

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101870752 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 27

(21) 申请号 201010209130. 8

C09K 8/467(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 25

C04B 103/22(2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 徐昆 王丕新 张文德 谭颖
李文波

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08F 220/58(2006. 01)

C08F 212/14(2006. 01)

C08F 222/02(2006. 01)

C08F 2/32(2006. 01)

C04B 24/20(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于高温水泥缓凝剂的聚合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于高温水泥缓凝剂的聚合物的制备方法,包括:将有机溶剂和表面活性剂混合,得到油相溶液,所述表面活性剂为脂肪酸山梨坦和聚山梨酯的混合物;将 2- 丙烯酰胺-2- 甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸溶解于水中,得到水相溶液,所述 2- 丙烯酰胺-2- 甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸的摩尔比为 6 ~ 8 : 0.1 ~ 1.5 : 1.5 ~ 3;将所述水相溶液与所述油相溶液混合,除氧后得到反应液;向所述反应液中加入引发剂,升温至 20℃ ~ 80℃ 进行聚合反应,得到聚合物。本发明还提供了一种用于高温水泥缓凝剂的聚合物。本发明提供的聚合物具有较好的热稳定性和缓凝性能。

1. 一种用于高温水泥缓凝剂的聚合物的制备方法,包括:
将有机溶剂和表面活性剂混合,得到油相溶液,所述表面活性剂为脂肪酸山梨坦和聚山梨酯的混合物;
将 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸溶解于水中,得到水相溶液,所述 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸的摩尔比为 6~8 : 0.1~1.5 : 1.5~3;
将所述水相溶液与所述油相溶液混合,除氧后得到反应液;
向所述反应液中加入引发剂,升温至 20℃~80℃进行聚合反应,得到聚合物。
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述油相溶液的表面活性剂和所述有机溶剂的质量比为 1 : 5~25。
3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为环己烷、煤油或白油。
4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述表面活性剂的亲油亲水平衡值为 8.0~9.8。
5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述水相溶液的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸的质量和为所述水相溶液质量的 15%~50%。
6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述水相溶液的 pH 值为 5.5~6.5。
7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述油相溶液和所述水相溶液的质量比为 1 : 0.4~5。
8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂为过硫酸盐,或者为过硫酸盐与亚硫酸盐的混合物,或者为水溶性偶氮类引发剂。
9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述引发剂的质量为所述 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸的质量和的 0.01%~0.7%。
10. 根据权利要求 1~9 任意一项所述的制备方法制备的用于高温水泥缓凝剂的聚合物。

用于高温水泥缓凝剂的聚合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子聚合物技术领域,尤其涉及一种用于高温水泥缓凝剂的聚合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着油田勘探开发技术的深入和钻井技术的发展,油气井的井深不断增加,井底温度也越来越高。随着井底温度的升高,水泥的凝固速度也会加快,这就要求水泥缓凝剂能够在较高的循环温度下减缓水泥浆的凝固速度,延长水泥浆的稠化时间。

[0003] 现有技术中常用的水泥缓凝剂大多为木质素磺酸盐、葡萄糖等高分子材料,但是这些缓凝剂只能在循环温度为 90℃ 左右时发挥作用。通过在木质素磺酸盐中掺加有机酸或水溶性硼酸盐等缓凝增强剂可以使其在 200℃ 时作为缓凝剂使用,但是,有机酸或水溶性硼酸盐会降低水泥浆中的其他外加剂,如降失水剂等的效果,从而降低固井作业的整体质量。

[0004] 现有技术也公开了多种合成聚合物作为水泥缓凝剂,如公开号为 CN101402849A 的中国专利文献公开了一种 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸

[0005] (AMPS) 和衣康酸 (IA) 的共聚物,该共聚物能够在 180℃ 的高温下起缓凝

[0006] 剂的作用,当其添加量为 3wt% 时,在 180℃ × 75MPa 时,水泥浆的稠化时间为 312min。但是该缓凝剂不能满足 180℃ 以上的循环温度的使用要求,不适用于井底温度较高的深井和超深井。

