

阳离子聚合物型酸液缓速剂的合成与性能评价

吴洋^{1*}, 王金玉¹, 郭帆², 全红平¹

(1.西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2.新疆油田公司, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要: 选用丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、烯丙基聚乙二醇(APEG)以及十六烷基二甲基烯丙基氯化铵(DMAAC-16) 4种单体, 通过单因素法对合成条件进行优化, 得到一种共聚物缓速剂。实验结果表明, 该缓速剂具有良好的降低酸岩反应速率的效果; 在90℃、含有5 000 mg/L NaCl的条件下仍然具有良好的缓速效果; CaCl₂对于该缓速剂具有一定的促进作用。

关键词: 共聚物; 酸化; 缓速剂; 吸附

中图分类号: TE357.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)01-0102-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.023

Synthesis and performance evaluation of cationic polymer based acid retarder

WU Yang^{1*}, WANG Jin-yu¹, GUO Fan², QUAN Hong-ping¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2.Xinjiang Oilfield Company, Karamay 83400, China)

Abstract: Aiming at solving the problems of retarded acid in the current acidification, a copolymer based acid retarder is synthesized by using acrylamide (AM), [2-(methacryloyloxy) ethyl]-trimethylammonium chloride (DMC), allyl polyethylene glycol (APEG) and hexadecyl trimethyl allylammonium chloride (DMAAC-16) as monomers through optimization of synthesis conditions by single-factor experiment method. The result shows that this acid retarder has outstanding effect on reducing the reaction rate between acid and rock, has still a good retarding effect at 90℃ with the condition containing 5 000 mg·L⁻¹ NaCl. The presence of CaCl₂ has a positive effect on this retarder.

Key words: copolymer; acidizing; retarder; adsorption

酸化增产技术是一种比较常用的油气井增产技术^[1-2]。但是, 常规酸液与储层反应速率较快, 不能使整个储层得到有效的酸化处理, 所以, 研究人员通常在酸液中加入一些添加剂, 得到缓速酸, 提高酸化效率。常用的缓速酸有稠化酸、乳化酸等^[3-9]。但是当前的缓速酸体系仍然存在诸多缺点: 稠化酸黏度较高, 在低渗透油气储层中泵入困难^[10]; 乳化酸在高温条件下容易发生破乳^[11]; 泡沫酸在高温条件下不稳定, 容易破裂^[12-13]; 自生酸产生酸量小且对地层有较高的选择性^[14]。因此, 急需研发出新型缓速剂以满足当前实际应用的需要, 尤其是抗高温性能。

基于以上问题, 选用 AM、DMC、APEG 以及 DMAAC-16 作单体, 通过自由基聚合的方式得到缓速剂。其中 DMAAC-16 为产物提供疏水链, 一方面可以利用疏水作用阻隔 H⁺ 向岩石表面传递; 另一方面可以利用分子间的疏水缔合作用在岩石表面形成

多层吸附, 提升产物的缓速效果^[15-16]; DMC 为产物提供阳离子, 不会与地层中阳离子发生反应沉淀, 且具有一定的稳定性^[17]; APEG 为产物提供聚氧乙烯醚长支链, 该支链可以与岩石表面通过氢键形成吸附^[18]; AM 具有良好的可聚合性, 来源广, 成本低。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

DMAAC-16、DMC, 工业级, 江苏飞翔化工集团生产; AM、偶氮二异丁脒盐酸盐(V50), 分析纯, 成都科龙化工试剂厂生产; APEG(分子质量为1 000), 工业级, 江苏海安石油化工厂生产。

