



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104277819 B

(45)授权公告日 2017.09.15

(21)申请号 201310286143.9

CN 1487985 A,2004.04.07,

(22)申请日 2013.07.09

CN 101365767 A,2009.02.11,

(65)同一申请的已公布的文献号

US 8222455 A,2012.07.17,

申请公布号 CN 104277819 A

CN 102319550 A,2012.01.18,

CN 102585795 A,2012.07.18,

(43)申请公布日 2015.01.14

邹利宏.阴-阳离子表面活性剂复配研究与应用.《日用化学工业》.2001,第31卷(第5期),37-40.

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院

曹鹏青.压裂液体系研究的进展与展望.《内江科技》.2008,(第11期),126-127.

审查员 王婷

(72)发明人 鲍新宁 张卫东 沙鸥 李应成

(51)Int.Cl.

C09K 8/68(2006.01)

(56)对比文件

CN 101899293 A,2010.12.01,

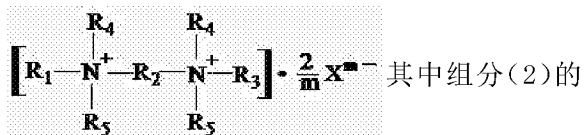
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

页岩气藏压裂液降阻剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种压裂液降阻剂及其制备方法,主要解决现有技术中降阻率较低的问题。本发明通过采用压裂液降阻剂,以重量份数计包括以下组份:(1)1份季铵盐双子表面活性剂;(2)0.01~100份烷基酰胺单聚氧乙烯醚羧酸盐;(3)10~10000份水;其中组分(1)的分子通式为:



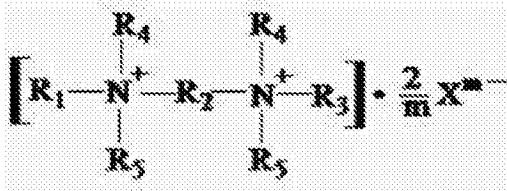
R₃,R₆为C₁~C₃₀的烃基,R₂为C₂~C₆的亚烃基,R₄,R₅为C₁~C₄的烃基,X^{m-}为阴离子;n=1~10,M选自碱金属、碱土金属、NH₄中任意一种,y是M与COO的摩尔比,当M为碱金属时y=1,当M碱土金属时y=0.5的技术方案,较好地解决了该问题,可用于页岩气开采过程中。

CN 104277819 B

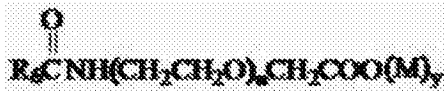
1. 一种页岩气藏压裂液降阻剂,以重量份数计包括以下组份:

- (1) 1份季铵盐双子表面活性剂;
- (2) 1.6份烃基酸酰胺单聚氧乙烯醚羧酸盐;
- (3) 10~1000份水;

其中组分(1)的分子通式为:



其中组分(2)的分子通式为:



R_1, R_3, R_6 为 $C_1 \sim C_{30}$ 的烃基, R_2 为 $C_2 \sim C_6$ 的亚烃基, R_4, R_5 为 $C_1 \sim C_4$ 的烃基; X^{m-} 为阴离子,其中 m 为该阴离子的阴电荷数; $n=1 \sim 10$, M 选自碱金属、碱土金属、 NH_4 中任意一种, y 是 M 与 COO 的摩尔比,当 M 为碱金属时 $y=1$,当 M 为碱土金属时 $y=0.5$ 。

2. 根据权利要求1所述压裂液降阻剂,其特征在于 R_1, R_3 为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基、烯基、芳基中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述压裂液降阻剂,其特征在于 R_6 为 $C_{12} \sim C_{24}$ 的烷烃基、烯烃基、芳烃基中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述压裂液降阻剂,其特征在于 $n=2 \sim 6$ 。

5. 根据权利要求1所述压裂液降阻剂,其特征在于 X^{m-} 为 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 SO_3H^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$ 、 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ 、 CH_3SO_3^- 、 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ 中的任意一种。

6. 根据权利要求1所述压裂液降阻剂,其特征在于组分(1)为 $R_1=R_3=C_8 \sim C_{24}$ 的季铵盐双子表面活性剂的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的压裂液降阻剂,其特征在于所述组分(2)为 $R_6=C_{12} \sim C_{24}$, $n=2 \sim 6$ 的烃基酸酰胺单聚氧乙烯醚羧酸盐中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的压裂液降阻剂的制备方法,包括如下步骤:在搅拌作用下,将所需量的季铵盐双子表面活性剂、烃基酸酰胺单聚氧乙烯醚羧酸盐加入到所需量的水中混合而得。

