



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114560967 B

(45) 授权公告日 2023.03.31

(21) 申请号 202111615494.0

C08F 220/58 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.28

C08F 2/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C09K 8/68 (2006.01)

申请公布号 CN 114560967 A

审查员 张婷婷

(43) 申请公布日 2022.05.31

(73) 专利权人 爱森(中国)絮凝剂有限公司

地址 225400 江苏省泰州市泰兴经济开发区滨江北路6号

(72) 发明人 金龙哲 徐青林 凌静 朱亮

(74) 专利代理机构 泰州知汇腾专利代理事务所

(普通合伙) 32648

专利代理师 张斌

(51) Int. Cl.

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

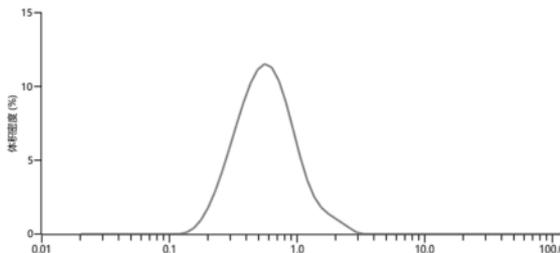
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种压裂用低温抗冻性乳液聚合物稠化剂制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种压裂用低温抗冻性乳液型聚合物稠化剂制备方法,按质量份数比丙烯酰胺、丙烯酸、抗盐单体、去离子水、链转移剂、螯合剂、水溶性氧化剂、氨水在混合容器中搅拌均匀并且调节pH;油相采用复配的溶剂矿物油以及复合的非离子乳化剂,在反应釜中充分混合成透明状的油相;水相加至油相中乳化均质,惰性气体充分置换祛氧,加还原剂聚合反应、转相剂转相得聚合物乳液。本发明稠化剂,在低温下稳定性好,乳液聚合物在-25°C下放置30天,可以保持流动性较好均质液态,解决压裂用乳液型稠化剂在低温下露天储存易出现分层、结块沉淀、凝固问题;攻克了在西北和东北油气田冬季严寒气候下的现场储存、泵送和溶解等施工难题。



1. 一种压裂用低温抗冻性乳液聚合物稠化剂制备方法,其特征在于,其所述的制备方法包括如下步骤:

S1. 水相的配制:以质量份数计丙烯酰胺15-40份,丙烯酸10-30份,抗盐单体2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠5-10份,链转移剂0.001-0.01份,螯合剂0.01-0.1份,水溶性氧化剂0.001-0.005份,蒸馏水10-30份混合均匀后,用氨水将pH值调至6.2-6.5,混合均匀得到水相溶液;

S2. 油相的配制:在反应釜中按质量分数比,采用复配溶剂矿物油20-40份,复合非离子型乳化剂1-3份,再加入油性引发剂0.02-0.05份,混合均匀后得到油相;

S3. 乳化均质:在反应釜原配好的油相搅拌的情况下,将水相溶液缓慢地加入其中,混合充分后得乳状液,用均质机18000-20000rpm/min对该乳状液进行高速剪切乳化1-2分钟,使得乳化粘度达到布氏粘度800-1200cps;

S4. 聚合反应:乳化后,立即进行吹氮置换来祛氧,置换充分后逐渐加入还原剂溶液开启聚合反应,聚合反应过程中搅拌速度始终保持在500rpm/min;

S5. 转相:聚合反应结束后,加入2-5份转相剂进行转相,混合均匀后得到了浅黄色-乳白色半透明的乳液,即为所述的压裂用低温抗冻性乳液型聚合物稠化剂;

复配的溶剂矿物油采用沸点210-230℃、闪点大于80℃的白油与环烷基白油进行复配;

