



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105273708 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201410314430. 0

(22) 申请日 2014. 07. 03

(71) 申请人 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

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石
油化工研究院

(72) 发明人 喻德峰 翟晓东 沈少春 王辉辉
沙鸥 李应成

(51) Int. Cl.

C09K 8/68(2006. 01)

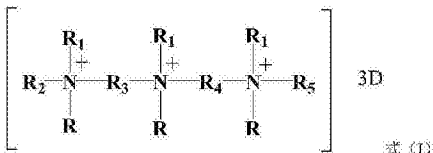
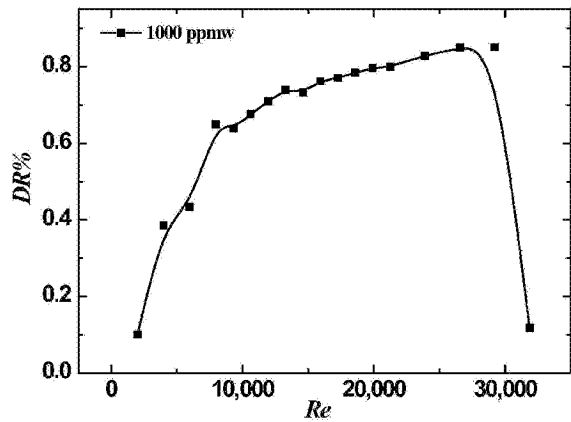
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

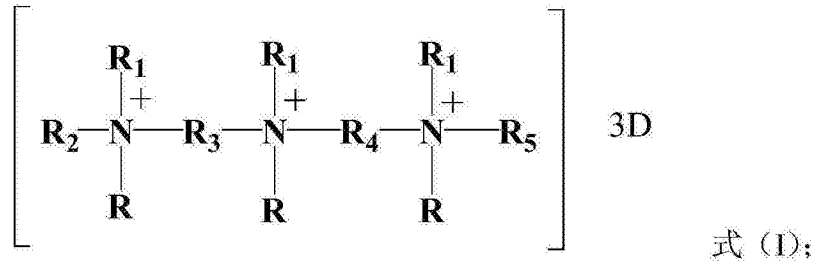
压裂液减阻剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种压裂液减阻剂及其制备方法和应用,主要解决现有技术中存在的表面活性剂减阻剂降阻率低的问题,本发明通过采用一种新型压裂液减阻剂,包括式(I)所述的阳离子表面活性剂和有机酸盐;其中,R是含有8~24个碳原子的饱和或不饱和脂族基,R₁、R₂和R₅独立选自1~4个碳原子的烷基或者2~4个碳原子的羟烷基,R₃和R₄是1~6个碳原子的亚烷基,D为卤素离子中的一种;其中,所述阳离子表面活性剂与所述芳香酸盐的重量比为1:(1~50);所述有机酸盐选自脂肪酸盐、脂肪磺酸盐、芳香酸盐中的至少一种的技术方案,较好地解决了该技术问题,可用于页岩气压裂开采工艺中。

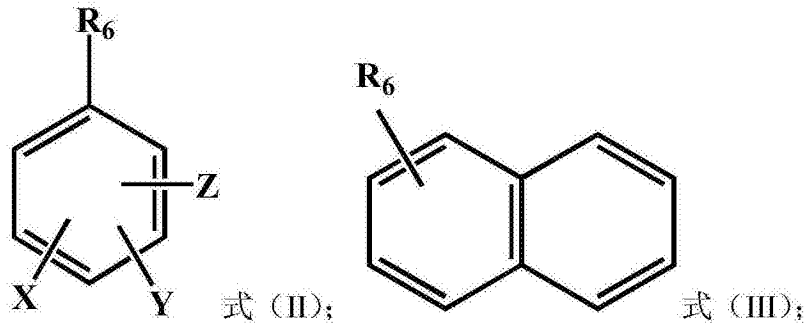


1. 压裂液减阻剂,包括式(I)所述的阳离子表面活性剂和有机酸盐;其中,R是含有8~24个碳原子的饱和或不饱和脂族基,R₁、R₂和R₅独立选自1~4个碳原子的烷基或者2~4个碳原子的羟烷基,R₃和R₄独立选自1~6个碳原子的亚烷基,D为卤素离子中的一种;