发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明所要解决的技术问题在于提供一种用于高温水泥缓凝剂的聚合物及其制备方法,本发明提供的聚合物在 180℃ 以上的循环温度使用时具有较好的缓凝效果。

[0008] 本发明提供了一种用于高温水泥缓凝剂的聚合物的制备方法,包括:

[0009] 将有机溶剂和表面活性剂混合,得到油相溶液,所述表面活性剂为脂肪酸山梨坦和聚山梨酯的混合物;

[0010] 将 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸溶解于水中,得到水相溶液,所述 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸的摩尔比为 6 ~ 8 : 0.1 ~ 1.5 : 1.5 ~ 3;

[0011] 将所述水相溶液与所述油相溶液混合,除氧后得到反应液;

[0012] 向所述反应液中加入引发剂,升温至 20℃ ~ 80℃ 进行聚合反应,得到聚合物。

[0013] 优选的,所述油相溶液的表面活性剂和所述有机溶剂的质量比为 1 : 5 ~ 25。

[0014] 优选的,所述有机溶剂为环己烷、煤油或白油。

[0015] 优选的,所述表面活性剂的亲油亲水平衡值为 8.0 ~ 9.8。

[0016] 优选的,所述水相溶液的 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸的质量和为所述水相溶液质量的 15% ~ 50%。

[0017] 优选的,所述水相溶液的 pH 值为 5.5 ~ 6.5。

[0018] 优选的,所述油相溶液和所述水相溶液的质量比为 1 : 0.4 ~ 5。

[0019] 优选的,所述引发剂为过硫酸盐,或者为过硫酸盐与亚硫酸盐的混合物,或者为水溶性偶氮类引发剂。

[0020] 优选的,所述引发剂的质量为所述 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸的质量和的 0.01% ~ 0.7%。

[0021] 本发明还提供了一种用于高温水泥缓凝剂的聚合物,该聚合物通过上述技术方案提供的方法制备。

[0022] 与现有技术相比,本发明以有机溶剂和表面活性剂的混合溶液为油相,以 AMPS、苯乙烯磺酸和 IA 的水溶液为水相,通过反相乳液共聚法得到含有 AMPS、苯乙烯磺酸和 IA 的共聚物。该共聚物中,AMPS 具有良好的抗高温性能;IA 含有两个羧酸基团,具有良好的缓凝性能;苯乙烯磺酸含有苯环结构,具有较好的热稳定性和分散性能。因此,该聚合物具有较好的热稳定性和缓凝性能,作为水泥缓凝剂在 180℃ 以上的循环温度使用时具有良好的缓凝效果,能够满足井底温度较高的深井和超深井的固井作业的要求。实验结果表明,当所述聚合物用量为水泥用量的 6% 时,在 230℃ × 140MPa 条件下,波特兰 G 级水泥浆的稠化时间为 258min。此外,本发明提供的制备方法工艺流程简单,不会污染环境。

附图说明

[0023] 图 1 为加入了本发明实施例 1 提供的聚合物的波特兰 G 级水泥浆在 210℃ × 130MPa 下的稠化曲线图。

具体实施方式

[0024] 本发明提供了一种用于高温水泥缓凝剂的聚合物的制备方法,包括:

[0025] 将有机溶剂和表面活性剂混合,得到油相溶液,所述表面活性剂为脂肪酸山梨坦和聚山梨酯的混合物;

[0026] 将 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸溶解于水中,得到水相溶液,所述 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸和衣康酸的摩尔比为 6 ~ 8 : 0.1 ~ 1.5 : 1.5 ~ 3;

[0027] 将所述水相溶液与所述油相溶液混合,除氧后得到反应液;

