



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103819609 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 28

(21) 申请号 201410078975. 6

C09K 8/74 (2006. 01)

(22) 申请日 2014. 03. 05

(71) 申请人 成都佰椿石油科技有限公司

地址 610500 四川省成都市新都区西南石油
大学科技园 706A

(72) 发明人 刘通义 戴秀兰 陈光杰 魏俊
谭坤 赵众从 林波 黄趾海
张立丰 陈江明 兰昌文 于毅

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理
有限公司 11246

代理人 龚燮英

(51) Int. Cl.

C08F 220/56 (2006. 01)

C08F 220/58 (2006. 01)

C08F 226/02 (2006. 01)

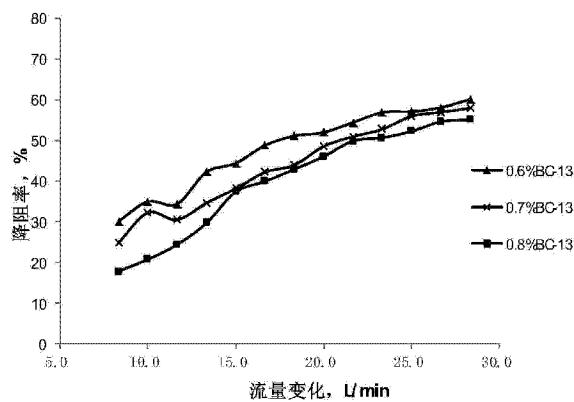
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种低摩阻抗高温稠化酸及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低摩阻抗高温稠化酸及其制备方法。该方法是将2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸溶于去离子水中，然后加入片碱，使体系pH值在8~10；然后加入单体丙烯酰胺、二甲基二烯丙基氯化铵和长链阳离子单体，再加入去离子水，配制成总单体的质量分数为25%~30%的水溶液；通惰性气体，加入引发剂，反应，制得稠化剂；最后在烧杯中加入水，然后加入盐酸、稠化剂、缓蚀剂WLD-31A、铁离子稳定剂B-180和原油破乳剂AP-221，制得低摩阻抗高温稠化酸。本发明的制备方法简单，大大降低了生产成本，制备出来的稠化酸缓速率可达45~56%，降阻率高达57%，抗温性优良，在120℃条件下恒定剪切2h，粘度保持在50mpa·s左右，可以有效延长酸蚀裂缝长度。



1. 一种低摩阻抗高温稠化酸的制备方法,其特征是,其步骤如下:

(1)丙烯酰胺提纯,备用;

(2)称取单体2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸于烧杯中,加去离子水溶解2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,使其质量分数为40%,加入片碱,使体系pH值在8~10;

(3)在(2)中溶液中加入单体丙烯酰胺、二甲基二烯丙基氯化铵、长链阳离子单体,然后加入去离子水,配制成总单体的质量分数为25%-30%的水溶液;

(4)把步骤(3)配好的单体溶液加入反应器中,开始通惰性气体,调节气泡均匀连贯,将反应器置于20℃~35℃的磁力恒温水浴锅中搅拌30min,控制搅拌速度50-100转/min,加入引发剂,用橡皮头将导气管封住,以防空气进入,反应4h,瓶中液体开始变稠,再将水浴锅温度调至56℃,继续反应2h,瓶中产品变为透明胶块,反应结束;

(5)将(4)中反应得到的透明胶块手工切块、72℃烘干、粉碎并100目筛分,制得粉末状的稠化剂;

(6)在烧杯中加入水,加入磁力搅拌子,放置于磁力搅拌器上,然后加入盐酸,配成盐酸溶液,再缓慢加入(5)所制备的稠化剂,待其搅拌均匀后加入缓蚀剂WLD-31A、铁离子稳定剂B-180和原油破乳剂AP-221,快速搅拌30min,制得低摩阻抗高温稠化酸。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是,所述长链阳离子单体为C_xDMAAC多烷基二甲基烯丙基氯化铵类,其中X为14~20。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是,所述单体丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、二甲基二烯丙基氯化铵和长链阳离子单体的质量比为2:2:1:0.12。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是,所述惰性气体为N₂。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是,所述引发剂为过硫酸钾/无水亚硫酸钠氧化还原引发剂、偶氮类引发剂或叔胺基的丙烯酰胺衍生物与K₂S₂O₈组成的氧化还原引发剂中的一种或几种;引发剂的添加量为单体总重量的0.06%~0.1%。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征是,步骤(6)中,按质量百分数计算,稠化剂为0.8%~1.0%,盐酸为15%~20%,缓蚀剂WLD-31A为2%,铁离子稳定剂B-180为1%,原油破乳剂AP-221为1%,其余为水。