其中,所述阳离子表面活性剂与所述有机酸盐的重量比为1:(1~50);所述有机酸盐选自脂肪酸盐、脂肪磺酸盐、芳香酸盐中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的压裂液减阻剂,其特征是所述芳香酸盐选自式(II)或者式(III)所示的芳香酸盐中的至少一种;



其中,R₆独立选自-SO₃M或-COOW,M和W独立选自H、碱金属或NH₄;X选自H或者C₁~C₄的烷基;Y和Z独立取自H、氟、氯、溴、碘、OH。

3. 根据权利要求1所述的压裂液减阻剂,其特征是R₁、R₂和R₅独立选自甲基、乙基或丙基中的一种。

4. 根据权利要求1所述的压裂液减阻剂,其特征是R₃和R₄独立选自2~6个碳原子的亚烷基。

5. 根据权利要求1所述的压裂液减阻剂,其特征是所述芳香酸盐选自苯甲酸盐、苯磺酸盐、卤代苯甲酸盐、卤代苯甲酸盐、羟基取代苯甲酸盐或羟基取代苯磺酸盐中的至少一种。

6. 根据权利要求2所述的压裂液减阻剂,其特征是R₆选自-COOW。

7. 权利要求1~6所述的压裂液减阻剂的制备方法,包括以下步骤:

a) 所述阳离子表面活性剂的制备

通过3~6倍摩尔数的化学式为R-D的化合物与结构式为(R₁R₂)NR₃N(R₁)R₄N(R₁R₅)的三叔胺反应制得所述阳离子表面活性剂;

b) 所述压裂液减阻剂的制备

将步骤a)中制得的阳离子表面活性剂与所述的有机酸盐按所述比例混合均匀,得到所述的压裂液减阻剂。

8. 权利要求1至6中任一项所述压裂液减阻剂在压裂液中的应用。

-
9. 根据权利要求 8 中所述的应用,其特征是所述压裂液为水基压裂液,其中所述阳离子表面活性剂和有机酸盐的质量体积浓度为 $0.1 \sim 10\text{kg}/\text{m}^3$ 。
10. 根据权利要求 8 所述的应用,其特征是所述应用的使用温度是 $10 \sim 85^\circ\text{C}$ 。

压裂液减阻剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及压裂液减阻剂及其制备方法和其在压裂液中的应用,特别是在水基压裂液中的应用。

背景技术

[0002] 页岩气藏普遍属于超低孔、低渗储层,渗透率比致密碎屑岩气藏的渗透率还要低2-3个数量级,针对此类气藏,压裂改造是勘探开发的重要手段。适用于开采低渗、低孔非常规储层的压裂技术在页岩气藏开采中得到了越来越多的应用。然而,注入水受到管道以及岩石层中流动剪切应力的阻碍,流体排量会大大降低。有效降低液体的摩阻可以减少对设备的需求,在一定程度上降低施工成本。因此,为了减低摩阻,滑溜水压裂液中一般需要加入减阻剂添加剂。

[0003] 最早的水基减阻剂是聚合物,但是溶液聚合物产物本身粘度大,聚合物含量低,溶解时间长,化学性质不稳定,因此给运输和使用带来了极大的不便。最关键的是,聚合物减阻剂高分子减阻剂一般为线性分子,分子量大于50万,但是在强剪切力、高温等因素的作用下,长链结构将被破坏,并且无法修复。因此,能够形成蠕虫状胶束的表面活性剂减阻剂引起了广泛的关注。而且表面活性剂可以有效减少注入流体与储层流体、岩石之间的接触角和表面张力,降低减阻水在页岩储层中流动的毛细管力,进而提高压裂效果。

