



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104974298 B

(45)授权公告日 2017.04.26

(21)申请号 201410141066.2

C08F 220/06(2006.01)

(22)申请日 2014.04.10

C08F 220/58(2006.01)

C09K 8/68(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104974298 A

(43)申请公布日 2015.10.14

(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北京
化工研究院

(72)发明人 张文龙 黄凤兴 伊卓 赵方圆

刘希

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 王崇 李婉婉

(51)Int.Cl.

C08F 220/56(2006.01)

(56)对比文件

CN 103602329 A,2014.02.26,

CN 102060965 A,2011.05.18,

US 4551513 A,1985.11.05,

US 6784141 B1,2004.08.31,

WO 2013/150203 A1,2013.10.10,

Y. YONG TAN.THE SYNTHESIS OF POLYMERS
BY TEMPLATE POLYMERIZATION.《Prog. Polym.
Sci》.1994,第19卷561-588.

Ai-Hong Liu 等.1H NMR study on
microstructure of a novel acrylamide/
methacrylic acid template copolymer in
aqueous solution.《Colloid Polym Sci》
.2006,381-388.

审查员 赵佳睿

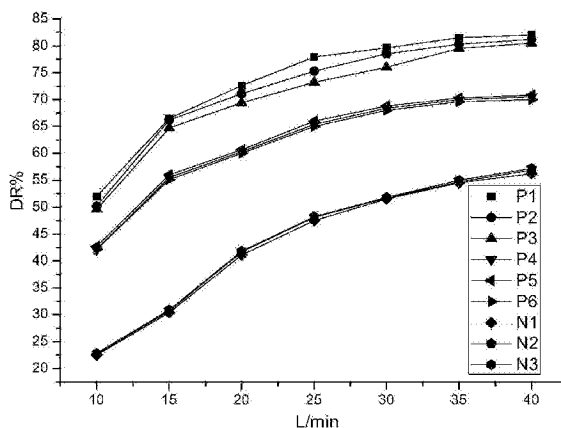
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

一种压裂用降阻剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种压裂用降阻剂的制备方法,该方法包括:(1)将丙烯酰胺系单体、含双键的阴离子单体、阳离子聚合物模板、分散剂、分子量调节剂、无机盐和水混合并调节pH值,得到pH值为4-7的水溶液;(2)在惰性气氛下,将步骤(1)得到的水溶液与引发剂分批接触,并进行聚合反应;其中,所述阳离子聚合物模板的分子量小于100万,所述阳离子聚合物模板的结构式如式(I)所示,本发明还涉及一种上述方法制备的压裂用降阻剂。本发明的制备方法合成的降阻剂具有降阻率高、地层伤害性低、粘土膨胀抑制性高、水溶性好和绿色环保等优点。

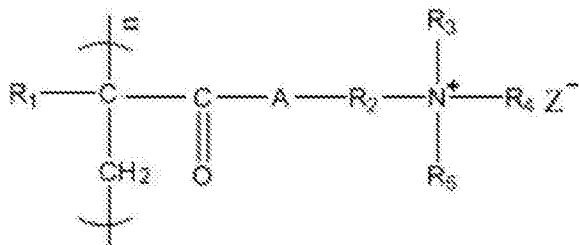


1. 一种压裂用降阻剂的制备方法,其特征在于,该方法包括:

(1) 将丙烯酰胺系单体、含双键的阴离子单体、阳离子聚合物模板、分散剂、分子量调节剂、无机盐和水混合并调节pH值,得到pH值为4-7的水溶液;

(2) 在惰性气氛下,将步骤(1)得到的水溶液与引发剂分批接触,并进行聚合反应;

其中,所述阳离子聚合物模板的粘均分子量小于100万,所述阳离子聚合物模板的结构式如式(I)所示:



(I)

R₁是氢或甲基;

A是O或NH;

R₂是C₁-C₆的亚烷基;

R₃、R₄、R₅是C₁-C₆的烷基;

Z是氯、溴或碘。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述阳离子聚合物模板选自聚甲基丙烯酰氧丙基三甲基氯化铵、聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、聚丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵和聚N,N,N-三甲基-3-[(1-氧代-2-丙烯基)氨基]丙基氯化铵中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述阳离子聚合物模板为聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,相对于100重量份的所述丙烯酰胺系单体,所述阳离子聚合物模板的用量为1-10重量份;所述含双键的阴离子单体的用量为0.1-40重量份;所述分散剂的用量为5-10重量份;所述分子量调节剂的用量为0.1-10重量份;所述无机盐的用量为150-350重量份;所述水的用量为200-700重量份;所述引发剂的用量为0.1-5重量份。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,相对于100重量份的所述丙烯酰胺系单体,所述阳离子聚合物模板的用量为1-5重量份;所述含双键的阴离子单体的用量为10-30重量份;所述分散剂的用量为5-8重量份;所述分子量调节剂的用量为0.1-5重量份;所述无机盐的用量为200-300重量份;所述水的用量为300-600重量份;所述引发剂的用量为0.1-3重量份。

6. 根据权利要求1-5中任意一项所述的方法,其中,所述丙烯酰胺系单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺中的至少一种。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述丙烯酰胺系单体为丙烯酰胺。

8. 根据权利要求1-5中任意一项所述的方法,其中,所述含双键的阴离子单体选自含双键的不饱和羧酸及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐,含双键的不饱和磺酸及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐,含双键的不饱和膦酸及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐,含双键的不饱和磺甲基化或膦酰氧化的丙烯酰胺及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐中的至少一种。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述含双键的阴离子单体选自含双键的不饱和羧酸及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐,含双键的不饱和磺酸及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中,所述含双键的阴离子单体为丙烯酸钠和/或2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述含双键的阴离子单体为丙烯酸钠。

