



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108864387 A

(43)申请公布日 2018.11.23

(21)申请号 201810743824.6

(22)申请日 2018.07.09

(71)申请人 北京纽荷瑞晨能源技术有限公司
地址 100102 北京市朝阳区阜通东大街10
号楼16层1501-1507室

(72)发明人 张劲 伊安 祝佳秋 薛振乾
齐璇 陆强民 高源 宋帅

(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 姚亮

(51)Int.Cl.

C08F 301/00(2006.01)

C08F 293/00(2006.01)

C09K 8/62(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种二氧化碳干法压裂用减阻剂及其应用

(57)摘要

本发明提供了一种二氧化碳干法压裂用减阻剂及其应用。本发明的减阻剂主要包括：由氟化丙烯酸酯聚合物、磺化聚苯乙烯以及苯乙烯通过聚合反应制备得到的氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物，其中，三者的质量比为(55-65):(20-30):(10-20)。该减阻剂与二氧化碳具有较好的相容性，将其溶解在二氧化碳压裂液中，能够降低压裂时的摩擦阻力，进而减小地面泵压，降低管线的承压，使二氧化碳干法压裂工程更安全、管线更能满足工作要求，提高注入液态二氧化碳的速度，使二氧化碳干法压裂能够使用到更深、条件更极端的储层中，并且在更极端的条件下仍能保持较好的减阻效果，在压裂作业中减阻效果能够达到30%-40%。

1. 一种二氧化碳干法压裂用减阻剂,该减阻剂包括:由氟化丙烯酸酯聚合物、磺化聚苯乙烯以及苯乙烯通过聚合反应制备得到的氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物;

其中,所述氟化丙烯酸酯聚合物、磺化聚苯乙烯以及苯乙烯的质量比为(55-65):(20-30):(10-20),优选为60:25:15。

2. 根据权利要求1所述的减阻剂,其中,所述氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物是通过以下步骤制备得到的:

(1) 将适量水、氟化丙烯酸酯聚合物以及苯乙烯混合并搅拌均匀,得到混合液;

(2) 调节所述混合液的pH值至7-10,然后加入磺化聚苯乙烯和引发剂,在75-80℃进行聚合反应1-2小时,得到氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物。

3. 根据权利要求2所述的减阻剂,其中,所述引发剂包括偶氮二异丁腈、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中的一种或几种的组合;

优选地,以氟化丙烯酸酯聚合物、磺化聚苯乙烯以及苯乙烯的总质量计,引发剂的添加量为0.05%-0.08%,更优选为0.05%-0.06%。

4. 根据权利要求1或2所述的减阻剂,其中,所述氟化丙烯酸酯聚合物是通过以下步骤制备得到的:先以甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸甲酯作为混合单体发生聚合反应,再加入甲基丙烯酸十二氟庚酯继续发生聚合反应,制备得到所述的氟化丙烯酸酯聚合物;

优选地,以甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸甲酯作为混合单体发生聚合反应的反应温度为75-80℃,反应时间为1-3小时,之后加入甲基丙烯酸十二氟庚酯继续发生聚合反应的反应温度为75-80℃,反应时间为1-3小时。

5. 根据权利要求4所述的减阻剂,其中,所述聚合反应是在引发剂存在的情况下进行的;

优选地,所述引发剂包括偶氮二异丁腈、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中的一种或几种的组合;

优选地,以氟化丙烯酸酯聚合物、磺化聚苯乙烯以及苯乙烯的总质量计,引发剂的添加量为0.05%-0.08%,更优选为0.05%-0.06%。

6. 根据权利要求5所述的减阻剂,其中,所述甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸十二氟庚酯的质量比为40:10:25:25。

7. 根据权利要求1或2所述的减阻剂,其中,所述磺化聚苯乙烯是通过以下步骤制备得到的:将聚苯乙烯的有机溶液与浓硫酸混合并反应,制备得到所述的磺化聚苯乙烯;

优选地,所述聚苯乙烯与浓硫酸的质量比为90:10;

优选地,所述聚苯乙烯的有机溶液中的溶剂包括二氯乙烷、或者甲苯和丁醇的混合液;更优选地,所述溶剂为甲苯和丁醇的混合液,二者的质量比为(30-40):(60-70);

优选地,所述聚苯乙烯的有机溶液是通过将聚苯乙烯加入到溶剂中并在不超过60℃的温度下搅拌使其完全溶解而制备得到的;

优选地,所述聚苯乙烯的有机溶液与浓硫酸混合并反应的反应温度为不超过40℃,反应时间为10小时。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的减阻剂,其是通过以下步骤制备的:

先以甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸甲酯作为混合单体于75-80℃发生聚合反应1-3小时,再加入甲基丙烯酸十二氟庚酯于75-80℃继续发生聚合反应1-3

小时,制备得到氟化丙烯酸酯聚合物;其中,所述甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸十二氟庚酯的质量比为40:10:25:25;将聚苯乙烯的有机溶液与浓硫酸混合,于40℃反应10小时,制备得到磺化聚苯乙烯;其中,所述聚苯乙烯与浓硫酸的质量比为90:10;

将适量水、氟化丙烯酸酯聚合物以及苯乙烯混合并搅拌均匀,得到混合液:调节所述混合液的pH值至7-10,然后加入磺化聚苯乙烯和引发剂,在75-80℃进行聚合反应1-2小时,得到氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物;

优选地,所述引发剂包括偶氮二异丁腈、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中的一种或几种的组合;更优选为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的组合,二者的比例优选为(60-70):(30-40);

更优选地,所述引发剂总加入量为磺化聚苯乙烯与苯乙烯总质量的0.08%-0.12%。

9. 权利要求1-8任一项所述的二氧化碳干法压裂用减阻剂在二氧化碳压裂液中作为减阻剂的应用。

10. 根据权利要求9所述的应用,其中,所述二氧化碳干法压裂用减阻剂中的氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物在所述二氧化碳压裂液中的添加量为50-80mg/L。

一种二氧化碳干法压裂用减阻剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及油田化学技术领域,具体涉及二氧化碳干法压裂用减阻剂及其应用。

背景技术

[0002] 二氧化碳压裂液的使用可以大大降低或者消除压裂施工中水与地层的接触机会,从而大大降低了水锁和水敏造成的地层伤害。干法二氧化碳压裂技术在开发页岩气、致密油藏以及强水敏地层都具有广阔的前景,干法二氧化碳压裂技术相比于常规的压裂工艺具有很多优势,主要包括:(1)无水相,消除水敏和水锁造成的伤害;(2)压裂液具有极低的界面张力,受热气化后无需破胶直接返排;(3)溶解在原油中,能够降低原油的粘度,改善原油的流动性。

[0003] 然而,二氧化碳压裂液在压裂施工中同时面临摩阻较高的难题,这限制了二氧化碳压裂液的适用范围,使得一些埋藏较深的低渗、强水敏储层不得不使用常规水基压裂液,对储层造成了永久性伤害,并且开发效果不理想。

发明内容

[0004] 为解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种二氧化碳干法压裂用减阻剂及其制备方法与应用。本发明的减阻剂的主要成分为氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物,可以有效解决二氧化碳压裂液摩阻较高的问题。

[0005] 为达到上述目的,本发明首先提供了一种二氧化碳干法压裂用减阻剂,该减阻剂包括:由氟化丙烯酸酯聚合物、磺化聚苯乙烯以及苯乙烯通过聚合反应制备得到的氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物。

[0006] 在上述减阻剂中,优选地,所采用的氟化丙烯酸酯聚合物、磺化聚苯乙烯以及苯乙烯的质量比为(55-65):(20-30):(10-20),更优选为60:25:15。

[0007] 在上述减阻剂中,优选地,聚合反应的反应温度为75-80℃,反应时间为1-2小时。

[0008] 根据本发明的具体实施方案,优选地,氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物是通过以下步骤制备得到的:(1)将适量水、氟化丙烯酸酯聚合物以及苯乙烯混合并搅拌均匀,得到混合液(该混合液中水的加入量可以由本领域技术人员进行常规的调节):(2)调节所述混合液的pH值至7-10(采用的pH值调节剂可以为本领域常规的,例如氨水、氢氧化钠、单乙醇胺),然后加入磺化聚苯乙烯和引发剂,在75-80℃进行聚合反应1-2小时,得到氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物。上述聚合反应所采用的引发剂包括偶氮二异丁腈、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等中的一种或几种的组合;优选地,在上述步骤(2)中,引发剂总加入量为磺化聚苯乙烯与苯乙烯总质量的0.08%-0.12%。

[0009] 在上述减阻剂中,优选地,所述氟化丙烯酸酯聚合物是通过以下步骤制备得到的:先以甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸甲酯作为混合单体发生聚合反应,再加入甲基丙烯酸十二氟庚酯继续发生聚合反应,制备得到氟化丙烯酸酯聚合物。其中,优选地,甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸十二氟