[0004] 表面活性剂蠕虫状胶束在低雷诺系数下(小于 10^4)以一种无序排列的方式存在于水溶液中,对流动剪切几乎没有作用。在高雷诺系数下(大于 10^4),胶束的定向排列导致了非常明显的减阻效果。而在更高的雷诺系数下(大于 10^5),高剪切应力破坏了蠕虫状胶束,减阻效果快速降低。表面活性剂体系具有明显减阻效果的雷诺系数范围取决于很多因素,比如:总浓度、配比、表面活性剂疏水链长等等。

[0005] 大量文献表明,阳离子表面活性剂和有机盐混合体系容易形成蠕虫状胶束。其中一些体系有效运用到管道的热交换应用中(美国专利号:4705860,名称, quaternary ammonium salts and their use as drag reduction agents),但是大部分阳离子表面活性剂/有机盐体系,比如十六烷基三甲基溴化铵/水杨酸钠体系在高雷诺系数下容易从蠕虫状胶束变成球状胶束,失去减阻性能。为了在高雷诺系数下具有减阻性能,需要表面活性剂减阻剂具有较高的浓度,一般达到2000ppmw。现在我们合成了寡聚阳离子表面活性剂,发现该类型的表面活性剂和有机盐的复配可以有效降低减阻剂配方的浓度,取得了很好的减阻效果。寡聚表面活性剂是由连接基团将两个或多个单链表面活性剂结构通过化学键相连而成的表面活性剂分子。根据表面活性剂分子中头基和疏水链数量,寡聚表面活性剂通常可以分为二聚、三聚、四聚、乃至更高聚合度等类型。本发明采用了三聚阳离子表面活性剂和有机盐的复配组合物。

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存在的表面活性剂减阻剂降阻率

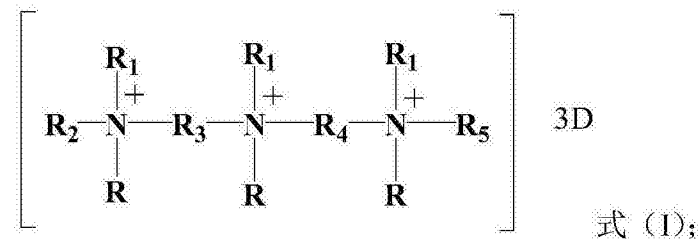
低的问题,提供一种新的压裂液减阻剂,该减阻剂用于压裂液中具有降阻率高、使用浓度低的优点。

[0007] 本发明所要解决的技术问题之二是提供解决上述技术问题之一所述压裂液减阻剂的制备方法。

[0008] 本发明所要解决的技术问题之三是提供上述技术问题之一所述压裂液减阻剂在压裂液中的应用。

[0009] 为了解决上述技术问题之一,本发明的技术方案如下:一种压裂液减阻剂,包括式(I)所述的阳离子表面活性剂和有机酸盐;其中,R是含有8~24个碳原子的饱和或不饱和脂族基, R_1 、 R_2 和 R_5 独立选自1~4个碳原子的烷基或者2~4个碳原子的羟烷基, R_3 和 R_4 独立选自1~6个碳原子的亚烷基,D为卤素离子中的一种;

[0010]



