



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105601823 B

(45)授权公告日 2018.03.02

(21)申请号 201610078402.2

C08F 265/02(2006.01)

(22)申请日 2016.02.03

C08F 210/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08F 212/14(2006.01)

申请公布号 CN 105601823 A

C08F 212/08(2006.01)

C09K 8/62(2006.01)

(43)申请公布日 2016.05.25

(56)对比文件

(73)专利权人 中国科学院上海高等研究院

CN 104152133 A,2014.11.19,

地址 201210 上海市浦东新区海科路99号

CN 104152133 A,2014.11.19,

(72)发明人 朱阳升 余伟胜 孙楠楠 宋学行

CN 103772695 A,2014.05.07,

魏伟 孙子罕

CN 104822449 A,2015.08.05,

(74)专利代理机构 上海光华专利事务所(普通

CN 104974308 A,2015.10.14,

合伙) 31219

CN 104910889 A,2015.09.16,

代理人 许骅 许亦琳

审查员 姜方志

(51)Int.Cl.

C08F 263/04(2006.01)

C08F 265/04(2006.01)

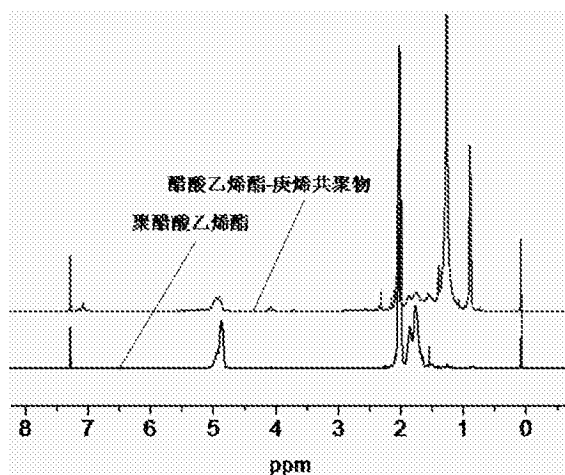
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

一种超临界二氧化碳增稠剂及其制备与应用

(57)摘要

本发明属于油田化学品的技术领域,涉及一种超临界二氧化碳增稠剂及其制备与应用。本发明提供一种共聚物,所述共聚物包括有亲CO₂单体和增粘单体。本发明还进一步提供该种共聚物的制备方法及其作为增稠剂在页岩气开发中的用途。本发明提供的一种超临界二氧化碳增稠剂及其制备与应用,合成方法简单、产率高、重复性好,兼具高效性和环保性。制备所得的作为增稠剂的共聚物,具有在二氧化碳中溶解度高、增粘性能好、环境友好等特点,可用于CO₂压裂等页岩油气资源开采领域,实现高效环保的施工目的。



1. 一种共聚物的制备方法,包括以下步骤:

1) 在惰性气体气氛条件下,加入引发剂、亲CO₂单体、三氯甲烷,进行回流反应后减压蒸馏,获得调聚物;

2) 将步骤1)中获得的调聚物,经四氢呋喃进行纯化后干燥;

3) 在惰性气体气氛条件下,将步骤2)中获得纯化后的调聚物与对二甲苯、增粘单体、催化剂、催化剂配体进行混合反应后减压蒸馏,获得反应产物;

4) 将步骤3)中获得的反应产物溶于四氢呋喃后离心,将离心后得到的液体减压蒸馏,将蒸馏后所得固体进行干燥,即得共聚物。

2. 根据权利要求1所述的共聚物的制备方法,其特征在于,步骤1)中,包括以下条件中任一项或多项:

A1) 所述惰性气体为氮气;

A2) 所述引发剂为偶氮二异丁腈;

A3) 所述引发剂加入质量与亲CO₂单体加入体积之间的质液比为0.2-2.0:30-90,g/ml;

A4) 所述亲CO₂单体与三氯甲烷加入的体积比为30-90:100-200;

A5) 所述回流反应的条件为:反应温度:60-70℃;反应时间:4-10h。

3. 根据权利要求1所述的共聚物的制备方法,其特征在于,步骤2)中,包括以下条件中任一项或多项:

B1) 所述调聚物加入质量与四氢呋喃加入体积之间的质液比为10-20:30-80,g/ml;

B2) 所述纯化是将调聚物溶于四氢呋喃进行回流反应后减压蒸馏;所述回流反应的条件为:反应温度:60-70℃,反应时间:4-8h;

B3) 所述干燥条件为:干燥设备:真空干燥箱;真空度:0.8-1.0bar;干燥温度:75-100℃;干燥时间:12-24h。

4. 根据权利要求1所述的共聚物的制备方法,其特征在于,步骤3)中,包括以下条件中任一项或多项:

C1) 所述惰性气体为氩气;

C2) 所述催化剂为亚铜盐;所述亚铜盐选自氯化亚铜、溴化亚铜和碘化亚铜中的一种或多种组合;

C3) 所述催化剂配体选自2,2-联吡啶、4,4-二甲基-2,2-联吡啶、N,N,N',N',N"-五甲基二亚乙基三胺、四甲基乙二胺中的一种或多种组合;

C4) 所述增粘单体、催化剂、催化剂配体之间的摩尔比为100:0.5-1:1-2;

C5) 所述增粘单体与调聚物之间的质量比为0.5-2:1;

C6) 所述调聚物加入质量与对二甲苯加入体积之间的质液比为15-50:20-80,g/ml;

C7) 所述混合反应条件为:反应温度:100-150℃;反应时间:4-12h。

5. 根据权利要求1所述的共聚物的制备方法,其特征在于,步骤4)中,包括以下条件中任一项或多项:

D1) 所述反应产物加入质量与四氢呋喃加入体积之间的质液比为10-30:30-80,g/ml;

