



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106967410 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(21)申请号 201710041316.9 *C08F 226/06*(2006.01)

(22)申请日 2017.01.20 *C08F 220/18*(2006.01)

(71)申请人 北京清水兰德油田技术服务有限公司 *C08F 222/06*(2006.01)

地址 100071 北京市丰台区西四环南路72号27号楼13层1309号

(72)发明人 刘晟 化京衡 王勃 张方凯  
范淼

(74)专利代理机构 北京中誉威圣知识产权代理有限公司 11279

代理人 田昕 司丽春

(51)Int.Cl.

*C09K 8/88*(2006.01)

*C09K 8/80*(2006.01)

*C08F 212/08*(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

一种树脂悬浮剂组合物及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种树脂悬浮剂组合物及其应用,该树脂悬浮剂组合物包括:用于包覆固体颗粒的油溶性阳离子树脂、用于提高所述油溶性阳离子树脂的力学强度的添加剂和用于将所述油溶性阳离子树脂分散于液相中的互溶剂。该树脂悬浮剂组合物使用方便,能使液相中的固体颗粒悬浮;将该组合物应用于支撑剂可实现支撑剂在清水或污水中的自主悬浮,在高砂比(砂比即沙子总量与携砂液的比值)的情况下,支撑剂在油气层裂缝中的运移过程中不沉降,可以运移至油气层裂缝的远端,从而减少或避免了压裂液增稠剂以及交联剂的使用,解决了使用增稠剂造成的地层伤害和裂缝表面铺砂不均匀的问题。

1. 一种树脂悬浮剂组合物,其特征在于:包括油溶性阳离子树脂、用于提高所述油溶性阳离子树脂的力学强度的添加剂和用于将所述油溶性阳离子树脂分散于液相中的互溶剂。

2. 根据权利要求1所述的树脂悬浮剂组合物,其特征在于:所述油溶性阳离子树脂是以选自乙烯基吡啶类、氯乙烯、苯乙烯、马来酸酐、丙烯酸丁酯中的材料作为共聚单体共聚形成的二元或多元共聚物。

3. 根据权利要求2所述的树脂悬浮剂组合物,其特征在于:所述乙烯基吡啶类包括乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、乙烯氧化吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙烯基-5-溴吡啶。

4. 根据权利要求2所述的树脂悬浮剂组合物,其特征在于:所述二元或多元共聚物的平均分子量为10-300万。

5. 根据权利要求2所述的树脂悬浮剂组合物,其特征在于:所述二元或多元共聚物的制备方式采用悬浮聚合的方式或溶液聚合的方式。

6. 根据权利要求2所述的树脂悬浮剂组合物,其特征在于:所述油溶性阳离子树脂是40-50质量份乙烯基吡啶类和50-60质量份选自苯乙烯、丙烯酸丁酯、马来酸酐中的一种或多种材料共聚形成的共聚物。

7. 根据权利要求1所述的树脂悬浮剂组合物,其特征在于:所述添加剂为含磷有机化合物;优选地,所述含磷有机化合物是氨基三甲叉膦酸、乙二胺四甲叉膦酸、羟基乙叉二膦酸、2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸、2-羟基膦酰基乙酸、多氨基多醚基甲叉膦酸、膦酰基羧酸中的一种或几种。

8. 根据权利要求1所述的树脂悬浮剂组合物,其特征在于:所述互溶剂为油水互溶的有机溶剂;优选地,所述油水互溶的有机溶剂可以为C1-C3的醇,例如可以为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇;所述油水互溶的有机溶剂可以为酮类,例如可以为丙酮、乙酰丙酮;所述油水互溶的有机溶剂可以为醚类,例如乙醚、乙二醇丁醚。

9. 根据权利要求1所述的树脂悬浮剂组合物,其特征在于:油溶性阳离子树脂、添加剂和互溶剂的重量比为1:1-4:1-4。

10. 一种悬浮改性固体颗粒支撑剂,通过包含以下步骤的方法制备:将权利要求1-9之一所述树脂悬浮剂组合物、固体颗粒支撑剂、水和气体混合。优选情况下,每添加1L树脂助剂组合物,则加入固体颗粒支撑剂200-1000kg、水500-2000L、气体10-500L。