[0011] 其中,所述阳离子表面活性剂与所述有机酸盐的重量比为1:(1~50);所述有机酸盐选自脂肪酸盐、脂肪磺酸盐、芳香酸盐中的至少一种。

[0012] 上述技术方案中,R优选为12~24个碳原子的脂肪烃基,进一步优选为12~24个碳原子的烷基或烯烃基。

[0013] 上述技术方案中, R_1 、 R_2 和 R_5 独立优选甲基、乙基或丙基。

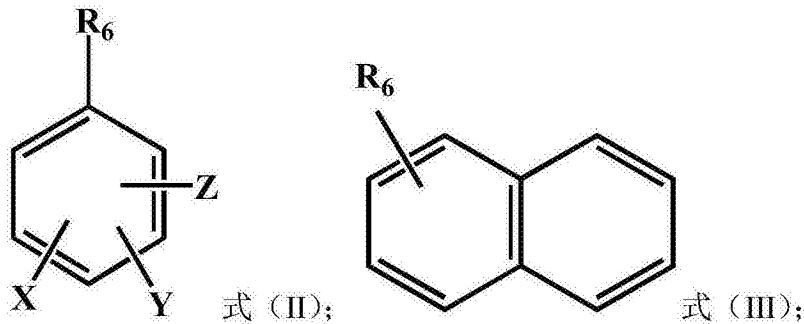
[0014] 上述技术方案中, R_3 和 R_4 独立优选2~3个碳原子的亚烷基; R_3 和 R_4 进一步优选为相同的2~3个碳原子的亚烷基。

[0015] 上述技术方案中,D优选为氯离子、溴离子或碘离子中的一种。

[0016] 上述技术方案中,所述脂肪酸盐优选为脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐、脂肪胺聚氧乙烯醚羧酸盐中的至少一种;更优选为烷基醇聚氧乙烯醚羧酸盐、烷基胺聚氧乙烯醚羧酸盐中的至少一种;进一步优选为 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基醇聚氧乙烯醚羧酸盐、 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基胺聚氧乙烯醚羧酸盐中的至少一种,其中EO链段的加和数优选为1~20;最优选为 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基醇聚氧乙烯醚羧酸钾、 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基胺聚氧乙烯醚羧酸钾中的至少一种,其中EO链段的加和数优选为2~10。所述脂肪磺酸盐优选为脂肪醇聚氧乙烯醚磺酸盐、脂肪胺聚氧乙烯醚磺酸盐中的至少一种;更优选为烷基醇聚氧乙烯醚磺酸盐、烷基胺聚氧乙烯醚磺酸盐中的至少一种;进一步优选为 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基醇聚氧乙烯醚磺酸盐、 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基胺聚氧乙烯醚磺酸盐中的至少一种,其中EO链段的加和数优选为1~20;最优选为 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基醇聚氧乙烯醚磺酸钾、 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基胺聚氧乙烯醚磺酸钾中的至少一种,其中EO链段的加和数优选为2~10。

[0017] 上述技术方案中,所述芳香酸盐优选式(II)或者式(III)所示的芳香酸盐中的至少一种;

[0018]



[0019] 其中, R_6 独立选自 $-SO_3M$ 或 $-COOW$, M 和 W 独立选自 H 、碱金属或 NH_4 ; X 选自 H 或者 $C_1 \sim C_4$ 的烷基; Y 和 Z 独立取自 H 、氟、氯、溴、碘、 OH ; R_6 进一步优选为 $-COOW$ 。

[0020] 上述技术方案中, 所述芳香酸盐优选自苯甲酸盐、苯磺酸盐、卤代苯甲酸盐、卤代苯甲酸盐、羟基取代苯甲酸盐或羟基取代苯磺酸盐中的至少一种。

[0021] 上述技术方案中, 最优的技术方案是: 压裂液减阻剂, 包括式 (I) 所述的阳离子表面活性剂和芳香酸盐; 所述芳香酸盐选自式 (II) 或者式 (III) 所示的芳香酸盐中的至少一种; 其中, R 是含有 $12 \sim 24$ 个碳原子的饱和或不饱和脂族基, 更优选为 $12 \sim 24$ 个碳原子的脂肪烃基, 进一步优选为 $12 \sim 24$ 个碳原子的烷基或烯烃基; R_1 、 R_2 和 R_5 独立选自 $1 \sim 4$ 个碳原子的烷基或者 $2 \sim 4$ 个碳原子的羟烷基, R_3 和 R_4 是 $2 \sim 3$ 个碳原子的亚烷基, D 优选为氯离子、溴离子或者碘离子; R_6 为 $-COOW$, W 选自 H 、碱金属或 NH_4 ; X 选自 H 或者 $C_1 \sim C_4$ 的烷基; Y 和 Z 中仅一个为 OH , Y 和 Z 中另外一个取自 H 、氟、氯、溴、碘。此时最高减阻率可维持在 80% 以上。