D2) 所述离心速度为3000-6000rpm,离心时间为5-15min;

D3) 所述干燥条件为:干燥设备:真空干燥箱;真空度:0.8-1.0bar;干燥温度:75-100℃;干燥时间:12-24h。

6. 根据权利要求1所述的共聚物的制备方法,其特征在于,步骤1)至4)中,所述减压蒸馏的条件为:温度100℃,真空度0.08-0.1MPa。

一种超临界二氧化碳增稠剂及其制备与应用

技术领域

[0001] 本发明属于油田化学品的技术领域,涉及一种超临界二氧化碳增稠剂及其制备与应用。

背景技术

[0002] 页岩气作为一种高效、清洁的能源,蕴藏着巨大的经济和环境效益,根据世界资源研究所(WRI,2014)的研究报告,我国页岩气技术可采储量位居世界第一,约是美国的两倍;2014年国土资源部中国地质调查局发布的《中国页岩气资源调查报告》也指出我国页岩气资源潜力巨大,可采资源潜力达到25万亿方。

[0003] 页岩气藏具有低孔隙度、低渗透率的特征,必须经过储层改造以沟通天然裂缝才能够实现游离气、溶解气和吸附气的释放。水力压裂虽是页岩气商业化开采的核心技术之一,但该技术也存在例如耗水量高、环境污染等难以克服的缺陷。且根据WRI公布的数据,世界上38%的页岩气资源分布在干旱或高到极高基线水压力的地区,中国有超过60%的页岩气场位于水资源缺乏区域,水力压裂作业在国内面临种种难题。因此,近年来,无水压裂作为页岩气开发过程中的一项前瞻技术,由于其在压裂效果、环境友好等方面具有显著优势而被广泛关注。主流的无水压裂技术包括液化石油气(LPG)压裂和超临界二氧化碳(SC-CO₂)压裂,其中SC-CO₂压裂具有显著的自身特色,如:①不会使页岩产生黏土膨胀、水锁等效应,对储层无伤害;②造缝能力强,易返排;③可以节约大量水资源;④压裂过程可以同时实现CO₂的埋存,并借助页岩对CO₂更强的吸附能力从而实现对气藏中吸附态甲烷的驱替。

[0004] 超临界二氧化碳压裂经过多年的发展,已被初步证实其具备工程及产能提升的可行性,前人的研究成果为后续工作的开展奠定了良好的基础。目前制约技术进一步发展的核心问题之一是在地层条件下,二氧化碳黏度较低(0.02~0.1mPa·s),携砂效果较差。解决这一问题的最直接方法是向超临界二氧化碳中添加增稠剂,提升二氧化碳粘度从而有效提高其携砂能力。最早的有关超临界二氧化碳增稠剂的研究可追溯到20世纪80年代,Heller等(Heller J P.Socorro:New Mexico Petroleum Recovery Research Centre,New Mexico Institute of Mining and Technology,1986)开展了聚合物增稠剂的研究,然而由于其所使用的增稠剂在超临界二氧化碳中溶解度较低,因此增粘效果有限。在随后的十几年里,随着对亲二氧化碳官能团认识的逐渐深入以及相关分子动力学模拟研究的深入,基于聚合物分子的增稠剂研究取得了一些进展,美国北卡罗来纳大学的DeSimone教授(Desimone J M.Science,1992,257:945-947;Disimone J M,Guan Z,Combes J.Macromolecules,1993,26:2663-2669)首先发现在一定压力和温度条件下,硅氧烷和含氟聚合物在二氧化碳中表现出高于无氟聚合物的溶解度,并借此设计了在适当压力下无需共溶剂即可溶于超临界二氧化碳的高分子聚合物1H,1H-全氟辛烯丙烯酸酯(PFOA),显著增加了超临界二氧化碳的粘度,但该体系的单位成本和使用浓度较高,从而限制了其规模化的应用。1990年,Bae等(Bae J H,Irani C A.SPE 20467,1993)发现一定浓度的聚二甲基硅氧烷、甲苯和超临界二氧化碳形成的混合体系粘度较高,达到1.2mPa·s,相比纯的超临界

二氧化碳有近百倍的提升,但该体系中高毒性的甲苯用量较大,不适合在油田大规模使用。其他超临界二氧化碳增稠剂还包括Huang Z H等(Huang Z H, Shi C M, Xu J H, et al. *Macromolecules*, 2000, 33 (15) :5437~5442) 制备的1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基丙烯酸酯与苯乙烯的共聚物, Sarbu等(Sarbu T, Styranec T, Beckman E J. *Nature*, 2000, 405 (6783) : 165-168) 报道的聚甲基丙烯酸酯和聚醋酸乙烯酯体系,但上述体系都不能同时满足环境友好和高效增粘的要求。

发明内容

[0005] 鉴于以上所述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种超临界二氧化碳增稠剂及其制备与应用,制备获得一种新型超临界二氧化碳聚合物增稠剂,该增稠剂既能在较低压力和温度条件下溶解于二氧化碳,又能显著的增加二氧化碳的粘度,可用于CO₂压裂等页岩油气资源开采领域。

[0006] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明第一方面提供一种共聚物,所述共聚物包括亲CO₂单体和增粘单体。所述共聚物为超临界二氧化碳增稠剂。

[0007] 优选地,所述共聚物由亲CO₂单体和增粘单体聚合而成。

[0008] 优选地,所述亲CO₂单体为路易斯碱化合物。

[0009] 更优选地,所述路易斯碱化合物选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种组合。

[0010] 所述丙烯酸的CAS号为79-10-7;所述甲基丙烯酸的CAS号为79-41-4;所述丙烯酸甲酯的CAS号为96-33-3;所述丙烯酸叔丁酯的CAS号为1663-39-4;醋酸乙烯酯的CAS号为108-05-4;所述甲基丙烯酸甲酯的CAS号为80-62-6。