12. 根据权利要求1-5中任意一项所述的方法,其中,所述分散剂为水溶性低分子量阴离子单体和/或水溶性低分子量非离子单体形成的聚合物。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中,所述水溶性低分子量阴离子单体选自丙烯酸及其盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸及其盐、甲基丙烯酸及其盐、乙烯磺酸及其盐、苯乙烯磺酸及其盐、甲叉琥珀酸及其盐、反丁烯二酸和烯丙基磷酸中的至少一种;所述水溶性低分子量非离子单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺中的至少一种。

14. 根据权利要求1-5中任意一项所述的方法,其中,所述分子量调节剂选自甲酸钠、乙酸钠、甘油和异丙醇中的至少一种。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中,所述分子量调节剂为甲酸钠。

16. 根据权利要求1-5中任意一项所述的方法,其中,所述无机盐选自硫酸钠、硫酸铵、硫酸镁、硫酸铝、磷酸钠、氯化钠、氯化镁、氯化钙、磷酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸铵和磷酸氢铵中的至少一种。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中,所述无机盐为硫酸铵。

18. 根据权利要求1-5中任意一项所述的方法,其中,所述引发剂为水溶性氧化还原体系引发剂和/或偶氮类引发剂,所述水溶性氧化还原体系引发剂选自过硫酸钾/亚硫酸氢钠、过硫酸铵/亚硫酸氢钠和过氧化氢/亚硫酸氢钠中的至少一种,所述偶氮类引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐。

19. 根据权利要求1-5中任意一项所述的方法,其中,在步骤(2)中,所述聚合反应的条件包括:温度为20-40℃,时间为12-36小时。

20. 根据权利要求1-19中任意一项所述的方法制备的压裂用降阻剂。

一种压裂用降阻剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种压裂用降阻剂,以及一种压裂用降阻剂的制备方法。

背景技术

[0002] 油气层水力压裂,简称压裂,是20世纪40年代发展起来的一项改造油气层渗流特性的工艺技术,是油气井增产、注水井增注的一项重要工艺措施。压裂液是压裂过程中的重要介质,常用的压裂液包括水基压裂液、油基压裂液、乳化压裂液、泡沫压裂液等。页岩气的储层具有低孔隙率和低渗透率的特点,开采难度大,目前主要采用滑溜水压裂工艺开采,压裂液由高压泵注入设备增压后,通过管柱高速泵入地层,高压高速条件下流体在管内流动过程中紊流现象严重,压裂液与管壁之间有较强的摩擦阻力,流体的摩擦阻力限制了流体在管道中的流动,造成管道输量降低和能量损耗增加。因此,需要采用在流体中添加降阻剂的方法来降低摩擦阻力的影响,提高施工效率。

[0003] 滑溜水中常用的压裂液降阻剂主要为胍胶和反相乳液聚丙烯酰胺类聚合物,胍胶压裂液降阻剂的溶解时间较长,一般在10-30min,无法满足页岩气压裂大排量、大流量在线配制的需求。另外,胍胶是一种半乳甘露聚糖,容易被微生物降解,添加杀菌剂的方法虽然可以在一定程度上延缓降解,但杀菌剂的使用同时也造成了更加严重的环境问题。反相乳液聚丙烯酰胺类聚合物这种压裂液降阻剂虽然溶解速度比较快,一般在5-15min,但由于反相乳液聚丙烯酰胺中含有大量的矿物油和表面活性剂,这种压裂液降阻剂注入地层后会造地地下水的污染,无法满足环保要求,矿物油和表面活性剂的应用也进一步增加了反排液的处理难度。

[0004] 专利申请CN103045226A公开了一种降阻剂及其制备方法和使用该降阻剂的滑溜水压裂液及其制备方法,这种降阻剂有较好的降阻性能和热稳定性,但有机溶剂占了降阻剂产品质量的40%~85%、非离子表面活性剂占了降阻剂产品质量的0~10%,具有严重的环境问题。

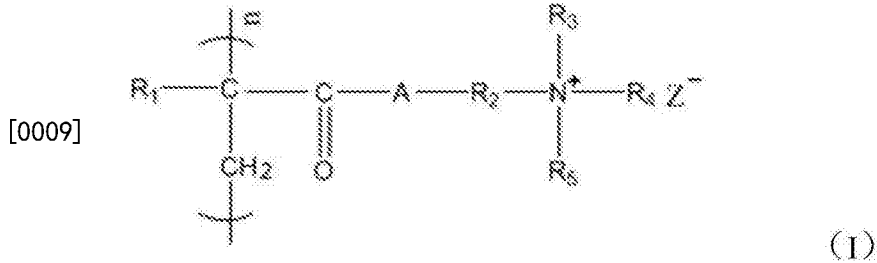
[0005] 专利申请CN102977877A公开了一种页岩气压裂用减阻剂及其制备方法,它是在盐水溶液中分散剂的保护下通过自由基引发丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠和丙烯酸钠三种单体进行无规共聚得到乳状、均匀分散的降阻剂,具有较好的耐剪切性能,但按照该专利申请的方法制备的产品放置过夜后结块,粘度很高,流动困难,无法满足现场施工要求,而且在流量较低条件下,该发明合成的降阻剂的降阻效率仅为20%。

[0006] 因此,急需一种不含有机溶剂和表面活性剂,并具有绿色环保、降阻率高、贮存稳定性好、高抗剪切性能好、地层伤害性低和粘土膨胀抑制性高优点的降阻剂及其制备方法。

发明内容

[0007] 本发明的目的是克服上述现有技术中降阻剂的降阻率低、贮存稳定性低、粘土膨胀抑制性低、抗剪切性能差和地层伤害性高等缺陷,提供一种压裂用降阻剂的制备方法,以及一种该方法制备的压裂用降阻剂。