[0022] 上述技术方案中, 所述压裂液减阻剂可以包括水, 其中所述阳离子表面活性剂和芳香酸盐的质量体积浓度优选为 $0.1 \sim 10kg/m^3$ 。

[0023] 本发明的压裂液减阻剂为便于储运可以分别以固体形式供应, 现场分别添加到压裂液中使用; 也可以先混合均匀后以固体混合物形式供应, 现场加入到压裂液中使用; 为便于现场使用也可以水溶液的形式供应。本发明压裂液减阻剂还可以包括本领域常用的其它组份, 例如粘土稳定剂、杀菌剂、阻垢剂、 pH 调节剂、抗滤失剂、破乳剂等等。

[0024] 当本发明采用水溶液形式时, 可以采用浓溶液的形式, 当使用时稀释即可, 或者优选直接配成现场使用的浓度, 现场使用的浓度优选所述阳离子表面活性剂和芳香酸盐总计占所述压裂液的 $0.1 \sim 10kg/m^3$ 。

[0025] 为了解决上述技术问题之二, 本发明的技术方案如下: 上述技术问题之一所述技术方案中任一技术方案所述压裂液减阻剂的制备方法, 包括以下步骤:

[0026] a) 所述阳离子表面活性剂的制备

[0027] 通过 $3 \sim 6$ 倍摩尔数的化学式为 $R-D$ 的化合物与结构式为 $(R_1R_2)NR_3N(R_1)R_4N(R_1R_5)$ 的三叔胺反应制得所述阳离子表面活性剂;

[0028] b) 所述水基压裂液减阻剂的制备

[0029] 将步骤 a) 中制得的阳离子表面活性剂与所述的有机酸盐按所述比例混合均匀, 得到水基压裂液减阻剂。

[0030] 上述技术方案中, 所述化学式为 $R-D$ 的化合物与结构式为 $(R_1R_2)NR_3N(R_1)R_4N(R_1R_5)$ 的三叔胺反应优选在无水乙醇介质中回流反应, 制得的阳离子表面活性剂优选在无水乙醇介质中重结晶制得; 所述的三叔胺优选 $N, N, N', N'', N'' - 五甲基二乙烯三胺$ 、

N, N, N', N'', N'' - 五甲基二丙烯三胺、N, N, N', N'', N'' - 五甲基二己烯三胺中的至少一种；所述的混合均匀可以进一步优选将阳离子表面活性剂与所述的有机酸盐按所述比例与水混合均匀，可以进一步与水混合均匀为膏状物或水溶液形式。

[0031] 为了解决上述技术问题之三，本发明的技术方案如下：上述技术问题之一所述技术方案中任一技术方案所述压裂液减阻剂在压裂液中的应用。

[0032] 上述技术方案中，优选方案为：所属压裂液优选为水基压裂液；所述应用的使用温度优选为 10 ~ 85℃；所述阳离子表面活性剂和有机酸盐总计在压裂液中的浓度优选为 0.1 ~ 10kg/m³，所述有机酸盐优选上述的芳香酸盐。

[0033] 本发明的压裂液减阻剂用于压裂液中，对压裂液的水质没有特别要求，可以使去离子水、清水、河水、污水、矿化度水、地层水等本领域技术人员所熟知的水质。

[0034] 本发明压裂液减阻剂的降阻率的测定方法如下：

[0035] 压裂液减阻剂的减阻率使用流动回路摩阻测试系统进行测试得到。实验测试水基溶液在长为 3 米内径为 1/2 英寸的不锈钢圆管内随着流速变化的压差变化。在进行湍流减阻流动研究时，测得湍流减阻流动的范宁摩擦系数随雷诺数的变化结果后，通过与相同雷诺数下的水的范宁摩擦系数做比较得到减阻率的大小。减阻率 DR 公式如下，由压差数据获得：