[0011] 优选地,所述增粘单体选自1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、苯乙烯、4-乙酰氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸和苯甲酸乙烯酯中的一种或多种组合。

[0012] 所述1-庚烯的CAS号为592-76-7;所述1-辛烯的CAS号为111-66-0;所述1-壬烯的CAS号为124-11-8;所述1-癸烯的CAS号为872-05-9;所述苯乙烯的CAS号为100-42-5;所述4-乙酰氧基苯乙烯的CAS号为2628-16-2;所述乙烯基苯甲酸中,4-乙烯基苯甲酸的CAS号为1075-49-6,3-乙烯基苯甲酸的CAS号为28447-20-3;所述苯甲酸乙烯酯的CAS号为769-78-8。

[0013] 优选地,所述共聚物中,按摩尔百分比计,所述亲CO₂单体的含量为50-75%,所述增粘单体的含量占25-50%。

[0014] 所述共聚物为白色或淡黄色固体颗粒,软化点温度为45-60℃。

[0015] 本发明第二方面提供一种共聚物的制备方法,包括以下步骤:

[0016] 1) 在惰性气体气氛条件下,加入引发剂、亲CO₂单体、三氯甲烷,进行回流反应后减压蒸馏,获得调聚物;

[0017] 优选地,所述惰性气体为氮气。

[0018] 更优选地,所述氮气的通入流量为0.5-1.0L/min,氮气纯度≥99.999%。

[0019] 优选地,所述引发剂为偶氮二异丁腈(AIBN)。所述偶氮二异丁腈(AIBN)的CAS号为78-67-1。

[0020] 优选地,所述亲CO₂单体为路易斯碱化合物。

- [0021] 更优选地,所述路易斯碱化合物选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸叔丁酯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯中的一种或多种组合。
- [0022] 优选地,所述引发剂加入质量与亲CO₂单体加入体积之间的质液比为0.2-2.0:30-90 (g/ml)。
- [0023] 优选地,所述亲CO₂单体与三氯甲烷加入的体积比为30-90:100-200 (v/v)。
- [0024] 优选地,所述回流反应的条件为:反应温度:60-70℃;反应时间:4-10h。
- [0025] 所述减压蒸馏能够蒸出三氯甲烷和未反应的亲CO₂单体。
- [0026] 2) 将步骤1) 中获得的调聚物,经四氢呋喃进行纯化后干燥;
- [0027] 优选地,所述调聚物加入质量与四氢呋喃加入体积之间的质液比为10-20:30-80 (g/ml)。
- [0028] 优选地,所述纯化是将调聚物溶于四氢呋喃进行回流反应后减压蒸馏。所述减压蒸馏能够蒸出四氢呋喃。
- [0029] 更优选地,所述回流反应的条件为:反应温度:60-70℃;反应时间:4-8h。
- [0030] 优选地,所述干燥条件为:干燥设备:真空干燥箱;真空度:0.8-1.0bar;干燥温度:75-100℃;干燥时间:12-24h。所述干燥要将调聚物干燥至恒重。
- [0031] 3) 在惰性气体气氛条件下,将步骤2) 中获得纯化后的调聚物与对二甲苯、增粘单体、催化剂、催化剂配体进行混合反应后减压蒸馏,获得反应产物;
- [0032] 优选地,所述惰性气体为氩气。
- [0033] 更优选地,所述氩气的通入流量为0.5-1.0L/min,氩气纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- [0034] 优选地,所述增粘单体选自1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、苯乙烯、4-乙酰氧基苯乙烯、乙烯基苯甲酸和苯甲酸乙烯酯中的一种或多种组合。
- [0035] 优选地,所述催化剂为亚铜盐。
- [0036] 更优选地,所述亚铜盐选自氯化亚铜(CuCl)、溴化亚铜(CuBr)和碘化亚铜(CuI)中的一种或多种组合。
- [0037] 优选地,所述催化剂配体选自2,2-联吡啶、4,4-二甲基-2,2-联吡啶、N,N,N',N',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)、四甲基乙二胺(TMEDA)中的一种或多种组合。
- [0038] 所述2,2-联吡啶的CAS号为366-18-7;所述4,4-二甲基-2,2-联吡啶的CAS号为1134-35-6;所述N,N,N',N',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)的CAS号为3030-47-5;所述四甲基乙二胺(TMEDA)的CAS号为110-18-9。
- [0039] 优选地,所述增粘单体、催化剂、催化剂配体之间的摩尔比为100:0.5-1:1-2。
- [0040] 更优选地,所述增粘单体、催化剂、催化剂配体之间的摩尔比为100:0.5:1或100:1:2。
- [0041] 优选地,所述增粘单体与调聚物之间的质量比为0.5-2:1。
- [0042] 优选地,所述调聚物加入质量与对二甲苯加入体积之间的质液比为15-50:20-80 (g/ml)。
- [0043] 优选地,所述混合反应条件为:反应容器:油浴;油浴介质:二甲基硅油;反应温度:100-150℃;反应时间:4-12h。所述二甲基硅油的CAS号为9006-65-9。
- [0044] 所述减压蒸馏能够蒸出对二甲苯。
- [0045] 4) 将步骤3) 中获得的反应产物溶于四氢呋喃后离心,将离心后得到的液体减压蒸