## 一种树脂悬浮剂组合物及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种固体颗粒处理剂组合物及其应用,特别涉及一种能够使液相中的固体颗粒悬浮于液相的树脂悬浮剂组合物及其应用。

### 背景技术

[0002] 压裂是指采油或采气过程中,利用水力作用,使油气层形成裂缝的一种方法,又称水力压裂。油气层压裂工艺过程中用压裂车,把高压大排量具有一定粘度的液体挤入油层,当把油层压出许多裂缝后,加入支撑剂(如石英砂等)充填进裂缝,提高油气层的渗透能力,以增加注水量(注水井)或产油量(油井)。上述具有一定粘度的液体又称压裂液,用于携砂,将支撑剂送入地层目的区域,防止相对密度较高的支撑剂沉降析出。

[0003] 现有的压裂液,主要是通过增稠剂和交联剂,提高液体粘度,抑制支撑剂沉降的速度。压裂液粘度的提高,只是抑制了支撑剂的相对沉降速度,并没有解决支撑剂沉降析出的根本问题,支撑剂作业后堆积于缝隙底部,铺砂不均匀;同时,增稠剂的加入,产生地层污染和地层伤害,影响油气的产量。对于致密油气地层来说,压裂作业普遍选用低粘度的水基压裂液和支撑剂的混合物,在高速率下泵送至地下。这种滑溜水压裂方案的压裂效果较好,但其低粘度的压裂液会导致输送支撑剂能力变差,增加了支撑剂发生沉积和沙丘现象,同时支撑剂在裂缝中的分布情况也不好,极大的影响油气产量。

[0004] 公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

### 发明内容

[0005] 为了改善现有技术的缺陷,本发明的目的在于提供一种树脂悬浮剂组合物及使用该树脂悬浮剂组合物制备得到的悬浮改性固体颗粒支撑剂。该树脂悬浮剂组合物使用方便,能使液相中的固体颗粒悬浮;将该组合物应用于支撑剂可实现支撑剂在清水或污水中的自主悬浮,在高砂比(砂比即沙子总量与携砂液的比值)的情况下,支撑剂在油气层裂缝中的运移过程中不沉降,可以运移至油气层裂缝的远端,从而减少或避免了压裂液增稠剂以及交联剂的使用,解决了使用增稠剂造成的地层伤害和裂缝表面铺砂不均匀的问题。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供了如下技术方案:

[0007] 一种树脂悬浮剂组合物,包括用于包覆固体颗粒的油溶性阳离子树脂、用于提高所述油溶性阳离子树脂的力学强度的添加剂和用于将所述油溶性阳离子树脂分散于液相中的互溶剂。

[0008] 上述树脂悬浮剂组合物在另一种实施方式中,所述油溶性阳离子树脂是以选自乙烯基吡啶类、氯乙烯、苯乙烯、马来酸酐、丙烯酸丁酯中的材料作为共聚单体共聚形成的二元或多元共聚物。

[0009] 上述树脂悬浮剂组合物在另一种实施方式中,所述所述乙烯基吡啶类包括乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、乙烯氧化吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙烯基-5-溴

吡啶。

[0010] 上述树脂悬浮剂组合在另一种实施方式中,所述油溶性阳离子树脂为4-乙烯基吡啶、3-乙烯基-5-溴吡啶和苯乙烯为共聚单体形成的三元共聚物。

[0011] 上述树脂悬浮剂组合在另一种实施方式中,二元或多元共聚物的制备方式可以为悬浮聚合、溶液聚合等自由基聚合方式。例如,采用乙腈为溶剂、AIBN为引发剂的溶液聚合。

[0012] 上述树脂悬浮剂组合在另一种实施方式中,所述二元或多元共聚物的平均分子量为10-300万,如:30万-110万。

[0013] 上述树脂悬浮剂组合在另一种实施方式中,所述添加剂为含磷有机化合物;优选地,所述含磷有机化合物可以为氨基三甲叉膦酸、乙二胺四甲叉膦酸、羟基乙叉二膦酸、2-膦酰基丁烷1,2,4-三羧酸、羟基膦酰基乙酸、多氨基多醚基甲叉膦酸、膦酰基羧酸中的一种或几种;例如所述含磷有机化合物选择羟基乙叉二膦酸。

[0014] 上述树脂悬浮剂组合在另一种实施方式中,所述互溶剂为油水互溶的有机溶剂;优选地,所述油水互溶的有机溶剂可以为C1-C3的醇,例如可以为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇;所述油水互溶的有机溶剂可以为酮类,例如可以为丙酮、乙酰丙酮;所述油水互溶的有机溶剂可以为醚类,例如乙醚、乙二醇丁醚。