$$[0036] \quad DR = \frac{\Delta P_s - \Delta P}{\Delta P_s} \times 100\%$$

[0037] 式中：ΔP 为配制好的减阻剂流体通过测试管路时的压差，KPa；

[0038] ΔP_s 为清水通过测试管道时的压差，KPa。

[0039] 雷诺数 Re 是通过流动流体的参数定义：

$$[0040] \quad Re = \frac{4\rho Q}{\pi\mu D}$$

[0041] μ 为溶剂粘度，ρ 为流体的密度，Q 为流体流量，D 为管道内径，因此雷诺数与流量成正比关系。最终得到的数据为减阻率 DR 与雷诺系数之间的关系曲线。

[0042] 本发明中取固定雷诺系数 Re 为 20000 时的减阻率大小为该压裂液减阻剂的减阻率。

[0043] 本发明的技术关键是合成了寡聚阳离子表面活性剂，和有机酸盐按所述比例混合得到水基压裂液减阻剂，采用本发明的压裂液减阻剂用于压裂液，尤其是水基压裂液中，在使用温度 10 ~ 85℃，使用浓度 0.1 ~ 10kg/m³ 的条件下，降阻率可达 80%，取得较好的技术效果。

[0044] 下面通过说明书附图和具体实施方式对本发明进行详细说明。

附图说明

[0045] 图 1 是为实施例 3 在 25℃ 下测试的减阻率曲线

具体实施方式

[0046] 具体实施方式中的质谱数据中，M-Br 和 M-Cl 分别表示目标分子脱除溴原子或目

标分子脱除氯原子。

[0047] 【比较例 1】

[0048] 十六烷基三甲基溴化铵和水杨酸钠等质量复配,溶解到水中制得 2000ppmw 的降阻剂水溶液,在 25℃温度下沉淀。测试不同温度下的减阻率,50℃时最高仅为 65%。

[0049] 【比较例 2】

[0050] 将 1.5mol 溴代十二烷、0.5mol N, N, N', N'', N'' - 五甲基二乙烯三胺、300g 无水乙醇一并加入到配有密封机械搅拌、温度计、直型冷凝管、接受瓶的 2000ml 反应瓶中,油浴温度 100℃,反应回流 24h。得到的产物冷却下来在无水乙醇中重结晶得到白色固体,通过质谱确认为目标产物三聚阳离子表面活性剂 12-2-12-2-12[MS-ESI (m/z): 理论值, 920 ;实际值, 226.8(M/3 - Br)]。12-2-12-2-12 和十二烷基硫酸钠等质量复配,制得 1000ppmw 的水溶液,没有减阻效果。

[0051] 【实施例 1】

[0052] 将比较例 1 得到的产物三聚阳离子表面活性剂 12-2-12-2-12 和苯磺酸钠等质量比混合。溶解到水中制得 1000ppmw 的澄清溶液,测试 25℃下的减阻率为 50%。

[0053] 【实施例 2】

[0054] 将比较例 1 得到的产物三聚阳离子表面活性剂 12-2-12-2-12 和苯甲酸钠等质量比混合。溶解到水中制得 1000ppmw 的澄清溶液,测试 25℃下的减阻率为 70%。

[0055] 【实施例 3】

[0056] 将比较例 1 得到的产物三聚阳离子表面活性剂 12-2-12-2-12 和水杨酸钠等质量比混合。溶解到水中制得 1000ppmw 的澄清溶液,测试 25℃下的减阻率为 80%。

[0057] 【实施例 4】

[0058] 将 1.5mol 溴代十二烷、0.5mol N, N, N', N'', N'' - 五甲基二丙烯三胺、300g 无水乙醇一并加入到配有密封机械搅拌、温度计、直型冷凝管、接受瓶的 2000ml 反应瓶中,油浴温度 100℃,反应回流 24h。得到的产物冷却下来在无水乙醇中重结晶得到白色固体,通过质谱确认为目标产物三聚阳离子表面活性剂 12-3-12-3-12[MS-ESI (m/z): 理论值, 948 ;实际值, 236(M/3 - Br)]。12-3-12-3-12 和水杨酸钠等质量比混合。溶解到水中制得 1000ppmw 的澄清溶液,测试 25℃下的减阻率为 80%。

