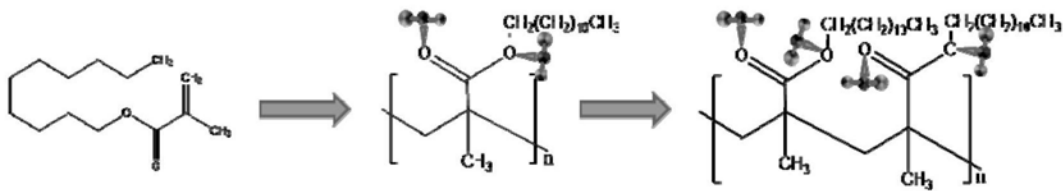


图2

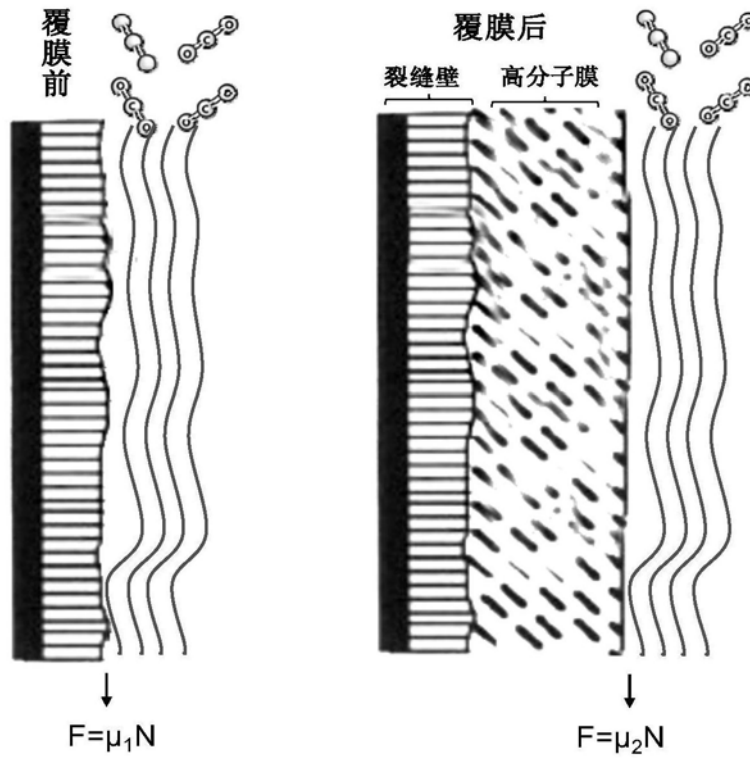


图3