[0015] 上述树脂悬浮剂组合在另一种实施方式中,油溶性阳离子树脂、添加剂和互溶剂的重量比为1:1-4:1-4,如1:2-4:2-4或1:3:2.5。

[0016] 一种含有上述树脂悬浮剂组合物的悬浮改性固体颗粒支撑剂,通过包含以下步骤的方法获得:将上述树脂悬浮剂组合物、固体颗粒支撑剂、水和气体混合。优选情况下,每添加1L树脂助剂组合物,则加入固体颗粒支撑剂200-1000kg、水500-2000L、气体10-500L;例如,每添加1L树脂助剂组合物,则加入固体颗粒支撑剂1000kg、水500L、气体100L。

[0017] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0018] 本申请提供了一种新型树脂悬浮剂组合物,其可将高相对密度的固体颗粒悬浮于液相。申请人用低密度的树脂悬浮剂组合物对固体颗粒进行包覆,同时该树脂悬浮剂组合物还能吸附载气,使得经过改性的固体颗粒的总密度下降至液体密度的水平,在改性的固体颗粒的总密度不大于液体的状态下,固体颗粒呈现理想的悬浮状态。

[0019] 将该树脂悬浮剂组合物具体应用于固体颗粒支撑剂可实现支撑剂在清水或污水中的自主悬浮,在高砂比(砂比即沙子总量与携砂液的比值)的情况下,支撑剂在油气层裂缝中的运移过程中不沉降,可以运移至油气层裂缝的远端,从而使支撑剂分布在更高、更深的储层中,增加有效产层的覆盖面积,增加了支撑剂填充层的导流能力和作用范围,显著增加油气产量。同时,由于增加了携砂液的携砂量,从而减少了压裂用水的体积。对于多层压裂套管可有效减少脱砂,从而减少了连续油管的清洗次数和运营成本。

[0020] 对于滑溜水体系,将该树脂悬浮剂组合物能够显著改善普通支撑剂的输送情况,在不增加流体粘度的情况下增大支撑剂的浮力,使支撑剂的沉降量更少、分布更广泛,同时也可保持滑溜水体系的所有优点,从而增加了油井的产能和经济效益。

## 附图说明

[0021] 图1是本发明中悬浮改性固体颗粒支撑剂的结构示意图,1为载气,2为固体颗粒,3

为油溶性阳离子树脂；

[0022] 图2是本发明实施例4中在沉淀有石英砂的水中加入实施例1所得树脂悬浮剂组合后的效果对比图,其中A图为加入实施例1所得树脂悬浮剂组合并静置15s后的效果图,B图为加入实施例1所得树脂悬浮剂组合并静置8h后的效果图;

[0023] 图3是本发明实施例5中在沉淀有河砂的水中加入实施例2所得树脂悬浮剂组合后的效果对比图,其中A图为加入实施例2所得树脂悬浮剂组合并静置15s后的效果图,B图为加入实施例2所得树脂悬浮剂组合并静置8h后的效果图;

[0024] 图4是本发明实施例6中在沉淀有陶粒支撑剂的水中加入实施例3所得树脂悬浮剂组合后的效果对比图,其中A图为加入实施例3所得树脂悬浮剂组合并静置15s后的效果图,B图为加入实施例3所得树脂悬浮剂组合并静置8h后的效果图。

### 具体实施方式

[0025] 下面结合附图,对本发明的具体实施方式进行详细描述,但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

[0026] 以下实施例中涉及的物料均来自北京清水兰德油田技术服务有限公司。

[0027] 实施例1

[0028] 将30质量份4-乙 烯基吡啶、20质量份3-乙 烯基-5-溴吡啶和50质量份苯乙烯溶解于300质量份乙腈中,加入0.1质量份AIBN(偶氮二异丁腈)作为引发剂,氮气气氛下,将溶液升温至60℃,搅拌。4小时后,减压蒸掉溶剂,得到油溶性阳离子树脂A1,平均分子量75万。

[0029] 将15克油溶性阳离子树脂A1、羟基乙叉二膦酸45克、乙二醇丁醚40克混合搅拌30分钟形成均一液体,得到树脂悬浮剂组合。

[0030] 实施例2

[0031] 搅拌下,将40质量份4-乙 烯基吡啶、60质量份丙烯酸丁酯、0.1质量份BPO(过氧化苯甲酰)作为引发剂和10质量份SDS作为乳化剂加入200质量份水中,形成稳定乳液,将溶液升温至65℃,维持搅拌4小时。降温抽滤,得到油溶性阳离子树脂A2,平均分子量110万。