[0059] 【实施例 5】

[0060] 将 1.5mol 溴代十四烷、0.5mol N, N, N', N'', N'' - 五甲基二丙烯三胺、300g 无水乙醇一并加入到配有密封机械搅拌、温度计、直型冷凝管、接受瓶的 2000ml 反应瓶中,油浴温度 100℃,反应回流 24h。得到的产物冷却下来在无水乙醇中重结晶得到白色固体,通过质谱确认为目标产物三聚阳离子表面活性剂 14-3-14-3-14[MS-ESI (m/z): 理论值, 1032 ;实际值, 264(M/3 - Br)]。14-3-14-3-14 和水杨酸钠等质量比混合。溶解到水中制得 1000ppmw 的澄清溶液,测试 25℃下的减阻率为 80%。

[0061] 【实施例 6】

[0062] 将 1.5mol 溴代十六烷、0.5mol N, N, N', N'', N'' - 五甲基二丙烯三胺、300g 无水乙醇一并加入到配有密封机械搅拌、温度计、直型冷凝管、接受瓶的 2000ml 反应瓶中,油浴温度 100℃,反应回流 24h。得到的产物冷却下来在无水乙醇中重结晶得到白色固体,通过质谱确认为目标产物三聚阳离子表面活性剂 16-3-16-3-16[MS-ESI (m/z): 理论值, 1116 ;

实际值, 292(M/3 - Br)]。16-3-16-3-16 和水杨酸钠等质量比混合。溶解到水中制得 1000ppmw 的澄清溶液, 测试 25℃ 下的减阻率为 80%。

[0063] 【实施例 7】

[0064] 1mol 油醇, 0.02mol N,N-二甲基甲酰胺一并加入 1000ml 反应瓶中, 油浴温度 40℃, 1.1mol 146g 二氯亚砷逐渐加入, 1.5h 滴完, 之后继续回流 2h, 升温油浴温度 80℃ 继续回流 2h。油泵旋蒸得到纯品氯代十八烯烃 0.95mol。红外显示产物中没有反应物油醇。将 1.5mol 氯代十八烯烃、0.5mol N,N,N',N'',N''-五甲基二乙烯三胺、300g 无水乙醇一并加入到配有密封机械搅拌、温度计、直型冷凝管、接受瓶的 2000ml 反应瓶中, 油浴温度 100℃, 反应回流 24h。得到的产物冷用正己烷洗涤, 得到白色固体沉淀, 通过质谱确认为目标产物三聚阳离子表面活性剂 18-3-18-3-18 [MS-ESI (m/z): 理论值, 1060.5; 实际值, 318(M/3 - Cl)]。18-3-18-3-18 和水杨酸钠等质量比混合。溶解到水中制得 1000ppmw 的澄清溶液, 测试 25℃ 下的减阻率, 最高减阻率保持在 80%。

[0065] 【实施例 8】

[0066] 将比较例 1 得到的产物三聚阳离子表面活性剂 12-2-12-2-12 和水杨酸钠等质量比混合。溶解到水中制得 1000ppmw 的澄清溶液, 测试 10℃ 下的减阻率为 80%。

[0067] 【实施例 9】

[0068] 将比较例 1 得到的产物三聚阳离子表面活性剂 12-2-12-2-12 和水杨酸钠等质量比混合。溶解到水中制得 5000ppmw 的澄清溶液, 测试 85℃ 下的减阻率为 60%。

[0069] 表 1

[0070]