[0008] 本发明的发明人在研究中发现, 只要将丙烯酰胺系单体、含双键的阴离子单体、阳离子聚合物模板、分散剂、分子量调节剂、无机盐和水混合制得pH值为4-7的水溶液, 然后将水溶液与引发剂接触进行聚合反应, 其中, 所述阳离子聚合物模板的分子量小于100万, 所述阳离子聚合物模板的结构式如下面式(I)所示, 即可制得绿色环保、降阻率高、贮存稳定性好、高抗剪切性能好、地层伤害性低和粘土膨胀抑制性高的降阻剂。



[0010] R₁是氢或甲基;

[0011] A是O或NH;

[0012] R₂是C₁-C₆的亚烷基;

[0013] R₃、R₄、R₅是C₁-C₆的烷基;

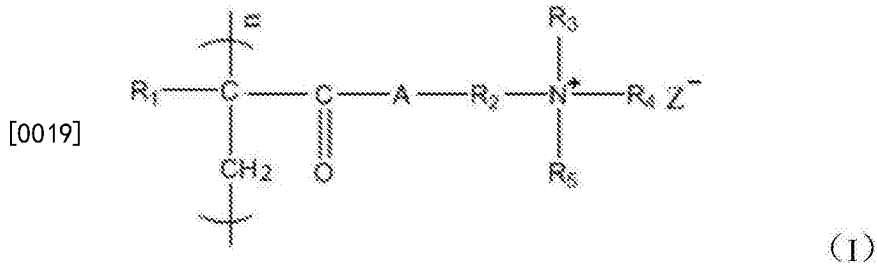
[0014] Z是氯、溴或碘。

[0015] 因此, 为了实现上述目的, 一方面, 本发明提供了一种压裂用降阻剂的制备方法, 该方法包括:

[0016] (1) 将丙烯酰胺系单体、含双键的阴离子单体、阳离子聚合物模板、分散剂、分子量调节剂、无机盐和水混合并调节pH值, 得到pH值为4-7的水溶液;

[0017] (2) 在惰性气氛下, 将步骤(1)得到的水溶液与引发剂分批接触, 并进行聚合反应;

[0018] 其中, 所述阳离子聚合物模板的分子量小于100万, 所述阳离子聚合物模板的结构式如式(I)所示:



[0020] R₁是氢或甲基;

[0021] A是O或NH;

[0022] R₂是C₁-C₆的亚烷基;

[0023] R₃、R₄、R₅是C₁-C₆的烷基;

[0024] Z是氯、溴或碘。

[0025] 另一方面, 本发明还提供了根据上述方法制备的压裂用降阻剂。

[0026] 与传统反相乳液的聚合方法相比, 本发明的制备方法采用在聚合反应体系中加入大分子聚合物模板的方法, 通过聚合物模板分子与聚合单体间的氢键、范德华相互作用、静电引力或共价键相互作用, 改变聚合反应速度、产品分子量及分子量分布、产品共聚单元的序列分布排列, 产物的空间构型; 通过调整丙烯酰胺系单元与阴离子单元嵌段的分布, 改变

了降阻剂聚合物的分子构型、空间结构,从而提高了产品的降阻性能,由于不同聚合单元嵌段的分布,降阻剂产品水解产物无不溶物出现,并且由于阴离子单元的相对集中,水解产物对粘土的水化膨胀性有着明显的抑制作用。

[0027] 本发明制得的降阻剂为流动性良好的乳白色液体,不易燃烧和爆炸,存储运输安全,该降阻剂的表观粘度为210-420mPas;另外,该降阻剂不含有机溶剂和表面活性剂,更加环保,生产成本也较低;且在水中快速溶解,不会形成鱼眼,满足滑溜水压裂在线混配的要求;质量浓度1%的降阻剂的水溶液的最大降阻率为70-82%;并且降阻剂水解产物无不溶物出现,对地层伤害性非常低,质量浓度1%降阻剂的水溶液的岩心伤害率为4.3-7.6%;质量浓度1%的降阻剂的水溶液的粘土膨胀抑制率为73-80.2%,对粘土膨胀有显著的抑制作用,因而在实际使用中不需要再添加新的防膨剂,显著地降低了滑溜水的成本。因此,本发明制得的降阻剂具有绿色环保、降阻率高、贮存稳定性好、粘土膨胀抑制性高和地层伤害性低等优点。

[0028] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0029] 图1是压裂用降阻剂的降阻率与流量的关系曲线。

具体实施方式

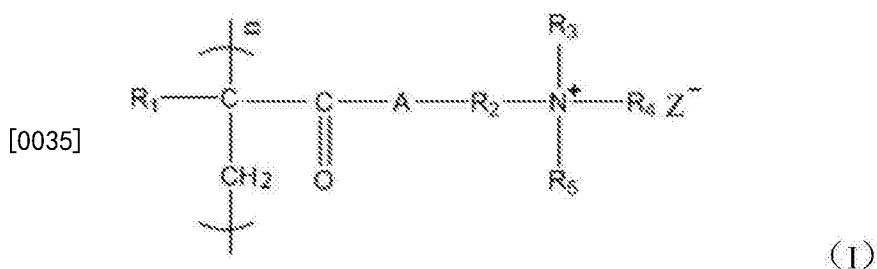
[0030] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0031] 一方面,本发明提供了一种压裂用降阻剂的制备方法,该方法包括:

[0032] (1) 将丙烯酰胺系单体、含双键的阴离子单体、阳离子聚合物模板、分散剂、分子量调节剂、无机盐和水混合并调节pH值,得到pH值为4-7的水溶液;