WQF520 型傅里叶转换红外光谱仪, 北京瑞利分析仪器公司生产。

1.2 缓速剂的制备

取 AM 溶解于去离子水中, 然后, 分别加入 DMAAC-16、APEG、DMC, 溶解完全后置于恒温水

浴锅中,通入氮气 30 min,加入引发剂 V-50,一段时间后停止反应,得到凝胶状产物,用无水乙醇对其进行提纯,并干燥、粉碎得到缓速剂。

1.3 红外光谱分析

将缓速剂与 KBr 共同碾磨、压片,用傅里叶变换红外光谱仪对缓速剂的分子结构进行测试。

1.4 缓速剂的缓速性能评价

根据石油天然气行业标准 SY/T 5886—2012《缓速酸性能评价方法》,对缓速剂的性能进行评价。

1.5 酸岩反应速率的测定

酸岩反应的反应速率测定参考文献[6]中所使用的实验方法和装置,酸为 20% 的 HCl,岩心为碳酸钙岩心,反应的接触面积为 5 cm²。

2 结果与讨论

2.1 聚合条件的优化

2.1.1 单体摩尔比的影响

固定单体质量分数为 15%,引发剂质量分数为 0.2%,反应温度为 50℃,反应时间为 5 h,改变单体的摩尔比合成缓速剂,在 20% 的 HCl 中添加缓速剂得到质量分数为 0.7% 的缓速酸,按照 SY/T 5886—2012 对其缓速性能进行评价,结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出,当 $n(\text{AM}) : n(\text{APEG}) : n(\text{DMC}) : n(\text{DMAAC-16}) = 20.00 : 1.00 : 4.00 : 0.18$

表 1 单体摩尔比对缓速剂溶蚀率的影响

序号	$n(\text{AM}) : n(\text{APEG}) : n(\text{DMC}) : n(\text{DMAAC-16})$	溶蚀率/%
1	16.00:1.00:8.00:0.13	86.07
2	18.00:1.00:6.00:0.13	85.22
3	20.00:1.00:5.00:0.13	73.46
4	20.00:1.00:4.00:0.13	69.42
5	20.57:1.00:3.43:0.13	72.23
6	20.00:1.00:4.00:0.10	75.99
7	20.00:1.00:4.00:0.15	68.85
8	20.00:1.00:4.00:0.18	65.79
9	20.00:1.00:4.00:0.20	73.38

时,溶蚀率最低。说明在该摩尔比下,缓速剂中各官能团的协同作用较好,缓速剂可以有效地吸附在碳酸盐岩表面形成良好的吸附膜来降低酸岩反应速率。故在反应的过程中,选择单体的摩尔比为 20.00:1.00:4.00:0.18。

2.1.2 引发剂质量分数的影响

固定 $n(\text{AM}) : n(\text{APEG}) : n(\text{DMC}) : n(\text{DMAAC-16})$ 为 20.00:1.00:4.00:0.18,单体质量分数为 15%,反应温度为 50℃,反应时间为 5 h,改变引发剂质量分数合成缓速剂,在 20% 的 HCl 中添加缓速剂得到质量分数为 0.7% 的缓速酸,对其缓速性能进行评价,结果如表 2 所示。

methanol to aromatics[J].Research Gate,2017,157:99-107.

[6] Khodakov A Y, Chu W, Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels [J]. Chemical Reviews, 2007, 107 (5): 1692-1744.

[7] Li S, Demmelmaier C, Itkis M, et al. Micropatterned oriented zeolite monolayer films by direct in situ crystallization [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(14): 2687-2689.

[8] 马通,耿祖豹,李冰,等.不同模板制备 ZSM-5 分子筛的酸性特征及催化裂解性能差异[J].化工学报,2016,67(8):3374-3379.

[9] 张娜,徐亚荣,徐新良,等. Zn/ZSM-5 催化剂在甲醇制芳烃(MTA)反应中的失活与再生[J].天然气化工(C1 化学与化工),2015,40(6):18-21.

[10] 董光斌. Zn 引入量对 ZSM-5 甲醇芳构化反应性能的影响[J]. 石油化工应用,2015,34(7):118-120.

[11] 郭春垒,方向晨,贾立明,等. 分子筛催化剂积炭失活行为探讨[J]. 工业催化,2011,19(124):15-20.

[12] Chu R Z, Hou W X, Xu T T, et al. Effect of modification on Pd dispersion, acidity, sulfur resistance and catalysis of Pd/Al-MCM-41 zeolite [J]. Journal of Porous Materials, 2017, 24(2): 1-8. ■

(上接第 101 页)

36% 以上,表现出良好的催化反应活性。分子筛的微介孔特性和 b, c 复合轴取向结构对催化剂的抗积碳性能有重要影响,延长了催化剂的使用寿命。

参考文献

[1] Bozzano G, Manenti F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2016, 56: 71-105.

[2] Ali K A, Abdullah A Z, Mohamed A R. Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: A critical review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 44(32): 508-518.

[3] 顾祥万. 对二甲苯市场分析及开发建议 [J]. 化工进展, 2014, 33 (6): 1628-1631.