	减阻剂	减阻率
比较例 1	十六烷基三甲基溴化铵、水杨酸钠	65% (25℃)
比较例 2	12-2-12-2-12、十二烷基硫酸钠	0(25℃)
实施例 1	12-2-12-2-12 和苯磺酸钠	67% (25℃)
实施例 2	12-2-12-2-12 和苯甲酸钠	71% (25℃)
实施例 3	12-2-12-2-12 和水杨酸钠	80% (25℃)
实施例 4	12-3-12-3-12 和水杨酸钠	80% (25℃)
实施例 5	14-3-14-3-14 和水杨酸钠	80% (25℃)
实施例 6	16-3-16-3-16 和水杨酸钠	80% (25℃)
实施例 7	18-3-18-3-18 和水杨酸钠	81% (25℃)
实施例 8	12-2-12-2-12 和水杨酸钠	80% (10℃)

实施例 9	12-2-12-2-12 和水杨酸钠	66% (85°C)
-------	--------------------	------------

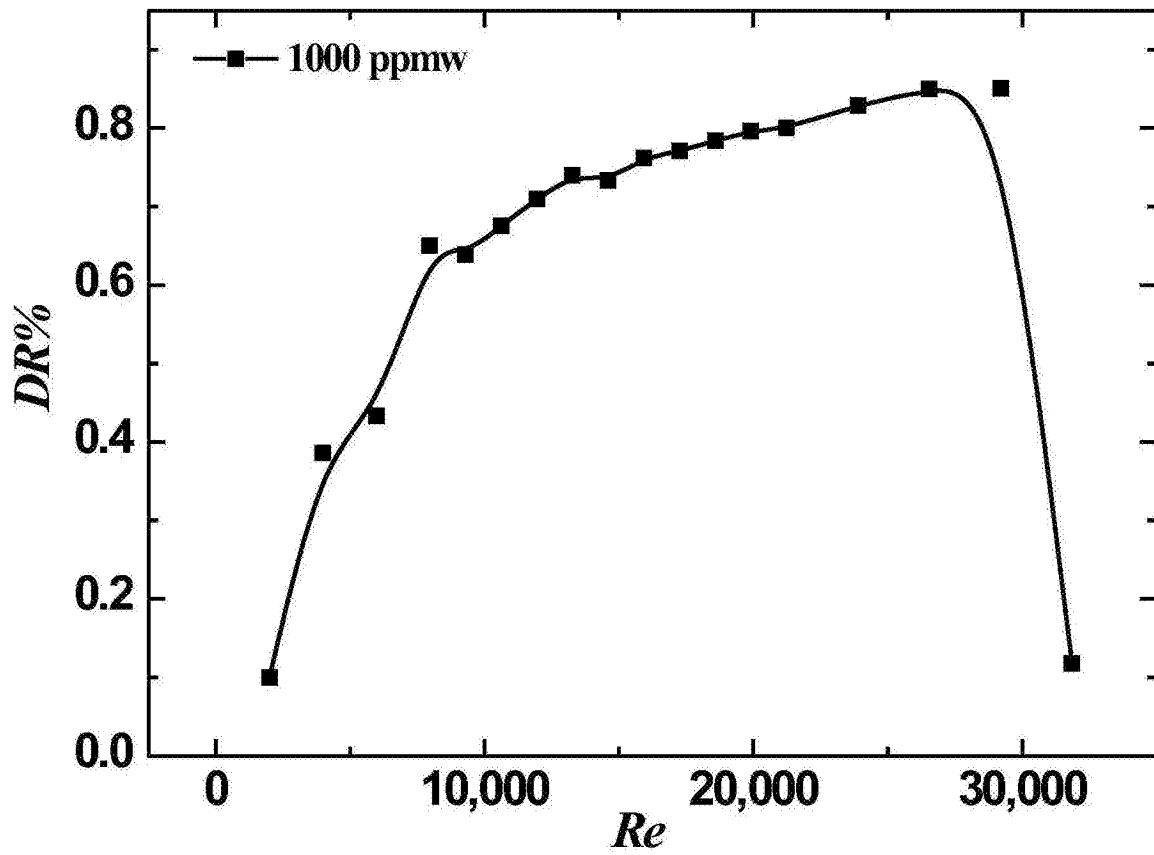


图 1