[0033] (2) 在惰性气氛下,将步骤(1)得到的水溶液与引发剂分批接触,并进行聚合反应;

[0034] 其中,所述阳离子聚合物模板的分子量小于100万,所述阳离子聚合物模板的结构式如式(I)所示:



[0036] R₁是氢或甲基;

[0037] A是O或NH;

[0038] R₂是C₁-C₆的亚烷基;

[0039] R₃、R₄、R₅是C₁-C₆的烷基;

[0040] Z是氯、溴或碘。

[0041] 根据本发明所述的方法,只要将结构式如式(I)所示的且分子量小于100万的所述阳离子聚合物模板,与丙烯酰胺系单体、含双键的阴离子单体、分散剂、分子量调节剂、无机

盐和水混合,制得pH值为4-7的水溶液,然后再与引发剂接触进行聚合反应,即可制得降阻率高、贮存稳定性好、粘土膨胀抑制性高和地层伤害性低的降阻剂。但是为了使得制得的降阻剂的降阻率更高、贮存稳定性更好、粘土膨胀抑制性更高和地层伤害性更低,所述阳离子聚合物模板优选选自聚甲基丙烯酰氧丙基三甲基氯化铵、聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、聚丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵和聚N,N,N-三甲基-3-[(1-氧代-2-丙烯基)氨基]丙基氯化铵中的至少一种,更优选为聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵。

[0042] 优选地,所述阳离子聚合物模板分子量为1-100万

[0043] 在本发明中,分子量均指的是粘均分子量。

[0044] 根据本发明所述的方法,丙烯酰胺系单体、阳离子聚合物模板、含双键的阴离子单体、分散剂、分子量调节剂、无机盐和水的用量可以为本领域的常规用量,但是为了使得制得的降阻剂的降阻率更高、贮存稳定性更好、粘土膨胀抑制性更高和地层伤害性更低,相对于100重量份的所述丙烯酰胺系单体,所述阳离子聚合物模板的用量优选为1-10重量份,更优选为1-5重量份;所述含双键的阴离子单体的用量优选为0.1-40重量份,更优选为10-30重量份;所述分散剂的用量优选为5-10重量份,更优选为5-8重量份;所述分子量调节剂的用量优选为0.1-10重量份,更优选为0.1-5重量份;所述无机盐的用量优选为150-350重量份,更优选为200-300重量份;所述水的用量优选为200-700重量份,更优选为300-600重量份。

[0045] 根据本发明所述的方法,所述丙烯酰胺系单体可以为本领域公知的任意一种丙烯酰胺系单体,但是为了使得制得的降阻剂的降阻率更高、贮存稳定性更好、粘土膨胀抑制性更高和地层伤害性更低,所述丙烯酰胺系单体优选选自丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺中的至少一种,更优选为丙烯酰胺。

[0046] 根据本发明所述的方法,所述含双键的阴离子单体可以为本领域公知的任意一种含双键的阴离子单体,但是为了使得制得的降阻剂的降阻率更高、贮存稳定性更好、粘土膨胀抑制性更高和地层伤害性更低,所述含双键的阴离子单体优选选自含双键的不饱和羧酸及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐,含双键的不饱和磺酸及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐,含双键的不饱和膦酸及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐,含双键的不饱和磺甲基化或膦酰氧化的丙烯酰胺及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐中的至少一种;更优选选自含双键的不饱和羧酸及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐,含双键的不饱和磺酸及其铵盐、碱金属盐或碱土金属盐中的至少一种;更优选为丙烯酸钠和/或2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠;更优选为丙烯酸钠。

[0047] 根据本发明所述的方法,所述分散剂可以为本领域常规的分散剂,但是为了使得制得的降阻剂的降阻率更高、贮存稳定性更好、粘土膨胀抑制性更高和地层伤害性更低,优选地,所述分散剂为水溶性低分子量阴离子单体和/或水溶性低分子量非离子单体形成的聚合物,更优选地,所述水溶性低分子量阴离子单体选自丙烯酸及其盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸及其盐、甲基丙烯酸及其盐、乙烯磺酸及其盐、苯乙烯磺酸及其盐、甲叉琥珀酸及其盐、反丁烯二酸和烯丙基磷酸中的至少一种,所述水溶性低分子量非离子单体选自丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺中的至少一种。

[0048] 根据本发明所述的方法,对所述分子量调节剂没有特别的限定,例如可以选自甲酸钠、乙酸钠、甘油和异丙醇中的至少一种,优选为甲酸钠。

[0049] 根据本发明所述的方法,所述无机盐可以为本领域公知的任意一种无机盐,但是为了使得制得的降阻剂的降阻率更高、贮存稳定性更好、粘土膨胀抑制性更高和地层伤害性更低,所述无机盐优选选自硫酸钠、硫酸铵、硫酸镁、硫酸铝、磷酸钠、氯化钠、氯化镁、氯化钙、磷酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸铵和磷酸氢铵中的至少一种,更优选为硫酸铵。

[0050] 根据本发明所述的方法,所述水可以为本领域常规的实验用水,例如可以为蒸馏水和/或去离子水。

[0051] 根据本发明所述的方法,在步骤(1)中,丙烯酰胺系单体、含双键的阴离子单体、阳离子聚合物模板、分散剂、分子量调节剂、无机盐和水混合的顺序没有特别的限定,只要能够使得丙烯酰胺系单体、含双键的阴离子单体、阳离子聚合物模板、分散剂、分子量调节剂、无机盐和水同时存在于反应体系中即可,但是为了使得制得的降阻剂的降阻率更高、贮存稳定性更好、粘土膨胀抑制性更高和地层伤害性更低,优选地,先将无机盐加入到水中,搅拌至溶解后,再加入阳离子聚合物模板,搅拌至溶解后,再向其中加入丙烯酰胺系单体、含双键的阴离子单体、分散剂和分子量调节剂,然后搅拌至溶解,其中,丙烯酰胺系单体、含双键的阴离子单体、分散剂和分子量调节剂的加入顺序没有特别的限定,且对搅拌时间及速度无限定,只要能完全溶解即可。