9. 权利要求1至7中任一项所述压裂液降阻剂在页岩气开采过程中的应用。

页岩气藏压裂液降阻剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于页岩气藏压裂液降阻剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 页岩气是指主体位于暗色泥页岩或高碳泥页岩中,以吸附或游离状态为主要存在方式的天然气聚集。根据页岩气可采资源底数和开采潜力,页岩气已成为继致密砂岩气和煤层气之后的第三种重要的资源。页岩气储层具有渗透率极低的特点,90%以上的页岩气井需要采取压裂等增产措施沟通天然裂缝,实现经济开采的重要因素之一就是裂缝的发育程度。美国是最早开发页岩气的国家,我国与美国在页岩气地质条件上具有许多相似之处,页岩气富集地质条件优越,具有与相当可观的页岩气资源开发潜力。页岩气开采技术主要包括水平井分段压裂技术、重复压裂技术、同步压裂技术和清水压裂技术等,这些技术不断提高着页岩气井的产量。清水压裂是指应用在清水中加入降阻剂、活性剂、防膨剂或线性胶等作为工作液进行的压裂作业。清水压裂具有成本低、伤害低以及能够深度解堵等优点。清水压裂很少需要清理,基本上不存在残渣伤害问题,且可提供更长的裂缝,并将压裂支撑剂运到远至裂缝网络。该技术自1997年在美国首次成功使用以来,已发展成为页岩气开发的一个重要手段。

[0003] 油层水力压裂的过程是在地面采用高压大排量的泵,利用液体传压的原理,将具有一定粘度的压裂液,以大于油层的吸收能力的压力向油层注入,并使井筒内压力逐渐升高,从而在井底憋起高压,当此压力大于井壁附近的地应力和地层岩石的抗张强度时,便在井底附近地层产生裂缝;继续注入带有支撑剂的携砂液,裂缝向前延伸并填以支撑剂,关井后裂缝闭合在支撑剂上,从而在井底附近地层内形成具有一定几何尺寸和高导流能力的填砂裂缝,达到增产增注的目的。压裂液的用量大,而且需要经过地下长距离的传输,因此需要耗费巨大的能量。在页岩气压裂过程中,随着排量的提高,工作液在管线中的摩擦阻力将成倍地增加,使施工的泵压大部分消耗在克服管路摩阻上,实际作用于产层用于压开产层的压力不大;又因摩阻增大,排量难于提高,裂缝很难向前延伸,达不到形成缝网的目的。所以降低压裂液在管线及地层的摩阻是提高排量、提高液体效率的有效途径。降阻剂的加入可以大大降低压裂液体系的摩阻,这样在同样的泵压下,压裂液就可以传输的更快、更远,能够降低能耗,从而产生经济效益。

[0004] 根据降阻剂的作用原理可以将水基降阻剂可分为高柔性高分子和粘弹性表面活性剂两种。高分子量高柔性线性高分子主要包括聚丙烯酰胺类聚合物、羟丙基瓜胶等植物胶高分子以及纤维素类高分子。高分子聚合物可以在流体当中自由伸展,抑制流体分子在湍流区发生的分子碰撞而产生的能量损耗,达到降阻的目的。高分子聚合物降阻剂的优点在于使用浓度低,较低浓度就可以实现降阻目的。专利US 4637418A报道了采用含2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 结构的高分子聚合物与醇类复配,可形成一种压裂液降阻剂。但这类降阻剂的缺点在于在高分子在高剪切速率下容易断裂而使分子量下降,甚至失去降阻功能,这种降解是永久的,不可逆的。此外,高分子聚合物降阻剂另一个缺点在于容易吸

附到储层壁面上,改变储层的润湿性,造成水锁伤害。粘弹性表面活性剂降阻剂主要包括季铵盐类阳离子表面活性剂、甜菜碱两性离子表面活性剂等。其作用机理为当表面活性剂浓度达到一定值时,在管道剪切作用下,溶液中形成了粘弹性网状结构,可以将湍流漩涡中的一部分动能储存起来,减少漩涡动能损耗,达到降阻目的,随着剪切速率的提高,这种粘弹性网状结构还可以增强,提高降阻效果。表面活性剂降阻剂的优点主要体现在以下三个方面:一是降阻性能优良;二是表面活性剂不会发生剪切降解而导致降阻作用消失;三是可以降低压裂液的表面张力,抑制水锁伤害。因此粘弹性表面活性剂降阻剂体系有良好的应用前景,越来越受到人们的重视。

