



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110194949 B

(45) 授权公告日 2021.05.14

(21) 申请号 201810163853.5

(22) 申请日 2018.02.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110194949 A

(43) 申请公布日 2019.09.03

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 黄娟 秦冰 李财富 王征 王秀

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 刘国平 顾映芬

(51) Int.Cl.

C09K 8/58 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103320110 A, 2013.09.25

CN 1666953 A, 2005.09.14

CN 105001846 A, 2015.10.28

US 2012245062 A1, 2012.09.27

US 2015152315 A1, 2015.06.04

CN 106479469 A, 2017.03.08

CN 107448777 A, 2017.12.08

CN 105626012 A, 2016.06.01

陈兴隆等. 表面亲油纳米二氧化硅改变岩石
表面润湿性的研究.《油田化学》.2005,(第04
期),

审查员 冯硕

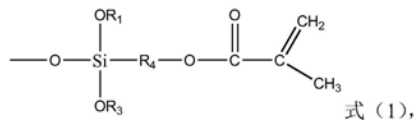
权利要求书5页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

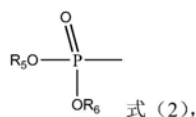
低渗油田降压增注化学剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及油田注水开发领域,公开了一种
超低渗油田降压增注化学剂及其制备方法,所述
降压增注化学剂含有双接枝纳米二氧化硅和柴
油,所述双接枝纳米二氧化硅中与二氧化硅颗粒
共价连接的改性基团包括:由下式(1)所示结构
表示的疏水基团以及由下式(2)所示结构表示的

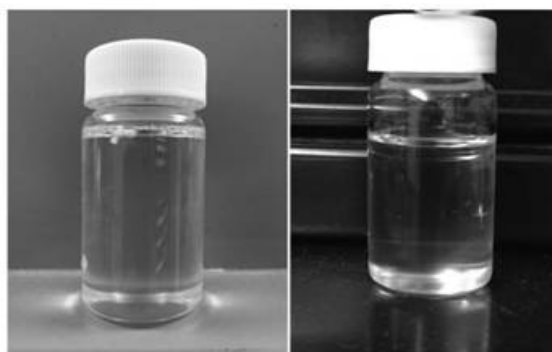


磷酸酯基团;



CN 110194949 B 其中,R₁和R₃各自独立地为C₁-C₅的烷基,R₄为C₁-
C₆的亚烷基,R₅为C₁-C₁₀的烷基,R₆为C₇-C₁₇的烷基
基。本发明所制备的双接枝纳米二氧化硅表面接
枝疏水基团甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基
酯,能够改善其疏水性能,接枝耐磨基团巯基烷
基羰乙基磷酸酯,能够改善其在有机介质中的分

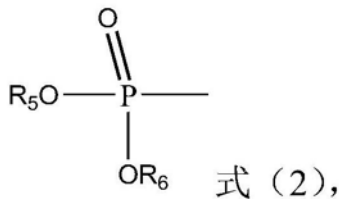
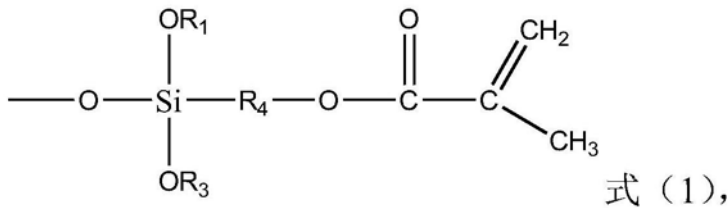
散稳定性,使得将该双接枝纳米二氧化硅应用于
降压增注化学剂时具有良好降压效果。



1a

1b

1. 一种低渗油田降压增注化学剂,其特征在于,所述降压增注化学剂含有双接枝纳米二氧化硅和柴油,所述双接枝纳米二氧化硅中与二氧化硅颗粒共价连接的改性基团包括:由下式(1)所示结构表示的疏水基团以及由下式(2)所示结构表示的磷酸酯基团;

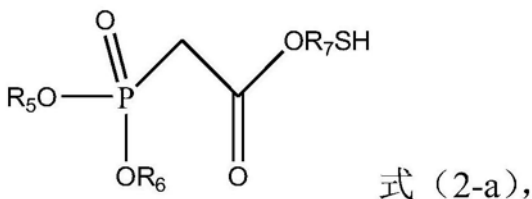
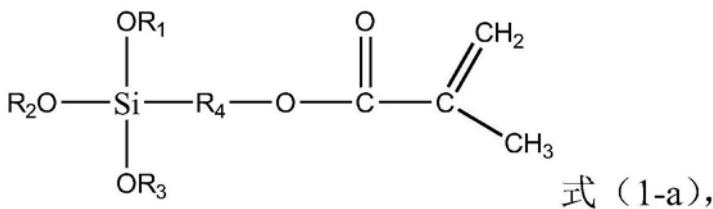


其中, R_1 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_5 的烷基, R_4 为 C_1 - C_6 的亚烷基, R_5 为 C_1 - C_{10} 的烷基, R_6 为 C_7 - C_{17} 的烷基。

2. 根据权利要求1所述的低渗油田降压增注化学剂,其中, R_1 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_3 的烷基, R_4 为 C_1 - C_4 的亚烷基, R_5 为 C_2 - C_6 的烷基, R_6 为 C_8 - C_{12} 的烷基。

3. 根据权利要求1所述的低渗油田降压增注化学剂,其中,所述低渗油田为超低渗油田。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的低渗油田降压增注化学剂,其中,所述疏水基团由下式(1-a)所示的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯提供,所述磷酸酯基团由下式(2-a)所示的巯基烷基羧基磷酸酯提供;



其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_5 的烷基, R_4 为 C_1 - C_6 的亚烷基, R_5 为 C_1 - C_{10} 的烷基, R_6 为 C_7 - C_{17} 的烷基, R_7 为 C_4 - C_{10} 的亚烷基。

5. 根据权利要求4所述的低渗油田降压增注化学剂,其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_3 的烷基, R_4 为 C_1 - C_4 的亚烷基, R_5 为 C_2 - C_6 的烷基, R_6 为 C_8 - C_{12} 的烷基, R_7 为 C_6 - C_8 的亚烷基。