[0032] 将15克油溶性阳离子树脂A2、2-羟基膦酰基乙酸15克、乙酰丙酮20克混合搅拌30分钟形成均一液体,得到树脂悬浮剂组合。

[0033] 实施例3

[0034] 搅拌下,将40质量份2-甲基-5-乙 烯基吡啶、60质量份马来酸酐、0.1质量份AIBA(偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐)作为引发剂和10质量份SDS作为乳化剂加入200质量份水中,形成稳定乳液,将溶液升温至65℃,维持搅拌4小时。降温抽滤,得到油溶性阳离子树脂A3,平均分子量54万。

[0035] 将15克油溶性阳离子树脂A3、氨基三甲叉膦酸25克、甲醇25克混合搅拌30分钟形成均一液体,得到树脂悬浮剂组合。

[0036] 实施例4

[0037] 在两个具塞量筒中均放入100ml清水和25g 30-50目的石英砂,仅在其中一个量筒中加入实施例1所得树脂悬浮剂组合0.2ml;将两个具塞量筒密封震荡10秒,使得上部空气充分进入下层液体中,静置后,加入实施例1所得均一液体的具塞量筒中有约五分之四的石英砂浮于水体上部,如图2所示。

[0038] 实施例5

[0039] 在两个具塞量筒中均放入50ml污水和12.5g 30-50目的河砂,仅在一个量筒中加入实施例2所得树脂悬浮剂组合物0.3ml;将两个具塞量筒密封震荡30秒,使得上部空气充分进入下层液体中,静置后,加入实施例2所得均一液体的具塞量筒中河砂全部浮于水体上部,如图3所示。

[0040] 实施例6

[0041] 在两个具塞量筒中均放入100ml污水和12.5g 20-40目的陶粒支撑剂,仅在一个量筒中加入实施例3所得树脂悬浮剂组合物0.4ml;将两个具塞量筒密封震荡30秒,使得上部空气充分进入下层液体中,静置后,加入实施例4所得均一液体的具塞量筒中有三分之二的陶粒浮于水体上部。

[0042] 通过以上实施例4-6的结果可以看出:本发明产品配置的树脂悬浮剂组合物能将石英砂、河砂或陶粒支撑剂悬浮于液体中,得到的悬浮改性固体颗粒支撑剂的结构如图1所示,在较长的施工周期条件下不沉降,是增稠剂/交联剂悬砂液体系的理想替代体系。

[0043] 前述对本发明的具体示例性实施方案的描述是为了说明和例证的目的。这些描述并非想将本发明限定为所公开的精确形式,并且很显然,根据上述教导,可以进行很多改变和变化。对示例性实施例进行选择 and 描述的目的在于解释本发明的特定原理及其实际应用,从而使得本领域的技术人员能够实现并利用本发明的各种不同的示例性实施方案以及各种不同的选择和改变。本发明的范围意在由权利要求书及其等同形式所限定。

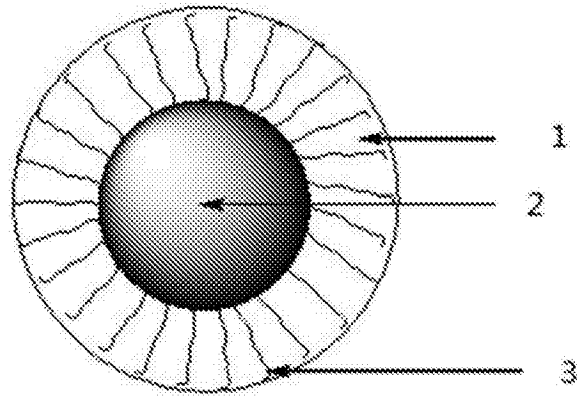
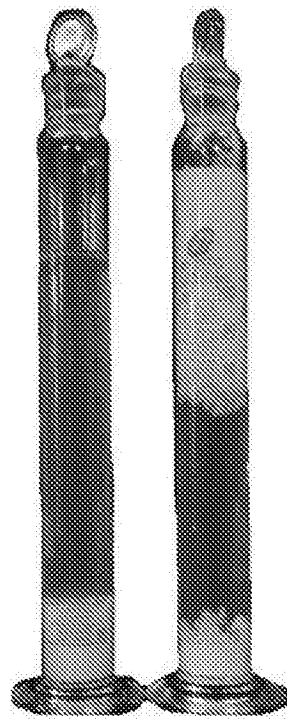
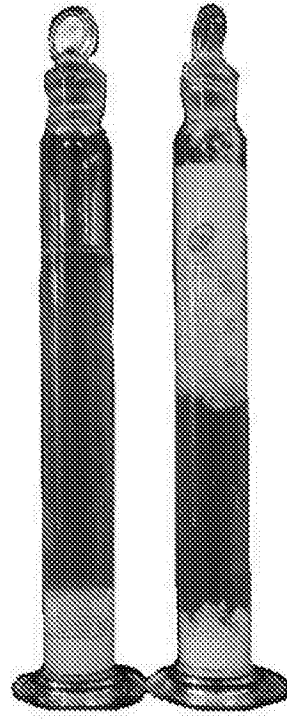