[0052] 根据本发明所述的方法,在步骤(1)中,丙烯酰胺系单体、含双键的阴离子单体、阳离子聚合物模板、分散剂、分子量调节剂、无机盐和水混合的温度可以为室温,优选地,混合的温度为15-25℃。

[0053] 根据本发明所述的方法,在步骤(1)中,对所述调节pH值的方法没有特别的限定,可以采用本领域常规使用的调节pH值的方法,例如,可以通过向反应混合物中加碱或酸的方法调节水溶液的pH值,对所述碱和酸的种类没有特别的限定,只要能够使得所述水溶液的pH值在4-7范围内即可。

[0054] 根据本发明所述的方法,在步骤(2)中,对所述引发剂的用量没有特别的限定,但是为了使得制得的降阻剂的降阻率更高、贮存稳定性更好、粘土膨胀抑制性更高和地层伤害性更低,相对于100重量份的所述丙烯酰胺系单体,所述引发剂的用量优选为0.1-5重量份,更优选为0.1-3重量份。

[0055] 根据本发明所述的方法,所述引发剂可以为常规的用于聚合反应的引发剂,例如可以为水溶性氧化还原体系引发剂和/或偶氮类引发剂,其中,所述水溶性氧化还原体系引发剂可以选自过硫酸钾/亚硫酸氢钠、过硫酸铵/亚硫酸氢钠和过氧化氢/亚硫酸氢钠中的至少一种,所述偶氮类引发剂可以为偶氮二异丁脒盐酸盐,优选地,所述水溶性氧化还原体系引发剂为过硫酸铵/亚硫酸氢钠,进一步优选地,先向聚合反应体系中加入过硫酸铵,再加入亚硫酸氢钠,再进行聚合反应。

[0056] 根据本发明所述的方法,在步骤(2)中,提供惰性气氛的方式可以为本领域常规的各种方法,例如,可以向反应体系中通入氮气和/或氩气。

[0057] 根据本发明所述的方法,在步骤(2)中,所述水溶液与引发剂接触,添加的顺序没有特别的限定,可以将水溶液加入到引发剂中,也可以将引发剂加入到水溶液中,优选地,

将所述引发剂分批加入到所述水溶液中,本发明中,分批加入是指分3-5次加入,对于每批加入的量没有特别的限定,只要加入的总量在本发明的范围内即可。当引发剂为水溶性氧化还原体系引发剂时,先加入还原剂,再分3-5次加入氧化剂,也可以先加入氧化剂,再分3-5次加入还原剂,优选地,先加入氧化剂,再分3-5次加入还原剂。

[0058] 根据本发明所述的方法,在步骤(2)中,对所述溶液和所述引发剂的接触的温度没有特别的限定,例如可以为15-25℃。

[0059] 根据本发明所述的方法,在步骤(2)中,对于聚合反应的条件无特殊要求,可以采用本领域常规的条件,例如,聚合反应的条件可以包括:温度为20-40℃,时间为12-36小时。

[0060] 另一方面,本发明还提供了根据如上所述的方法制备的压裂用降阻剂。

[0061] 实施例

[0062] 实施例和对比例中用到的试剂均为市售品,并且相同的产品来源相同;

[0063] 在实施例和对比例中,所述表观粘度通过表观粘度计测试,表观粘度计的牌号为Brookfield DV-III;分子量均指的是粘均分子量。

[0064] 实施例1

[0065] 本实施例用于说明本发明的压裂用降阻剂及其制备方法。

[0066] (1) 在15℃条件下,在配有冷凝管、温度计、氮气入口和搅拌器的1000mL聚合反应釜中加入523.3g去离子水,然后向聚合反应釜中加入250g硫酸铵,搅拌至完全溶解后,然后再向聚合反应釜加入中加入4.0g聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(分子量为20万),搅拌至完全溶解后,然后加入100g丙烯酰胺、30g丙烯酸钠、8g聚丙烯酸钠(分子量为50万)、0.5g甲酸钠后,搅拌至完全溶解,最后向上述得到的溶液中缓慢加入1重量%的NaOH水溶液,调节pH至5,得到pH为5的水溶液;

[0067] (2) 在16℃条件下,先向步骤(1)得到的水溶液中加入10g 2重量%的过硫酸铵水溶液,然后再向其中分5次加入5g 2重量%的亚硫酸氢钠水溶液,每次加入的量均为1g,然后向聚合反应釜内通氮气除氧,用流量为400mL/min氮气除氧10分钟后,在20℃下,反应12小时,即制得表观粘度为210mPas的乳白色、均匀分散的压裂用降阻剂P1。

[0068] 实施例2

[0069] 本实施例用于说明本发明的压裂用降阻剂及其制备方法。

[0070] (1) 在20℃条件下,在配有冷凝管、温度计、氮气入口和搅拌器的1000mL聚合反应釜中加入536.9g去离子水,然后向聚合反应釜中加入297g硫酸铵,搅拌至完全溶解,然后再向聚合反应釜加入中加入5.0g聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(分子量为1万),搅拌至完全溶解,然后加入100g丙烯酰胺、30g丙烯酸钠、5g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠、0.1g甲酸钠后,搅拌至完全溶解,最后向上述得到的溶液中缓慢加入1重量%的NaOH水溶液,调节pH至7,得到pH为7的水溶液;