6. 根据权利要求1-3中任意一项所述的低渗油田降压增注化学剂,其中,以所述双接枝纳米二氧化硅的总重量为基准,改性基团的含量为7重量%以上。

7. 根据权利要求1-3中任意一项所述的低渗油田降压增注化学剂,其中,以所述双接枝纳米二氧化硅的总重量为基准,改性基团的含量为8重量%以上。

8. 根据权利要求1-3中任意一项所述的低渗油田降压增注化学剂,其中,以所述双接枝纳米二氧化硅的总重量为基准,改性基团的含量为8.5-20重量%。

9. 根据权利要求1-3中任意一项所述的低渗油田降压增注化学剂,其中,式(1)所示结构表示的疏水基团与式(2)所示结构表示的磷酸酯基团的摩尔比为1-3:1。

10. 根据权利要求1-3中任意一项所述的低渗油田降压增注化学剂,其中,式(1)所示结构表示的疏水基团与式(2)所示结构表示的磷酸酯基团的摩尔比为1-1.5:1。

11. 根据权利要求1-3中任意一项所述的低渗油田降压增注化学剂,其中,所述双接枝纳米二氧化硅的粒径为15-25nm。

12. 根据权利要求1-3中任意一项所述的低渗油田降压增注化学剂,其中,所述双接枝纳米二氧化硅的粒径为18-22nm。

13. 根据权利要求1-3中任意一项所述的低渗油田降压增注化学剂,其中,以所述降压增注化学剂的总重量为基准,所述双接枝纳米二氧化硅的重量百分含量为0.01-2%,柴油的重量百分含量为98-99.99%。

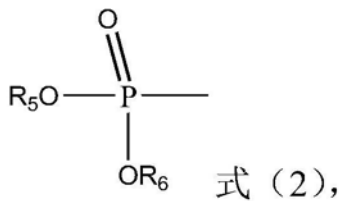
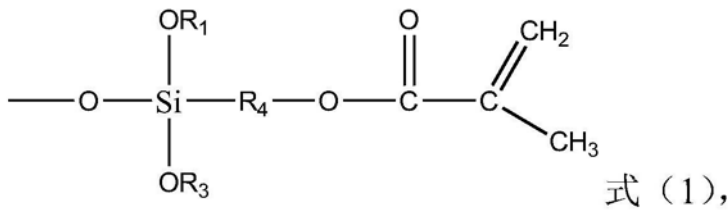
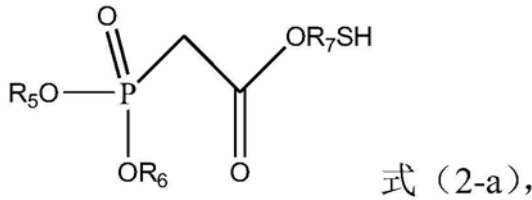
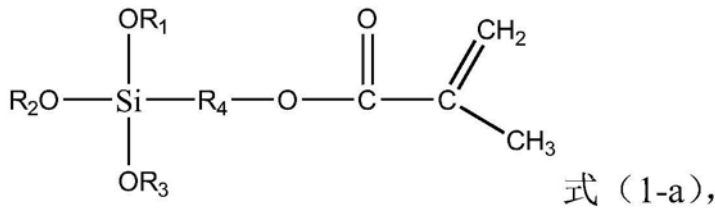
14. 根据权利要求1-3中任意一项所述的低渗油田降压增注化学剂,其中,以所述降压增注化学剂的总重量为基准,所述双接枝纳米二氧化硅的重量百分含量为0.1-1%,柴油的重量百分含量为99-99.9%。

15. 一种低渗油田降压增注化学剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:在60-80℃下,将双接枝纳米二氧化硅与柴油混合均匀,得到双接枝纳米二氧化硅颗粒在柴油中均匀分散的透明溶液;

其中,双接枝纳米二氧化硅的制备方法包括:

(1) 在弱酸性条件下以及非活性气体氛围中,将式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯与二氧化硅纳米颗粒的分散液混合并加热回流,然后将反应产物进行固液分离并干燥,得到接枝有式(1)所示结构的疏水基团的SiO₂颗粒;

(2) 在紫外光照射下以及在搅拌下,将步骤(1)所得SiO₂颗粒的分散液与式(2-a)所示结构的巯基烷基羰乙基磷酸酯接触并进行紫外光引发反应,然后将反应产物进行固液分离并干燥,得到双接枝由式(1)所示结构的疏水基团以及由式(2)所示结构的磷酸酯基团的改性纳米SiO₂颗粒;



其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_5 的烷基, R_4 为 C_1 - C_6 的亚烷基, R_5 为 C_1 - C_{10} 的烷基, R_6 为 C_7 - C_{17} 的烷基, R_7 为 C_4 - C_{10} 的亚烷基。

16. 根据权利要求15所述的制备方法, 其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_3 的烷基, R_4 为 C_1 - C_4 的亚烷基, R_5 为 C_2 - C_6 的烷基, R_6 为 C_8 - C_{12} 的烷基, R_7 为 C_6 - C_8 的亚烷基。

17. 根据权利要求15所述的制备方法, 其中, 所述低渗油田为超低渗油田。

18. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法, 其中, 式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯和式(2-a)所示结构的巯基烷基羧乙基磷酸酯的摩尔比为1:1.5-15。

19. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法, 其中, 式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯和式(2-a)所示结构的巯基烷基羧乙基磷酸酯的摩尔比为1:1.5-5。

20. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法, 其中, 以所述二氧化硅纳米颗粒、式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯和式(2-a)所示结构的巯基烷基羧乙基磷酸酯的总用量使得, 以制备得到的改性二氧化硅纳米颗粒的总重量为基准, 接枝到纳米二氧化硅颗粒上的式(1)所示结构的疏水基团以及式(2)所示结构的磷酸酯基团的总重量为7重量%以上。

21. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法, 其中, 以所述二氧化硅纳米颗粒、式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯和式(2-a)所示结构的巯基烷基羧乙基磷酸酯的总用量使得, 以制备得到的改性二氧化硅纳米颗粒的总重量为基准, 接枝到纳米二氧化硅颗粒上的式(1)所示结构的疏水基团以及式(2)所示结构的磷酸酯基团的

总重量为8重量%以上。

22. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,以所述二氧化硅纳米颗粒、式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯和式(2-a)所示结构的巯基烷基羰乙基磷酸酯的总用量使得,以制备得到的改性二氧化硅纳米颗粒的总重量为基准,接枝到纳米二氧化硅颗粒上的式(1)所示结构的疏水基团以及式(2)所示结构的磷酸酯基团的总重量为8.5-20重量%。

23. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,二氧化硅纳米颗粒原料的粒径为10-30nm。

24. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,二氧化硅纳米颗粒原料的粒径为12-20nm。

25. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,步骤(1)中,式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯与二氧化硅纳米颗粒表面羟基的摩尔比为1.5-6:1。

26. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,步骤(1)中,式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯与二氧化硅纳米颗粒表面羟基的摩尔比为1.5-3:1。

27. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,步骤(1)中,将式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯与二氧化硅纳米颗粒的分散液混合的方式为:将含有式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的溶液与二氧化硅纳米颗粒的分散液混合。

28. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,步骤(1)中,二氧化硅纳米颗粒的分散液中的溶剂选自甲苯、异丙醇和无水乙醇中的一种或多种,分散液中二氧化硅纳米颗粒的含量为2-10重量%;含有式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的溶液中甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的浓度为15-50重量%。

29. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,步骤(1)中,所述弱酸性条件的pH值为3-5,所述非活性气体为氮气。

30. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,步骤(1)中,加热回流的时间为1-5小时。

31. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,步骤(2)中,式(2-a)所示结构的巯基烷基羰乙基磷酸酯与式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的摩尔比为1.5-15:1。

32. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,步骤(2)中,式(2-a)所示结构的巯基烷基羰乙基磷酸酯与式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的摩尔比为1.5-5:1。

33. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,步骤(2)中,接枝有式(1)所示结构的疏水基团的SiO₂颗粒的分散液中的溶剂选自甲苯、异丙醇和无水乙醇中的一种或多种,分散液中SiO₂颗粒的含量为2-10重量%。

34. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,步骤(2)中,紫外光引发反应的条件包括:紫外灯波长为290-400nm,紫外光引发反应时间为1-3小时。

35. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,双接枝纳米二氧化硅与柴油的用量使得,以降压增注化学剂的总重量为基准,所述双接枝纳米二氧化硅的重量百分含量为0.01-2%,柴油的重量百分含量为98-99.99%。

36. 根据权利要求15-17中任意一项所述的制备方法,其中,双接枝纳米二氧化硅与柴油的用量使得,以所述降压增注化学剂的总重量为基准,所述双接枝纳米二氧化硅的重量百分含量为0.1-1.2%,柴油的重量百分含量为98.8-99.9%。

低渗油田降压增注化学剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种低渗油田降压增注化学剂及其制备方法,更具体地,涉及一种超低渗油田降压增注化学剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着石油开采,我国低渗透油田所占比重越来越大,已成为我国重要石油资源的组成部分。大多数的低渗透油田以注水开发方式为主,并普遍存在着孔喉细小、渗透率低、渗流阻力大等特征,从而导致注水驱替压力较高、注入速率低、采收率低等一系列的问题。目前,通常采用表面改性方法解决低渗储层微孔道高阻力问题,即通过向微孔道储层注入表面活性剂和纳米材料,改变孔道壁面的润湿性,使孔道壁面由亲水变为不亲水,降低水的流动阻力,提高水相渗透率,从而降低注水压力,改善注水开发效果。实践证明,纳米材料由于其本身的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应等多种纳米效应,在降压增注方面,相比于表面活性剂,受地层温度和矿化度影响更小,更耐冲刷,效果也更明显。因此,对低渗油藏纳米材料降压增注的研究,在低渗油藏开发中意义重大。

[0003] 纳米二氧化硅原始粒径一般为10-40nm,具有多孔性、比表面积大、高分散性、质轻、化学稳定性好、耐高温、不燃烧、触变性、消光性、亲水性、绝缘性等特性。在催化、吸附、分离、生物传感和其它功能材料等诸多方面显示出了极大的应用前景。但在实际应用中,由于纳米二氧化硅内部的聚硅氧和外表面存在的活性硅醇基及其吸附水,使其呈亲水性,在有机相中难以湿润和分散,而且,由于其表面存在羟基,表面能较大,聚集体总倾向于凝聚,因而产品的应用性能受到影响,故需要对其表面改性。目前主要采取化学修饰手段进行改性,即对纳米二氧化硅表面进行化学处理及功能化,改善其相关性能,从而提高其应用能力。通过化学改性剂,在纳米二氧化硅表面接枝疏水基团,可改善其分散性能和稳定性,降低纳米二氧化硅粒子的表面能,减少粒子之间的团聚,增强纳米二氧化硅与有机介质的相容性。

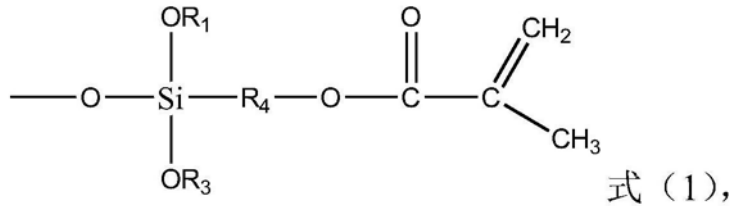
[0004] 俄罗斯是最早研究出超亲油纳米二氧化硅并将其应用于提高油田注水开发的国家,国内起步相对较晚。例如,CN105001846A公开了一种致密油注水开发降压增注用纳米液及其制备方法与应用,该降压增注用纳米液主要由疏水纳米二氧化硅、分散剂、分散助剂和水组成,其为水基分散,可使岩石表面润湿反转,产生疏水滑移效应,降低水流阻力和注入压力。该降压增注剂成分复杂,未提及在有机相中的分散稳定性。又如,CN106479469A公开了一种超低渗油藏注水开发降压增注用纳米液及其制备方法,该降压增注用纳米液由双基团修饰纳米二氧化硅颗粒、NaOH水溶液组成,可将岩石表面的水化膜剥离,形成纳米吸附层,使岩石表面润湿转变,产生疏水滑移效应,达到降低水流阻力和注入压力的目的。该降压增注剂制备工艺繁杂,且为水基分散,未提及在有机相中的分散稳定性。

发明内容

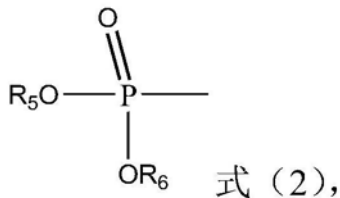
[0005] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的上述缺陷,提供一种低渗油田降压增注

化学剂及其制备方法,该降压增注化学剂含有双接枝改性纳米二氧化硅和柴油,所述双接枝纳米二氧化硅中与二氧化硅颗粒共价连接的改性基团包括:由甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯提供的疏水基团以及由巯基烷基羰乙基磷酸酯提供的磷酸酯基团,所述降压增注化学剂可用于低渗透油田特别是超低渗透油田的注水开发。本发明提供的所述降压增注化学剂具有分散稳定性好、降压效果明显、无污染、成本低等优点。