[0005] US 4615825公开了采用十六烷基三甲基氢氧化铵、水杨酸、氢氧化钠按照适当比例复配可形成粘弹性表面活性剂;专利WO 116117A1报道了利用阴离子表面活性剂(例如油酸钠)与阳离子表面活性剂(例如十八烷基三甲基氯化铵)按照一定比例复配,可形成具有粘弹性的体系;专利CN 1177974描述了烷基甜菜碱与硫酸盐型或者磺酸盐型阴离子表面活性剂复配,形成一种粘弹性表面活性剂。但现有技术中含降阻剂的压裂液体系存在降阻效率低的问题。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中含降阻剂的压裂液体系降阻效率较低的问题,提供一种适用于页岩气藏压裂液体系的降阻剂。该压裂液体系的降阻剂用于页岩气开采过程中,具有降阻效率高的特点。

[0007] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一相对应的压裂液降阻剂的制备方法。

[0008] 本发明所要解决的技术问题之三是上述技术问题之一所述压裂液降阻剂在页岩气开采过程中的应用。

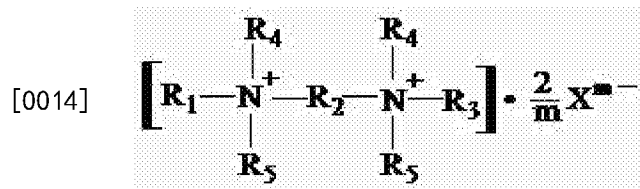
[0009] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:页岩气藏压裂液降阻剂,以重量份数计包括以下组份:

[0010] (1) 1份季铵盐双子表面活性剂;

[0011] (2) 0.01~100份烃基酸酰胺单聚氧乙烯醚羧酸盐;

[0012] (3) 10~10000份水

[0013] 其中组分(1)的分子通式为:



[0015] 其中组分(2)的分子通式为



[0017] $\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_6$ 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 的烃基, R_2 为 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 的亚烃基, R_4, R_5 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烃基, X^{m-} 为阴离子,其中 m 为该阴离子的阴电荷数; $n=1 \sim 10$, M 选自碱金属、碱土金属、 NH_4 中任意一种, y 是 M

与COO的摩尔比,当M为碱金属时 $y=1$,当M碱土金属时 $y=0.5$ 。

[0018] 上述技术方案中 R_1, R_3 优选为 $C_8 \sim C_{24}$ 的烷基、烯基、芳基中的任意一种; R_6 优选为 $C_{12} \sim C_{24}$ 的烷烃基、烯烃基、芳烃基中的任意一种。优选 $n=2 \sim 6$ 。 X^m 的 m 没有特别限制,可以为1、2、3、4,直至10000,均可以达到本发明目的;优选 m 为1,此时 X^m 更优选为 $F^-、Cl^-、Br^-、I^-、NO_3^-、SO_3H^-、CH_3COO^-、HO-C_6H_4-COO^-、CH_3-C_6H_4-SO_3^-、CH_3SO_3^-、HO-CH_2COO^-、CH_3CH(OH)COO^-$ 中的任意一种; m 为2时 X^m 优选 SO_4^{2-} 、二元羧酸根,其中二元羧酸根的例子有草酸根、丙二酸根、丁二酸根、戊二酸根、己二酸根、酒石酸根等; m 为3时,例如柠檬酸根; m 为4时,例如均四苯甲酸根。除了 X^m 为简单的阴离子外,还可以是多聚阴离子形式例如多聚磷酸根、聚丙烯酸根等。

[0019] 上述技术方案中,组分(1)优选为 $R_1=R_3=C_8 \sim C_{24}$ 的季铵盐双子表面活性剂的至少一种;组分(2)优选为 $R_6=C_{12} \sim C_{24}, n=2 \sim 6$ 的烃基酸酰胺单聚氧乙烯醚羧酸盐中的至少一种;所述组分(3)水可以是去离子水、河水、地下水、海水等,出于施工方便、节约水资源等方面的考虑,可以直接使用施工现场蓄水。本发明实施例和比较例中采用的水为西南油气分公司川西地区须五区块施工现场蓄水池收集的雨水。