[4] Conte M, Lopez Sanchez J A, He Q, et al. Modified zeolite ZSM-5 for the methanol to aromatics reaction [J]. Catalysis Science & Technology, 2011, 2(2): 105-112.

[5] Niu X, Gao J, Wang K, et al. Influence of crystal size on the catalytic performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the conversion of

表 2 引发剂质量分数对缓速剂溶蚀率的影响

引发剂质量分数/%	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
溶蚀率/%	96.51	65.79	60.01	68.92	69.36

由表 2 可以看出,随着引发剂质量分数的增大,溶蚀率呈现出先减小后增大的趋势,在引发剂质量分数为 0.3% 时,溶蚀率最低,缓速效果最好。

在聚合反应中,引发剂质量分数过低,则分解产生的活性自由基较少,不易引发反应;若引发剂质量分数过高,则短时间内会产生大量的活性自由基,发生链终止的概率增大,使得产物的链长较短,在酸岩反应过程中不能形成良好的吸附膜来降低酸岩反应速率。故引发剂的最优质量分数为 0.3%。

2.1.3 反应温度的影响

固定 $n(\text{AM}) : n(\text{APEG}) : n(\text{DMC}) : n(\text{DMAAC-16})$ 为 20.00 : 1.00 : 4.00 : 0.18, 单体质量分数为 15%, 引发剂质量分数为 0.3%, 反应时间为 5 h, 改变反应温度合成缓速剂, 在 20% 的 HCl 中添加缓速剂得到 0.7% 的缓速酸, 对其缓速性能进行评价, 结果如表 3 所示。

表 3 反应温度对缓速剂溶蚀率的影响

反应温度/℃	40	45	50	55	60
溶蚀率/%	96.65	87.36	60.01	60.65	71.93

由表 3 可以看出,随着反应温度的升高,溶蚀率呈现出先减小后增大的趋势,在反应温度为 50℃ 时,溶蚀率最低,缓速酸的缓速效果最好。

当温度较低时,单体和自由基的运动速率较低,他们之间发生碰撞的概率较小,导致聚合反应不易进行;当反应温度较高时,则容易发生爆聚。故最佳的反应温度为 50℃。

2.1.4 单体质量分数的影响

固定 $n(\text{AM}) : n(\text{APEG}) : n(\text{DMC}) : n(\text{DMAAC-16})$ 为 20.00 : 1.00 : 4.00 : 0.18, 引发剂质量分数为 0.3%, 反应温度为 50℃, 反应时间为 5 h, 改变单体质量分数合成缓速剂, 在 20% 的 HCl 中添加缓速剂得到 0.7% 的缓速酸, 对其缓速性能进行评价, 结果如表 4 所示。

表 4 单体质量分数对缓速剂溶蚀率的影响

单体质量分数/%	10	15	20	25	30
溶蚀率/%	78.82	60.01	58.42	55.46	59.83

由表 4 可以看出,随着单体质量分数的增大,溶

蚀率呈现出先减小后增大的趋势,当单体质量分数为 25% 时,缓速酸的缓速效果最好。

在反应中,当单体质量分数较低时,单位体积体系中反应物和活性自由基的含量均较低,则他们碰撞概率低,聚合反应不易发生;反之,则单位体积体系中反应物和活性自由基的含量均较高,则他们碰撞概率升高,使得反应的速率加快,反应体系黏度增大,使得产生的热量不易散去,体系温度剧烈升高,甚至会造成爆聚。故最佳的单体质量分数为 25%。

2.1.5 反应时间的影响

固定 $n(\text{AM}) : n(\text{APEG}) : n(\text{DMC}) : n(\text{DMAAC-16})$ 为 20.00 : 1.00 : 4.00 : 0.18, 引发剂质量分数为 0.3%, 反应温度为 50℃, 单体质量分数为 25%, 改变反应的时间合成缓速剂, 在 20% 的 HCl 中添加缓速剂得到 0.7% 的缓速酸, 对其缓速性能进行评价, 结果如图 1 所示。

