



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106967196 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(21)申请号 201710108221.4

(22)申请日 2017.02.27

(71)申请人 西南石油大学

地址 610000 四川省成都市新都区新都大道8号

(72)发明人 贺杰 陈馥 杜蕊

(74)专利代理机构 合肥广源知识产权代理事务所(普通合伙) 34129

代理人 李显锋

(51)Int.Cl.

C08F 220/56(2006.01)

C08F 220/34(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

C09K 8/24(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

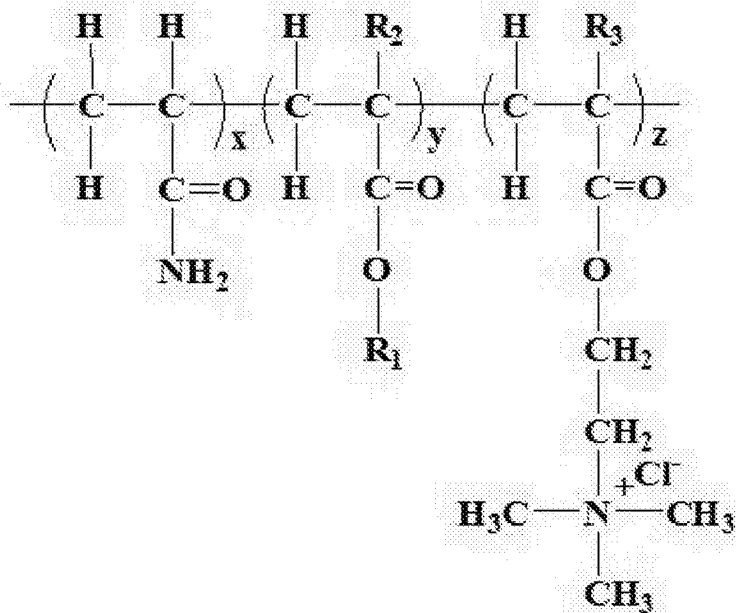
(54)发明名称

一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于水基钻井液的抑制剂技术领域,本发明涉及一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂及其制备方法和应用,该抑制剂是由丙烯酰胺、阳离子单体、疏水单体共聚形成,该抑制剂的应用方法为:在常温下,将一定量的耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂加入到水中充分预水化,然后与钻井液混合均匀即可。本发明相比现有技术具有以下优点:由于该阳离子聚丙烯酰胺抑制剂分子量低,且含耐高温的疏水结构单元,因此不仅能解决现有聚合物季铵盐抑制剂分子量与钻井液流变性之间的矛盾,而且在高温下(>100℃)具有优良的抑制性。

1. 一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂,其特征在於,该抑制剂是由丙烯酰胺、阳离子单体、疏水单体共聚形成,其结构式如下:



式中x、y、z表示聚合物;R₁为直链或支链烷基,一般优选为含碳原子数为12~18的直链烷基;R₂为氢原子或甲基;R₃为氢原子或甲基。

2. 一种如权利要求1所述耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的制备方法,其特征在於,包括以下步骤:

(1) 在25~50℃的温度下,按照单体质量百分比,将丙烯酰胺40~60%、阳离子单体35~40%、疏水单体0.5~8%溶于有机混合溶剂中,配制成单体总质量百分比浓度为1~10%的反应液;

(2) 将反应液通氮气除氧10~30min后,加入引发剂的质量浓度为3~5%的乙醇溶液,引发剂的加入量为单体总质量的0.1~1%,然后升温至70~90℃,反应3~7h;

(3) 反应结束后,将反应液过滤或离心分离,得到粉末状固体,即为耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂。

3. 如权利要求2所述一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的制备方法,其特征在於,所述阳离子单体为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、十八烷基二甲基丙烯丙基氯化铵中的一种或任意几种混合;所述疏水单体为丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十二酯、丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯中的一种或几种任意混合;所述引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚基、过氧化苯甲酰中的一种。

4. 如权利要求2所述一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的制备方法,其特征在於,所述有机混合溶剂是按体积百分比,由无水乙醇70~90%和乙酸丁酯10~30%混合而成。