[0028] 向所述反应液中加入引发剂,升温至 20℃ ~ 80℃ 进行聚合反应,得到聚合物。

[0029] 本发明采用反相乳液共聚法制备用于高温水泥缓凝剂的聚合物,其中,油相为有机溶剂和表面活性剂的混合液,水相为 AMPS、苯乙烯磺酸和 IA 的水溶液。

[0030] 按照本发明,将有机溶剂和表面活性剂混合后即可得到油相溶液。所述混合的方法可以为本领域技术人员熟知的方法,优选为搅拌,搅拌的速度优选为 1500rpm/min ~ 15000rpm/min,更优选为 3000rpm/min ~ 12000rpm/min,搅拌时间优选为 0.3h ~ 5h,更优选为 0.5h ~ 4h,搅拌温度优选为 10℃ ~ 60℃,更优选为 20℃ ~ 50℃。

[0031] 在本发明提供的油相溶液中,所述表面活性剂为脂肪酸山梨坦和聚山梨酯的混合物,其亲水亲油平衡值 (HLB 值) 优选为 7.5 ~ 10,更优选为 8.0 ~ 9.8。本发明中,所述聚山梨酯的商品名为吐温,英文名为 Tween,包括吐温 85、吐温 80、吐温 60、吐温 40 或吐温 20;

所述脂肪酸山梨坦的商品名为司盘,又译作司班,英文名为 Span,包括司盘 85、司盘 80、司盘 65、司盘 60、司盘 40 或司盘 20。所述有机溶剂优选为煤油、白油或环己烷。所述表面活性剂和所述有机溶剂的质量比优选为 1 : 2 ~ 50,更优选为 1 : 5 ~ 30,最优选为 1 : 7 ~ 25。

[0032] 按照本发明,将 AMPS、苯乙烯磺酸和 IA 溶解于水中,即可得到水相溶液,所述水优选为去离子水。在本发明提供的水相溶液中,所述 AMPS、苯乙烯磺酸和 IA 的摩尔比为 6 ~ 8 : 0.1 ~ 1.5 : 1.5 ~ 3,优选为 6 ~ 8 : 0.3 ~ 1.5 : 1.8 ~ 2.7。所述 AMPS、苯乙烯磺酸和 IA 的质量和优选为所述水相溶液质量的 10% ~ 60%,更优选为 15% ~ 50%,最优选为 20% ~ 50%。

[0033] 为了使所述 AMPS、苯乙烯磺酸和 IA 顺利进行聚合反应,所述水相溶液的 pH 值优选为 5 ~ 7,更优选为 5.5 ~ 6.5。本发明优选通过向 AMPS、苯乙烯磺酸和 IA 的水溶液中滴加 NaOH 溶液调节 pH 值,所述 NaOH 的质量浓度优选为 30%。

[0034] 分别得到油相溶液和水相溶液后,将水相溶液加入到油相溶液中,搅拌、除氧后得到反应液。按照本发明,所述油相溶液和所述水相溶液的质量比优选为 1 : 0.2 ~ 8,更优选为 1 : 0.4 ~ 5。

[0035] 为了得到均一、稳定的反应液,将水相溶液加入到油相溶液的同时优选进行搅拌。所述搅拌的速度优选为 100rpm/min ~ 1000rpm/min,更优选为 200rpm/min ~ 800rpm/min,所述搅拌的温度优选为 10°C ~ 60°C,更优选为 20°C ~ 50°C,所述搅拌的时间优选为 0.5h ~ 6h,更优选为 0.5h ~ 4h。

[0036] 将所述水相溶液和油相溶液混合后,除去其中的氧气。本发明对除去氧气的方法没有特殊限制,包括但不限于通氮气去除氧气等方法。除去氧气后,得到反应液。

[0037] 向所述反应液中加入引发剂,升温至 20°C ~ 80°C,AMPS、苯乙烯磺酸和 IA 在引发剂的作用下发生聚合反应,生成可用于高温水泥缓凝剂的共聚物。所述聚合反应的时间优选为 2h ~ 48h,更优选为 2h ~ 24h,最优选为 5h ~ 24h。