馏,将蒸馏后所得固体进行干燥,即得共聚物。

[0046] 优选地,所述反应产物加入质量与四氢呋喃加入体积之间的质液比为10-30:30-80 (g/ml)。

[0047] 优选地,所述离心速度为3000-6000rpm,离心时间为5-15min。离心能够除掉反应剩余的催化剂。更优选地,所述离心时间为10min。

[0048] 优选地,所述干燥条件为:干燥设备:真空干燥箱;真空度:0.8-1.0bar;干燥温度:75-100℃;干燥时间:12-24h。所述干燥要将反应产物干燥至恒重。

[0049] 所述离心后得到的液体是指反应产物中溶解于四氢呋喃的物质的四氢呋喃溶液。

[0050] 所述蒸馏后所得固体是指蒸出四氢呋喃后获得的溶解于四氢呋喃中的固体物质。所述减压蒸馏能够蒸出四氢呋喃。

[0051] 优选地,上述步骤1)至4)中,所述减压蒸馏的条件为:温度100℃,真空度0.08-0.1MPa。

[0052] 本发明第三方面提供一种共聚物作为增稠剂在页岩气开发中的用途。

[0053] 优选地,所述用途为所述共聚物作为增稠剂在页岩气开发的超临界二氧化碳压裂液中的用途。

[0054] 如上所述,本发明提供了一种超临界二氧化碳增稠剂及其制备与应用,使用相对廉价的路易斯碱化合物为亲CO₂单体,以长链烯烃或芳香烃及其衍生物为增粘单体,公开了一种作为新型二氧化碳聚合物增稠剂的共聚物的制备方法。该增稠剂聚合物分子合成方法简单、产率高、重复性好,兼具高效性和环保性。该方法制备所得的增稠剂,所需原料来源广泛、价格低廉,具有在二氧化碳中增粘效果好、环境友好等特点,能在较低压力和温度条件下溶解于二氧化碳并且显著的增加二氧化碳的粘度(质量分数1%时就能使二氧化碳粘度增加10~100倍),可用于CO₂压裂等页岩油气资源开采领域。同时基于该增稠剂配成的二氧化碳压裂液携砂性能好、易返排、无水敏水锁伤害、穿透性高,无水相可有效抑制黏土膨胀,可在页岩油气开采中实现高效环保的施工目的。

附图说明

[0055] 图1显示为本发明实施例1中所制备的增稠剂与聚醋酸乙烯酯的核磁共振氢谱对比图。

[0056] 图2显示为本发明实施例1-4中所制备的增稠剂配成的二氧化碳压裂液体系流变测试曲线。

[0057] 图3显示为本发明实施例1-4中所制备的增稠剂配成的二氧化碳压裂液与纯二氧化碳中支撑剂沉降速率对比图。

具体实施方式

[0058] 下面结合具体实施例进一步阐述本发明,应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的保护范围。

[0059] 在本发明中,若无特殊说明,则操作在常压下进行。在本发明中,除非另外说明,否则所有份数、百分数均使用重量计。在本发明中,所用原料及溶剂仅为已知物质,可通过购买或其他方法合成获得。在本发明中,所用仪器设备和装置均为所述领域已知的基本设备

和装置,在市场上均可通过购买获得。

[0060] 须知,下列实施例中仅为本发明的较佳实施例,并非对本发明任何形式上和实质上的限制,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员,在不脱离本发明方法的前提下,还将可以做出实验规模的等比例缩小和放大、改进和补充,这些缩小和放大、改进和补充也应视为本发明的保护范围。本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。以下通过特定的具体实例对本发明作进一步详细阐述。

[0061] 此外应理解,本发明中提到的一个或多个方法步骤并不排斥在所述组合步骤前后还可以存在其他方法步骤或在这些明确提到的步骤之间还可以插入其他方法步骤,除非另有说明;还应理解,本发明中提到的一个或多个设备/装置之间的组合连接关系并不排斥在所述组合设备/装置前后还可以存在其他设备/装置或在这些明确提到的两个设备/装置之间还可以插入其他设备/装置,除非另有说明。而且,除非另有说明,各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的便利工具,而非为限制各方法步骤的排列次序或限定本发明可实施的范围,其相对关系的改变或调整,在无实质变更技术内容的情况下,当亦视为本发明可实施的范畴。

[0062] 实施例1

[0063] 在通氮气条件下,在装有回流冷凝管、磁子的三口烧瓶中加入0.8g精制好的偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂,然后注入35mL醋酸乙酯、120mL三氯甲烷,于62℃条件下回流反应5h。反应结束后减压蒸出溶剂三氯甲烷和未反应的醋酸乙酯单体,获得聚醋酸乙酯调聚物。将聚醋酸乙酯调聚物溶于30mL四氢呋喃后于62℃继续回流5h进行纯化。回流完成后减压蒸出四氢呋喃,纯化后的聚醋酸乙酯调聚物于真空干燥箱中干燥至恒重。

[0064] 在带有通气导管(通氩气)、回流冷凝管和搅拌磁子的三口烧瓶中加入50mL对二甲苯,并加入0.2g的CuCl₂·2H₂O、19.8g 1-庚烯、0.70g PMDETA、25g聚醋酸乙酯调聚物,其中,1-庚烯、CuCl₂·2H₂O、PMDETA的摩尔比为100:1:2,1-庚烯与聚醋酸乙酯调聚物的质量比为0.79:1。将上述组分在110℃下的油浴中混合反应6h,反应结束后减压蒸出对二甲苯,获得反应产物。将反应产物溶于50mL四氢呋喃后离心,将离心后得到的液体减压蒸馏,将蒸馏后所得固体进行真空干燥,即可得到增稠剂产品1#。