5. 如权利要求4所述一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的制备方法,其特征在於,所述耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的分子量可通过改变有机混合溶剂中无水乙醇和乙酸丁酯的体积百分比进行调节控制。

6. 一种如权利要求1、3或5任一项所述耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的应用,其特征

在于,在常温下,将一定量的耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂加入到水中充分预水化,然后与钻井液混合均匀即可。

7.如权利要求6所述一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的应用,其特征在于,所述水为淡水、盐水、海水中的任意一种或多种混合;钻井液为水基钻井液。

8.如权利要求6所述一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的应用,其特征在于,以钻井液的重量为基准,所述的耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的含量为0.5~3重量%。

一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于水基钻井液的抑制剂技术领域,本发明涉及一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂及其制备方法和应用,具体地说涉及一种钻井液用耐高温、低分子水溶性疏水阳离子聚丙烯酰胺页岩抑制剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 抑制剂是水基钻井液不可或缺的组成部分,其主要作用是防止泥页岩水化膨胀,降低钻井过程中井壁失稳、卡钻等复杂情况的发生概率。阳离子类抑制剂是研究与应用较为广泛的水基钻井液抑制剂之一。这主要是因为阳离子类抑制剂能与带负电的黏土颗粒发生电中和作用,在黏土颗粒表面迅速建立起疏水屏障,更能快速有效地阻止水分子渗透进入黏土颗粒晶层之间,发挥抑制泥页岩水化膨胀的作用。

[0003] 目前,阳离子类抑制剂主要有两类:一类是小分子季铵盐(简称小阳离子),另一类是聚合物季铵盐(简称大阳离子);其中,聚合物季铵盐因能同时提供多个阳离子吸附点,当被吸附至泥页岩表面后,不易被解吸,因此其抑制泥页岩水化膨胀的效果普遍比小分子季铵盐好,且具有长久稳定性。但现有聚合物季铵盐抑制剂也存在着严重的不足:

(1) 分子量与钻井液流变性之间的矛盾突出。由于现有聚合物季铵盐抑制剂分子量普遍偏高,使用时会使钻井液的流变性发生急剧变化,因而需要加入其它处理剂重新调整钻井液流变性,导致钻井液维护成本偏高。

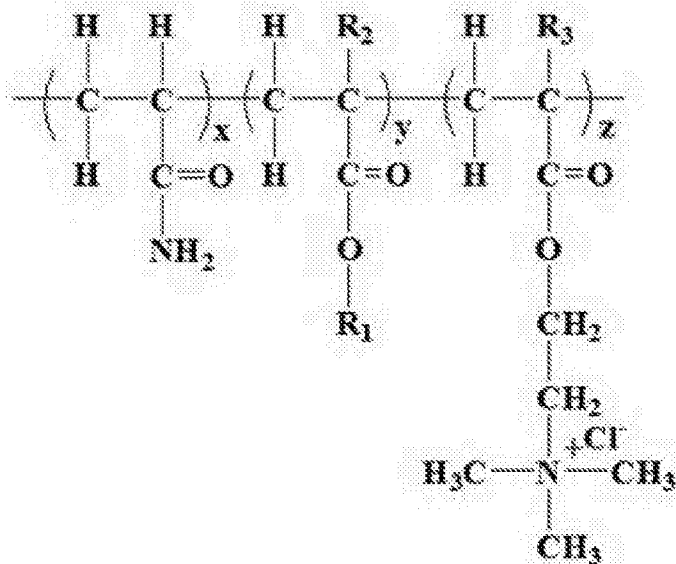
[0004] (2) 高温下($>100^{\circ}\text{C}$)的抑制性有待进一步提高。目前,绝大多数聚合物季铵盐无法使泥页岩在高温下($>100^{\circ}\text{C}$)的热滚回收率高于85%,究其原因,主要是因为分子链中缺乏耐高温的疏水结构单元。