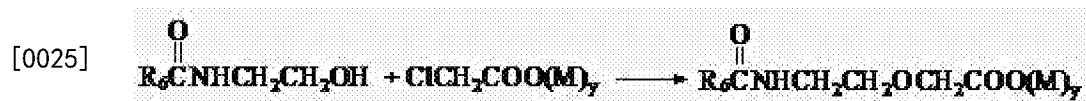
[0020] 所述压裂液降阻剂以重量百分含量计,重量份数优选包括1份季铵盐双子表面活性剂、0.1~10份烃基酸酰胺单聚氧乙烯醚羧酸盐、10~1000份水。关于组分(2)可以从市场购得,也可以采用现有常规合成手段合成,例如合成路线:

[0021] 一、 $n=1$ 时的合成路线

[0022] 1、一乙醇胺与 R_6COOH 反应生成N-(2-羟乙基)酰胺

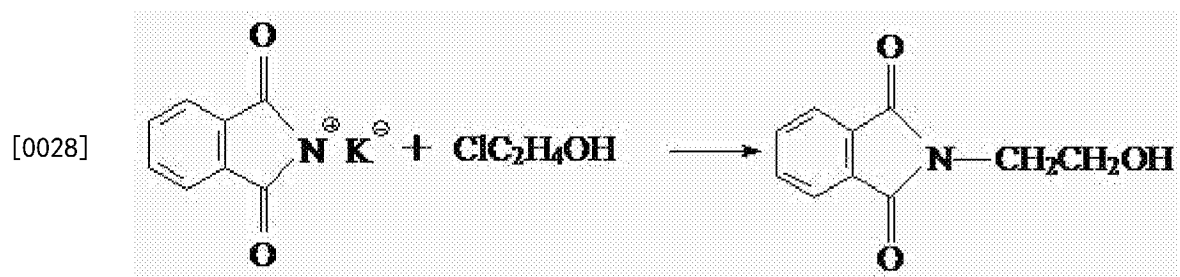


[0024] 2、N-(2-羟乙基)酰胺与氯乙酸钠反应

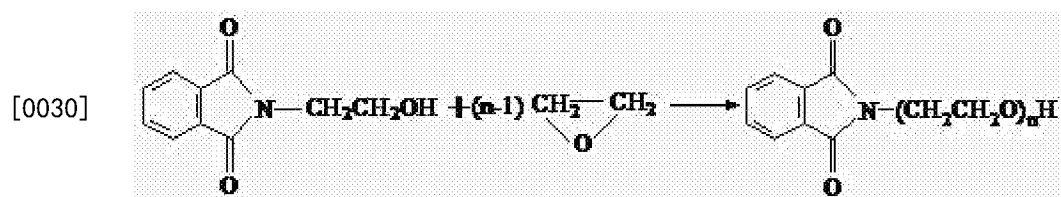


[0026] 二、当 $n \geq 2$ 时可以采用下述路线合成:

[0027] 1、盖布瑞尔合成反应:氯乙醇与邻苯二甲酰亚胺钾盐反应得到N-(2-羟乙基)-邻苯二甲酰亚胺

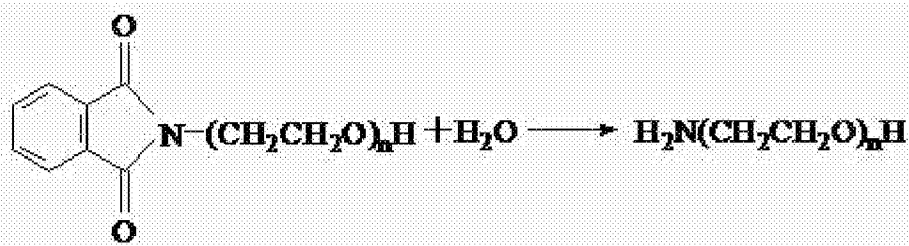


[0029] 2、环氧乙烷加成反应:N-(2-羟乙基)-邻苯二甲酰亚胺与环氧乙烷反应



[0031] 3、水解反应:得单端氨基聚氧乙烯醚

[0032]



[0033]

4、单端氨基聚氧乙烯醚与 R_6COOH 反应生成烃基酸酰胺单聚氧乙烯醚

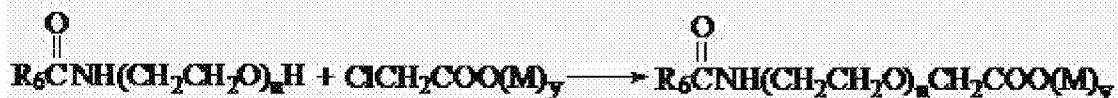
[0034]



[0035]

5、Williamson反应：碱性条件下与氯乙酸盐反应

[0036]