庚酯的质量比为40:10:25:25。并且,以甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸甲酯作为混合单体发生聚合反应的反应温度可以为75-80℃,反应时间可以为1-3小时,之后加入甲基丙烯酸十二氟庚酯继续发生聚合反应的反应温度可以为75-80℃,反应时间可以为1-3小时。此外,上述聚合反应是在引发剂的存在下进行的,该引发剂包括偶氮二异丁腈、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中的一种或几种的组合,引发剂的添加量为0.05%-0.08%,优选为0.05%-0.06%。制备氟化丙烯酸酯聚合物的过程中的两步聚合反应均需要加入引发剂。

[0010] 在上述减阻剂中,优选地,磺化聚苯乙烯是通过以下步骤制备得到的:将聚苯乙烯的有机溶液与浓硫酸混合并反应,制备得到磺化聚苯乙烯。其中,聚苯乙烯与浓硫酸的质量比可以为90:10。并且,聚苯乙烯的有机溶液中的溶剂可以包括二氯乙烷、甲苯和丁醇的混合液等。优选地,上述溶剂为甲苯和丁醇的混合液,二者的质量比为(30-40):(60-70)。聚苯乙烯的有机溶液可以是通过将聚苯乙烯加入到溶剂中并在60℃搅拌使其完全溶解而制备得到的。此外,聚苯乙烯的有机溶液与浓硫酸混合并反应的反应温度优选不超过40℃,反应时间可以为10小时。另外,将聚苯乙烯的有机溶液与浓硫酸混合并反应结束后,可以将得到的沉淀物进行洗涤、干燥,从而制备得到磺化聚苯乙烯。

[0011] 本发明所提供的减阻剂所包含的氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物可以是通过以下步骤制备的:

[0012] 先以甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸甲酯作为混合单体于75-80℃发生聚合反应1-3小时,再加入甲基丙烯酸十二氟庚酯于75-80℃继续发生聚合反应1-3小时,制备得到氟化丙烯酸酯聚合物;其中,所述甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸十二氟庚酯的质量比为40:10:25:25;将聚苯乙烯的有机溶液与浓硫酸混合,于40℃反应10小时,制备得到磺化聚苯乙烯;其中,所述聚苯乙烯与浓硫酸的质量比为90:10;

[0013] 将适量水、氟化丙烯酸酯聚合物以及苯乙烯混合并搅拌均匀,得到混合液:调节所述混合液的pH值至7-10,然后加入磺化聚苯乙烯和引发剂,在75-80℃进行聚合反应1-2小时,得到氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物。

[0014] 在制备氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物的过程中,所采用的引发剂包括偶氮二异丁腈、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等中的一种或几种的组合;优选为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的组合,两种引发剂结合使用发生氧化还原反应,形成氧化还原引发体系,氧化还原反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 可以夺取物质上的氢形成了新的自由基,使得氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物的聚合效果更佳;二者的比例优选为(60-70):(30-40)。其中,引发剂总加入量为磺化聚苯乙烯与苯乙烯总质量的0.08%-0.12%。

[0015] 另一方面,本发明还提供了一种上述二氧化碳干法压裂用减阻剂在二氧化碳压裂液中作为减阻剂的应用。

[0016] 在上述应用中,优选地,所述二氧化碳干法压裂用减阻剂中的氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物在所述二氧化碳压裂液中的添加量为50-80mg/L。采用该较小的用量,成本可以得到很好的控制,并且能够在二氧化碳干法压裂过程中使管线井口回压降低30-40个百分点。

[0017] 本发明提供的二氧化碳干法压裂用减阻剂的主要成分为氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚,其与二氧化碳具有较好的相容性;将该减阻剂溶解在二氧化碳压裂

液中,能够降低压裂时的摩擦阻力(包括注入过程及沿程的摩阻),进而减小地面泵压,降低管线的承压,使二氧化碳干法压裂工程更安全、管线更能满足工作要求,提高注入液态二氧化碳的速度,使二氧化碳干法压裂能够使用到更深、条件更极端(例如高温高压)的储层中,并且在更极端的条件下仍能保持较好的减阻效果,在压裂作业中减阻效果能够达到30%-40%;因此,本发明提供的减阻剂能够使得二氧化碳压裂液具有更广的适用范围,更加经济的开发效果。

具体实施方式

[0018] 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。

[0019] 实施例1

[0020] 本实施例提供一种二氧化碳干法压裂用减阻剂,其全部成分为氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物,该共聚物是通过以下步骤制备得到的:

[0021] 1、氟化丙烯酸酯聚合物的制备:

[0022] (1) 在三口烧瓶中加入质量比为50:28:22的去离子水、乙醇和浓度为37wt%的浓盐酸,于室温下搅拌均匀;将质量比为41:35:24的甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸甲酯在甲苯和醋酸丁酯的混合溶剂(其中的甲苯和醋酸丁酯的质量比为1:2)中混合均匀作为混合单体,加入到盛有去离子水、乙醇和浓盐酸混合液的三口烧瓶中,再加入引发剂偶氮二异丁腈,并且偶氮二异丁腈的加入量为0.05%,在75-80℃进行聚合反应2小时,得到含有第一聚合物的混合液;

