



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103525392 B

(45) 授权公告日 2016.03.23

(21) 申请号 201310485240.0

审查员 朱颖

(22) 申请日 2013.10.11

(73) 专利权人 北京国海能源技术研究院

地址 102200 北京市昌平区科技园区超前路
35号化工大学(北京)科技园综合楼
305室

专利权人 新乡市玄泰实业有限公司

(72) 发明人 张玄 张鹏 张聪忠 张莉

(51) Int. Cl.

C09K 8/74(2006.01)

(56) 对比文件

US 2011071056 A1, 2011.03.24,

CN 104277819 A, 2015.01.14,

CN 102851019 A, 2013.01.02,

CN 103071424 A, 2013.05.01,

权利要求书2页 说明书6页

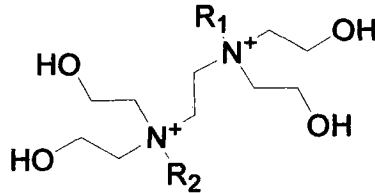
(54) 发明名称

压裂用可降解减阻剂及其制备方法

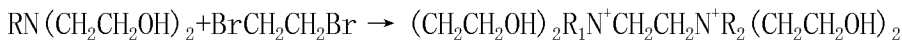
(57) 摘要

本发明属于油气田增产用压裂液添加剂技术领域,具体涉及一种压裂用可降解减阻剂及其制备方法;是由下列质量百分比的原料制成:水溶性聚合物2%~5%、表面活性剂10%~15%,有机溶剂8%~10%和醛类0.1%和水余量;所述水溶性聚合物为聚丙烯酰胺,聚乙烯醇或其上述两种物质以1:1至1:2之间比例的混合物的任意一种,所述的有机溶剂为甲醇或乙醇的任意一种;所述醛为甲醛,乙二醛或上述两种小分子醛以1:1至2:1之间比例的混合物的任意一种;具有降阻性能好、热稳定性好,压裂施工后残留在井中的减阻剂可被微生物降解,避免对地层污染的优点。

1. 一种压裂用可降解减阻剂,其特征在于:它是由下列质量百分比的原料制成:水溶性聚合物 2%~5%、表面活性剂 10%~15%,有机溶剂 8%~10%和醛类 0.1%和水余量;所述水溶性聚合物为聚丙烯酰胺,聚乙烯醇或其上述两种物质以 1:1 至 1:2 之间比例的混合物的任意一种,所述的有机溶剂为甲醇或乙醇的任意一种;所述醛为甲醛,乙二醛或上述两种小分子醛以 1:1 至 2:1 之间比例的混合物的任意一种;所述表面活性剂为双子季铵盐型表面活性剂,其结构如下:



其中,合成反应方程式为:



反应式中 R 是椰油基,代表 C8~C22 的烷基混合物,R1 和 R2 是 C8~C22 的长链烷基组分,当 R₁和 R₂碳数相同时生成对称双子季铵盐表面活性剂,当 R₁和 R₂碳数不相同生成不对称双子季铵盐表面活性剂,合成反应中生成成为对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐混合物;双子季铵盐型表面活性剂包括对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐表面活性剂。

2. 根据权利要求 1 所述的压裂用可降解减阻剂,其特征在于:所述聚丙烯酰胺的分子量为 1500 万,聚乙烯醇的分子量为 25 万。

3. 根据权利要求 1 所述的一种压裂用可降解减阻剂的制备方法,其特征在于:其制备方法包括如下步骤:

一、将水放入 1L 不锈钢的反应釜内进行加热;

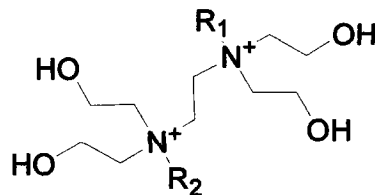
二、将步骤一中的水加热至 70℃时,缓慢加入水溶性聚合物,进行搅拌;