[0006] 为了实现上述目的,本发明一方面提供一种低渗油田降压增注化学剂,其中,所述降压增注化学剂含有双接枝纳米二氧化硅和柴油,所述双接枝纳米二氧化硅中与二氧化硅颗粒共价连接的改性基团包括:由下式(1)所示结构表示的疏水基团以及由下式(2)所示结构表示的磷酸酯基团;



[0007]



[0008] 其中, R_1 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_5 的烷基, R_4 为 C_1 - C_6 的亚烷基, R_5 为 C_1 - C_{10} 的烷基, R_6 为 C_7 - C_{17} 的烷基;优选地, R_1 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_3 的烷基, R_4 为 C_1 - C_4 的亚烷基, R_5 为 C_2 - C_6 的烷基, R_6 为 C_8 - C_{12} 的烷基。

[0009] 优选地,所述低渗油田为超低渗油田。

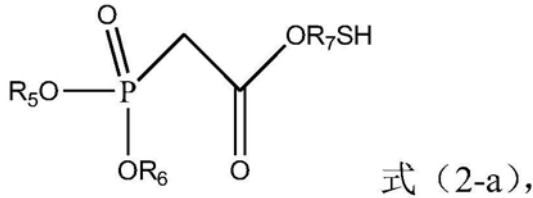
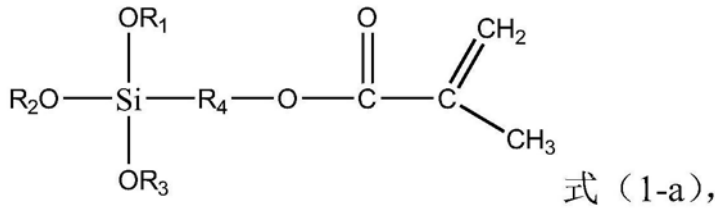
[0010] 优选地,以所述降压增注化学剂的总重量为基准,所述双接枝纳米二氧化硅的重量百分含量为0.01-2%,柴油的重量百分含量为98-99.99%;更优选地,以所述降压增注化学剂的总重量为基准,所述双接枝纳米二氧化硅的重量百分含量为0.1-1.2%,柴油的重量百分含量为98.8-99.9%。

[0011] 本发明第二方面提供一种超低渗油田降压增注化学剂的制备方法,其中,所述制备方法包括:在60-80°C下,将双接枝纳米二氧化硅与柴油混合均匀,得到双接枝纳米二氧化硅颗粒在柴油中均匀分散的透明溶液;

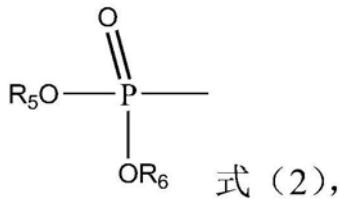
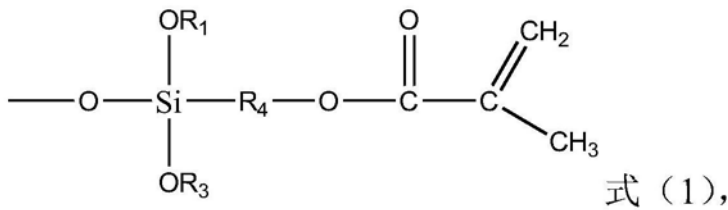
[0012] 其中,双接枝纳米二氧化硅的制备方法包括:

[0013] (1) 在弱酸性条件下以及非活性气体氛围中,将式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯与二氧化硅纳米颗粒的分散液混合并加热回流,然后将反应产物进行固液分离并干燥,得到接枝有式(1)所示结构的疏水基团的 SiO_2 颗粒;

[0014] (2) 在紫外光照射下以及在搅拌下,将步骤(1)所得 SiO_2 颗粒的分散液与式(2-a)所示结构的巯基烷基羰乙基磷酸酯接触并进行紫外光引发反应,然后将反应产物进行固液分离并干燥,得到双接枝由式(1)所示结构的疏水基团以及由式(2)所示结构的磷酸酯基团的改性纳米 SiO_2 颗粒;



[0015]



[0016] 其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_5 的烷基, R_4 为 C_1 - C_6 的亚烷基, R_5 为 C_1 - C_{10} 的烷基, R_6 为 C_7 - C_{17} 的烷基, R_7 为 C_4 - C_{10} 的亚烷基; 优选地, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_3 的烷基, R_4 为 C_1 - C_4 的亚烷基, R_5 为 C_2 - C_6 的烷基, R_6 为 C_8 - C_{12} 的烷基, R_7 为 C_6 - C_8 的亚烷基。

[0017] 优选地, 所述低渗油田为超低渗油田。

[0018] 本发明的主要优势在于: 本发明所制备的双接枝纳米二氧化硅 (SiO_2 -MPS-P) 表面接枝疏水基团甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯, 能够改善其疏水性能; 同时首次接枝耐磨基团巯基烷基羧乙基磷酸酯, 能够改善其在有机介质中的分散稳定性, 并且, 能够使得在将该双接枝纳米二氧化硅应用于降压增注化学剂时具有良好的降压效果。此外, 所述降压增注化学剂还具有无污染, 制备步骤简单, 易操作, 反应条件温和, 工业化成本低的优点。

附图说明

[0019] 附图是用来提供对本发明的进一步理解, 并且构成说明书的一部分, 与下面的具体实施方式一起用于解释本发明, 但并不构成对本发明的限制。在附图中:

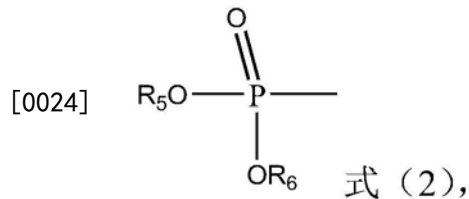
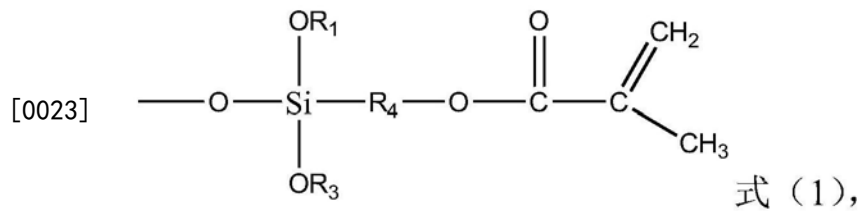
[0020] 图1中的1a为改性前纳米二氧化硅分散性能的测试照片, 图1中的1b为本发明实施例1制备的降压增注化学剂的分散性能的测试照片。