7. 根据权利要求1-6任一所述的制备方法制得的低摩阻抗高温稠化酸。

一种低摩阻抗高温稠化酸及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及油田化学领域,尤其涉及的是一种低摩阻抗高温稠化酸及其制备方法。

背景技术

[0002] 稠化酸(也称胶凝酸)及其施工工艺是国外 70 年代发展起来的一种新的油、气井增产技术,其实质就是在酸液中加入一种性能良好的稠化剂以提高酸液体系的粘度。稠化剂作为配制稠化酸的关键,其研究经历了从一般的天然高分子、改性的天然高分子、合成的高分子化合物研究过程,由于耐温和抗剪切性能的限制,成熟的酸液稠化剂的种类较少。1980 年美国 Halliburton 公司采用丙烯酰胺与阳离子单体共聚成功研制了一种新型酸液稠化剂,该稠化剂的发明为稠化酸技术的推广奠定了基础。随后美国 Halliburton 公司、Phillips 石油公司等先后研制出 SGA-HT 和 DSGA 产品,酸液稠化剂才逐渐得到推广使用。

[0003] 我国在引进国外产品的同时也进行了相应的工作,在早期,从事此项研究工作的有北京油化所研究的酸液稠化剂 RTA 是由 NaAMPS (2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸钠) 单体共聚而成。四川石油局天然研究所研制的 CT1-6 酸液稠化剂,是国内自行研制最早且在现场得到应用的酸液稠化剂产品,行业标准 SY/T5694-95 酸化用酸液稠化剂 CT1-6 就是根据其产品性能编制的。性能评价表明:酸液稠化剂 CT1-6 在 20% 的盐酸溶液中 2h 可以分散均匀,配制的稠化酸粘度在 93℃ 为 20mP·s。随后,北京石油勘探开发科学研究院研制出已在大港油田的开发中进行过现场应用的酸液稠化剂 VY-101,它有着增粘性能好,热稳定性强,抗剪切性能好,且具有一定的防止粘土膨胀的性能,但其现场配制需要很长时间,因此有待于进一步的改进。另外,国内其他油田也相继开发出了很多新型稠化剂产品,如四川石油管理局研制的 DG-130、新疆吐鲁番哈密盆地油田的 CX-206、新疆油田的 JN-2 和华北油田的 BD1-6 等系列产品。

[0004] 随着对稠化剂认识的加深及稠化酸技术现场应用的扩大,对酸液稠化剂的要求也不断提高,主要表现在溶解速度快;耐酸能力好;热稳定性好;抗剪切能力强;与清水相比,井筒内的降阻率>50%。但目前应用于各油田的稠化剂大多在现场配制方面需要花费较多的时间,提高了施工成本,配置出来的稠化酸粘度较低,抗剪切性不好,抗温性欠佳,达不到深部酸化的目的,满足不了施工要求。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足,提供了一种低摩阻抗高温稠化酸及其制备方法。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种低摩阻抗高温稠化酸的制备方法,其步骤如下:

[0008] (1) 丙烯酰胺提纯,备用;

[0009] (2) 称取单体 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸于烧杯中,加去离子水溶解 2- 丙烯酰

胺基 -2- 甲基丙磺酸,使其质量分数为 40%,加入片碱,使体系 pH 值在 8 ~ 10 ;

[0010] (3)在(2)中溶液中加入单体丙烯酰胺、二甲基二烯丙基氯化铵、长链阳离子单体,然后加入去离子水,配制成总单体的质量分数为 25%-30% 的水溶液;

[0011] (4)把步骤(3)配好的单体溶液加入反应器中,开始通惰性气体,调节气泡均匀连贯,将反应器置于 20℃~35℃的磁力恒温水浴锅中搅拌 30min,控制搅拌速度 50-100 转 / min,加入引发剂,用橡皮头将导气管封住,以防空气进入,反应 4h,瓶中液体开始变稠,再将水浴锅温度调至 56℃,继续反应 2h,瓶中产品变为透明胶块,反应结束;

[0012] (5)将(4)中反应得到的透明胶块手工切块、72℃烘干、粉碎并 100 目筛分,制得粉末状的稠化剂;

[0013] (6)在烧杯中加入水,加入磁力搅拌子,放置于磁力搅拌器上,然后加入盐酸,配成盐酸溶液,再缓慢加入(5)所制备的稠化剂,待其搅拌均匀后加入缓蚀剂 WLD-31A (购自四川威尔敦化工有限公司)、铁离子稳定剂 B-180 (购自成都佰椿石油科技有限公司)和原油破乳剂 AP-221 (购自辽宁辽阳石化厂),快速搅拌 30min,制得低摩阻抗高温稠化酸。