图1

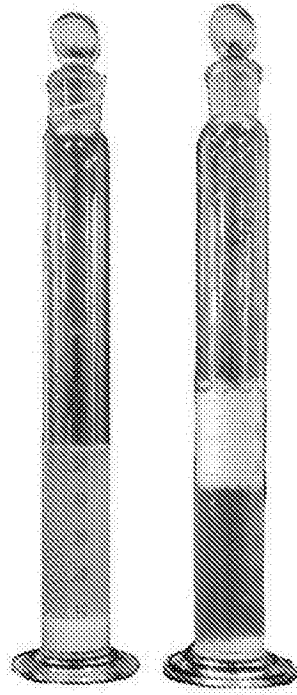


A

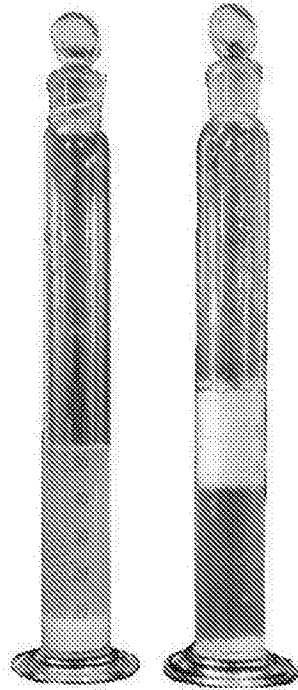


B

图2

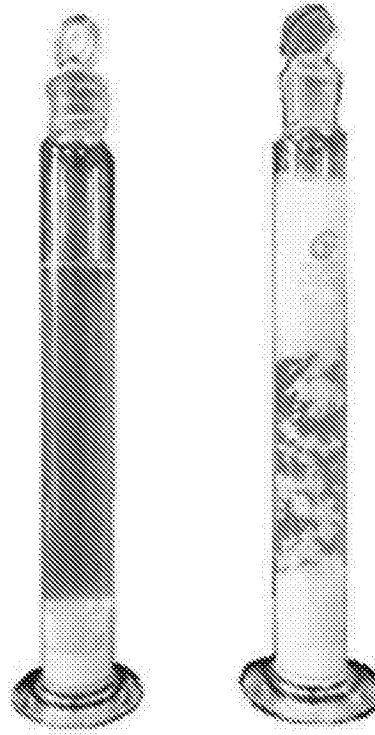


A

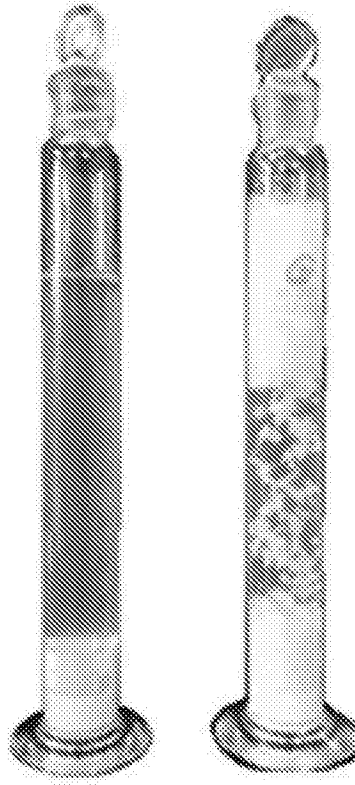


B

图3



A



B

图4