复合非离子型乳化剂采用乳化剂PEG-30二聚羟基硬脂酸酯、PPG-6-癸基十四醇聚醚-12进行复配。

2. 根据权利要求1所述的一种压裂用低温抗冻性乳液聚合物稠化剂制备方法,其特征是:链转移剂为甲酸钠、次磷酸钠、异丙醇、巯基乙酸中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的一种压裂用低温抗冻性乳液聚合物稠化剂制备方法,其特征是:螯合剂为乙二胺四乙酸二钠、二乙烯三胺五乙酸五钠、柠檬酸螯合剂中的一种或多种混合。

4. 根据权利要求1所述的一种压裂用低温抗冻性乳液聚合物稠化剂制备方法,其特征是:水溶性氧化剂为叔丁基过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钠中的一种或多种混合。

5. 根据权利要求1所述的一种压裂用低温抗冻性乳液聚合物稠化剂制备方法,其特征是:油性引发剂为偶氮二异丁腈,偶氮二异庚腈、偶氮二异丁基脒盐酸盐中的一种或两种。

6. 根据权利要求1所述的一种压裂用低温抗冻性乳液聚合物稠化剂制备方法,其特征是:所述的引发体系为复合引发体系即氧化还原-偶氮。

7. 根据权利要求1中所述的一种压裂用低温抗冻性乳液聚合物稠化剂制备方法,其特征是:水溶性还原剂包括焦亚硫酸钠,亚硫酸氢钠,亚硫酸氢钾中的一种或多种混合物。

8. 根据权利要求1中所述的一种压裂用低温抗冻性乳液聚合物稠化剂制备方法,其特征是:转相剂来自壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚、苄基酚聚氧乙烯醚、苯乙基酚聚氧乙烯醚、异构十醇聚氧乙烯醚、异构十一醇聚氧乙烯醚、异构十三醇聚氧乙烯醚中的至少一种。

一种压裂用低温抗冻性乳液聚合物稠化剂制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及油田化学压裂液技术领域,具体涉及一种压裂用低温抗冻性乳液型聚合物稠化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着我国对石油天然气勘探和开采技术深耕多年的经验积累,油田钻井压裂技术水平在近年来的提升是突飞猛进,与国外的先进技术差距越来越小,应对油田现场施工严苛的气候条件更加游刃有余。尤其是地处油田主要分布区的西北和东北,秋冬季节都非常寒冷,极端的现场温度甚至低至 -20°C 。在如此苛刻的施工条件下,作为压裂液稠化剂,丙烯酰胺类聚合物乳液在低温下($<-10^{\circ}\text{C}$)容易出现顶部分层,底部沉淀,粘度急剧增加导致泵传送障碍,同时还有凝固的现象。目前现场可操作性的解决方案是给现场乳液稠化剂在外包装的包裹保温材料或者另外设置保温储罐,或者用蒸汽等热媒进行熏烘加热,但是这些大幅度增加了成本,功效也不显著,导致现场作业效率低下。因此,针对上述现场施工难题,从根本上研究了压裂用低温抗冻性稠化剂乳液型聚合物,优选出合适的乳液连续相油和复合乳化剂;合成的乳液可以在低温现场水($<10^{\circ}\text{C}$)中可快速溶解。

[0003] 在CN 111675790 A公开了耐冻融聚合物乳液及其制备方法,虽然能耐受实际环境中的多次冻融循环,但是没能够从根本上解决乳液聚合物本体在低温严寒条件下保持流动性的液态。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是,提供一种压裂用低温抗冻的聚合物乳液稠化剂;该聚合物乳液可以在 -25°C 保持较好的稳定性、均匀流动的液态,并且该乳液在低温现场水中具有较好的溶解性和抗盐性。

[0005] 本发明所采用的技术方案如下:

[0006] 本发明首先公开了一种压裂用低温抗冻的聚合物乳液稠化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0007] S1. 水相的配制:以质量份数计丙烯酰胺15-40份,丙烯酸10-30份,抗盐单体2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠5-10份,链转移剂0.001-0.01份,螯合剂0.01-0.1份,水溶性氧化剂0.001-0.005份,蒸馏水10-30份混合均匀后,用氨水将pH值调至6.2-6.5,混合均匀得到水相溶液;