三、将步骤二中的水溶性聚合物搅拌至完全溶解,然后冷却至 30℃;

四、将步骤三中冷却至 30℃的混合物中一次性加入表面活性剂,有机溶剂和醛,搅拌均匀;

五、将上述搅拌均匀的混合物降至 30~20℃时,即可。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的压裂用可降解减阻剂,其特征在于:所述压裂用可降解减阻剂是由下列质量百分比的原料制成:水溶性聚合物 4%、表面活性剂 13%,有机溶剂 8%和醛类 0.1%和水 74.9%;所述水溶性聚合物为聚丙烯酰胺,所述的有机溶剂为乙醇;所述醛为乙二醛;所述表面活性剂为双子季铵盐型表面活性剂,其结构如下:



其中,合成反应方程式为:



反应式中 R 是椰油基,代表 C8~C22 的烷基混合物, R₁和 R₂是 C8~C22 的长链烷基

组分,当 R_1 和 R_2 碳数相同时生成对称双子季铵盐表面活性剂,当 R_1 和 R_2 碳数不相同生成不对称双子季铵盐表面活性剂,合成反应中生成成为对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐混合物;双子季铵盐型表面活性剂包括对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐表面活性剂;所述聚丙烯酰胺的分子量为1500万;其制备方法包括如下步骤:

- 一、将水放入 1L 不锈钢的反应釜内进行加热;
- 二、将步骤一中的水加热至 70°C 时,缓慢加入水溶性聚合物,进行搅拌;
- 三、将步骤二中的水溶性聚合物搅拌至完全溶解,然后冷却至 30°C;
- 四、将步骤三中冷却至 30°C 的混合物中一次性加入表面活性剂,有机溶剂和醛,搅拌均匀;
- 五、将上述搅拌均匀的混合物降至 24°C 时,即可。

压裂用可降解减阻剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于油气田增产用压裂液添加剂技术领域，具体涉及一种压裂用可降解减阻剂及其制备方法。

背景技术

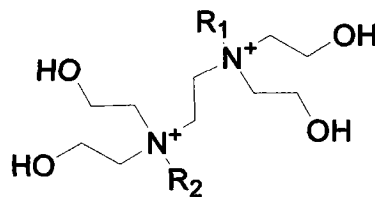
[0002] 酸化压裂是油气田增产的主要途径，压裂液组分中添加剂在压裂液中所占比例很小，不足压裂液总量的 1%，但是对于提高油气井产量来说是至关重要的。当大量液体打入地下，减小液体摩擦阻力则是重中之重。减阻剂的作用是减少压裂液流动时的摩擦系数，从而减少施工压力。目前最常用的水溶性减阻剂是以聚丙烯酰胺或聚丙烯酰胺的其他化合物、人工合成聚氧化乙烯、天然胍胶等。聚合物类减阻剂加量少、性能好，但此类减阻剂耐剪切性能差，应力作用易剪切断链失去减阻性能。另外，高分子聚合物不易降解，对环境污染严重。

发明内容

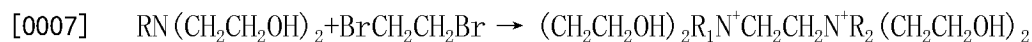
[0003] 本发明的目的在于克服现有技术中的缺陷，而提供一种降阻性能好、热稳定性好，压裂施工后残留在井中的减阻剂可被微生物降解，避免对地层污染的压裂用可降解减阻剂及其制备方法。

[0004] 本发明的目的是这样实现的：它是由下列质量百分比的原料制成：水溶性聚合物 2%~5%、表面活性剂 10%~15%，有机溶剂 8%~10%和醛类 0.1%和水余量；所述水溶性聚合物为聚丙烯酰胺，聚乙烯醇或其上述两种物质以 1:1 至 1:2 之间比例的混合物的任意一种，所述的有机溶剂为甲醇或乙醇的任意一种；所述醛为甲醛，乙二醛或上述两种小分子醛以 1:1 至 2:1 之间比例的混合物的任意一种；所述表面活性剂为双子季铵盐型表面活性剂，其结构如下：