[0065] 将增稠剂产品1#进行核磁共振测试,照射频率为500MHz,温度为20℃,实验样品由30mg增稠剂1#溶解于0.5mL CDCl₃配制而成,测试结果见图1。由图1可知,¹H-NMR(CDCl₃): δ = 4.89ppm (H), δ = 2.05ppm (3H), δ = 1.88ppm (2H) 质子峰与醋酸乙酯中的次甲基、甲基和亚甲基质子峰相符, δ = 0.9ppm-δ = 1.5ppm 峰面积较大,说明含较多的¹H,是庚烯中的亚甲基、次甲基和甲基质子峰,综上可以判断产物为醋酸乙酯-庚烯共聚物。

[0066] 取增稠剂产品1#配制成超临界二氧化碳压裂液,其中增稠剂产品1#的含量为1wt%,其余均为超临界二氧化碳,试验温度60℃,压力25MPa,剪切速率100s⁻¹,具体结果见图2。由图2可知,与现有技术相比,增稠剂产品对超临界二氧化碳的粘度增加效果较好,与纯二氧化碳相比(粘度0.1mPa·s左右),增稠后的二氧化碳剪切粘度达到了10mPa·s左右,粘度增加了100倍。

[0067] 取增稠剂产品1#配制成超临界二氧化碳压裂液体,其中增稠剂产品1#的含量为1wt%,其余均为超临界二氧化碳,试验温度45℃,压力15MPa,支撑剂为石英砂材质,目数为30(直径0.5mm),具体结果见图3,由图3可知,与纯二氧化碳相比,加入增稠剂1#以后,支撑

剂沉降速率大幅下降,说明该压裂液有较好的携砂能力。

[0068] 实施例2

[0069] 在通氮气条件下,在装有回流冷凝管、磁子的三口烧瓶中加入1.0g精制好的偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂,然后注入50mL甲基丙烯酸甲酯、200mL三氯甲烷,于60℃条件下回流反应6h。反应结束后减压蒸出溶剂三氯甲烷和未反应的甲基丙烯酸甲酯单体,获得聚甲基丙烯酸甲酯调聚物。将聚甲基丙烯酸甲酯调聚物溶于40mL四氢呋喃后于60℃继续回流4h进行纯化。回流完成后减压蒸出四氢呋喃,纯化后的聚甲基丙烯酸甲酯调聚物于真空干燥箱中干燥至恒重。

[0070] 在带有通气导管(通氩气)、回流冷凝管和搅拌磁子的三口烧瓶中加入40mL对二甲苯,并加入0.3g的CuBr、23.6g 1-辛烯、0.48g TMEDA、20g聚甲基丙烯酸甲酯调聚物,其中,1-辛烯、CuBr、TMEDA的摩尔比为100:1:2,1-辛烯与聚甲基丙烯酸甲酯调聚物的质量比为1.18:1。将上述组分在120℃下的油浴中混合反应8h,反应结束后减压蒸出对二甲苯,获得反应产物。将反应产物溶于60mL四氢呋喃后离心,将离心后得到的液体减压蒸馏,将蒸馏后所得固体进行真空干燥,即可得到增稠剂产品2#。

[0071] 取增稠剂产品2#配制成超临界二氧化碳压裂液体,其中增稠剂产品2#的含量为1wt%,其余均为超临界二氧化碳,试验温度60℃,压力25MPa,剪切速率 100s^{-1} ,具体结果见图2。由图2可知,与现有技术相比,增稠剂产品对超临界二氧化碳的粘度增加效果较好,与纯二氧化碳相比(粘度 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右),增稠后的二氧化碳剪切粘度达到了 $8\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右,粘度增加了80倍。

[0072] 取增稠剂产品2#配制成超临界二氧化碳压裂液体,其中增稠剂产品2#的含量为1wt%,其余均为超临界二氧化碳,试验温度45℃,压力15MPa,支撑剂为石英砂材质,目数为30(直径0.5mm),具体结果见图3,由图3可知,与纯二氧化碳相比,加入增稠剂2#以后,支撑剂沉降速率大幅下降,说明该压裂液有较好的携砂能力。

[0073] 实施例3

[0074] 在通氮气条件下,在装有回流冷凝管、磁子的三口烧瓶中加入0.2g精制好的偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂,然后注入60mL丙烯酸、160mL三氯甲烷,于66℃条件下回流反应7h。反应结束后减压蒸出溶剂三氯甲烷和未反应的丙烯酸单体,获得聚丙烯酸调聚物。将聚丙烯酸调聚物溶于50mL四氢呋喃后于66℃继续回流8h进行纯化。回流完成后减压蒸出四氢呋喃,纯化后的聚丙烯酸调聚物于真空干燥箱中干燥至恒重。

[0075] 在带有通气导管(通氩气)、回流冷凝管和搅拌磁子的三口烧瓶中加入60mL对二甲苯,并加入0.4g的CuI、26.5g 1-壬烯、0.66g 2,2-联吡啶、30g聚丙烯酸调聚物,其中,1-壬烯、CuI、2,2-联吡啶的摩尔比为100:1:2,1-壬烯与聚丙烯酸调聚物的质量比为0.88:1。将上述组分在140℃下的油浴中混合反应10h,反应结束后减压蒸出对二甲苯,获得反应产物。将反应产物溶于70mL四氢呋喃后离心,将离心后得到的液体减压蒸馏,将蒸馏后所得固体进行真空干燥,即可得到增稠剂产品3#。

[0076] 取增稠剂产品3#配制成超临界二氧化碳压裂液体,其中增稠剂产品3#的含量为1wt%,其余均为超临界二氧化碳,试验温度60℃,压力25MPa,剪切速率 100s^{-1} ,具体结果见图2。由图2可知,与现有技术相比,增稠剂产品对超临界二氧化碳的粘度增加效果较好,与纯二氧化碳相比(粘度 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右),增稠后的二氧化碳剪切粘度达到了 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右,