[0037] 为解决上述技术问题之二，本发明采用如下技术方案：上述技术问题之一所述压裂液降阻剂的制备方法如下：将所需量的季铵盐双子表面活性剂、烃基酸酰胺单聚氧乙烯醚羧酸盐，溶解到所需量的水中混合而得。

[0038] 为解决上述技术问题之三，本发明采用的技术方案如下：上述技术问题之一任一所述压裂液降阻剂在页岩气开采过程中的应用。

[0039] 本发明适用于页岩气藏储层，川西地区须五储层采用本发明的压裂液降阻剂，降阻率可达到90%以上，取得了较好的技术效果，可应用于页岩气藏开采生产中。

附图说明

[0040] 图1是用于评价本发明压裂液降阻剂的降阻效果的多功能流动回路仪示意图。

[0041] 图1中，1为动力泵，2为交联剂罐，3为交联剂泵，4为差压传感器，5为热交换器，6为基液罐，7为供液泵，8为废液罐，9为排空管线。

具体实施方式

[0042] 【实施例1】

[0043] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0044] (1) 将辛烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中，滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间，在65℃条件下反应6小时。反应结束后，蒸除溶剂得到白色固体粉末 $\text{C}_{8-4-\text{C}_8}$ 。

[0045] (2) 将月桂酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中，加入氢氧化钠粉末(2mol)，在65℃下碱化2小时，加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol)，回流反应6小时。然后加入300ml水，用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2，静止分层，分出有机相，继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相，静止分层，分出有机相，蒸除溶剂。然后，用5wt%的氢氧化钠水溶液中和有机相得月桂酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚羧酸盐。

[0046] (3) 将1重量份 $\text{C}_{8-4-\text{C}_8}$ 季铵盐双子表面活性剂、2重量份月桂酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚羧酸盐，溶解到300份水中，搅拌2小时，形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂，组成见表

1。

[0047] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0048] 按照SY/T 6376-2008压裂液通用技术条件中的方法进行压裂液降阻剂室内降阻性能评价,将清水装入多功能流动回路仪(装置示意图见图1),测定清水通过管路时的稳定压差 Δp_1 ;按照同样的方法测定上述压裂液降阻剂流经管路时的稳定压差 Δp_2 ,按公式(1)计算降阻率 η :

$$[0049] \quad \eta = \frac{\Delta p_1 - \Delta p_2}{\Delta p_1} \times 100\% \quad (1)$$

[0050] 从得到的摩阻压力数据中选取排量为 $2.5\text{m}^3/\text{min}$ 的压裂液流经内径为62mm油管时的降阻率值,结果见表2。

[0051] 【实施例2】

[0052] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0053] (1)将十二烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴乙烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末 $C_{12-2}-C_{12}$ 。

[0054] (2)将月桂酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中和有机相得月桂酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚羧酸盐。

[0055] (3)将1份 $C_{12-2}-C_{12}$ 季铵盐双子表面活性剂、3份月桂酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚羧酸盐,溶解到400份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0056] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0057] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0058] 【实施例3】

[0059] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0060] (1)将十二烷基二甲基叔胺(1mol)和1,6-二溴己烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末 $C_{12-6}-C_{12}$ 。

[0061] (2)将棕榈酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中和有机相得棕榈酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚羧酸盐。

[0062] (3)将1份 $C_{12-6}-C_{12}$ 季铵盐双子表面活性剂、2份棕榈酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚羧酸盐,溶解到300份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0063] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0064] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0065] 【实施例4】

[0066] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0067] (1) 将十六烷基二甲基叔胺(1mol)和1,2-二溴乙烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末C_{16-2-C16}。

[0068] (2) 将棕榈酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中和有机相得棕榈酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐。

[0069] (3) 将1重量份C_{16-2-C16}季铵盐双子表面活性剂、1.6重量份棕榈酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐,溶解到260重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0070] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0071] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0072] 【实施例5】

[0073] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0074] (1) 将十六烷基二甲基叔胺(1mol)和1,2-二溴乙烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末C_{16-2-C16}。

[0075] (2) 将油酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中和有机相得油酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚羧酸盐。

[0076] (3) 将1重量份C_{16-4-C16}季铵盐双子表面活性剂、1.6重量份油酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚羧酸盐,溶解到260重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0077] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0078] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0079] 【实施例6】

[0080] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0081] (1) 将十六烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末C_{16-4-C16}。

[0082] (2) 将芥酸酰胺单聚氧乙烯(4)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中和有机相得芥酸酰胺单聚氧乙烯(4)醚羧酸盐。