发明内容

[0005] 为克服聚合物季铵盐抑制剂存在的上述不足,本发明提出以低分子量(分子量 $<5.0\times 10^5\text{g/mol}$)水溶性疏水阳离子聚丙烯酰胺作为泥页岩抑制剂,在阳离子聚丙烯酰胺分子链中引入丙烯酸高级酯作为耐高温疏水性结构单元,提高阳离子聚丙烯酰胺的在高温下对泥页岩的抑制性。

[0006] 本发明的目的是针对现有聚合物季铵盐抑制剂的不足问题,提供了一种耐高温、低分子量(分子量 $<5.0\times 10^5\text{g/mol}$)水溶性疏水阳离子聚丙烯酰胺抑制剂及其制备方法和应用。

[0007] 本发明是通过以下技术方案实现的:一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂,其特征在于,该抑制剂是由丙烯酰胺、阳离子单体、疏水单体共聚形成,其结构式如下:



式中 x 、 y 、 z 表示聚合物； R_1 为直链或支链烷基，一般优选为含碳原子数为12~18的直链烷基； R_2 为氢原子或甲基； R_3 为氢原子或甲基。

[0008] 一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在25~50℃的温度下，按照单体质量百分比，将丙烯酰胺40~60%、阳离子单体35~40%、疏水单体0.5~8%溶于有机混合溶剂中，配制成单体总质量百分比浓度为1~10%的反应液；

(2) 将反应液通氮气除氧10~30min后，加入引发剂的质量浓度为3~5%的乙醇溶液，引发剂的加入量为单体总质量的0.1~1%，然后升温至70~90℃，反应3~7h；

(3) 反应结束后，将反应液过滤或离心分离，得到粉末状固体，即为耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂。

[0009] 作为对上述方案的进一步改进，所述阳离子单体为甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、十八烷基二甲基丙烯丙基氯化铵中的一种或任意几种混合；所述疏水单体为丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十二酯、丙烯酸十四烷基酯、甲基丙烯酸十四烷基酯、丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯中的一种或几种任意混合；所述引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚基、过氧化苯甲酰中的一种。

[0010] 作为对上述方案的进一步改进，所述有机混合溶剂是按体积百分比，由无水乙醇70~90%和乙酸丁酯10~30%混合而成。

[0011] 作为对上述方案的进一步改进，所述耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的分子量可通过改变有机混合溶剂中无水乙醇和乙酸丁酯的体积百分比进行调节控制。

[0012] 一种耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的应用，在常温下，将一定量的耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂加入到水中充分预水化，然后与钻井液混合均匀即可。

[0013] 作为对上述方案的进一步改进，所述水为淡水、盐水、海水中的任意一种或多种混合；钻井液为水基钻井液。

[0014] 作为对上述方案的进一步改进，以钻井液的重量为基准，所述的耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的含量为0.5~3重量%。

[0015] 由于本发明所制备的抑制剂分子量比常用的聚合物季铵盐抑制剂分子量低，且含

耐高温的疏水结构单元,不会导致钻井液的流变性发生急剧变化,因此能够克服现有聚合物季铵盐抑制剂分子量与钻井液流变性之间的矛盾。

[0016] 本发明相比现有技术具有以下优点:

(1) 本发明所提供的抑制剂分子量比常用聚合物季铵盐抑制剂分子量低,不会对钻井液流变造成较大影响;

(2) 本发明所提供的抑制剂,分子链中引入了带长链烷基的疏水结构单元,能够在高温($>100^{\circ}\text{C}$)下表现出良好的抑制性。

具体实施方式

[0017] 下面结合具体实施例来进一步说明本发明的过程及效果

实施例1:

制备耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的方法

在 25°C 温度条件下,按照单体质量百分比计,将丙烯酰胺60%、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵38%、甲基丙烯酸十二酯2%溶于由70%无水乙醇和30%乙酸丁酯按体积百分比形成的溶剂中,配制成单体总质量百分比浓度为5%的反应液;将反应液通氮气除氧10~30min后,加入偶氮二异丁腈的质量浓度为5%的乙醇溶液,偶氮二异丁腈的加入量为单体总质量的0.2%;然后升温至 70°C ,反应7h;反应结束后,将反应液过滤或离心分离,得到粉末状固体,即为耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂。