[0005]



[0006] 其中，合成反应方程式为：



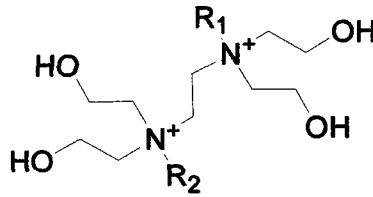
[0008] 反应式中 R 是椰油基，代表 C8~C22 的烷基混合物，R₁和 R₂是 C8~C22 的长链烷基组分，当 R₁和 R₂碳数相同时生成对称双子季铵盐表面活性剂，当 R₁和 R₂碳数不相同生成不对称双子季铵盐表面活性剂，合成反应中生成成为对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐混合物；双子季铵盐型表面活性剂包括对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐表面活性剂。所述聚丙烯酰胺的分子量为 1500 万，聚乙烯醇的分子量为 25 万。

[0009] 一种压裂用可降解减阻剂的制备方法，其制备方法包括如下步骤：

- [0010] 一、将水放入 1L 不锈钢的反应釜内进行加热；
 [0011] 二、将步骤一中的水加热至 70℃时，缓慢加入水溶性聚合物，进行搅拌；
 [0012] 三、将步骤二中的水溶性聚合物搅拌至完全溶解，然后冷却至 30℃；
 [0013] 四、将步骤三中冷却至 30℃的混合物中一次性加入表面活性剂，有机溶剂和醛，搅拌均匀；
 [0014] 五、将上述搅拌均匀的混合物降至 30 ~ 20℃时，即可。

[0015] 所述压裂用可降解减阻剂是由下列质量百分比的原料制成：水溶性聚合物 4%、表面活性剂 13%，有机溶剂 8%和醛类 0.1%和水 74.9%；所述水溶性聚合物为聚丙烯酰胺，所述的有机溶剂为乙醇；所述醛为乙二醛；所述表面活性剂为双子季铵盐型表面活性剂，其结构如下：

[0016]



[0017] 其中， R_1 和 R_2 是 C_8-C_{22} 长链烷基组分；所述聚丙烯酰胺的分子量为 1500 万；其制备方法包括如下步骤：

- [0018] 一、将水放入 1L 不锈钢的反应釜内进行加热；
 [0019] 二、将步骤一中的水加热至 70℃时，缓慢加入水溶性聚合物，进行搅拌；
 [0020] 三、将步骤二中的水溶性聚合物搅拌至完全溶解，然后冷却至 30℃；
 [0021] 四、将步骤三中冷却至 30℃的混合物中一次性加入表面活性剂，有机溶剂和醛，搅拌均匀；
 [0022] 五、将上述搅拌均匀的混合物降至 30 ~ 20℃时，即可。

[0023] 按照上述方案制成的压裂用可降解减阻剂，其合成方法方法简单，原料环保易得，按一定比例复配后的压裂液用减阻剂在微生物存在下可缓慢降解，降解速度逐渐增加；具有降阻性能好、热稳定性好，压裂施工后残留在井中的减阻剂可被微生物降解，避免对地层污染的优点。

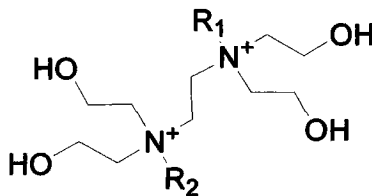
具体实施方式

[0024] 本发明为压裂用可降解减阻剂，现结合具体实施例对本发明进行进一步说明。具体的实施方式如下：

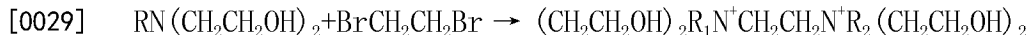
[0025] 实施例 1

[0026] 本发明是由下列重量份的原料制成：水溶性聚合物 2%、表面活性剂 10%，有机溶剂 8%和醛类 0.1%和水 79.9%；所述水溶性聚合物为聚丙烯酰胺，所述的有机溶剂为甲醇；所述醛为甲醛；所述表面活性剂为双子季铵盐型表面活性剂，其结构如下：