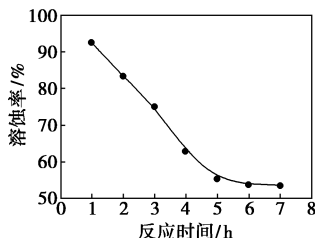


图 1 反应时间对缓速剂溶蚀率的影响

由图 1 可以看出,随着反应的进行,溶蚀率呈现出逐渐降低的趋势,当反应时间进行到 6 h 以后,溶蚀率基本上趋于不变。说明当反应进行到 6 h 时,反应基本上结束,故最佳的反应时间为 6 h。

2.2 缓速剂的红外结构特征

将制得的缓速剂用傅里叶红外光谱仪进行分析,结果如图 2 所示。

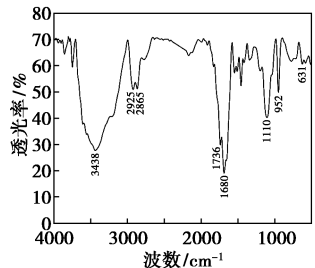


图 2 缓速剂的红外光谱图

由图 2 可以看出,3 438 cm^{-1} 为 N—H 的伸缩振动峰;2 925 cm^{-1} 和 2 865 cm^{-1} 为甲基的伸缩振动吸收峰;1 736 cm^{-1} 为酯基中 C=O 的伸缩振动吸收峰;1 680 cm^{-1} 为酰胺基团中 C=O 的吸收峰;1 455 cm^{-1} 为甲基和亚甲基剪式伸缩振动吸收峰;1 110 cm^{-1} 为

C—O键的特征吸收峰;952 cm^{-1} 为C—H的弯曲振动峰;631 cm^{-1} 为 $(\text{CH}_2)_{15}$ 的吸收峰。由此可知,得到的缓速剂中含有初始设计的基团。

2.3 缓速剂的缓速性能评价

2.3.1 空白酸的酸岩反应

取30 mL 20%的HCl与碳酸钙岩心反应,酸岩反应的反应面积为5 cm^2 ,实验温度为30℃,计时并采集产生的 CO_2 ,计算酸岩反应速率,结果如图3所示。

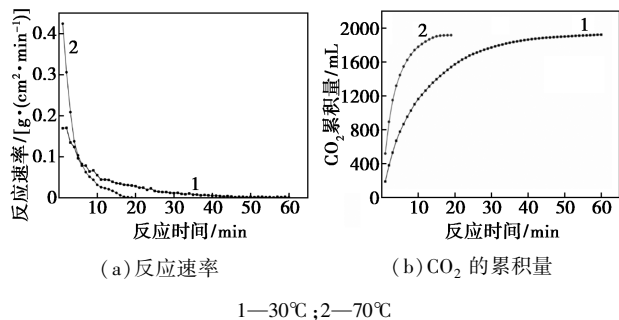


图3 20%的HCl与 CaCO_3 反应的反应速率变化及生成 CO_2 的累积量

由图3可以看出,随着反应的进行,酸岩反应速率逐渐降低, CO_2 的生成量逐渐增加;在30℃时,起始反应速率约为0.17 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$,反应60 min基本结束;70℃时,起始反应速率约为0.42 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$,反应19 min基本结束。

2.3.2 缓速剂的缓速能力

在30 mL 20%的HCl中加入不同质量分数的缓速剂,得到不同浓度的缓速酸,进行酸岩反应,结果如图4所示。

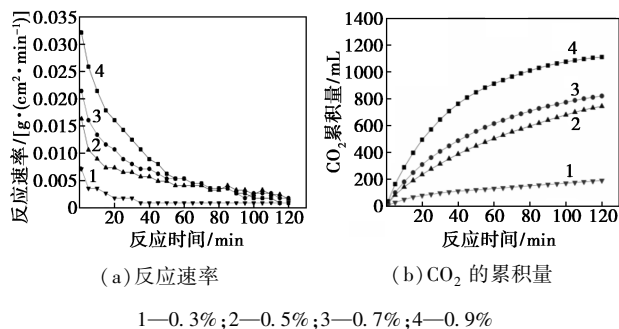


图4 缓速酸与 CaCO_3 反应的反应速率及生成 CO_2 的累积量

由图4可以看出,随着缓速剂质量分数的逐渐增大,酸岩反应的起始速率逐渐减小,相同时间内产生的 CO_2 的体积逐渐减小。与图3对比,酸岩反应起始速率降低,反应时间延长,说明缓速剂具有降低酸岩反应速率的能力。

