



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105777982 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201610148984.7

C08F 222/38(2006.01)

(22)申请日 2016.03.16

C08F 212/14(2006.01)

C09K 8/68(2006.01)

(71)申请人 西安嘉宏能源化工科技有限公司

地址 710016 陕西省西安市经开区凤城二路10号天地时代广场1幢1单元9层10903号

(72)发明人 王宏 戚建平 张俊晟 田永宏
金星 王孚 陈可

(74)专利代理机构 西安西达专利代理有限责任公司 61202

代理人 刘华

(51)Int. Cl.

C08F 220/56(2006.01)

C08F 220/06(2006.01)

C08F 220/58(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种滑溜水压裂液用减阻剂及其合成方法

(57)摘要

一种滑溜水压裂液用减阻剂及其合成方法,将5~30 wt%的丙烯酰胺类单体A、5~30 wt%的阴离子单体B、50~75 wt%的分散介质C和0.5~5.0 wt%的分散稳定剂D按照预设的用量百分比加入反应釜形成混合物,搅拌均匀,反应釜内部在氮气保护下将反应温度控制在40~60℃范围内,向所述的混合物中滴加引发剂E进行聚合反应,反应6~10 h后得到分子量在400~600万之间的水包水(W/W)乳液状滑溜水压裂液用减阻剂,本方法有效地避免了反相乳液聚合法合成减阻剂中存在的有机溶剂后处理困难,有机溶剂易进入地层和地下水造成污染的问题;以及溶液聚合所得的减阻剂分子量较小,添加量大,减阻效果较差,后处理的大量耗能等问题。产品的水溶性好,溶解速度快,减阻率高于70%。

1. 一种滑溜水压裂液用减阻剂,其特征在于,原料按质量比包括以下组成:

丙烯酰胺类单体A :5~30%,

阴离子单体B: 5~30%,

分散介质C: 50~75%,

分散稳定剂D: 0.5~5.0%,

引发剂E 0.01~1.5%。

2. 一种滑溜水压裂液用减阻剂的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

先将丙烯酰胺类单体A、阴离子单体B、分散介质C和分散稳定剂D按照预设的用量百分比加入反应釜形成混合物,搅拌均匀,反应釜内部在氮气保护下将反应温度控制在40~60℃范围内,然后向所述的混合物中滴加引发剂E进行聚合反应,反应6~10h后得到分子量在400~600万之间的水包水(W/W)乳液状滑溜水压裂液用减阻剂,为避免反应体系的爆聚,采用反应一段时间,逐次加入一定量的引发剂和单体的方式。

3. 根据权利要求1所述的一种滑溜水压裂液用减阻剂,其特征在于,所述的丙烯酰胺类单体A为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、亚甲基双丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺、羟乙基丙烯酰胺、异丙基丙烯酰胺、以及N,N-二甲基丙烯酰胺中的任意一种或几种的混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种滑溜水压裂液用减阻剂,其特征在于,所述的阴离子单体B为丙烯酸、丙酸钠、甲基丙烯酸、甲基丙酸钠、2-甲基-2-丙烯酰胺基-1-丙磺酸、对乙烯基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠中的任意一种或几种的混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种滑溜水压裂液用减阻剂,其特征在于,所述的分散介质C为醇、无机盐、水的混合物,其中醇占10~20 wt%、无机盐占20~40 wt%、水占40~60 wt%,其中醇为C5以下的烷基醇,无机盐为氯化钾、氯化钠、氯化铵、硫酸钾、硫酸钠、硫酸铵中的任意一种或几种的混合物。

6. 根据权利要求1所述的一种滑溜水压裂液用减阻剂,其特征在于,所述的分散稳定剂D为聚二甲基二烯丙基氯化铵、聚丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、聚甲基丙烯酰氧乙基苄基二甲基氯化铵、聚乙烯吡咯烷酮、聚甲基丙烯酰胺乙基三甲基氯化铵中的任意一种或几种的混合物。

7. 根据权利要求1所述的一种滑溜水压裂液用减阻剂的合成方法,其特征在于,所述的引发剂E为氧化还原引发剂,氧化剂与还原剂的物质量比为0.5:1~2:1,其中氧化剂为过硫酸盐、过氧化氢、高锰酸盐、溴酸盐中的任意一种或几种的混合物,还原剂为有亚硫酸盐、焦亚硫酸盐、硫代硫酸盐、抗坏血酸中的任意一种或几种的混合物。

一种滑溜水压裂液用减阻剂及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及减阻剂制备技术领域,具体涉及一种用于油气田压裂用的滑溜水压裂液用减阻剂的合成方法。