[0008] S2. 油相的配制:在反应釜中按质量分数比,采用复配溶剂油20-40份,复配非离子型乳化剂1-3份,离子型乳化剂1-2份,再加入油溶性引发剂0.02-0.05份,混合均匀后得到油相;

[0009] S3. 乳化均质:在反应釜原配好的油相搅拌的情况下,将水相溶液缓慢地加入其中,混合充分后得乳状液,用均质机(18000-20000rpm/min)对该乳状液进行高速剪切乳化1-2分钟,使得乳化粘度达到布氏粘度800-1200cps;

[0010] S4. 聚合反应:乳化后,立即进行吹氮祛氧,置换充分后逐渐加入还原剂溶液开启聚合反应,聚合反应过程中搅拌速度始终保持在500rpm/min;

[0011] S5. 转相:聚合反应结束后,加入2-5份转相剂进行转相,混合均匀后得到了浅黄色-乳白色半透明的乳液,即为所述的压裂用低温抗冻性乳液型聚合物稠化剂。

[0012] 进一步地,水相链转移剂是甲酸钠、次磷酸钠、异丙醇、巯基乙酸中的一种或多种。

[0013] 进一步地,螯合剂是:乙二胺四乙酸二钠、二乙烯三胺五乙酸五钠、柠檬酸螯合剂中的一种或多种混合。

[0014] 进一步地,水溶性氧化剂是:叔丁基过氧化氢,过硫酸铵,过硫酸钠的一种或多种。

[0015] 进一步地,复配的溶剂油,选用白油、甲苯、煤油、和环烷基白油中的两种及以上复配物;更优选沸点高于210-230℃、闪点大于80℃的白油与环烷基白油进行配伍。

[0016] 进一步地,非离子型乳化剂为SPAN60, SPAN65, SPAN80, TWEEN40, TWEEN60, TWEEN80, TWEEN81, 聚乙二醇类高分子乳化剂,脂肪醇聚氧乙烯醚类的两种及以上。

[0017] 进一步地,油溶性引发剂是,偶氮二异丁腈,偶氮二异庚腈、偶氮二异丁基脒盐酸盐中的一种或两种。

[0018] 进一步地,本发明特征在于,所述的引发体系为复合引发体系即氧化还原-偶氮。

[0019] 进一步地,水溶性还原剂包括焦亚硫酸钠,亚硫酸氢钠,亚硫酸氢钾中的一种或其混合物。

[0020] 进一步地,转相剂来自壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚、苜基酚聚氧乙烯醚、苜乙基酚聚氧乙烯醚、异构十醇聚氧乙烯醚、异构十一醇聚氧乙烯醚、异构十三醇聚氧乙烯醚中的至少一种;优选壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚、苜基酚聚氧乙烯醚、苜乙基酚聚氧乙烯醚、异构十醇聚氧乙烯醚、异构十一醇聚氧乙烯醚、异构十三醇聚氧乙烯醚中的至少一种。

[0021] 本发明与现有技术相比,有如下益处:

[0022] (1)制备乳液最常用溶剂油:白油和石蜡油由于含烷烃(石蜡)成分较多,倾点相对较高,油品中的石蜡在低温下发生结晶的成长逐渐扩大,形成了大片的网状结构或者海绵体结构,把液体油品保卫其中导致油品失去流动性;而且烃类分子量越高倾点随之越高;

[0023] 而以环烷基油是以含环烷烃较多的一种白油,矿物油馏分含蜡量少或几乎不含蜡、而且其环烷结构的分子量很低,倾点低至-35℃以下,但其运动粘度较高。选用沸点210-230℃、闪点大于80℃的Exxsol D80与环烷基白油进行复配,在保持低倾点的同时兼具较低的白油运动粘度(通常40℃测定的运动粘度);