在酸岩反应的过程中,缓速剂分子可以吸附在碳酸钙的表面,形成吸附膜来阻挡氢离子与碳酸钙表面的接触,从而降低酸岩反应速率。由于缓速剂本身带正电荷,可通过电荷作用吸附在岩石表面;同时,缓速剂中含有聚氧乙烯基长链,可以与岩石表面形成氢键吸附。而缓速剂中含有疏水长链,其疏水作用可以阻隔 H^+ 向岩石表面传递,降低酸岩反应速率。

2.3.3 温度对缓速剂性能的影响

在30 mL 20%的HCl中加入缓速剂,得到质量分数为0.7%缓速酸,进行酸岩反应,结果如图5所示。

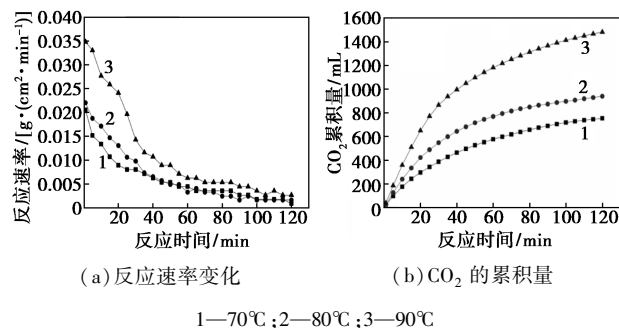


图5 不同温度下的酸岩反应速率及 CO_2 累积量

由图5可以看出,反应温度越高,酸岩反应的起始反应速率增大,相同时间内酸岩反应产生的 CO_2 的量增大。这主要是由于温度升高,氢离子向岩石表面的传递速率会加快,造成酸岩反应速率急速上升。与图3相比,90℃时,缓速酸的酸岩反应持续时间明显增长,起始反应速率明显下降,说明该缓速剂在90℃下仍然具有较好的缓速效果。

2.3.4 NaCl对缓速剂性能的影响

在30 mL 20%的HCl中加入缓速剂,得到质量分数为0.7%缓速酸,并添加NaCl,质量浓度为5 000 mg/L ,进行酸岩反应,结果如图6所示。

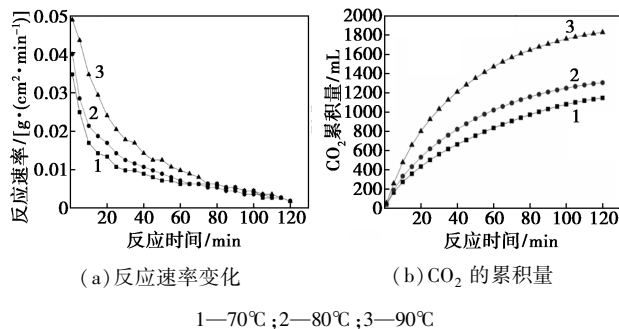


图6 NaCl存在的条件下酸岩反应速率及 CO_2 累积量

由图6和图5对比可以看出,在加入NaCl至缓

速酸中后,相同温度条件下,相同时间内产生的 CO_2 体积和酸岩反应速率略有增大。这是由于 NaCl 会使部分缓速剂分子发生蜷缩,导致形成的吸附膜的质量下降,故酸岩反应速率有所上升。但是,与图 3 中酸岩反应对比,初始反应速率明显下降,反应持续时间增长,说明 NaCl 对缓速剂影响较小,在该条件下缓速剂具有良好的缓速性能。

2.3.5 CaCl_2 对缓速剂性能的影响

在 30 mL 20% HCl 中加入缓速剂,得到质量分数为 0.7% 缓速酸,并添加质量浓度为 5 000 mg/L CaCl_2 ,进行酸岩反应,结果如图 7 所示。