[0038] 按照本发明,所述引发剂优选为过硫酸盐,或者过硫酸盐与亚硫酸盐的混合物,或者水溶性偶氮类引发剂。所述过硫酸盐优选为过硫酸钾;所述亚硫酸盐优选为亚硫酸钠或亚硫酸氢钠;所述水溶性偶氮类引发剂优选为 2,2-偶氮二(2-咪唑啉基丙烷)二盐酸或 2,2-偶氮二(2-咪基丙烷)二盐酸。所述引发剂的用量优选为所述 AMPS、苯乙烯磺酸和 IA 总质量的 0.01% ~ 0.7%,更优选为 0.02% ~ 0.5%,最优选为 0.02% ~ 0.3%。

[0039] 聚合反应完毕之后,将反应混合物沉入丙酮中得到沉淀,所述沉淀即为 AMPS、苯乙烯磺酸和 IA 的共聚物。所述共聚物具有 AMPS 和苯乙烯磺酸的热稳定性,也具有 IA 的缓凝效果,用作水泥缓凝剂时在 180°C 以上的循环温度时具有良好的缓凝效果。同时,苯乙烯磺酸能够提高聚合物在水泥浆中的分散性能,使聚合物更好的发挥缓凝效果。

[0040] 得到聚合物后,采用凝胶渗透色谱仪(Waters 型高效液相色谱泵和 Waters 型折射率检测器)进行聚合物分子量分布的检测,测试条件为:两根色谱柱(Ultrahydrogel 2000 和 Ultrahydrogel 1000),流动相为 0.1MNaNO₃ 溶液,测试温度为 30°C,流速为 0.5mL/min,溶液的浓度为 3mg/10mL ~ 10mg/10mL,利用 0.45 μm 的过滤器过滤后进样;计算方法:以聚丙烯酸钠为标准样计算聚合物的数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w),并由重均分子量和数均分子量之比 (M_w/M_n) 表征聚合物的分子量分布指数。

[0041] 本发明提供的共聚物作为水泥缓凝剂时,其用量优选为水泥浆的 1wt%~10wt%,更优选为 2wt%~5wt%。本发明将所述共聚物加入波兰特 G 级水泥浆中进行缓凝效果测试。实验结果表明,当聚合物用量为水泥用量的 6%时,在 230℃ × 140MPa 条件下,波兰特 G 级水泥浆的稠化时间为 258min。

[0042] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的用于高温水泥缓凝剂的聚合物及其制备方法进行详细描述。

[0043] 实施例 1

[0044] 30℃时,向四口反应瓶中加入 50g 吐温 60 和司盘 80 的表面活性剂混合物和 250g 环己烷,3000rpm/min 搅拌乳化 4h,得到油相,其中,表面活性剂混合物的 HLB 值为 9.2;

[0045] 将 AMPS、苯乙烯基磺酸和 IA 按照 6.5 : 1.5 : 2.0 的摩尔比溶解在去离子水中,配制成 1000g 单体水溶液,其中,AMPS、苯乙烯基磺酸和 IA 的总量占水溶液重量的 50%;向单体水溶液中滴加质量浓度为 30%的 NaOH 溶液,调节 pH 至 6.0,得到水相;

[0046] 在 40℃、500rpm/min 的搅拌速度下,将所述水相缓慢滴加到所述油相中,搅拌 0.5h 后通入 N₂,然后加入 0.4g 过硫酸钾引发剂,升温至 50℃进行聚合反应,反应 6h,加入丙酮沉淀后,得到聚合物。

[0047] 对所述聚合物进行分子量分布检测,其数均分子量 Mn 为 619000,分子量分布指数 (PDI) 为 1.84。

[0048] 使用波兰特 G 级水泥对所述聚合物进行性能测试,结果参见图 1,图 1 为加入了本发明实施例 1 提供的聚合物的波兰特 G 级水泥浆在 210℃ × 130MPa 下的稠化曲线图,其中,a 为温度-时间曲线,b 为稠度-时间曲线。由图 1 可知,当聚合物用量为水泥用量的 3%时,在 210℃ × 130MPa 条件下,波兰特 G 级水泥浆的稠化时间为 190min,能够满足井底温度较高的深井或超深井的固井作业的需要。