[0024] (2)聚合物乳液是一种热力学上的亚稳态分散体系,在低温存放过程中,乳胶粒子在重力作用下会加速沉降并在容器底部形成浓缩层,致使乳胶粒间距缩小,部分颗粒越过势垒而失稳凝聚。本发明采用非离子嵌段型乙二醇高分子乳化剂和醇醚的复合乳化剂体系,其低温稳定性都很好。它们能够与溶剂油形成非常好的配伍,起到将乳液500-600nm粒径分布的胶粒很好地分散稳定的作用。在低温下,复配乳化剂保护下的乳液均匀分布的小粒径乳胶粒形成水化层,乳胶粒之间不容易发生聚集、融合、挤压,进而提高了乳液在<-25℃低温下的稳定性。

附图说明

- [0025] 图1为本发明实施例一的粒径测试曲线图；
[0026] 图2为本发明实施例二的粒径测试曲线图；
[0027] 图3为本发明实施例三的粒径测试曲线图；
[0028] 图4为本发明对比例一的粒径测试曲线图；
[0029] 图5为本发明对比例二的粒径测试曲线图。

具体实施方式

[0030] 实施例1

[0031] 本发明提供了一种压裂用低温抗冻的聚合物乳液稠化剂，制备方法是：

[0032] S1. 水相的配制：以质量份数计丙烯酰胺20份，丙烯酸14份，抗盐单体2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠5份，链转移剂甲酸钠0.002份，螯合剂二乙烯三胺五乙酸五钠0.04份，水溶性氧化剂叔丁基过氧化氢0.001份，用氨水9.5份将pH值调至6.2-6.5，最后加入蒸馏水10份，混合均匀得到水相溶液；

[0033] S2. 油相的配制：在反应釜中按质量分数比，矿物油Exxsol D80 9份，环烷基白油17份，乳化剂PEG-30二聚羟基硬脂酸酯1.8份，PPG-6-癸基十四醇聚醚-12 0.9份，最后加入油性引发生剂偶氮二异丁腈0.03份，混合均匀后得到黄色透明油相；

[0034] S3. 乳化均质：在上述配好的油相搅拌的情况下，将水相溶液缓慢地加入，充分搅拌5分钟，用强力均质机(18000-20000rpm/min)对该乳状液进行高速剪切乳化1.5分钟，使得乳化粘度达到布氏粘度800-1000cps；

[0035] S4. 聚合反应：乳化后，立即进行吹氮置换来祛氧，置换充分后逐渐加入还原剂溶液开启聚合反应，聚合反应过程中搅拌速度始终保持在500rpm/min. 焦亚硫酸钠进行引发聚合反应；

[0036] S5. 转相：聚合反应结束后，加入2.2份转相剂异构十三醇聚氧乙烯醚，0.5份壬基酚聚氧乙烯醚进行转相，混合均匀后得到了浅黄色-乳白色半透明的乳液，即为所述的压裂用低温抗冻性乳液型聚合物稠化剂。

[0037] 实施例2

[0038] S1. 水相的配制：以质量份数计丙烯酰胺15份，丙烯酸20份，抗盐单体2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠6份，链转移剂甲酸钠0.002份，螯合剂二乙烯三胺五乙酸五钠0.04份，水溶性氧化剂叔丁基过氧化氢0.001份，用氨水12份将pH值调至6.2-6.5，最后加入蒸馏水7份，混合均匀得到水相溶液；

[0039] S2. 油相的配制：在反应釜中按质量分数比，矿物油Exxsol D80 9份，环烷基白油17份，乳化剂PEG-30二聚羟基硬脂酸酯1.7份，PPG-6-癸基十四醇聚醚-12 1.0份，最后加入油性引发生剂偶氮二异丁腈0.03份，混合均匀后得到黄色透明油相；

[0040] S3. 乳化均质：与实施例1中S3的制备过程相同，在此不做赘述；

[0041] S4. 聚合反应：与实施例1中S4的制备过程相同，在此不做赘述；

[0042] S5. 转相：聚合反应结束后，加入2.0份辛基酚聚氧乙烯醚和0.8份AEO-9进行转相，混合均匀后得到了浅黄色-乳白色半透明的乳液，即为所述的压裂用低温抗冻性乳液型聚合物稠化剂。