[0083] (3)将1重量份C_{16-4-C₁₆}季铵盐双子表面活性剂、1.6重量份芥酸酰胺单聚氧乙烯(4)醚羧酸盐,溶解到260重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0084] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0085] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0086] **【实施例7】**

[0087] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0088] (1)将十六烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末C_{16-4-C₁₆}。

[0089] (2)将芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中和有机相得芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐。

[0090] (3)将1重量份C_{16-4-C₁₆}季铵盐双子表面活性剂、1.6重量份芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐,溶解到260重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0091] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0092] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0093] **【实施例8】**

[0094] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0095] (1)将十六烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末C_{16-4-C₁₆}。

[0096] (2)将芥酸酰胺单聚氧乙烯(10)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中和有机相得芥酸酰胺单聚氧乙烯(10)醚羧酸盐。

[0097] (3)将1重量份C_{16-4-C₁₆}季铵盐双子表面活性剂、1.6重量份芥酸酰胺单聚氧乙烯(10)醚羧酸盐,溶解到260重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0098] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0099] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0100] **【实施例9】**

[0101] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0102] (1)将十六烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6

小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末 $C_{16-4-C_{16}}$ 。

[0103] (2)将芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中中和有机相得芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐。

[0104] (3)将1重量份 $C_{16-4-C_{16}}$ 季铵盐双子表面活性剂、1.2重量份芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐和0.4重量份油酸酰胺氧乙烯(4)醚羧酸盐,溶解到260重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0105] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0106] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0107] **【实施例10】**

[0108] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0109] (1)将十六烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末 $C_{16-4-C_{16}}$ 。

[0110] (2)将芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中中和有机相得芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐。

[0111] (3)将1重量份 $C_{16-4-C_{16}}$ 季铵盐双子表面活性剂、1.2重量份芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐和0.4重量份油酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐,溶解到260重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0112] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0113] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0114] **【实施例11】**

[0115] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0116] (1)将十六烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末 $C_{16-4-C_{16}}$ 。

[0117] (2)将芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中中和有机相得芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐。

[0118] (3)将1重量份 $C_{16-4-C_{16}}$ 季铵盐双子表面活性剂、1.2重量份芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐和0.4油酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐,溶解到500重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0119] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0120] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0121] **【实施例12】**

[0122] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0123] (1)将十六烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末C_{16-4-C16}。

[0124] (2)将芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中和有机相得芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐。

[0125] (3)将1重量份C_{16-4-C16}季铵盐双子表面活性剂、1.2重量份油芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐和0.4油酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐,溶解到1000重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0126] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0127] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0128] **【实施例13】**

[0129] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0130] (1)将十六烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末C_{16-4-C16}。

[0131] (2)将芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中和有机相得芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐。

[0132] (3)将1重量份C_{16-4-C16}季铵盐双子表面活性剂、1重量份芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐和0.8重量份油酸酰胺单聚氧乙烯(8)醚羧酸盐,溶解到280重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0133] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0134] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0135] **【实施例14】**

[0136] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0137] (1)将十八烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末C_{18-4-C18}。

[0138] (2)将油酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠

(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中中和有机相得油酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐。

[0139] (3)将1重量份C_{18-4-C₁₈}季铵盐双子表面活性剂、1.6重量份油酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐,溶解到260重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0140] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0141] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0142] **【实施例15】**

[0143] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0144] (1)将十八烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末C_{18-4-C₁₈}。

[0145] (2)将芥酸酰胺单聚氧乙烯(4)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中中和有机相得芥酸酰胺单聚氧乙烯(4)醚羧酸盐。

[0146] (3)将1重量份C_{18-4-C₁₈}季铵盐双子表面活性剂和1.2重量份芥酸酰胺单聚氧乙烯(4)醚羧酸盐,溶解到220重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0147] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0148] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0149] **【实施例16】**

[0150] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0151] (1)将二十二烷基二甲基叔胺(1mol)和1,4-二溴丁烷(0.5mol)溶解在200ml乙醇溶液中,滴加浓度为5wt%的氢氧化钠水溶液控制体系的pH在9~9.5之间,在65℃条件下反应6小时。反应结束后,蒸除溶剂得到白色固体粉末C_{22-4-C₂₂}。

[0152] (2)将芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚(1mol)和苯(500ml)加入到装有搅拌、冷凝回流装置的反应器中,加入氢氧化钠粉末(2mol),在65℃下碱化2小时,加入粉末状氯乙酸钠(1.2mol),回流反应6小时。然后加入300ml水,用浓度为18wt%的盐酸调节pH=2,静止分层,分出有机相,继续用500ml、pH=2的盐酸水溶液洗涤有机相,静止分层,分出有机相,蒸除溶剂。然后,用5wt%的氢氧化钠水溶液中中和有机相得芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐。