[0049] 实施例 2

[0050] 20℃时,向四口反应瓶中加入 40g 吐温 60 和司盘 60 的表面活性剂混合物和 600g10 号白油,5000rpm/min 搅拌乳化 0.5h,得到油相,其中,表面活性剂混合物的 HLB 值为 8.0;

[0051] 将 AMPS、苯乙烯基磺酸和 IA 按照 7.3 : 0.2 : 2.5 的摩尔比溶解在去离子水中,配制成 300g 单体水溶液,其中,AMPS、苯乙烯基磺酸和 IA 的总量占水溶液重量的 50%;向单体水溶液中滴加质量浓度为 30%的 NaOH 溶液,调节 pH 至 6.5,得到水相;

[0052] 在 20℃、200rpm/min 的搅拌速度下,将所述水相缓慢滴加到所述油相中,搅拌 0.5h 后通入 N₂,然后加入 0.15g2,2-偶氮二(2-咪唑啉基丙烷)二盐酸引发剂,升温至 30℃进行聚合反应,反应 24h,加入丙酮沉淀后,得到聚合物。

[0053] 对所述聚合物进行分子量分布检测,其数均分子量 Mn 为 556000,分子量分布指数 (PDI) 为 2.17。

[0054] 使用波兰特 G 级水泥对所述聚合物进行性能测试,结果如下:

[0055] 当聚合物用量为水泥用量的 3%时,在 180℃ × 120MPa 条件下,波兰特 G 级水泥浆的稠化时间为 375min,能够满足井底温度较高的深井或超深井的固井作业的需要。

[0056] 实施例 3

[0057] 20℃时,向四口反应瓶中加入 20g 吐温 40 和司盘 60 的表面活性剂混合物和 500g

煤油,12000rpm/min 搅拌乳化 2h,得到油相,其中,表面活性剂混合物的 HLB 值为 9.8;

[0058] 将 AMPS、苯乙烯基磺酸和 IA 按照 7 : 0.5 : 2.5 的摩尔比溶解在去离子水中,配制成 2500g 单体水溶液,其中,AMPS、苯乙烯基磺酸和 IA 的总量占水溶液重量的 40%;向单体水溶液中滴加质量浓度为 30%的 NaOH 溶液,调节 pH 至 5,得到水相;

[0059] 在 50°C、800rpm/min 的搅拌速度下,将所述水相缓慢滴加到所述油相中,搅拌 4h 后通入 N₂,然后加入 0.5g2,2-偶氮二(2-咪唑啉基丙烷)二盐酸引发剂,升温至 80°C 进行聚合反应,反应 12h,加入丙酮沉淀后,得到聚合物。

[0060] 对所述聚合物进行分子量分布检测,其数均分子量 Mn 为 497000,分子量分布指数 (PDI) 为 1.34。

[0061] 使用波兰特 G 级水泥对所述聚合物进行性能测试,结果如下:

[0062] 当聚合物用量为水泥用量的 2%时,在 200°C × 110MPa 条件下,波兰特 G 级水泥浆的稠化时间为 210min,能够满足井底温度较高的深井或超深井的固井作业的需要。

[0063] 实施例 4

[0064] 20°C时,向四口反应瓶中加入 40g 吐温 40 和司盘 60 的表面活性剂混合物和 400g 煤油,12000rpm/min 搅拌乳化 2h,得到油相,其中,表面活性剂混合物的 HLB 值为 9.5;

[0065] 将 AMPS、苯乙烯基磺酸和 IA 按照 7.2 : 0.3 : 2.5 的摩尔比溶解在去离子水中,配制成 1000g 单体水溶液,其中,AMPS、苯乙烯基磺酸和 IA 的总量占水溶液重量的 40%;向单体水溶液中滴加质量浓度为 30%的 NaOH 溶液,调节 pH 至 5.5,得到水相;