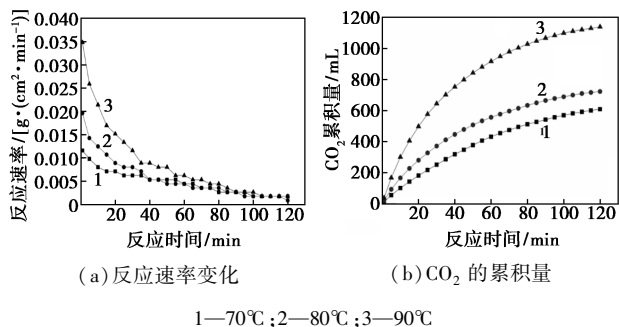


图 7 CaCl_2 存在的条件下酸岩反应速率及 CO_2 累积量

由图 7 可以看出,在加入 CaCl_2 至缓速酸中后,相同的温度下,比图 5 中的初始反应速率降低;相同时间内产生的 CO_2 体积减小。

当酸液体系中含有 CaCl_2 时,相当于酸岩反应过程中增加了产物的量,在一定程度上抑制了酸岩反应向正方向进行,因此,对于酸液体系的缓速性能具有协同提升作用。

3 结论

(1) 通过单因素法得到了缓速剂的最佳合成条件为: $n(\text{AM}) : n(\text{APEG}) : n(\text{DMC}) : n(\text{DMAAC-16}) = 20.00 : 1.00 : 4.00 : 0.18$,引发剂的质量分数为 0.3%;反应温度为 50°C,单体质量分数为 25%;反应时间为 6 h。

(2) 通过对合成的缓速剂的性能进行评价可知:与空白酸相比,该缓速剂具有良好的缓速效果。

参考文献

[1] 刘晓娟,李宪文,柳春林,等.油气藏增产新技术[M].北京:石油工业出版社,2010.
[2] 陈大均,陈馥,荆国林,等.油田化学[M].北京:石油工业出版社,2007.

[3] 马喜平,胡莹莹,许航天,等.酸液稠化剂的合成与性能评价[J].石油化工,2016,(12):1526-1532.
[4] 马喜平,焦文超,陈晓明,等.PADM-16 酸液稠化剂的合成与性能评价[J].石油化工,2015,(12):1499-1505.
[5] 刘炜,熊楠,吴志鹏,等.缓速酸种类及乳化酸应用研究进展[J].精细石油化工进展,2010,(9):12-15.
[6] Sayed M, Nasr-El-Din H A, Nasrabadi H. Reaction of emulsified acids with dolomite[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2013, 52(3):164-175.
[7] Ruksanor W, Webers J, Vargas E, et al. Successful application of foamed acid stimulation of severely damaged perforations in a horizontal intelligent well (Russian) [C]. SPE Russian Oil and Gas Exploration and Production Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2012.
[8] Al-Sadat W, Nasser M S, Chang F, et al. Laboratory evaluation of the effects of additives and pH on the thermorheological behavior of a viscoelastic zwitterionic surfactant used in acid stimulation [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014, 122: 458-467.
[9] Templeton C C, Richardson E A, Karnes G T, et al. Self-generating mud acid [J]. Journal of Petroleum Technology, 1975, 27(10): 1199-1203.
[10] Quan H, Li H, Huang Z, et al. Copolymer MCJS as a retarder of the acid-rock reaction speed for the stimulation of deep carbonate reservoirs [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(7): 2259-2262.
[11] Sayed M A, Assem A I, Nasr-El-Din H A. Effect of oil saturation on the flow of emulsified acids in carbonate rocks [J]. SPE Production & Operations, 2014, 29(1): 29-41.
[12] Li S Y, Li Z M, Li B F. Experimental study of the effect of permeability on foam diversion [J]. Petroleum Science and Technology, 2012, 30(18): 1907-1919.
[13] 徐永辉. 泡沫酸特性研究及其应用 [D]. 北京: 中国石油大学, 2007.
[14] 杨琦. 适用于砂岩储层深部改造的潜在酸室内研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2013.
[15] 全红平, 吴洋, 李欢, 等. 具有吸附作用的酸液缓速外加剂 FL-1 的研制 [J]. 现代化工, 2015, (1): 118-121.
[16] Lu H, Huang Z. Solution and adsorption properties of hydrophobically associating polyacrylamide prepared in inverse microemulsion polymerization [J]. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2009, 46(4): 412-418.
[17] 戴姗姗, 蔡馨. 一种疏水缔合型阳离子聚合物酸液稠化剂的合成及性能 [J]. 精细化工, 2013, (5): 575-579.
[18] 全红平, 徐为明, 袁志平. AM/APEG/AA/SSS 聚合物降滤失剂的合成及性能 [J]. 石油化工, 2017, (3): 356-363.
[19] 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司采油工艺研究. SY/T 5886—2012. 缓速酸性能评价方法 [S]. 北京: 石油工业出版社, 2012. ■