具体实施方式

[0021] 在本文中披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值, 这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说, 各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间, 以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个

新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0022] 根据本发明,所述超低渗油田降压增注化学剂含有双接枝纳米二氧化硅和柴油,与二氧化硅颗粒共价连接的改性基团包括:由下式(1)所示结构表示的疏水基团以及由下式(2)所示结构表示的磷酸酯基团;

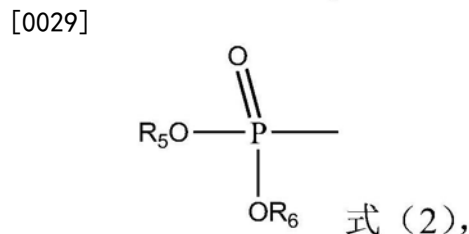
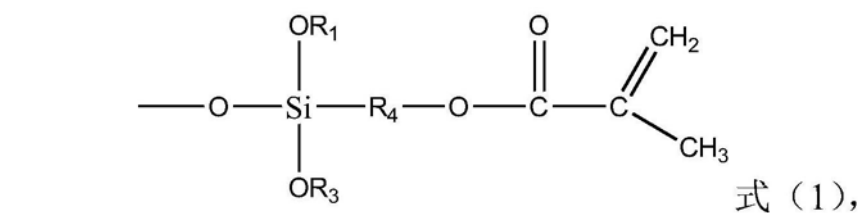


[0025] 其中,R₁和R₃各自独立地为C₁-C₅的烷基,R₄为C₁-C₆的亚烷基,R₅为C₁-C₁₀的烷基,R₆为C₇-C₁₇的烷基;

[0026] 优选地,R₁和R₃各自独立地为C₁-C₃的烷基,R₄为C₁-C₄的亚烷基,R₅为C₂-C₆的烷基,R₆为C₈-C₁₂的烷基;

[0027] 根据本发明,尽管只要含有本发明所述双接枝纳米二氧化硅即可以实现本发明的发明目的,但是为了能够使得到的降压增注化学剂具有更佳分散稳定性以及更好的降压效果,优选情况下,以所述降压增注化学剂的总重量为基准,所述双接枝纳米二氧化硅的重量百分含量为0.01-2%,柴油的重量百分含量为98-99.99%;更优选地,以所述降压增注化学剂的总重量为基准,所述双接枝纳米二氧化硅的重量百分含量为0.1-1.2%,柴油的重量百分含量为98.8-99.9%。

[0028] 根据本发明,所述的双接枝纳米二氧化硅中,所述双接枝纳米二氧化硅中与二氧化硅颗粒共价连接的改性基团包括:由下式(1)所示结构表示的疏水基团以及由下式(2)所示结构表示的磷酸酯基团;

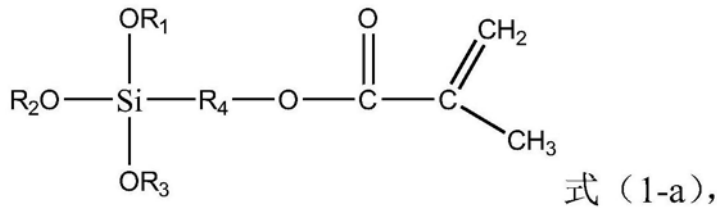


[0030] 其中,R₁和R₃各自独立地为C₁-C₅的烷基,R₄为C₁-C₆的亚烷基,R₅为C₁-C₁₀的烷基,R₆为C₇-C₁₇的烷基;

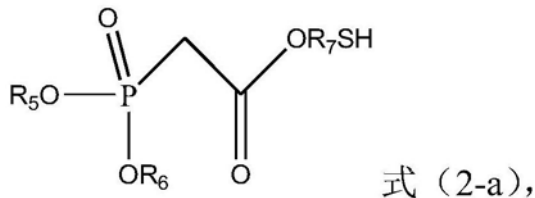
[0031] 优选情况下,为了更好地实现本发明的发明目的,R₁和R₃各自独立地为C₁-C₃

的烷基, R_4 为 C_1 - C_4 的亚烷基, R_5 为 C_2 - C_6 的烷基, R_6 为 C_8 - C_{12} 的烷基。

[0032] 根据本发明, 所述疏水基团由下式 (1-a) 所示的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯提供, 所述磷酸酯基团由下式 (2-a) 所示的巯基烷基羧乙基磷酸酯提供;



[0033]



[0034] 其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_5 的烷基, R_4 为 C_1 - C_6 的亚烷基, R_5 为 C_1 - C_{10} 的烷基, R_6 为 C_7 - C_{17} 的烷基, R_7 为 C_4 - C_{10} 的亚烷基;

[0035] 优选情况下, 为了能够更好地实现本发明的发明目的, R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地为 C_1 - C_3 的烷基, R_4 为 C_1 - C_4 的亚烷基, R_5 为 C_2 - C_6 的烷基, R_6 为 C_8 - C_{12} 的烷基, R_7 为 C_6 - C_8 的亚烷基。

[0036] 其中, C_1 - C_5 的烷基的具体实例例如可以为: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基。

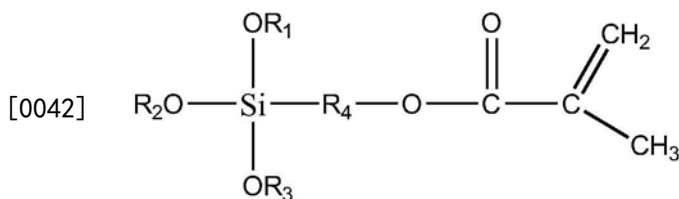
[0037] 其中, C_1 - C_{10} 的烷基的具体实例例如可以为: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基。

[0038] 其中, C_7 - C_{17} 的烷基的具体实例例如包括但不限于: 甲基苯基、乙基苯基、二乙基苯基、丙基苯基、二丙基苯基、正丁基苯基、仲丁基苯基、叔丁基苯基、对二叔丁基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基等。

[0039] 根据本发明, 当在所述二氧化硅纳米颗粒上接枝甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯以及巯基烷基羧乙基磷酸酯后, 相当于在纳米二氧化硅上接枝甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的疏水基团以及巯基烷基羧乙基磷酸酯的磷酸酯基团, 能够同时改善纳米二氧化硅颗粒的疏水性能以及其在有机介质中的分散稳定性和耐磨性能, 在应用于低渗油田特别是超低渗油田降压增注化学剂时具有良好的降压效果。