[0018] 实施例2:

制备耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的方法

在 25°C 温度条件下,按照单体质量百分比计,将丙烯酰胺60%、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵38%、甲基丙烯酸十二酯2%溶于由80%无水乙醇和20%乙酸丁酯按体积百分比形成的溶剂中,配制成单体总质量百分比浓度为5%的反应液;将反应液通氮气除氧10~30min后,加入偶氮二异丁腈的质量浓度为5%的乙醇溶液,偶氮二异丁腈的加入量为单体总质量的0.2%;然后升温至 70°C ,反应7h;反应结束后,将反应液过滤或离心分离,得到粉末状固体,即为耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂。

[0019] 实施例3:

制备耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的方法

在 25°C 温度条件下,按照单体质量百分比计,将丙烯酰胺60%、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵39%、甲基丙烯酸十六烷基酯2%溶于由80%无水乙醇和20%乙酸丁酯按体积百分比形成的溶剂中,配制成单体总质量百分比浓度为4%的反应液;将反应液通氮气除氧10~30min后,加入过氧化苯甲酰的质量浓度为5%的乙醇溶液,过氧化苯甲酰的加入量为单体总质量的0.2%;然后升温至 80°C ,反应4h;反应结束后,将反应液过滤或离心分离,得到粉末状固体,即为耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂。

[0020] 实施例4:

制备耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的方法

在 25°C 温度条件下,按照单体质量百分比计,将丙烯酰胺60%、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵39%、甲基丙烯酸十八烷基酯1%溶于由70%无水乙醇和30%乙酸丁酯按体积百分比形成的溶剂中,配制成单体总质量百分比浓度为5%的反应液;将反应液通氮气除氧10~

30min后,加入过氧化苯甲酰的质量浓度为3%的乙醇溶液,过氧化苯甲酰的加入量为单体总质量的0.2%;然后升温至80℃,反应4h;反应结束后,将反应液过滤或离心分离,得到粉末状固体,即为耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂。

[0021] 实验1 测定耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的分子量

采用动态光散射法测定实施例1~4所制备的抑制剂的分子量,具体操作如下:

在室温下,分别称取0.5g实施例1~4所制备的抑制剂,分别充分溶解于4份100mL去离子水中,配制成4份质量浓度5mg/mL的抑制剂母液;

在室温下,将4份抑制剂母液分别用去离子水稀释成质量浓度为0.5mg/mL、1mg/mL、1.5mg/mL、2mg/mL、2.5mg/mL的抑制剂水溶液,放置24h;

在室温下,将光散射测试专用小瓶依次用去离子水长时间超声清洗,用乙醇浸泡清洗,反复用经0.45μm微孔滤膜过滤的丙酮清洗后待用;

在室温下,将上述抑制剂水溶液分别用0.45μm针头过滤器过滤除尘后,分别装入光散射专用小瓶中,用BI-200SM激光散射系统,以甲苯为参比溶液,在激发波长为532nm下,散射角为15°~120°范围内,每隔15°测定一次抑制剂水溶液对激光的散射强度,最后经BI-200SM激光散射系统自动换算可得出抑制剂的重均分子量。

[0022] 上述抑制剂分子量测定结果如表1所示。

[0023] 表1 实施例1~4所制备抑制剂的分子量和产率

抑制剂名称	分子量, g/mol	产率, %
实施例1 抑制剂	2.15×10^5	95.32
实施例2 抑制剂	1.98×10^5	98.62
实施例3 抑制剂	1.87×10^5	97.55
实施例4 抑制剂	1.52×10^5	93.53

表1结果说明,采用本发明所提供的方法,可将本发明所述的抑制剂的分子量控制在 50×10^5 范围内;从表1中实施例1与实施例2抑制剂的分子量来看,通过改变有机溶剂中无水乙醇和乙酸丁酯的体积百分比,可实现本发明所述的抑制剂的分子量调节控制。

[0024] 实验2 测定耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的产率

采用称重法测定实施例1~4制备耐高温阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的产率,具体操作如下:

将反应前加入有机溶剂中的单体总质量记为 M_1 ;将反应后分离所得阳离子聚丙烯酰胺抑制剂,在50℃真空条件下,干燥24h后称重,记为 M_2 ;将所记录的 M_1 和 M_2 按照如下公式用于计算抑制剂的产率:

$$\text{产率} = \frac{M_2}{M_1} \times 100\%$$

实施例1~4抑制剂的产率如表1所示,从表1数据可以看出,抑制剂的产率均在90%以上。

[0025] 实验3 抑制性评价

需要说明的是,为了便于测定耐高温阳离子聚丙烯酰胺作为钻井液用页岩抑制剂的效应,在本实验中,采用去离子水将耐高温阳离子聚丙烯酰胺配制成水溶液,来测定泥页岩岩屑在耐高温阳离子聚丙烯酰胺水溶液中的热滚回收率,以页岩岩屑的热滚回收率来评价耐高温阳离子聚丙烯酰胺作为钻井液用页岩抑制剂的抑制效果,在评价时,页岩岩屑热滚回收率越高,说明耐高温阳离子聚丙烯酰胺对泥页岩的抑制性越好。具体评价步骤如下:

分别将四份实施例4中所制备的耐高温阳离子聚丙烯酰胺溶于去离子水中,配制成质量浓度百分数分别为0.5%、1%、1.5%、2%的耐高温阳离子聚丙烯酰胺水溶液;

分别向350mL去离子水和350mL上述不同浓度耐高温阳离子聚丙烯酰胺水溶液中,各加入30g能通过6目筛网但未能通过10目筛网的泥页岩岩屑,配制成5份待测样;

分别将5份待测样导入滚子炉老化罐中,然后将老化罐放入高温滚子炉中,于120℃下,热滚16h后,取出,待温度降至室温后,用40目筛网过滤回收未分散的页岩岩屑;

将回收的页岩岩屑于100℃下干燥至恒重后,在室温下称重,质量记为W,然后根据下述公式计算页岩岩屑的热滚回收率:

$$\text{热滚回收率} = \frac{W}{30} \times 100\%$$

所测结果如表2所示。

[0026] 表2 泥页岩岩屑在不同浓度实施例4所制备的抑制剂的水溶液中的热滚回收率

实施例4抑制剂在水溶液中的质量浓度百分数, %	泥页岩岩屑热滚回收率, %
0	33.8
0.5	83.2
1	92.3
2	93.7
3	95.3

备注:热滚条件为120℃,16h。

[0027] 表2的数据表明,本发明提供的抑制剂在高温下具有优良的抑制性,当抑制剂在去离子水中的质量浓度百分数为1%时,泥页岩岩屑在120℃下,热滚16h后的回收率可高达90%以上。

[0028] 实验4 抑制性对比

为了进一步说明本发明所提供的抑制剂在高温下的优良抑制性,特将本发明所提供的抑制剂与商用聚合物季铵盐和有机小分子季铵盐抑制剂在高温下对泥页岩的抑制效果进

进行了对比,商用聚合物季铵盐和有机小分子季铵盐抑制剂由成都西油华巍公司提供;商用聚合物季铵盐抑制剂的商品代号为DY-1,分子量为 $>1.0 \times 10^6 \text{g/mol}$;商用有机小分子季铵盐抑制剂的商品代号为JA-1,分子量为151.63。

[0029] 分别将实施例1~4所制备的抑制剂和DY-1溶于去离子水中,配制成质量浓度百分数为1%水溶液;

其余测试步骤如实验3中所述,所测结果如表3所示。

[0030] 表3 本发明所提供抑制剂与商用聚合物季铵盐抑制性对比

项目	泥页岩岩屑热滚回收率, %
1%实施例1 抑制剂水溶液	90.7
1%实施例2 抑制剂水溶液	92.6
1%实施例3 抑制剂水溶液	93.4
1%实施例4 抑制剂水溶液	92.3
1%DY-1 水溶液	40.3
1%JA-1 水溶液	62.5