[0153] (3)将1重量份C_{22-4-C₂₂}季铵盐双子表面活性剂和100重量份芥酸酰胺单聚氧乙烯(6)醚羧酸盐,溶解到10000重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂,组成见表1。

[0154] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0155] 性能评价方法同实施例1,为了方便比较将结果列于表2中。

[0156] **【比较例1】**

[0157] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0158] 按照专利CN 100510316C的方法将0.99%(w/w)N,N-二甲基-N-乙基甘氨酸瓢儿菜基酯氯化物、0.5%(w/w)乙酸、0.5%(w/w)乙酸钾、4.0%(w/w)氯化钾及94.0%(w/w)水配制成粘弹性压裂液降阻剂。

[0159] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0160] 性能评价方法同实施例1,降阻率数据为46%。

[0161] **【比较例2】**

[0162] 1. 压裂液降阻剂的制备

[0163] 将1重量份十六烷基三甲基氯化铵季铵盐表面活性剂、0.8重量份二十二烷基胺聚氧乙烯(2)醚羧酸盐,溶解到180重量份水中,搅拌2小时,形成均匀透明的粘弹性压裂液降阻剂。

[0164] 2. 压裂液降阻剂性能评价

[0165] 性能评价方法同实施例1,降阻率数据为53%。

[0166] **【比较例3】**

[0167] 将3重量份实施例1合成的C_{8-4-C₈}季铵盐双子表面活性剂溶解于300重量份的水中,搅拌2小时,得到压裂液降阻剂,压裂液降阻剂性能评价方法同实施例1,降阻率数据为35%。

[0168] **【比较例4】**

[0169] 将3重量份实施例1合成的月桂酸酰胺单聚氧乙烯(2)醚羧酸盐溶解于300重量份的水中,搅拌2小时,得到压裂液降阻剂,压裂液降阻剂性能评价方法同实施例1,降阻率数据为43%。

[0170] 表1(待续) 实施例1-16压裂液组成

[0171]

实施例	组分(1)		组分(2)				水, 重量份
	结构参数	重量份	结构参数	重量份	结构参数	重量份	
1	$R_1-R_3=C_6H_{12}$ $R_4-R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_8$ $X=Br, m=1$	1	$R_6-C_{10}H_{20}, m=2$ $M=Na, y=1$	2	-	-	300
2	$R_1-R_3=C_{12}H_{24}$ $R_4-R_5=CH_3$ $R_7=C_2H_4$ $X=Br, m=1$	1	$R_6-C_{10}H_{20}, m=2$ $M=Na, y=1$	3	-	-	400
3	$R_1-R_3=C_{12}H_{24}$ $R_4-R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_8$ $X=Br, m=1$	1	$R_6-C_{10}H_{20}, m=2$ $M=Na, y=1$	2	-	-	300
4	$R_1-R_3=C_{18}H_{36}$ $R_4-R_5=CH_3$ $R_7=C_2H_4$ $X=Br, m=1$	1	$R_6-C_{15}H_{30}, m=6$ $M=Na, y=1$	1.6	-	-	260
5	$R_1-R_3=C_{18}H_{36}$ $R_4-R_5=CH_3$ $R_7=C_2H_4$ $X=Br, m=1$	1	$R_6-C_{17}H_{34}, m=2$ $M=Na, y=1$	1.6	-	-	260
6	$R_1-R_3=C_{18}H_{36}$ $R_4-R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_8$ $X=Br, m=1$	1	$R_6-C_{27}H_{54}, m=4$ $M=Na, y=1$	1.6	-	-	260
7	$R_1-R_3=C_{18}H_{36}$ $R_4-R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_8$ $X=Br, m=1$	1	$R_6-C_{27}H_{54}, m=6$ $M=Na, y=1$	1.6	-	-	260
8	$R_1-R_3=C_{18}H_{36}$ $R_4-R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_8$ $X=Br, m=1$	1	$R_6-C_{27}H_{54}, m=10$ $M=Na, y=1$	1.6	-	-	260
9	$R_1-R_3=C_{18}H_{36}$ $R_4-R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_8$ $X=Br, m=1$	1	$R_6-C_{27}H_{54}, m=6$ $M=Na, y=1$	1.2	$R_8-C_{17}H_{34}, m=4$ $M=Na, y=1$	0.4	260
10	$R_1-R_3=C_{18}H_{36}$ $R_4-R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_8$	1	$R_6-C_{27}H_{54}, m=6$ $M=Na, y=1$	1.2	$R_8-C_{17}H_{34}, m=6$ $M=Na, y=1$	0.4	260