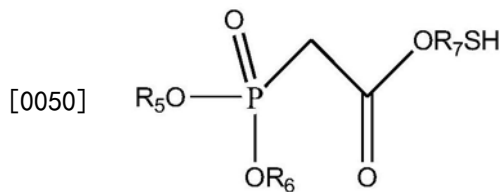
[0040] 根据本发明, 所述改性基团与纳米二氧化硅颗粒共价连接是指, 纳米二氧化硅表面的羟基分别与甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯中的烷氧基硅基的烷氧基以共价键连接, 以及与巯基烷基羧乙基磷酸酯的磷酸酯基以共价键连接。

[0041] 根据本发明, 式 (1-a) 所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯优选选自下述化合物中的一种或多种:



[0043] R_1 、 R_2 和 R_3 均为 CH_3 -, R_4 为 $-(\text{CH}_2)_3-$; 甲基丙烯酸-(3-甲氧基硅基)-丙酯;

- [0044] R_1 、 R_2 和 R_3 均为 CH_3CH_2 -， R_4 为 $-(\text{CH}_2)_4$ -；甲基丙烯酸-(3-乙氧基硅基)-丁酯；
- [0045] R_1 、 R_2 和 R_3 均为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -， R_4 为 $-\text{CH}_2$ -；甲基丙烯酸-(3-丙氧基硅基)-甲酯
- [0046] R_1 为 CH_3 -、 R_2 和 R_3 均为 CH_3CH_2 -， R_4 为 $-(\text{CH}_2)_2$ -；甲基丙烯酸-(甲基乙氧基硅基)-乙酯；
- [0047] R_1 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -、 R_2 为 CH_3 -， R_3 为 CH_3 -， R_4 为 $-(\text{CH}_2)_2$ -；甲基丙烯酸-(丙基甲氧基硅基)-乙酯；
- [0048] R_1 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -、 R_2 为 CH_3CH_2 -， R_3 为 CH_3 -， R_4 为 $-(\text{CH}_2)_4$ -；甲基丙烯酸-(丙基乙基甲氧基硅基)-丁酯。
- [0049] 根据本发明，式(2-a)所示结构的巯基烷基羧乙基磷酸酯优选选自下述化合物中的一种或多种：



- [0051] R_5 为 C_2H_5 -， R_6 为 C_8H_9 -， R_7 为 $-(\text{CH}_2)_6$ -；己基巯基羧乙基磷酸酯；
- [0052] R_5 为 C_6H_{13} -， R_6 为 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}$ -， R_7 为 $-(\text{CH}_2)_8$ -；辛基巯基羧乙基磷酸酯；
- [0053] R_5 为 C_3H_7 -， R_6 为 C_9H_{11} -， R_7 为 $-(\text{CH}_2)_9$ -；壬基巯基羧乙基磷酸酯；
- [0054] R_5 为 C_4H_9 -， R_6 为 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}$ -， R_7 为 $-(\text{CH}_2)_7$ -；庚基巯基羧乙基磷酸酯；
- [0055] R_5 为 C_4H_9 -， R_6 为 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}$ -， R_7 为 $-(\text{CH}_2)_{10}$ -；癸基巯基羧乙基磷酸酯。
- [0056] 根据本发明，尽管所述改性基团由式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯提供和式(2-a)所示结构的巯基烷基羧乙基磷酸酯提供即可作为二氧化硅纳米颗粒上的改性基团，尽管只要在纳米二氧化硅颗粒上连接所述改性基团——式(1)所示结构表示的疏水基团以及式(2)所示结构表示的磷酸酯基团即可改性二氧化硅纳米颗粒的表面，使得二氧化硅纳米颗粒兼顾良好的疏水性能、分散稳定性以及耐磨性能。但是，优选情况下，为了更好地实现本发明的发明目的，式(1)所示结构表示的疏水基团与式(2)所示结构表示的磷酸酯基团的摩尔比为1-3:1，优选为1-1.5:1。

[0057] 根据本发明，所述双接枝纳米二氧化硅上具有的改性基团的含量可以在较宽范围内变动，只要能够获得性能优良的疏水性能、分散稳定性以及耐磨性能即可，优选情况下，以所述双接枝纳米二氧化硅的总重量为基准，改性基团的含量为7重量%以上，优选为8重量%以上，更优选为8.5-20重量%。

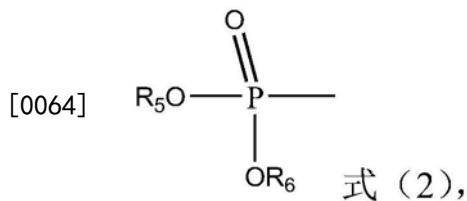
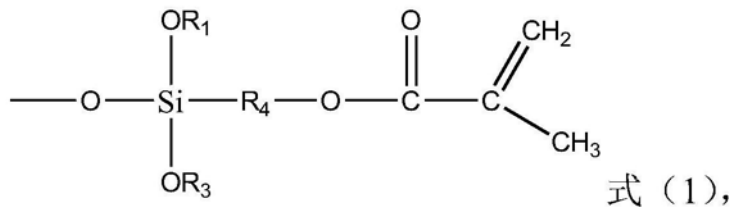
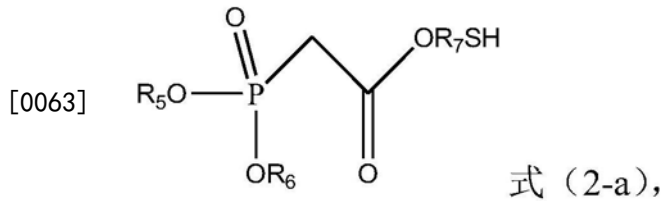
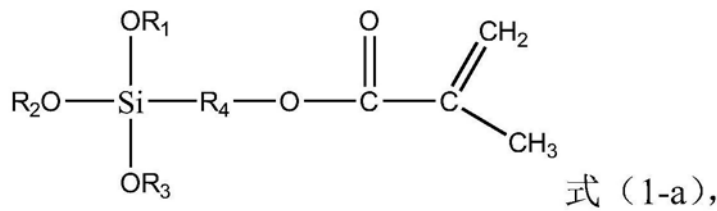
[0058] 根据本发明，所述双接枝纳米二氧化硅的颗粒可以具有较宽范围的粒径，优选地，所述双接枝纳米二氧化硅颗粒的粒径为15-25nm，更优选为18-22nm。