粘度增加了50倍。

[0077] 取增稠剂产品3#配制成超临界二氧化碳压裂液体,其中增稠剂产品3#的含量为1wt%,其余均为超临界二氧化碳,试验温度45℃,压力15MPa,支撑剂为石英砂材质,目数为30(直径0.5mm),具体结果见图3,由图3可知,与纯二氧化碳相比,加入增稠剂3#以后,支撑剂沉降速率大幅下降,说明该压裂液有较好的携砂能力。

[0078] 实施例4

[0079] 在通氮气条件下,在装有回流冷凝管、磁子的三口烧瓶中加入0.5g精制好的偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂,然后注入45mL丙烯酸叔丁酯、155mL三氯甲烷,于64℃条件下回流反应9h。反应结束后减压蒸出溶剂三氯甲烷和未反应的丙烯酸叔丁酯单体,获得聚丙烯酸叔丁酯调聚物。将聚丙烯酸叔丁酯调聚物溶于60mL四氢呋喃后于64℃继续回流5h进行纯化。回流完成后减压蒸出四氢呋喃,纯化后的聚丙烯酸叔丁酯调聚物于真空干燥箱中干燥至恒重。

[0080] 在带有通气导管(通氩气)、回流冷凝管和搅拌磁子的三口烧瓶中加入50mL对二甲苯,并加入0.2g的CuCl、28.3g 1-癸烯、0.70g PMDETA、28.3g聚丙烯酸叔丁酯调聚物,其中,1-癸烯、CuCl、PMDETA的摩尔比为100:1:2,1-癸烯与聚丙烯酸叔丁酯调聚物的质量比为1:1。将上述组分在130℃下的油浴中混合反应6h,反应结束后减压蒸出对二甲苯,获得反应产物。将反应产物溶于80mL四氢呋喃后离心,将离心后得到的液体减压蒸馏,将蒸馏后所得固体进行真空干燥,即可得到增稠剂产品4#。

[0081] 取增稠剂产品4#配制成超临界二氧化碳压裂液体,其中增稠剂产品4#的含量为1wt%,其余均为超临界二氧化碳,试验温度60℃,压力25MPa,剪切速率 100s^{-1} ,具体结果见图2。由图2可知,与现有技术相比,增稠剂产品对超临界二氧化碳的粘度增加效果较好,与纯二氧化碳相比(粘度 $0.1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右),增稠后的二氧化碳剪切粘度达到了 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右,粘度增加了30倍。

[0082] 取增稠剂产品4#配制成超临界二氧化碳压裂液体,其中增稠剂产品4#的含量为1wt%,其余均为超临界二氧化碳,试验温度45℃,压力15MPa,支撑剂为石英砂材质,目数为30(直径0.5mm),具体结果见图3,由图3可知,与纯二氧化碳相比,加入增稠剂2#以后,支撑剂沉降速率大幅下降,说明该压裂液有较好的携砂能力。

[0083] 实施例5

[0084] 在通氮气条件下,在装有回流冷凝管、磁子的三口烧瓶中加入1.6g精制好的偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂,然后注入80mL甲基丙烯酸、190mL三氯甲烷,于70℃条件下回流反应5h。反应结束后减压蒸出溶剂三氯甲烷和未反应的甲基丙烯酸单体,获得聚甲基丙烯酸调聚物。将聚甲基丙烯酸调聚物溶于70mL四氢呋喃后于70℃继续回流5h进行纯化。回流完成后减压蒸出四氢呋喃,纯化后的聚甲基丙烯酸调聚物于真空干燥箱中干燥至恒重。

[0085] 在带有通气导管(通氩气)、回流冷凝管和搅拌磁子的三口烧瓶中加入30mL对二甲苯,并加入0.3g的CuBr、21.8g苯乙烯、0.77g 4,4-二甲基-2,2-联吡啶、43.6g聚甲基丙烯酸调聚物,其中,苯乙烯、CuBr、4,4-二甲基-2,2-联吡啶的摩尔比为100:1:2,苯乙烯与聚甲基丙烯酸调聚物的质量比为0.5:1。将上述组分在100℃下的油浴中混合反应8h,反应结束后减压蒸出对二甲苯,获得反应产物。将反应产物溶于60mL四氢呋喃后离心,将离心后得到的液体减压蒸馏,将蒸馏后所得固体进行真空干燥,即可得到增稠剂产品5#。

[0086] 实施例6

[0087] 在通氮气条件下,在装有回流冷凝管、磁子的三口烧瓶中加入2.0g精制好的偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂,然后注入70mL丙烯酸甲酯、180mL三氯甲烷,于68℃条件下回流反应7h。反应结束后减压蒸出溶剂三氯甲烷和未反应的丙烯酸甲酯单体,获得聚丙烯酸甲酯调聚物。将聚丙烯酸甲酯调聚物溶于80mL四氢呋喃后于68℃继续回流6h进行纯化。回流完成后减压蒸出四氢呋喃,纯化后的聚丙烯酸甲酯调聚物于真空干燥箱中干燥至恒重。

[0088] 在带有通气导管(通氩气)、回流冷凝管和搅拌磁子的三口烧瓶中加入80mL对二甲苯,并加入0.3g的CuI、51.0g 4-乙酰氧基苯乙烯、0.37g TMEDA、25.5g聚丙烯酸甲酯调聚物,其中,4-乙酰氧基苯乙烯、CuI、TMEDA的摩尔比为100:0.5:1,4-乙酰氧基苯乙烯与聚丙烯酸甲酯调聚物的质量比为2:1。将上述组分在150℃下的油浴中混合反应6h,反应结束后减压蒸出对二甲苯,获得反应产物。将反应产物溶于50mL四氢呋喃后离心,将离心后得到的液体减压蒸馏,将蒸馏后所得固体进行真空干燥,即可得到增稠剂产品6#。