备注:热滚条件为120℃,16h。

[0031] 表3数据表明,在高温(120℃)下,本发明所提供的抑制剂对泥页岩岩屑的抑制效果明显优于商用聚合物季铵盐和有机小分子季铵盐抑制剂;使用本发明所提供的抑制剂,泥页岩岩屑在高温下的热滚回收率均高达90%以上,而使用商用聚合物季铵盐抑制剂DY-1和有机小分子季铵盐JA-1,泥页岩岩屑在高温下的热滚回收率仅为40.3%和62.5%。

[0032] 实验5 抑制剂对钻井液流变性的影响对比

为了说明本发明所提供抑制剂与水基钻井液流变性之间具有良好的兼容性,对添加1%实施例4所制备的抑制剂后水基钻井液的流变性和添加1%商用聚合物季铵盐DY-1后水基钻井液的流变性进行了对比,其结果如表4所示。

[0033] 值得说明的是,本实施例中所用水基钻井液配方和相应处理剂均由成都西油华巍公司提供,水基钻井液的密度为密度 1.32g/cm^3 ,水基钻井液配方组成和相应处理剂名称如表5所示。

[0034] 流变性测定步骤如下:

在室温下,按表5中所示配方组成配制3份水基钻井液;

在常温下,将4.62g实施例4所制备的抑制剂和4.62g商用聚合物季铵盐DY-1分别用10mL去离子水充分预水化后,分别加入至2份350mL水基钻井液中,在10000rpm转速下搅拌5min,采用范式六速旋转粘度计(购于青岛同春石油仪器有限公司,牌号为ZNN-D6B)测定2

份加有不同抑制剂的水基钻井液体系和未加抑制剂的水基钻井液(基浆)在120℃老化16h前后的600转($\Phi 600$)和300转($\Phi 300$)读数,并根据以下公式计算钻井液的表现粘度(AV)、塑性粘度(PV)、动切力(YP)和动塑比:

$$AV = \frac{\Phi 600}{2}$$

$$PV = \Phi 600 - \Phi 300$$

$$YP = AV - PV$$

$$\text{动塑比} = \frac{YP}{PV}$$

其中,AV-表现粘度,mPa·s;PV-塑性粘度,mPa·s;YP-动切力,Pa;动塑比单位为Pa/mPa·s。

[0035] 表4 实施例4所制备抑制剂和商用聚合物季铵盐DY-1对水基钻井液流变性影响对比

流变参数	基浆		实施例4 抑制剂		DY-1	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
AV(mPa·s)	32.5	38.5	45	50	70	81
PV(mPa·s)	23	28	31	35	54	64
YP (Pa)	9.7	10.7	14.3	15.3	16.4	17.4
动 塑 比 (Pa/mPa·s)	0.42	0.38	0.46	0.44	0.30	0.27

备注:老化条件为120℃,16h。

[0036] 从表4结果可以看出,加入1%商用聚合物季铵盐DY-1后,与基浆相比,水基钻井液的流变性发生急剧变化,无论是在老化前还是在老化后,水基钻井液表现粘度、塑性粘度均增加了1倍多,动切力增加近1倍;加入1%实施例4所制备的抑制剂,与基浆相比,水基钻井液的流变性虽然也发生了变化,但变化不明显,无论是在老化前还是在老化后,水基钻井液表现粘度、塑性粘度、动切力的增加量均不到0.5倍;从表4中动塑比的变化来看,加入1%商用聚合物季铵盐DY-1后,无论是在老化前还是在老化后,与基浆相比,水基钻井液的动塑比均

有所降低,这说明水基钻井液的剪切稀释性变差;加入1%实施例4所制备的抑制剂,无论是在老化前还是在老化后,水基钻井液的动塑比与基浆老化前的动塑比能基本保持一致,这说明实施例4所制备的抑制剂稳定水基钻井剪切稀释性的能力较强。

[0037] 总的看来,表4的结果表明,本发明提供的抑制剂不仅对水基钻井液流变性产生较大影响,而且还能够使水基钻井液高温下的流变性保持稳定。

[0038] 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。

[0039] 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,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0040] 此外,本发明的各种不同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。