[0059] 根据本发明，所述低渗油田降压增注化学剂的制备方法包括：在60-80℃下，将双接枝纳米二氧化硅与柴油混合均匀，得到双接枝纳米二氧化硅颗粒在柴油中均匀分散的透明溶液；

[0060] 其中，双接枝纳米二氧化硅的制备方法包括：

[0061] (1) 在弱酸性条件下以及非活性气体氛围中，将式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯与二氧化硅纳米颗粒的分散液混合并加热回流，然后将反应产物进行固液分离并干燥，得到接枝有式(1)所示结构的疏水基团的 SiO_2 颗粒；

[0062] (2) 在紫外光照射下以及在搅拌下,将步骤(1)所得SiO₂颗粒的分散液与式(2-a)所示结构的巯基烷基羧乙基磷酸酯接触并进行紫外光引发反应,然后将反应产物进行固液分离并干燥,得到双接枝由式(1)所示结构的疏水基团以及由式(2)所示结构的磷酸酯基团的改性纳米SiO₂颗粒;



[0065] 其中,R₁、R₂和R₃各自独立地为C₁-C₅的烷基,R₄为C₁-C₆的亚烷基,R₅为C₁-C₁₀的烷基,R₆为C₇-C₁₇的烷基苯基,R₇为C₄-C₁₀的亚烷基;

[0066] 优选地,R₁、R₂和R₃各自独立地为C₁-C₃的烷基,R₄为C₁-C₄的亚烷基,R₅为C₂-C₆的烷基,R₆为C₈-C₁₂的烷基苯基,R₇为C₆-C₈的亚烷基。

[0067] 根据本发明,优选情况下,所述双接枝纳米二氧化硅与柴油的用量使得,以降压机注化学剂的总重量为基准,双接枝纳米二氧化硅的重量百分含量为0.01-2%,柴油的重量百分含量为98-99.99%;

[0068] 更优选地,双接枝纳米二氧化硅与柴油的用量使得,以所述降压机注化学剂的总重量为基准,双接枝纳米二氧化硅的重量百分含量为0.1-1.2%,柴油的重量百分含量为98.8-99.9%。

[0069] 根据本发明,上述式(1)、式(2)和式(1-a)、式(2-a)及其中涉及的基团如前文中所介绍的,在此不再赘述。

[0070] 根据本发明,对式(1-a)和式(2-a)所示结构的化合物的用量并无特别的限定,可以根据上文所描述的双接枝纳米二氧化硅颗粒进行选择,优选地,式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯与二氧化硅纳米颗粒表面羟基的摩尔比为1.5-6:1,优选为1.5-3:1;式(2-a)所示结构的巯基烷基羧乙基磷酸酯与式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-

(3-烷氧基硅基)-烷基酯的摩尔比为1.5-15:1,优选为1.5-5:1。更具体地,例如为了能够使得所得的双接枝纳米二氧化硅颗粒上修饰有上文中所描述的改性基团,优选地,以二氧化硅纳米颗粒、式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯和式(2-a)所示结构的巯基烷基羰乙基磷酸酯的总用量使得,以制备得到的双接枝纳米二氧化硅纳米颗粒的总重量为基准,接枝到纳米二氧化硅颗粒上的式(1)所示结构的疏水基团以及式(2)所示结构的磷酸酯基团的总重量为7重量%以上,优选为8重量%以上,更优选为8.5-20重量%。

[0071] 根据本发明,所述二氧化硅纳米颗粒原料的大小可以根据所需的双接枝纳米二氧化硅颗粒的大小进行适当的选择,优选地,所述二氧化硅纳米颗粒的粒径为10-35nm,更优选为12-20nm。

[0072] 根据本发明,步骤(1)中,将式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯与二氧化硅纳米颗粒的分散液混合的方式为:将含有式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的溶液与二氧化硅纳米颗粒的分散液混合。其中,式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯可以溶于众多常见的有机溶剂中,例如无水乙醇,含有式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的溶液中甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的浓度的可选择范围较宽,只要优选以甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的溶液的形式与纳米二氧化硅接触即可,更优选地,所述溶液中甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的浓度为15-50重量%。

[0073] 根据本发明,步骤(1)中,为了更易于式(1)所示的疏水基团接枝在二氧化硅纳米颗粒表面,所述二氧化硅纳米颗粒以其分散液的形式与甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯(优选为甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的溶液)接触。其中,所述二氧化硅纳米颗粒的分散液中的溶剂可以选自甲苯、异丙醇和无水乙醇中的一种或多种,优选为甲苯。所述分散液中二氧化硅纳米颗粒的含量的可选择范围较宽,优选情况下,为了与甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯更充分的接触反应,分散液中二氧化硅纳米颗粒的含量为2-10重量%。其中,二氧化硅纳米颗粒分散液的制备方法可以参考本领域的常规方法,例如,将二氧化硅纳米颗粒与有机溶剂混合,在机械搅拌下超声波分散30-60分钟。

[0074] 根据本发明,步骤(1)中,所述弱酸性条件通过控制反应液的pH值来实现,优选地,步骤(1)中,式(1-a)所示结构的甲基丙烯酸-(3-烷氧基硅基)-烷基酯的溶液与二氧化硅纳米颗粒的分散液的混合物的pH值优选为3-5。用于调节pH值所用酸性物质可以为本领域所公知的盐酸。

[0075] 根据本发明,步骤(1)中,所述非活性气体气氛是指不与反应原料和反应产物发生反应的气体气氛,例如,所述非活性气体为氮气。

[0076] 根据本发明,步骤(1)中,所述加热回流的条件一般包括回流温度和回流时间,优选情况下,回流温度即为分散液中溶剂的沸点温度,回流时间为1-5小时,更优选为2-4小时。

[0077] 根据本发明,步骤(1)中,将反应产物进行固液分离的方法可以参考本领域的常规方法,例如,离心分离和/或抽滤分离等。具体来说,可以在20000-100000rpm转速下离心分离20-40分钟,然后抽滤分离8-15小时。固液分离后的干燥方式和干燥条件的可选择范围较宽,例如,只要保证得到的接枝有疏水基团的SiO₂颗粒的水含量不高于5重量%即可,干燥温度通常可以为60-120℃,干燥时间通常可以为60-300分钟。

[0078] 根据本发明,本发的发明人首次通过巯基-烯点击反应在步骤(1)制得的接枝有由式(1)所示结构的疏水基团的 SiO_2 颗粒上接枝耐磨基团巯基烷基羰乙基磷酸酯的磷酸酯基团。