[0071] (2) 在21℃条件下,先向步骤(1)得到的水溶液中加入5g 2重量%的过硫酸铵水溶液,然后再向其中分3次加入2.5g 2重量%的亚硫酸氢钠水溶液,每次加入的量分别为0.5g、1g和1g,然后向聚合反应釜内通氮气除氧,用流量为400mL/min氮气除氧20分钟后,在25℃下,反应24小时,即制得表观粘度为215mPas的乳白色、均匀分散的压裂用降阻剂P2。

[0072] 实施例3

[0073] 本实施例用于说明本发明的压裂用降阻剂及其制备方法。

[0074] (1) 在25℃条件下,在配有冷凝管、温度计、氮气入口和搅拌器的1000mL聚合反应釜中加入507.9g去离子水,然后向聚合反应釜中加入200g硫酸铵,搅拌至完全溶解,然后再向聚合反应釜加入中加入2.38g聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(分子量为100万),搅拌至完全溶解,然后加入100g丙烯酰胺、23.8g丙烯酸钠、8g聚丙烯酸钠(分子量为50万)、2g甲酸钠后,搅拌至完全溶解,最后向上述得到的溶液中缓慢加入1重量%的NaOH水溶液,调节pH至4,得到pH为4的水溶液;

[0075] (2) 在24℃条件下,先向步骤(1)得到的水溶液中加入25g 2重量%的过硫酸铵水溶液,然后再向其中分5次加入5g 2重量%的亚硫酸氢钠水溶液,每次加入的量均为1g,然后向聚合反应釜内通氮气除氧,用流量为400mL/min氮气除氧15分钟后,在35℃下,反应36小时,即制得表观粘度为245mPas的乳白色、均匀分散的压裂用降阻剂P3。

[0076] 实施例4

[0077] 本实施例用于说明本发明的压裂用降阻剂及其制备方法。

[0078] (1) 在20℃条件下,在配有冷凝管、温度计、氮气入口和搅拌器的1000mL聚合反应釜中加入700g去离子水,然后向聚合反应釜中加入347g硫酸铵,搅拌至完全溶解,然后再向聚合反应釜加入中加入8g聚丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(分子量为10万),搅拌至完全溶解,然后加入100g丙烯酰胺、40g丙烯酸钠、10g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠、0.1g甲酸钠后,搅拌至完全溶解,最后向上述得到的溶液中缓慢加入1重量%的NaOH水溶液,调节pH至7,得到pH为7的水溶液;

[0079] (2) 在20℃条件下,先向步骤(1)得到的水溶液中加入10g 2重量%的过硫酸铵水溶液,然后再向其中分4次加入10g 2重量%的亚硫酸氢钠水溶液,每次加入的量均为2.5g,然后向聚合反应釜内通氮气除氧,用流量为400mL/min氮气除氧15分钟后,在30℃下,反应24小时,即制得表观粘度为420mPas的乳白色、均匀分散的压裂用降阻剂P4。

[0080] 实施例5

[0081] 本实施例用于说明本发明的压裂用降阻剂及其制备方法。

[0082] 按照实施例1的方法制备压裂用降阻剂,不同的是,将聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵替换为甲基丙烯酰氧丙基三甲基氯化铵,制得压裂用降阻剂P5,降阻剂P5的表观粘度为440mPas。

[0083] 实施例6

[0084] 本实施例用于说明本发明的压裂用降阻剂及其制备方法。

[0085] 按照实施例1的方法制备压裂用降阻剂,不同的是,将水,硫酸铵,聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(分子量为1万),丙烯酸钠,聚丙烯酸钠,甲酸钠,2重量%的过硫酸铵水溶液和2重量%的亚硫酸氢钠水溶液的用量分别替换为200g、150g、1g、40g、5g、0.1g、1g和1g,制得压裂用降阻剂P6,降阻剂P6的表观粘度为200mPas。

[0086] 对比例1

[0087] 按照实施例1的方法制备压裂用降阻剂,不同的是,不加入聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵,制得压裂用降阻剂N1,降阻剂N1的表观粘度为500mPas。

[0088] 对比例2

[0089] 按照实施例1的方法制备压裂用降阻剂,不同的是,用聚丙烯酰胺基丙基苄基氯化铵替换聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵,制得压裂用降阻剂N2,降阻剂N2的表观粘度为

180mPas。

[0090] 对比例3

[0091] 按照实施例1的方法制备压裂用降阻剂,不同的是,用聚二甲基二烯丙基氯化铵替换聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵,制得压裂用降阻剂N3,降阻剂N3的表观粘度为180mPas。

[0092] 测试例

[0093] 测试例1

[0094] 本测试例用于测试压裂用降阻剂的降阻性能。

[0095] 压裂液降阻剂P1-P6和N1-N3的降阻性能测试由压裂液降阻剂测定装置(型号为海安石油科研仪器有限公司压裂液降摩阻测试仪)测定,条件如下:常温下,压裂液降阻剂溶解于清水中配成1重量%的水溶液加入到溶解罐中,溶液由泵输送流出,经转子流量计进入试验段。用转子流量计计量流量,流量大小由变频器控制,测定溶液通过试验段的压降。测试圆管直径为0.635厘米,测试管段长度为3米,降阻率(DR,%)按下式计算:

$$[0096] \quad DR = \frac{\Delta P_0 - \Delta P}{\Delta P_0} \times 100\%$$

[0097] 式中, ΔP_0 为一定流量下清水流经测试管段时产生的压降,单位为Pa; ΔP 为一定流量下降阻剂溶液流经测试管段时产生的压降,单位为Pa。

[0098] 分别取40g实施例1-6和对比例1-3中制备的降阻剂,在搅拌条件下加入到盛有40L水的不锈钢溶解罐中,搅拌1分钟后将配制好的1重量%降阻剂水溶液由泵输送流出,经转子流量计进入试验段,测定降阻剂水溶液在不同流量下的降阻率。实验选用10毫米测试管段进行测试,分别记录清水和1重量%降阻剂的水溶液流经测试管段产生的压降,计算降阻率,实验结果见图1。