[0043] 实施例3

[0044] 本发明提供了一种压裂用低温抗冻的聚合物乳液稠化剂,制备方法是:

[0045] S1. 水相的配制:以质量份数计丙烯酰胺13份,丙烯酸15份,抗盐单体2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠6份,链转移剂甲酸钠0.002份,螯合剂二乙烯三胺五乙酸五钠0.04份,水溶性氧化剂叔丁基过氧化氢0.001份,用氨水10.2份将pH值调至6.2-6.5,最后加入蒸馏水10份,混合均匀得到水相溶液;

[0046] S2. 油相的配制:在反应釜中按质量分数比,矿物油Exxsol D80 9份,环烷基白油17份,乳化剂PEG-30二聚羟基硬脂酸酯2.0份,PPG-6-癸基十四醇聚醚-12 0.8份乳化剂,最后加入油性引发剂偶氮二异丁腈0.03份,混合均匀后得到黄色透明油相;

[0047] S3. 乳化均质:与实施例1中S3的制备过程相同,在此不做赘述;

[0048] S4. 聚合反应:与实施例1中S3的制备过程相同,在此不做赘述;

[0049] S5. 转相:聚合反应结束后,加入2.1份转相剂异构十三醇聚氧乙烯醚,0.7份辛基酚聚氧乙烯醚进行转相,混合均匀后得到了浅黄色-乳白色半透明的乳液,即为所述的压裂用低温抗冻性乳液型聚合物稠化剂。

[0050] 对比例1

[0051] 对比例1与实施例1基本相同,不同之处在于

[0052] S2. 油相的配制:在反应釜中按质量分数比,矿物油Exxsol D100 24份,乳化剂PEG-30二聚羟基硬脂酸酯1.8份,PPG-6-癸基十四醇聚醚-12 0.9份,加入油性引发剂偶氮二异丁腈0.03份,混合均匀后得到黄色透明油相;其他的制备过程与实施例1都相同。

[0053] 本对比例合成的乳液放置在-25℃中24小时内凝结成了的固体,丧失了流动性,需要在室温下(23℃)放置30分钟以上才能完全变成液态,并且乳液中出现了若干不可融化的团块。

[0054] 对比例2:

[0055] 对比例2与实施例2基本相同,不同之处在于:

[0056] S2. 油相的配制:在反应釜中按质量分数比,矿物油Exxsol D80 9份,环烷基白油17份,乳化剂SPAN80 2.1份,TWEEN81 0.6份,最后加入油性引发剂偶氮二异丁腈0.03份,其它制备过程与实施例2完全相同。

[0057] 本对比例合成的乳液,在胶束的粒径从乳化后的0.6微米增加到乳液成品粒径的1.2微米;经把乳液在-25℃放置7天后,取出发现乳液上部处于流动状态,但是乳液底部出现了一些不容易分散的沉淀和团块。

[0058] 将上述实施例、对比例在-30℃放置30天,性能测试如下表:

[0059]

	-30° C 下放置 30 天	乳液粒径 粒径仪测试 Dv50
对比例 1	24 小时后变成固体	0.896 μm
对比例 2	7 天后变成固体	1.325 μm
实施例 1	均匀流动液体	0.572 μm
实施例 2	均匀流动液体	0.608 μm
实施例 3	均匀流动液体	0.596 μm

[0060] (1) 在抗冻性方面, 实施例1-3在-30℃放置30天后都可保持均匀流动的液体形态; 然而对比例1在24小时内凝结成固体, 原因是常规的Exxsol D100白油的倾点高于-20℃; 对比例2在7天内冻成固体, 是由于其粒径分布Dv(50)太大, 导致在低温重力下大量的胶束加速聚集, 越过势垒而失稳凝聚一起, 形成了沉淀和团块出现在底部。