[0027]



[0028] 其中,合成反应方程式为:



[0030] 反应式中 R 是椰油基,代表 C8 ~ C22 的烷基混合物, R₁和 R₂是 C8 ~ C22 的长链烷基组分,当 R₁和 R₂碳数相同时生成对称双子季铵盐表面活性剂,当 R₁和 R₂碳数不相同生成不对称双子季铵盐表面活性剂,合成反应中生成成为对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐混合物;双子季铵盐型表面活性剂包括对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐表面活性剂;所述聚丙烯酰胺的分子量为 1500 万;其制备方法包括如下步骤:

[0031] 一、将水放入 1L 不锈钢的反应釜内进行加热;

[0032] 二、将步骤一中的水加热至 70℃时,缓慢加入水溶性聚合物,进行搅拌;

[0033] 三、将步骤二中的水溶性聚合物搅拌至完全溶解,然后冷却至 30℃;

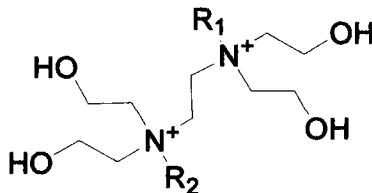
[0034] 四、将步骤三中冷却至 30℃的混合物中一次性加入表面活性剂,有机溶剂和醛,搅拌均匀;

[0035] 五、将上述搅拌均匀的混合物降至 30℃时,即可。

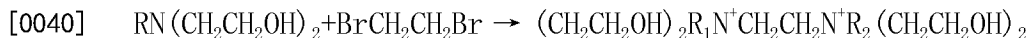
[0036] 实施例 2

[0037] 本发明是由下列重量份的原料制成:水溶性聚合物 3.5%、表面活性剂 12.5%,有机溶剂 9%和醛类 0.1%和水 74.9%;所述水溶性聚合物为聚乙烯醇,所述的有机溶剂为乙醇;所述醛为乙二醛;所述表面活性剂为双子季铵盐型表面活性剂,其结构如下:

[0038]



[0039] 其中,合成反应方程式为:



[0041] 反应式中 R 是椰油基,代表 C8 ~ C22 的烷基混合物, R₁和 R₂是 C8 ~ C22 的长链烷基组分,当 R₁和 R₂碳数相同时生成对称双子季铵盐表面活性剂,当 R₁和 R₂碳数不相同生成不对称双子季铵盐表面活性剂,合成反应中生成成为对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐混合物;双子季铵盐型表面活性剂包括对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐表面活性剂;聚乙烯醇的分子量为 25 万;

[0042] 其制备方法包括如下步骤:

[0043] 一、将水放入 1L 不锈钢的反应釜内进行加热;

[0044] 二、将步骤一中的水加热至 70℃时,缓慢加入水溶性聚合物,进行搅拌;

[0045] 三、将步骤二中的水溶性聚合物搅拌至完全溶解,然后冷却至 30℃;

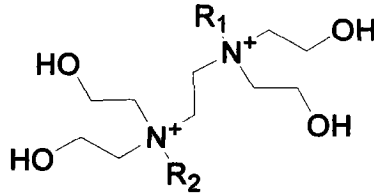
[0046] 四、将步骤三中冷却至 30℃的混合物中一次性加入表面活性剂,有机溶剂和醛,搅拌均匀;