[0066] 在 45°C、500rpm/min 的搅拌速度下,将所述水相缓慢滴加到所述油相中,搅拌 4h 后通入 N₂,然后加入 0.16g2,2-偶氮二(2-咪唑啉基丙烷)二盐酸引发剂进行聚合反应,反应 20h,加入丙酮沉淀后,得到聚合物。

[0067] 对所述高温缓凝剂进行分子量分布检测,其数均分子量 Mn 为 463000,分子量分布指数 (PDI) 为 1.53。

[0068] 使用波兰特 G 级水泥对所述聚合物进行性能测试,结果如下:

[0069] 当聚合物用量为水泥用量的 6%时,在 230°C × 140MPa 条件下,波兰特 G 级水泥浆的稠化时间为 258min,能够满足井底温度较高的深井或超深井的固井作业的需要。

[0070] 由以上实施例可知,本发明提供的方法制备的聚合物可以在 180°C 以上的循环温度下有效延长水泥浆的凝固时间。所述聚合物用于井底温度较高的油气井深井或超深井的固井作业时,可以有效调节水泥的凝固时间,提高固井作业的效率和质量。

[0071] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

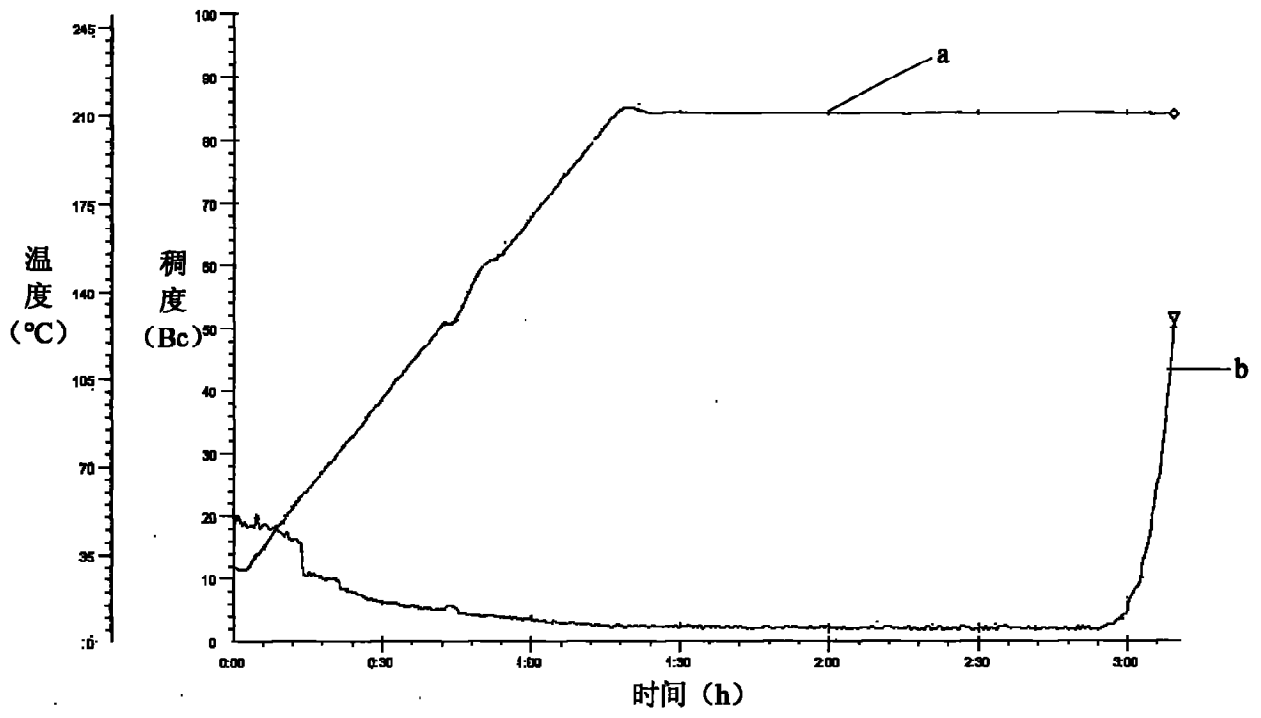


图 1