[0099] 将实施例1-6与对比例1-3进行比较可以看出,本发明制得的降阻剂的降阻率均比对比例制得的降阻剂的降阻率高。对比例降阻率低的原因:对比例降阻剂N1由于聚合单元嵌段的分布、分子构型、空间结构无法合理设计控制,最大降阻率仅为56.2%;对比例降阻剂N2中加入的模板聚丙烯酰胺基丙基苄基氯化铵由于模板中苯环较大的位阻效应,妨碍了模板效应,最大降阻率仅为57.2%,制备出的产品降阻性能未有明显变化;对比例降阻剂N3中加入的模板聚二甲基二烯丙基氯化铵,由于聚二甲基二烯丙基氯化铵主要是一种五元环结构,具有较大的位阻效应,妨碍了模板效应制备出的产品降阻性能未有明显变化,最大降阻率仅为56.9%。

[0100] 将实施例1与实施例5比较可以看出,阳离子聚合物模板为聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵时,能够进一步提高制得的降阻剂的降阻率。

[0101] 将实施例1与实施例6比较可以看出,相对于100重量份的所述丙烯酰胺系单体,所述阳离子聚合物模板的用量为1-5重量份;所述含双键的阴离子单体的用量为10-30重量份;所述分散剂的用量为5-8重量份;所述分子量调节剂的用量为0.1-5重量份;所述无机盐的用量为200-300重量份;所述水的用量为300-600重量份;所述引发剂的用量为0.1-3重量份时,能够进一步提高制得的降阻剂的降阻率。

[0102] 测试例2

[0103] 本测试例用于测试压裂用降阻剂的岩心伤害性。

[0104] 分别取1.0g实施例1-6和对比例1-3中制备的降阻剂,在搅拌条件下加入到盛有1L水的玻璃烧杯中,搅拌1分钟后加入0.2g过硫酸铵,搅拌半小时后用于岩心伤害性测试,岩心伤害性测试按照SY/T5107-2005水基压裂液性能评价方法测定,测定结果见表1。

[0105] 将实施例1-6与对比例1-3进行比较可以看出,本发明制得的降阻剂的岩心伤害率均比对比例制得的降阻剂的岩心伤害率低。对比例岩心伤害率高的原因为:对比例降阻剂N1由于聚合单元嵌段的分布、分子构型、空间结构无法合理控制设计,1重量%的降阻剂N1的水溶液的岩心伤害率高达18.7%;对比例降阻剂N2中加入的模板聚丙烯酰胺基丙基苄基氯化铵由于模板中苯环较大的位阻效应,妨碍了模板效应,制备出的产品对岩心的伤害性未有明显变化,1重量%的降阻剂N2的水溶液的岩心伤害率高达18.4%;对比例降阻剂N3中加入的模板聚二甲基二烯丙基氯化铵,由于聚二甲基二烯丙基氯化铵主要是一种五元环结构,具有较大的位阻效应,妨碍了模板效应,制备出的产品对岩心的伤害性未有明显变化,1重量%的降阻剂N3的水溶液的岩心伤害率高达18.2%。

[0106] 将实施例1与实施例5比较可以看出,阳离子聚合物模板为聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵时,能够进一步降低制得的降阻剂的岩心伤害率。

[0107] 将实施例1与实施例6比较可以看出,相对于100重量份的所述丙烯酰胺系单体,所述阳离子聚合物模板的用量为1-5重量份;所述含双键的阴离子单体的用量为10-30重量份;所述分散剂的用量为5-8重量份;所述分子量调节剂的用量为0.1-5重量份;所述无机盐的用量为200-300重量份;所述水的用量为300-600重量份;所述引发剂的用量为0.1-3重量份时,能够进一步降低制得的降阻剂的岩心伤害率。

[0108] 表1

[0109]

样品	基础渗透率K (md)	降阻剂伤害渗透率K1 (md)	伤害率 (%)
P1	1.75	1.67	4.3
P2	1.73	1.64	5.2
P3	1.69	1.59	5.9
P4	1.70	1.57	7.6
P5	1.68	1.57	6.5
P6	1.71	1.58	7.6
N1	1.71	1.39	18.7
N2	1.68	1.37	18.4
N3	1.70	1.39	18.2

[0110] 测试例3

[0111] 本测试例用于测试压裂用降阻剂的粘土膨胀抑制性。

[0112] 分别取1.0g实施例1-6和对比例1-3中制备的降阻剂P1-P6和N1-N3,在搅拌条件下分别加入到盛有1L水的玻璃烧杯中,搅拌1分钟,制得1重量%的P1-P6和N1-N3降阻剂水溶液,然后按照SY-T5971-1994注水用粘土稳定剂性能评价方法测定上述降阻剂水溶液的粘土膨胀抑制率,实验结果见表2。

[0113] 将实施例1-6与对比例1-3进行比较可以看出,本发明制得的降阻剂的粘土膨胀抑制率均比对比例制得的降阻剂的粘土膨胀抑制率高。对比例粘土膨胀抑制率低的原因为:

对比例降阻剂N1由于聚合单元嵌段的分布、分子构型、空间结构无法合理控制设计,1重量%的降阻剂N1的水溶液的粘土膨胀抑制率仅为40.5%,对比例降阻剂N2中加入的模板聚丙烯酰胺基丙基苄基氯化铵由于模板中苯环较大的位阻效应,妨碍了模板效应,制备出的产品对粘土的膨胀抑制性未有明显变化,1重量%的降阻剂N2的水溶液的粘土膨胀抑制率仅为41.2%;对比例降阻剂N3中加入的模板聚二甲基二烯丙基氯化铵,由于聚二甲基二烯丙基氯化铵主要是一种五元环结构,具有较大的位阻效应,妨碍了模板效应,制备出的产品对粘土的膨胀抑制性未有明显变化,1重量%的降阻剂N3的水溶液的粘土膨胀抑制率仅为41.5%。

[0114] 将实施例1与实施例5比较可以看出,阳离子聚合物模板为聚甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵时,能够进一步提高制得的降阻剂的粘土膨胀抑制率。

[0115] 将实施例1与实施例6比较可以看出,相对于100重量份的所述丙烯酰胺系单体,所述阳离子聚合物模板的用量为1-5重量份;所述含双键的阴离子单体的用量为10-30重量份;所述分散剂的用量为5-8重量份;所述分子量调节剂的用量为0.1-5重量份;所述无机盐的用量为200-300重量份;所述水的用量为300-600重量份;所述引发剂的用量为0.1-3重量份时,能够进一步提高制得的降阻剂的粘土膨胀抑制率。

[0116] 表2

[0117]

样品	膨胀抑制率(%)
P1	80.2
P2	78.6
P3	78.2
P4	73.4
P5	73.0
P6	73.0
N1	40.5
N2	41.2
N3	41.5

[0118] 本发明制得的降阻剂为流动性良好的乳白色液体,不易燃烧和爆炸,存储运输安全,该降阻剂的表观粘度为210-420mPas;另外,该降阻剂不含有机溶剂和表面活性剂,更加环保,生产成本也较低;且在水中快速溶解,不会形成鱼眼,满足滑溜水压裂在线混配的要求;质量浓度1%的降阻剂的水溶液的最大降阻率为70-82%;并且降阻剂水解产物无不溶物出现,对地层伤害性非常低,质量浓度1%降阻剂的水溶液的岩心伤害率为4.3-7.6%;质量浓度1%的降阻剂的水溶液的粘土膨胀抑制率为73-80.2%,对粘土膨胀有显著的抑制作用,因而在实际使用中不需要再添加新的防膨剂,显著地降低了滑溜水的成本。

[0119] 因此,本发明制备的压裂用降阻剂通过加入模板聚合物的方法,调整了聚合单元嵌段的分布、分子构型、空间结构,从而明显提高了产品的降阻率,并且用本发明的制备方法合成的降阻剂具有降阻率高、地层伤害性低、粘土膨胀抑制性高、水溶性好和绿色环保等优点。

[0120] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中

的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0121] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。

[0122] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

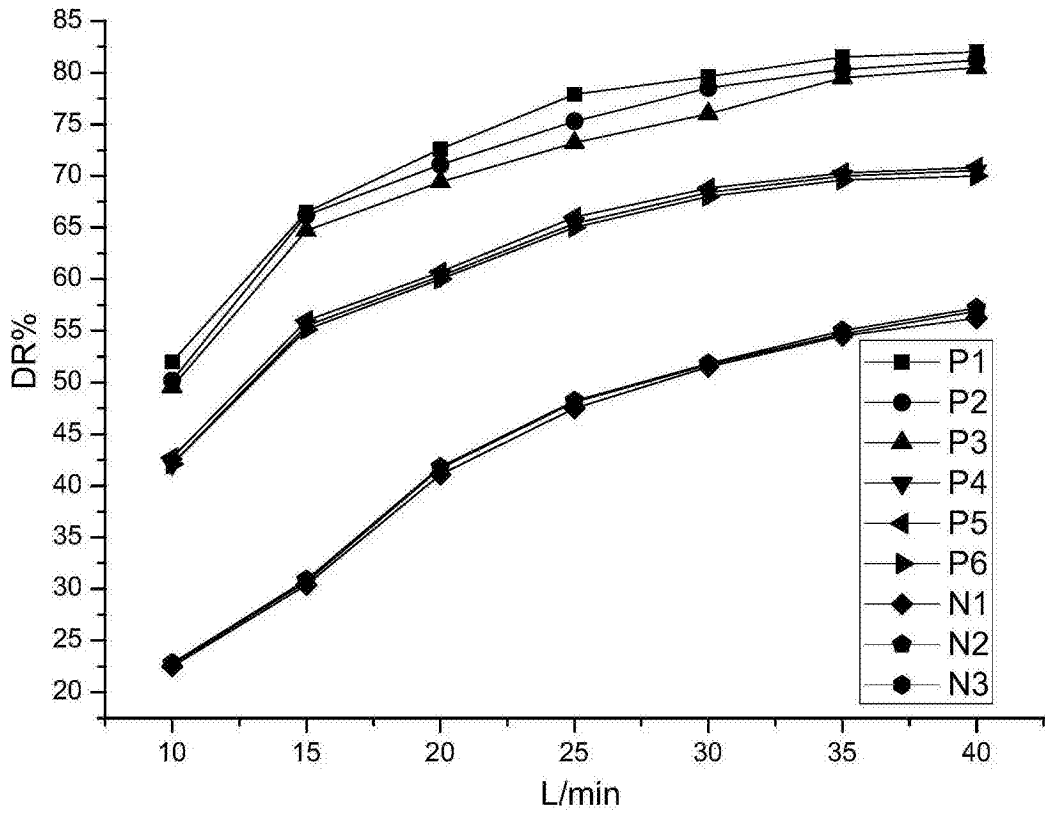


图1