[0047] 五、将上述搅拌均匀的混合物降至 25℃时,即可。

[0048] 实施例 3

[0049] 本发明是由下列重量份的原料制成:水溶性聚合物 5%、表面活性剂 15%,有机溶剂 10%和醛类 0.1%和水 69.9%;所述水溶性聚合物为聚丙烯酰胺和聚乙烯醇比例为 1:1 的混合物,所述的有机溶剂为甲醇;所述醛为甲醛,乙二醛比例为 1:1 的混合物;所述表面活性剂为双子季铵盐型表面活性剂,其结构如下:

[0050]



[0051] 其中,合成反应方程式为:



[0053] 反应式中 R 是椰油基,代表 C8 ~ C22 的烷基混合物, R₁和 R₂是 C8 ~ C22 的长链烷基组分,当 R₁和 R₂碳数相同时生成对称双子季铵盐表面活性剂,当 R₁和 R₂碳数不相同生成不对称双子季铵盐表面活性剂,合成反应中生成成为对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐混合物;双子季铵盐型表面活性剂包括对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐表面活性剂;所述聚丙烯酰胺的分子量为 1500 万,聚乙烯醇的分子量为 25 万;

[0054] 其制备方法包括如下步骤:

[0055] 一、将水放入 1L 不锈钢的反应釜内进行加热;

[0056] 二、将步骤一中的水加热至 70℃时,缓慢加入水溶性聚合物,进行搅拌;

[0057] 三、将步骤二中的水溶性聚合物搅拌至完全溶解,然后冷却至 30℃;

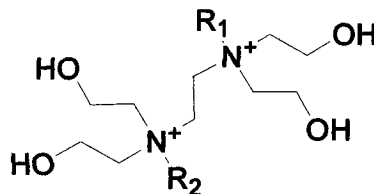
[0058] 四、将步骤三中冷却至 30℃的混合物中一次性加入表面活性剂,有机溶剂和醛,搅拌均匀;

[0059] 五、将上述搅拌均匀的混合物降至 20℃时,即可。

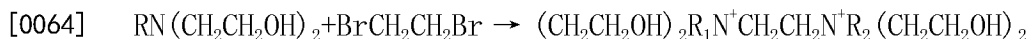
[0060] 实施例 4

[0061] 本发明是由下列重量份的原料制成:水溶性聚合物 3%、表面活性剂 12%,有机溶剂 10%和醛类 0.1%和水 74.9%;所述水溶性聚合物为聚丙烯酰胺和聚乙烯醇比例为 1:2 的混合物,所述的有机溶剂为乙醇;所述醛为甲醛,乙二醛比例为 2:1 之间混合物;所述表面活性剂为双子季铵盐型表面活性剂,其结构如下:

[0062]



[0063] 其中,合成反应方程式为:



[0065] 反应式中 R 是椰油基,代表 C8 ~ C22 的烷基混合物, R₁和 R₂是 C8 ~ C22 的长链烷基组分,当 R₁和 R₂碳数相同时生成对称双子季铵盐表面活性剂,当 R₁和 R₂碳数不相同

生成不对称双子季铵盐表面活性剂,合成反应中生成成为对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐混合物;双子季铵盐型表面活性剂包括对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐表面活性剂;所述聚丙烯酰胺的分子量为 1500 万,聚乙烯醇的分子量为 25 万;

[0066] 其制备方法包括如下步骤:

[0067] 一、将水放入 1L 不锈钢的反应釜内进行加热;

[0068] 二、将步骤一中的水加热至 70°C 时,缓慢加入水溶性聚合物,进行搅拌;

[0069] 三、将步骤二中的水溶性聚合物搅拌至完全溶解,然后冷却至 30°C;

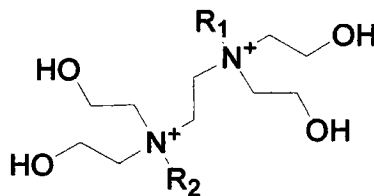
[0070] 四、将步骤三中冷却至 30°C 的混合物中一次性加入表面活性剂,有机溶剂和醛,搅拌均匀;