[0023] (2) 将甲基丙烯酸十二氟庚酯与引发剂偶氮二异丁腈混合均匀,在75-80℃以0.05mL/s的速度滴加到盛有所述含有第一聚合物的混合液的三口烧瓶中,继续进行聚合反应(滴加完毕即反应完毕)1.5小时,得到氟化丙烯酸酯聚合物的粗产物;其中,甲基丙烯酸十二氟庚酯与步骤(1)中的甲基丙烯酸甲酯的质量比为52:48,本步骤采用的偶氮二异丁腈的加入量为0.08%;

[0024] (3) 对所述氟化丙烯酸酯聚合物的粗产物进行精制,得到氟化丙烯酸酯聚合物。

[0025] 2、磺化聚苯乙烯的制备:

[0026] 将聚苯乙烯加入到二氯乙烷中并在60℃搅拌使其完全溶解,聚苯乙烯与二氯乙烷的比例为1g:100mL,冷却后加入浓度98%的浓硫酸,并且所采用的浓硫酸与聚苯乙烯的质量比为90:10,在40℃反应10小时,然后将得到的沉淀物与液体分离,再采用蒸馏水进行洗涤,然后于25℃干燥4小时,得到磺化聚苯乙烯。

[0027] 3、氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物的制备:

[0028] (1) 在聚合反应釜中加入质量比为63:25:12的去离子水、氟化丙烯酸酯聚合物以及苯乙烯并搅拌混合均匀,得到混合液:

[0029] (2) 采用氢氧化钠调节混合液的pH值至7-10,然后加入磺化聚苯乙烯以及引发剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (二者的质量比为65:35;引发剂总加入量为磺化聚苯乙烯与苯乙烯总质量的0.09%),并且所加入的磺化聚苯乙烯与苯乙烯的质量比为70:30,在75-80℃进行聚合反应1-2小时,得到氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物。

[0030] 将本实施例提供的二氧化碳干法压裂用减阻剂加入纯液态二氧化碳中,加入量为

60mg/L,得到含有减阻剂的液态二氧化碳压裂液。

[0031] 将该含有减阻剂的液态二氧化碳压裂液用于压裂过程中,全过程密闭的将液态CO₂在地面储集,经增压后输送到CO₂密闭混砂车的进液系统,并进行多节(12处)点压力、温度监测,施工结束后发现管线井口回压降低了30-40个百分点。

[0032] 对比例1

[0033] Zhihua Huang等(Enhancement of the Viscosity of Carbon Dioxide Using Styrene/Fluoroacrylate Copolymers.Macromolecules[J].2000,33(15):5437-5442)合成氟化丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物以提高粘度液态二氧化碳。苯乙烯在使用前进行真空下蒸馏,HFDA在使用前被纯化以去除抑制剂,HFDA和苯乙烯共聚物单体通过本体自由基聚合获得并使用AIBN作为引发剂。在惰性的N₂下条件下,向50mL玻璃瓶中装入5.18g的单体HFDA(0.01mol),0.42g的苯乙烯(4.0mmol),和4.6mg的AIBN。将玻璃瓶密封并在65℃条件下水浴12小时,将反应混合物冷却然后溶于1,1,2-三氯三氟乙烷中,再将聚合物在甲醇中沉淀后洗涤并进行干燥,最终制成氟化丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物。

[0034] 在295K,压力从6.70-48.28MPa的条件下对聚合物与二氧化碳的混合物进行试验测试。实验表明聚合物的溶解度随着聚合物链中的苯乙烯含量的增加而降低,混相压力随着苯乙烯含量得下降而下降,随着分子量的增加而增加,这些聚合物提高了约一倍二氧化碳的粘度,用于增粘的苯乙烯中最佳含氟摩尔分数为29%-71%。

[0035] Zhihua Huang等合成氟化丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物采用AIBN(偶氮二异丁腈)作为引发剂,实验条件不稳定的情况下会造成结晶、产生反应残余物等问题,并且其具有一定的毒性,对实验人员具有一定的危害。而本发明优选引发剂为Na₂S₂O₈和Na₂S₂O₃的组合,操作简单、副反应少,两种引发剂结合使用发生氧化还原反应,形成氧化还原引发体系,氧化还原反应产成的·OH可以夺取物质上的氢形成了新的自由基,使得氟化丙烯酸酯-苯乙烯-磺化苯乙烯嵌段共聚物的聚合效果更佳。