[0172] 表1(续) 实施例1-16压裂液组成

[0173]

实施例	组分(1)		组分(2)				水, 重量份
	结构参数	重量份	结构参数	重量份	结构参数	重量份	
11	$R_1=R_3=C_nH_{2n}$ $R_4=R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_9, X=B, m=1$	1	$R_6=C_{2n}H_{4n}, n=6$ $M=N, y=1$	1.2	$R_8=C_{17}H_{35}, n=6$ $M=N, y=1$	0.4	500
12	$R_1=R_3=C_nH_{2n}$ $R_4=R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_9$ $X=B, m=1$	1	$R_6=C_{2n}H_{4n}, n=6$ $M=N, y=1$	1.2	$R_8=C_{17}H_{35}, n=6$ $M=N, y=1$	0.4	1000
13	$R_1=R_3=C_nH_{2n}$ $R_4=R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_9$ $X=B, m=1$	1	$R_6=C_{2n}H_{4n}, n=6$ $M=N, y=1$	1	$R_8=C_{17}H_{35}, n=8$ $M=N, y=1$	0.8	200
14	$R_1=R_3=C_nH_{2n}$ $R_4=R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_9$ $X=B, m=1$	1	$R_6=C_{17}H_{35}, n=6$ $M=N, y=1$	1.6	—	—	260
15	$R_1=R_3=C_nH_{2n}$ $R_4=R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_9$ $X=B, m=1$	1	$R_6=C_{2n}H_{4n}, n=4$ $M=N, y=1$	1.2	—	—	220
16	$R_1=R_3=C_{2n}H_{4n}$ $R_4=R_5=CH_3$ $R_7=C_4H_9$ $X=B, m=1$	1	$R_6=C_{2n}H_{4n}, n=6$ $M=N, y=1$	100	—	—	10000

[0174] 表2 实施例1-16压裂液降阻率

实施例	降阻率%
1	55
2	57
3	59
4	62
5	70
6	75
7	85
8	78
9	83
10	91
11	86
12	81
13	82
14	68

15	65
16	62

[0175] 压裂液的降阻效果与组分(1)、(2)的疏水碳链的长度密切相关,当 $R_1=R_3$ 为 $C_{16}\sim C_{18}$, R_6 为 $C_{17}\sim C_{21}$ 时降阻效果较好;另外,降阻效果也与聚氧乙烯链段的长度有一定的关系,当 n 为4~6时,效果较好。

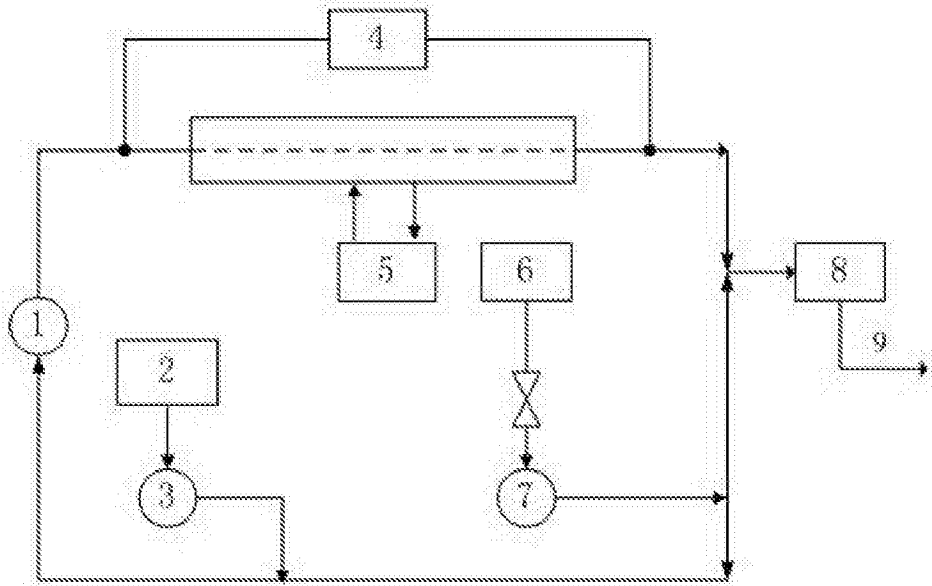


图1