[0061] (2) 粒径方面, 采用Mastersizer3000粒径仪进行测试。如下图1-图5所示, 实施例1-3中, 与传统的小分子乳化剂相比, PEG-30 二聚羟基硬脂酸酯的亲油基团-聚羟基硬脂酸酯的两个固定的大体积的长链在乳液的界面形成了一个特殊的不易转动的立体空间结构, 由于这种聚合型表面活性剂不可逆转地吸附在水油界面, 因此可得到一个十分稳定的油包水型乳液, 该乳化剂与具有低温稳定性的PPG-6-癸基十四醇聚醚-12复配, 将胶束的粒径维持在0.6 μm 左右; 对比例2的乳液粒径大于1.3 μm , 进而出现了上述表格中对抗冻性能的下降。

[0062] 综合的结果, 本发明制备的一种压裂用低温抗冻性乳液型聚合物稠化剂, 在低温下的乳液粒径控制以及在乳液本体置于<-25℃的耐冻性上, 都有显著性的提升。

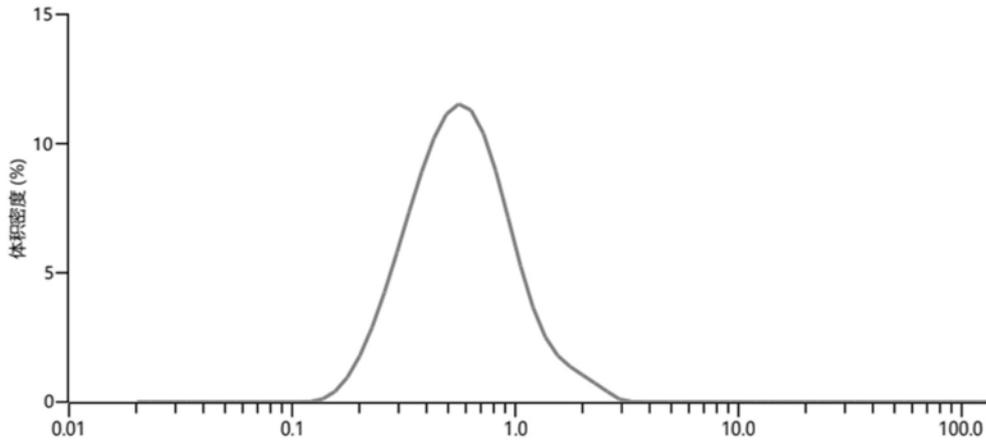


图1

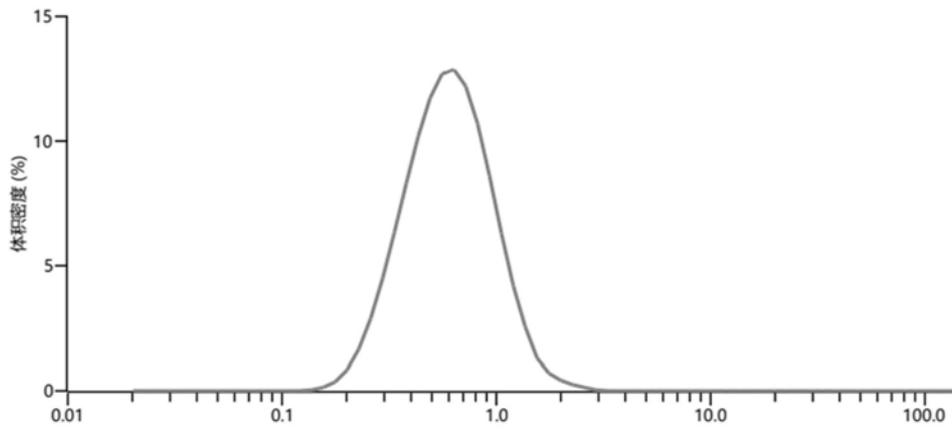


图2

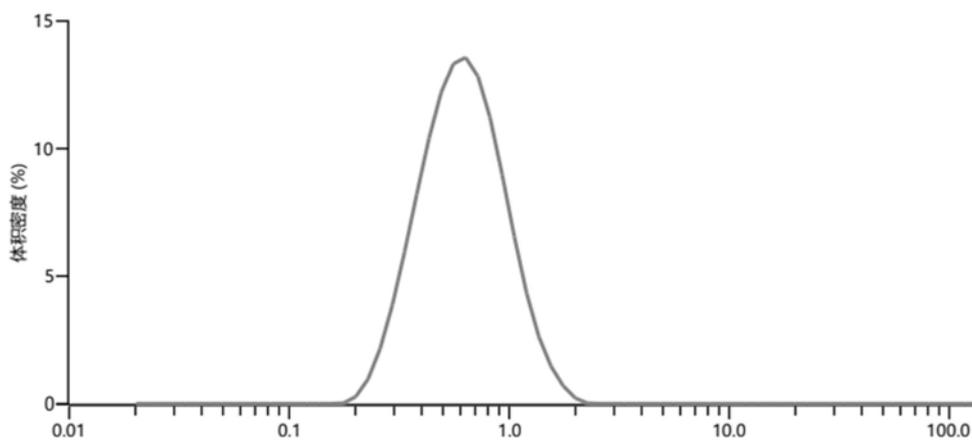


图3

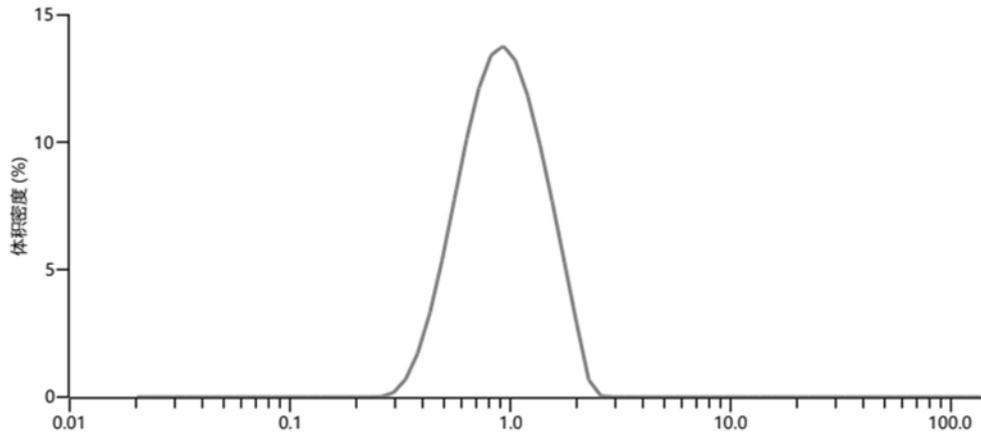


图4

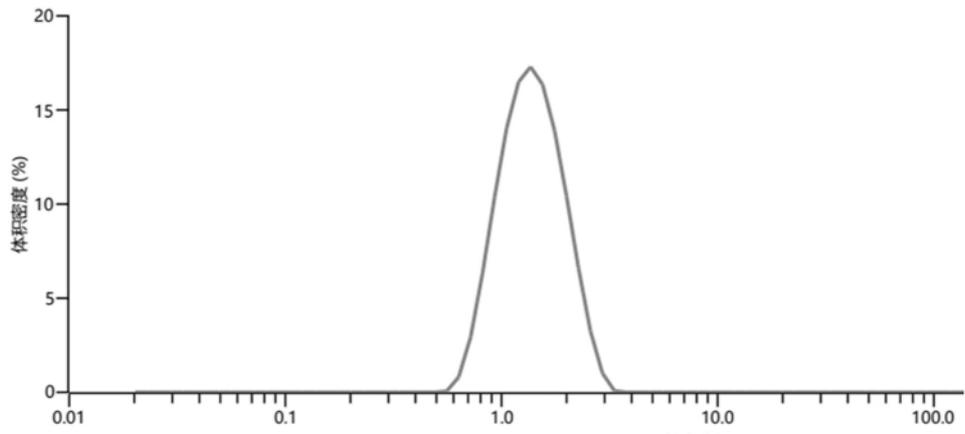


图5