背景技术

[0002] 滑溜水压裂液是指在清水中加入一定量支撑剂以及极少量的减阻剂、表面活性剂、黏土稳定剂等添加剂的一种压裂液。滑溜水压裂液一般适用于低渗透地层、高强度岩石地层、低闭合应力地层、天然裂缝发育的地层、压力较低的地层。与传统的凝胶压裂液体系相比,减阻水压裂液体系极大地减少了凝胶对地层及裂缝的伤害,较传统的压裂方法可节省施工成本40%~60%,能够产生复杂度更高体积更大的裂缝网络。另外,由于减阻水中添加剂含量少,较为清洁,因此更易于循环利用。

[0003] 近年来,随着页岩油气等非常规油气的大规模开发,滑溜水压裂液的需求量逐年增大,主要成分减阻剂的需求量也随之增大。目前常用的减阻剂有聚丙烯酰胺或改性聚丙烯酰胺干粉、经反相乳液聚合法制备的乳液状聚合物(专利申请公布号为CN103013488A)和经溶液聚合法制备的乳液状聚合物(专利申请公布号为CN103937484A)。其中,干粉类减阻剂在使用过程中容易成球,水溶速度缓慢;经反相乳液聚合法制备的乳液状聚合物虽然在使用中水溶性好,但因其在合成中需要使用一定量的有机溶剂,产品的环保性较差;经溶液聚合法制备的乳液状聚合物水溶性也较好,但普遍分子量较低,添加量大,减阻效果稍差。

发明内容

[0004] 为了克服上述现有技术的不足,本发明的目的是提供一种滑溜水压裂液用减阻剂及其合成方法,先将丙烯酰胺类单体A、阴离子单体B、分散介质C和分散稳定剂D按照预设的用量百分比加入反应釜形成混合物,搅拌均匀,反应釜内部在氮气保护下将反应温度控制在40~60℃范围内,然后向所述的混合物中滴加引发剂E进行聚合反应,反应6~10 h后得到分子量在400~600万之间的水包水(W/W)乳液状滑溜水压裂液用减阻剂,该方法能有效地避免现有的合成方法存在的弊端:反相乳液聚合法合成减阻剂通常需要使用苯、甲苯、环己烷、石脑油等有机溶剂,存在有机溶剂后处理困难,有机溶剂易进入地层和地下水造成污染的问题;溶液聚合所得的减阻剂存在分子量较小,添加量大,减阻效果较差,后处理的大量耗能的问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明的技术方案为:

一种滑溜水压裂液用减阻剂,其特征在于,原料按质量比包括以下组成:

丙烯酰胺类单体A :5~30%,

阴离子单体B: 5~30%,

分散介质C: 50~75%,

分散稳定剂D: 0.5~5.0%,

引发剂E 0.01~1.5%。

[0006] 所述的丙烯酰胺类单体A为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、亚甲基双丙烯酰胺、羟甲基丙烯酰胺、羟乙基丙烯酰胺、异丙基丙烯酰胺、以及N,N-二甲基丙烯酰胺中的任意一种或几种的混合物。

[0007] 所述的阴离子单体B为丙烯酸、丙烯酸钠、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸钠、2-甲基-2-丙烯酰胺基-1-丙磺酸、对乙烯基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠中的任意一种或几种的混合物。

[0008] 所述的分散介质C为醇、无机盐、水的混合物,其中醇占10~20 wt%、无机盐占20~40 wt%、水占40~60 wt%。所述的醇为C5以下的烷基醇,所述的无机盐为氯化钾、氯化钠、氯化铵、硫酸钾、硫酸钠、硫酸铵中的任意一种或几种的混合物。

[0009] 所述的分散稳定剂D为聚二甲基二烯丙基氯化铵、聚丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、聚甲基丙烯酰氧乙基苄基二甲基氯化铵、聚乙烯吡咯烷酮、聚甲基丙烯酰胺乙基三甲基氯化铵中的任意一种或几种的混合物。

[0010] 所述的引发剂E为氧化还原引发剂,其中氧化剂与还原剂的物质量比为0.5:1~2:1。其中氧化剂为过硫酸盐、过氧化氢、高锰酸盐、溴酸盐中的任意一种或几种的混合物,还原剂为有亚硫酸盐、焦亚硫酸盐、硫代硫酸盐、抗坏血酸中的任意一种或几种的混合物。

[0011] 一种滑溜水压裂液用减阻剂的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

先将丙烯酰胺类单体A、阴离子单体B、分散介质C和分散稳定剂D按照预设的用量百分比加入反应釜形成混合物,搅拌均匀,反应釜内部在氮气保护下将反应温度控制在40~60℃范围内,然后向所述的混合物中滴加引发剂E进行聚合反应,反应6~10h后得到分子量在400~600万之间的水包水(W/W)乳液状滑溜水压裂液用减阻剂,为避免反应体系的爆聚,采用反应一段时间,逐次加入一定量的引发剂和单体的方式。

[0012] 本发明的有益效果是:

本方法有效地避免了反相乳液聚合法合成减阻剂中存在的有机溶剂后处理困难,有机溶剂易进入地层和地下水造成污染的问题,以及溶液聚合所得的减阻剂分子量较小,添加量大,减阻效果较差,后处理的大量耗能等问题,产品的水溶性好,溶解速度快,减阻率高于70%。

具体实施方式

[0013]

以下结合实施例对本发明进一步叙述,但本发明不局限于以下实施例。

[0014] 实施例1

一种滑溜水压裂液用减阻剂,原料按质量比包括以下组成:

25 wt%的丙烯酰胺、23 wt%的甲基丙烯酸、60 wt%的分散介质(其组成为乙醇20 wt%、氯化钾20 wt%、水60 wt%)和1.5 wt%的聚二甲基二烯丙基氯化铵。

[0015] 合成方法如下:先将25 wt%的丙烯酰胺、23 wt%的甲基丙烯酸、60 wt%的分散介质(其组成为乙醇20 wt%、氯化钾20 wt%、水60 wt%)和1.5 wt%的聚二甲基二烯丙基氯化铵依次加入反应釜形成混合物,搅拌均匀,反应釜内部在氮气保护下将反应温度控制在40~45℃范围内,然后向所述的混合物中滴加0.5 wt%引发剂(其中氧化剂过硫酸铵与还原剂亚硫酸钠的物质量比为1:1)进行聚合反应,反应10 h后经后处理得到W/W型乳液状滑溜水压裂

液用减阻剂。

[0016] 实施例2

一种滑溜水压裂液用减阻剂,原料按质量比包括以下组成:

5 wt%的羟甲基丙烯酰胺、30 wt%的2-甲基-2丙烯酰胺基-1-丙磺酸、59 wt%的分散介质(其组成为异丙醇10 wt%、硫酸钠40 wt%、水50 wt%)和5.0 wt%的聚甲基丙烯酰胺乙基三甲基氯化铵

合成方法如下:先将5 wt%的羟甲基丙烯酰胺、30 wt%的2-甲基-2丙烯酰胺基-1-丙磺酸、59 wt%的分散介质(其组成为异丙醇10 wt%、硫酸钠40 wt%、水50 wt%)和5.0 wt%的聚甲基丙烯酰胺乙基三甲基氯化铵依次加入反应釜形成混合物,搅拌均匀,反应釜内部在氮气保护下将反应温度控制在55~60 °C范围内,然后向所述的混合物中滴加1.0 wt%引发剂(其中氧化剂高锰酸钾与还原剂硫代硫酸钠的物质量比为1:2)进行聚合反应,反应6 h后经后处理得到W/W型乳液状滑溜水压裂液用减阻剂。

[0017] 实施例3

一种滑溜水压裂液用减阻剂,原料按质量比包括以下组成:

10 wt%的甲基丙烯酰胺、13 wt%的N,N-二甲基丙烯酰胺、10 wt%的丙烯酸、13 wt%的对乙烯基苯磺酸钠、50 wt%的分散介质(其组成为乙醇20 wt%、异丁醇15 wt%、氯化钾25 wt%、水40 wt%)和3.8 wt%的聚甲基丙烯酰胺氧乙基苄基二甲基氯化铵。

[0018] 合成方法如下:先将10 wt%的甲基丙烯酰胺、13 wt%的N,N-二甲基丙烯酰胺、10 wt%的丙烯酸、13 wt%的对乙烯基苯磺酸钠、50 wt%的分散介质(其组成为乙醇20 wt%、异丁醇15 wt%、氯化钾25 wt%、水40 wt%)和3.8 wt%的聚甲基丙烯酰胺氧乙基苄基二甲基氯化铵依次加入反应釜形成混合物,搅拌均匀,反应釜内部在氮气保护下将反应温度控制在50~55 °C范围内,然后向所述的混合物中滴加0.2 wt%引发剂(其中氧化剂溴酸钠与还原剂亚硫酸钠的物质量比为2:1)进行聚合反应,反应8h后经后处理得到W/W型乳液状滑溜水压裂液用减阻剂。

[0019] 各实施例所得产品的分子量、0.1 wt%的各实施例产品在水中的溶解速度及0.1 wt%的减阻水的减阻率如表1所示。

表1 各实施例产物性能对比

样品	平均分子量	溶解速度	减阻率
实施例1产品	≈580万	84 s	75.12 %
实施例2产品	≈420万	76 s	70.09 %
实施例3产品	≈550万	80 s	73.54 %

[0020] 本合成方法,合成了几种不同的乳液状滑溜水压裂液用减阻剂,证明开发的合成方法具有良好的适应性。通过对产品的溶解速度及减阻率的测定,证明采用该方法合成的产品具有优良的性能。综上所述,本合成方法具有良好的推广应用价值和经济、环保效益。