[0014] 所述的长链阳离子单体为 C_xDMAAC 多烷基二甲基烯丙基氯化铵类,其中 X 为 14 ~ 20 ;其生产厂为成都佰椿石油科技有限公司。

[0015] 所述的单体丙烯酰胺、2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸、二甲基二烯丙基氯化铵和长链阳离子单体的质量比为 2:2:1:0.12。

[0016] 所述的惰性气体为 N_2 。

[0017] 所述的引发剂为过硫酸钾 / 无水亚硫酸钠氧化还原引发剂、偶氮类引发剂或叔胺基的丙烯酰胺衍生物与 $K_2S_2O_8$ 组成的氧化还原引发剂中的一种或几种;引发剂的添加量为单体总重量的 0.06% ~ 0.1%。

[0018] 所述的制备方法,步骤(6)中,按质量百分数计算,稠化剂为 0.8% ~ 1.0%,盐酸(工业品)为 15% ~ 20%,缓蚀剂 WLD-31A 为 2%,铁离子稳定剂 B-180 为 1%,原油破乳剂 AP-221 为 1%,其余为水。

[0019] 所述的铁离子稳定剂 B-180,由 15% (w/v) 葡萄糖酸钠和 20%(w/v) 的抗坏血酸组成。

[0020] 所述的制备方法制得的低摩阻抗高温稠化酸。

[0021] 本发明的制备方法简单,大大降低了生产成本,制备出来的稠化酸缓速率可达 45 ~ 56%,降阻率高达 57%,抗温性优良,在 120℃条件下恒定剪切 2h,粘度保持在 50mpa · s 左右,可以有效延长酸蚀裂缝长度。

附图说明

[0022] 图 1 为降阻率测试曲线。

[0023] 图 2 为 0.8%BC-13 在 120℃的粘温曲线。

具体实施方式

[0024] 以下结合具体实施例,对本发明进行详细说明。

[0025] 实施例 1

[0026] 1、稠化剂的合成

[0027] (1)丙烯酰胺(AM)提纯,备用。

[0028] (2)称取单体2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)于烧杯中,加去离子水溶解,使AMPS的质量分数为40%,加入片碱,使体系pH为8-10;然后加入其它单体丙烯酰胺(AM)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)和长链阳离子单体(C_x DMAAC),该长链阳离子单体为多烷基二甲基烯丙基氯化铵类,其中X为14~20;其生产厂为成都佰椿石油科技有限公司。各种单体的质量比为AM:AMPS:DMDAAC:CDMDAAC=2:2:1:0.12,加入去离子水,配制成总单体的质量分数30%水溶液;

[0029] (3)将(2)中配好的单体溶液加入250ml的广口瓶中,摇匀,用三孔橡皮塞(一孔为导气管、一孔为通气管、一孔为温度计)盖紧广口瓶,开始通N₂,调节气泡均匀连贯,置于20℃的磁力恒温水浴锅中搅拌30min,控制搅拌速度50-100转/min,后将温度升至28℃,向四口瓶中分别慢慢滴加水溶性引发剂过硫酸钾和无水亚硫酸钠,二者质量比为2:1,引发剂的质量占总单体质量的0.08%,继续反应,用橡皮头将导气管封住,以防空气进入。反应4h,瓶中液体开始变稠,再将水浴锅温度调至56℃,继续反应2h,瓶中产品变为透明胶块,反应结束。将所得的透明胶块手工切块、72℃烘干、粉碎并100目筛分,制得粉末状的聚合物酸液稠化剂BC-13。

[0030] 2.稠化酸的配制

[0031] 在烧杯中加入45.2g水,加入磁力搅拌子,放置于磁力搅拌器上;加入浓度为38%(wt)的工业盐酸50g,配成浓度为20%(wt)的盐酸溶液,缓慢加入(1)中制备的稠化剂BC-130.8g,待其搅拌均匀后加入2g缓蚀剂WLD-31A(购自四川威尔敦化工有限公司)、1g铁离子稳定剂B-180(购自成都佰椿石油科技有限公司)和1g原油破乳剂AP-221(购自辽宁辽阳石化厂),快速搅拌30min,即得到质量浓度为0.8%低摩阻抗高温稠化酸。