[0071] 五、将上述搅拌均匀的混合物降至 22°C 时,即可。

[0072] 实施例 5

[0073] 本发明是由下列重量份的原料制成:水溶性聚合物 3%、表面活性剂 11%,有机溶剂 10%和醛类 0.1%和水 75.9%;所述水溶性聚合物为聚丙烯酰胺和聚乙烯醇比例为 1:1.5 的混合物,所述的有机溶剂为甲醇;所述醛为甲醛,乙二醛比例为 1:1.5 的混合物;所述表面活性剂为双子季铵盐型表面活性剂,其结构如下:

[0074]



[0075] 其中,合成反应方程式为:



[0077] 反应式中 R 是椰油基,代表 C8 ~ C22 的烷基混合物, R₁和 R₂是 C8 ~ C22 的长链烷基组分,当 R₁和 R₂碳数相同时生成对称双子季铵盐表面活性剂,当 R₁和 R₂碳数不相同生成不对称双子季铵盐表面活性剂,合成反应中生成成为对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐混合物;双子季铵盐型表面活性剂包括对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐表面活性剂;所述聚丙烯酰胺的分子量为 1500 万,聚乙烯醇的分子量为 25 万;

[0078] 其制备方法包括如下步骤:

[0079] 一、将水放入 1L 不锈钢的反应釜内进行加热;

[0080] 二、将步骤一中的水加热至 70°C 时,缓慢加入水溶性聚合物,进行搅拌;

[0081] 三、将步骤二中的水溶性聚合物搅拌至完全溶解,然后冷却至 30°C;

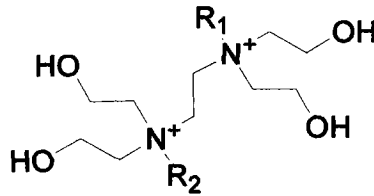
[0082] 四、将步骤三中冷却至 30°C 的混合物中一次性加入表面活性剂,有机溶剂和醛,搅拌均匀;

[0083] 五、将上述搅拌均匀的混合物降至 27°C 时,即可。

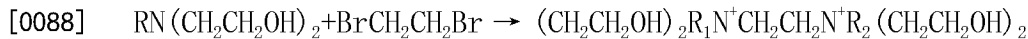
[0084] 实施例 6

[0085] 本发明是由下列重量份的原料制成:所述压裂用可降解减阻剂是由下列质量百分比的原料制成:水溶性聚合物 4%、表面活性剂 13%,有机溶剂 8%和醛类 0.1%和水 74.9%;所述水溶性聚合物为聚丙烯酰胺,所述的有机溶剂为乙醇;所述醛为乙二醛;所述表面活性剂为双子季铵盐型表面活性剂,其结构如下:

[0086]



[0087] 其中,合成反应方程式为:



[0089] 反应式中 R 是椰油基,代表 C8 ~ C22 的烷基混合物, R₁和 R₂是 C8 ~ C22 的长链烷基组分,当 R₁和 R₂碳数相同时生成对称双子季铵盐表面活性剂,当 R₁和 R₂碳数不相同生成不对称双子季铵盐表面活性剂,合成反应中生成成为对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐混合物;双子季铵盐型表面活性剂包括对称双子季铵盐表面活性剂和不对称双子季铵盐表面活性剂;所述聚丙烯酰胺的分子量为 1500 万;其制备方法包括如下步骤:

[0090] 一、将水放入 1L 不锈钢的反应釜内进行加热;

[0091] 二、将步骤一中的水加热至 70℃时,缓慢加入水溶性聚合物,进行搅拌;

[0092] 三、将步骤二中的水溶性聚合物搅拌至完全溶解,然后冷却至 30℃;

[0093] 四、将步骤三中冷却至 30℃的混合物中一次性加入表面活性剂,有机溶剂和醛,搅拌均匀;

[0094] 五、将上述搅拌均匀的混合物降至 24℃时,即可。

[0095] 以上实施例仅用以解释本发明技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解,其依然可以对前述各实例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。