[0089] 所以,本发明有效克服了现有技术中的种种缺点而具高度产业利用价值。

[0090] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。

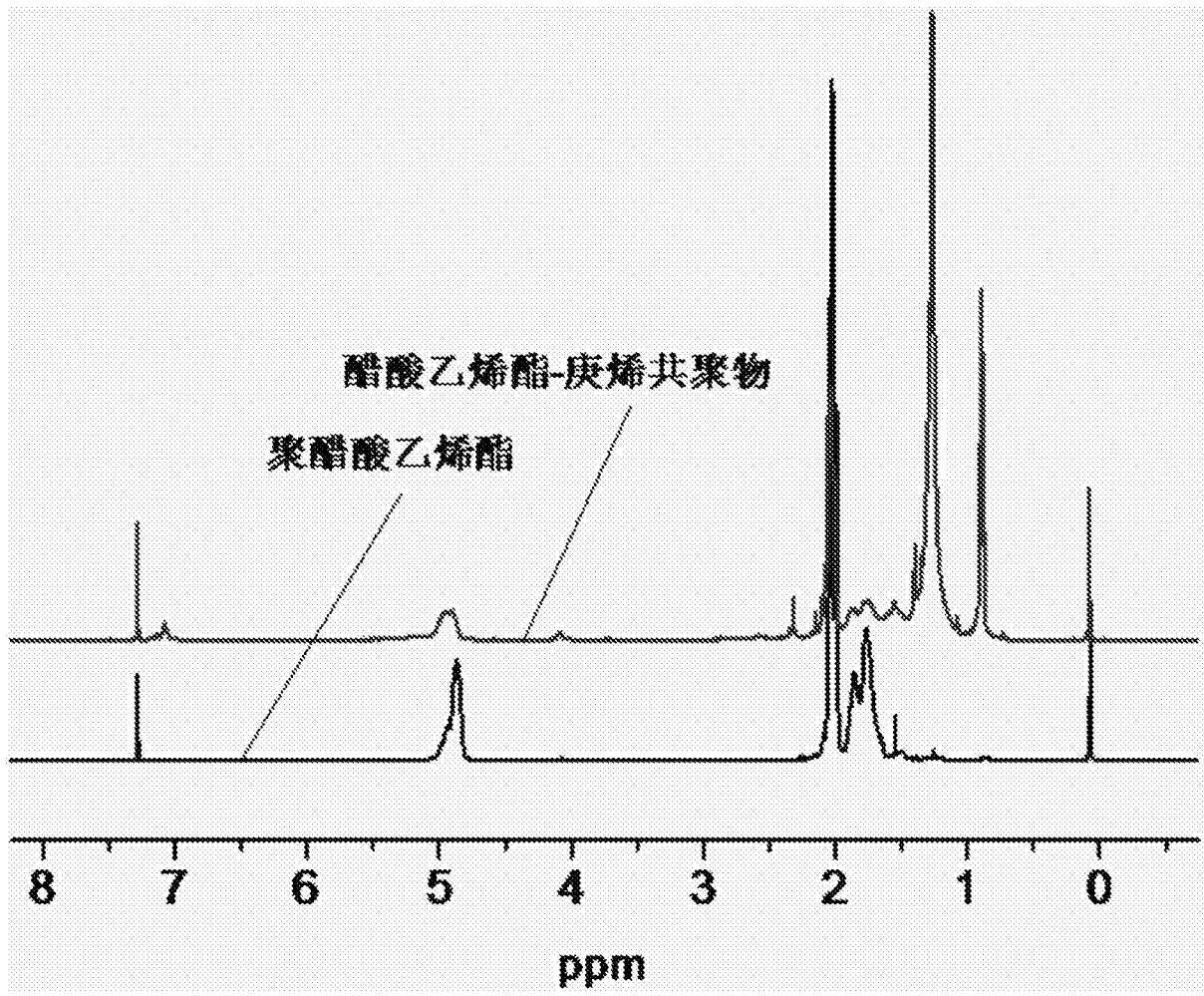


图1

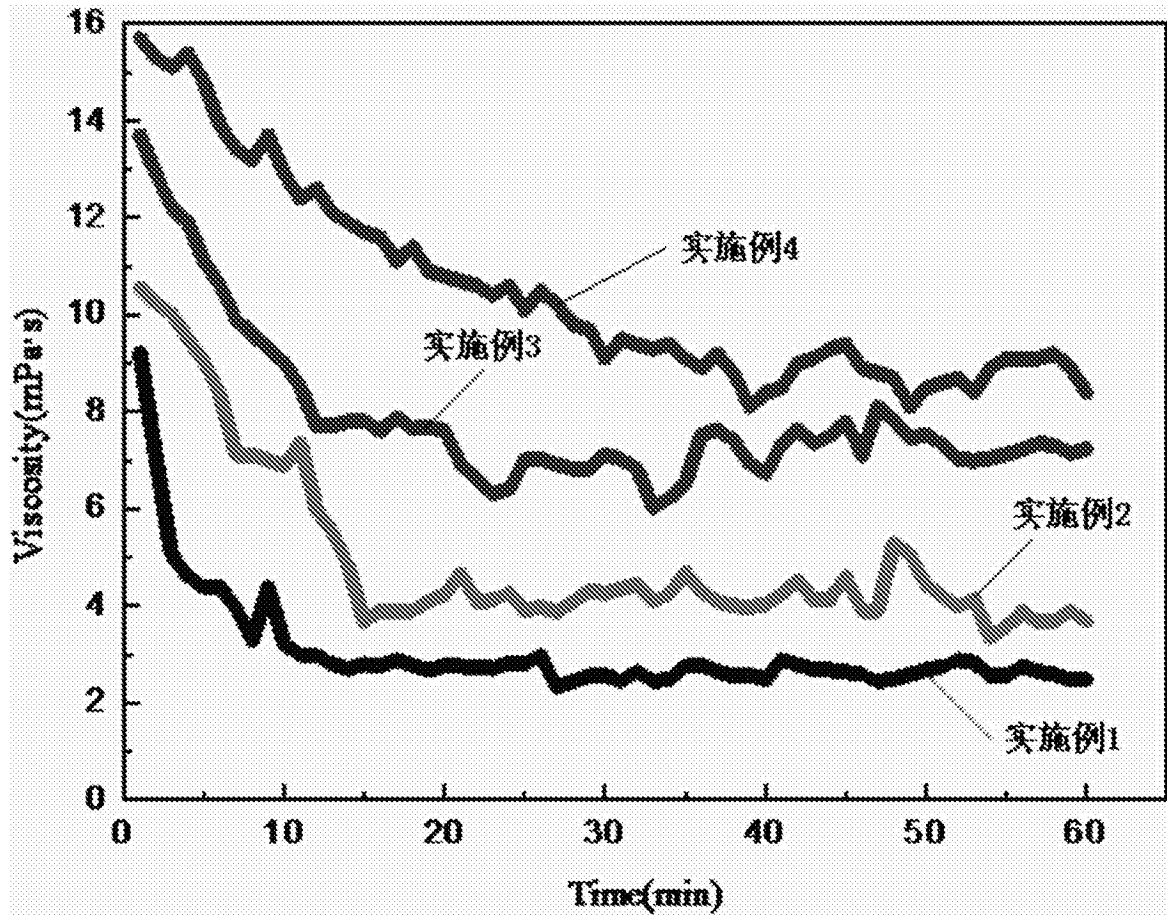


图2

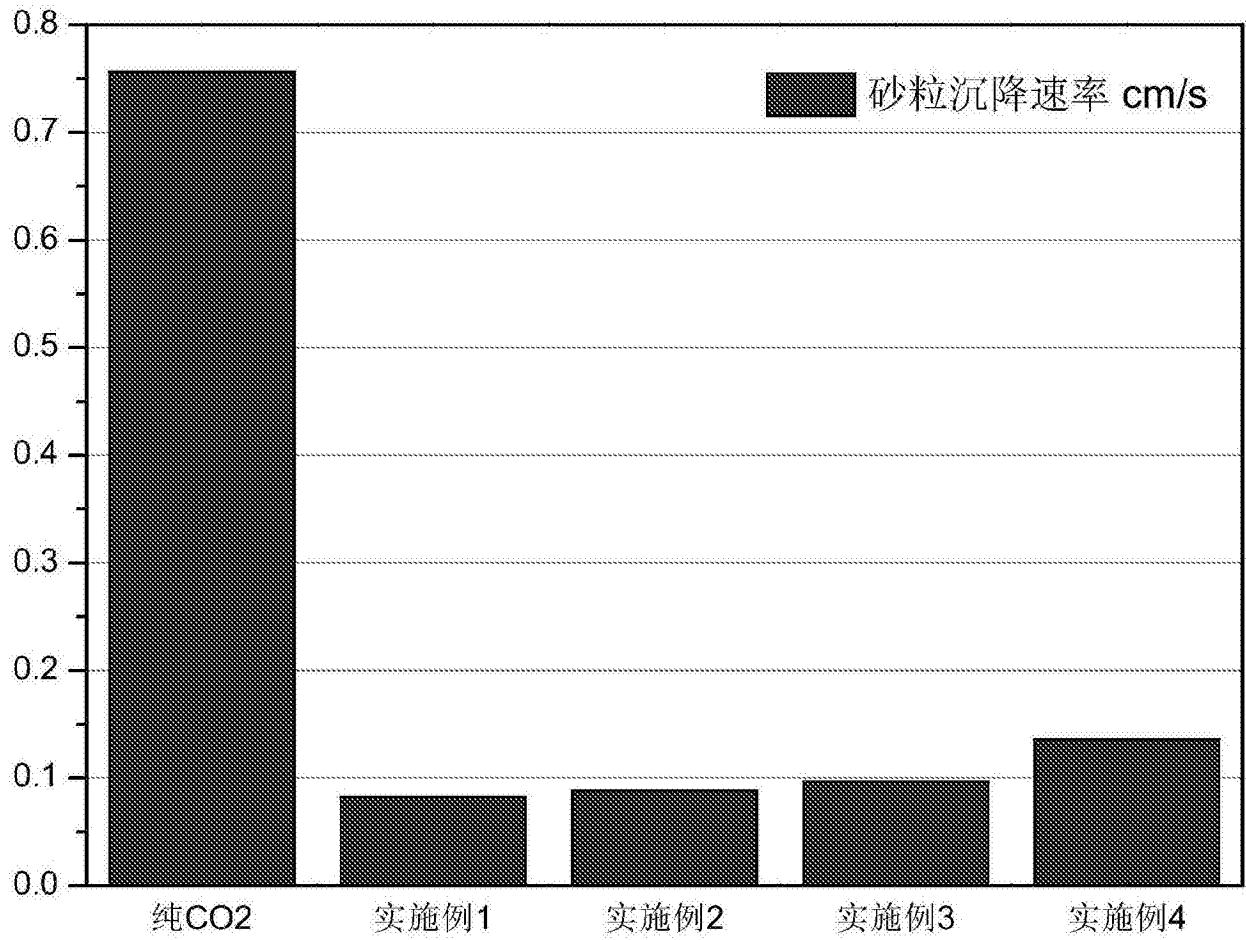


图3