[0032] 实施例2效果评价

[0033] 1.降摩阻测试

[0034] 使用流动回路摩阻测试系统对实施例1制得的稠化酸进行降摩阻测试,与空白酸做对比。选用8mm的管路进行测试,记录通过管路后的摩阻压降来计算减阻率,根据减阻率的大小评价所制备的稠化酸的减阻效果,减阻率与流量的关系如图1,最大减阻率可达到57%。

[0035] 减阻率计算:

[0036]

$$\eta = \frac{\Delta P_{\text{空白}} - \Delta P}{\Delta P_{\text{空白}}} \times 100\%$$

[0037] 式中: η ——减阻率,%;

[0038] $\Delta P_{\text{空白}}$ ——空白酸通过测试管路时的压差,MPa;

[0039] ΔP ——不同浓度的稠化酸通过测试管路时的压差,MPa。

[0040] 2.流变性测试

[0041] 使用德国Haake公司的RS-600流变仪测定实施例1制备的稠化酸高温流变性,设定剪切速率为170S⁻¹,测试温度120℃,时间2h,考察粘度与时间的变化关系如图2。

[0042] 应当理解的是,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

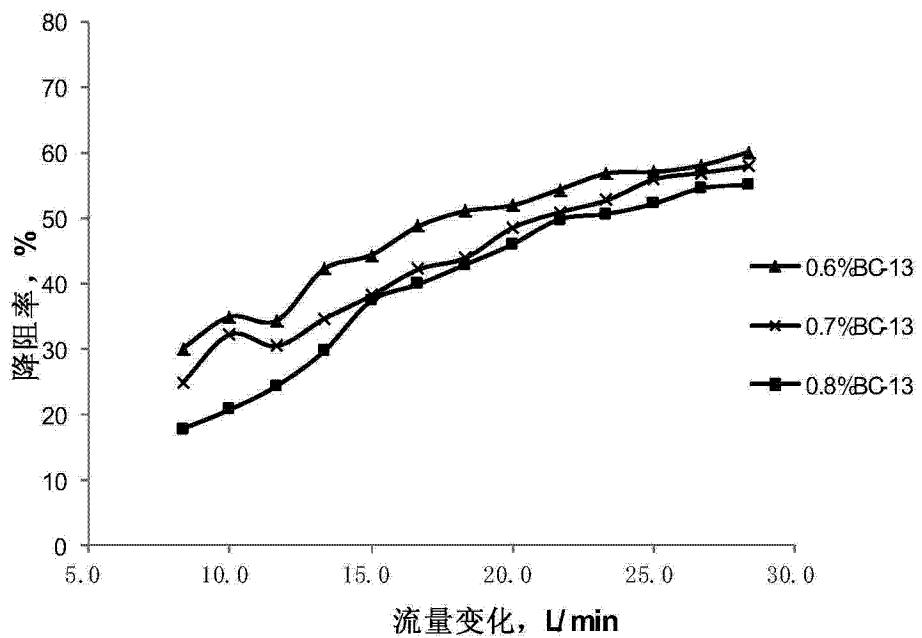


图 1

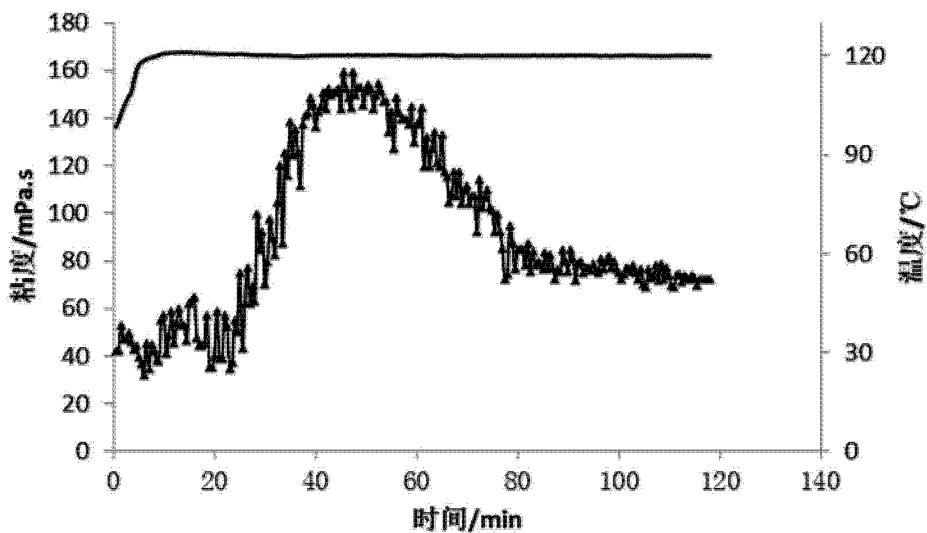


图 2