[0079] 根据本发明,步骤(2)中,接枝有由式(1)所示结构的疏水基团的 SiO_2 颗粒的分散液中的溶剂可以选自甲苯、异丙醇和无水乙醇中的一种或多种,优选为甲苯。所述分散液中接枝有由式(1)所示结构的疏水基团的 SiO_2 颗粒的含量的可选择范围较宽,优选情况下,为了与巯基烷基羰乙基磷酸酯更充分的接触反应,分散液中接枝有由式(1)所示结构的疏水基团的 SiO_2 颗粒的含量为2-10重量%。其中,接枝有由式(1)所示结构的疏水基团的 SiO_2 颗粒分散液的制备方法可以参考本领域的常规方法,例如,将接枝有由式(1)所示结构的疏水基团的 SiO_2 颗粒与有机溶剂混合,在超声波下分散30-60分钟。

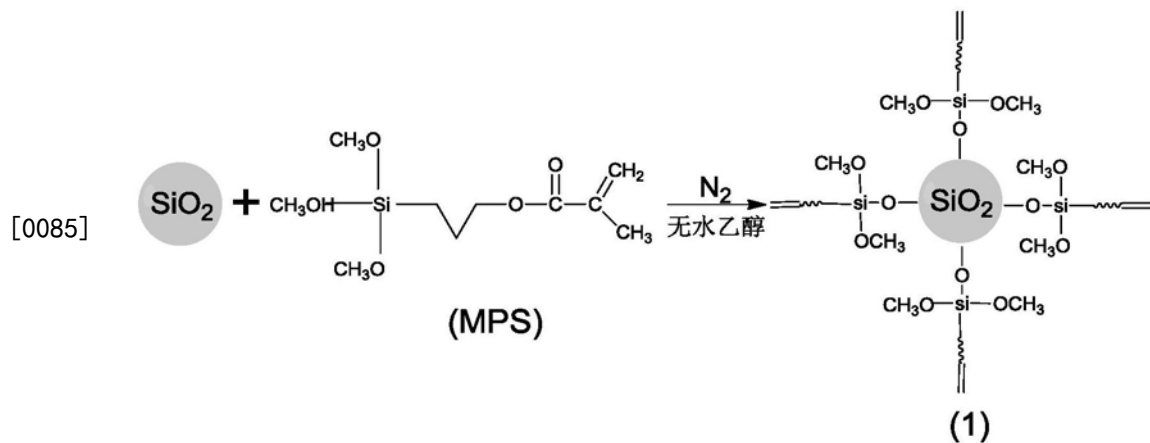
[0080] 根据本发明,步骤(2)中,紫外光引发反应的条件包括:紫外灯波长可以为290-400nm,紫外光引发反应时间可以为1-3小时。

[0081] 根据本发明,步骤(2)中,为了使得在紫外光引发反应条件下,能够更易于耐磨基团巯基烷基羰乙基磷酸酯的磷酸酯基团接枝在具有所述疏水基团的 SiO_2 颗粒上,所述反应在搅拌下进行,所述搅拌速率优选为100-1000转/分钟。

[0082] 根据本发明,步骤(2)中,将反应产物进行固液分离的方法可以参考本领域的常规方法,例如,离心分离和/或抽滤分离等。具体来说,可以采用与分散液中相同的溶剂进行溶剂抽滤分离。固液分离后的干燥方式和干燥条件的可选择范围较宽,例如,只要保证得到的双接枝有疏水基团和磷酸基团的 SiO_2 颗粒的水含量不高于5重量%即可,干燥温度通常可以为60-120 $^{\circ}\text{C}$,干燥时间通常可以为60-300分钟。

[0083] 根据本发明,优选情况下,在步骤(1)和步骤(2)的固液分离之后,干燥之前还进行可选的洗涤得到的固相的步骤,例如用与分散液中相同的溶剂进行淋洗或者浸洗。本发明中,“可选”表示非必要,可以理解为包括或不包括。

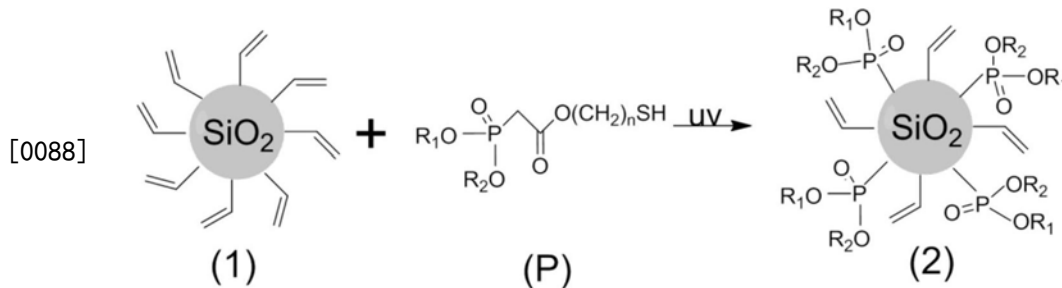
[0084] 下面以甲基丙烯酸-(3-甲氧基硅基)-丙酯(MPS)作为式(1-a)所示的具体化合物,通过下述反应方程式对步骤(1)的反应过程进行简要说明。



[0086] 步骤(1):MPS改性纳米二氧化硅:称取一定量的纳米 SiO_2 分散于甲苯中,在机械搅拌下进行超声波分散(分散液中纳米 SiO_2 的含量可以为2-10重量%);称取一定量的MPS溶于无水乙醇中(MPS的浓度可以为15-50重量%),MPS与 SiO_2 表面羟基的摩尔比为1.5-6:1,用盐酸调节MPS溶液的pH值至4左右,加入到四口烧瓶中与纳米 SiO_2 分散液混合均匀。通入 N_2

和冷却水,加热至甲苯回流温度(110℃)保持1-5h。然后冷却至室温,40000rpm转速下离心分离30min,干燥后用索氏提取器(甲苯为溶剂)抽提12h,真空干燥箱80℃烘干制得SiO₂-MPS颗粒。

[0087] 下面以巯基烷基羧乙基磷酸酯(P)作为式(2-a)所示的化合物,通过下述反应方程式对步骤(2)的反应过程进行简要说明。



[0089] 步骤(2):磷酸基团改性SiO₂-MPS:称取一定量SiO₂-MPS颗粒分散于甲苯中,超声分散(分散液中SiO₂-MPS颗粒的含量可以为2-10重量%)。称取一定量巯基烷基羧乙基磷酸酯(P),P与SiO₂-MPS中MPS的摩尔比为1.5-15:1,加入到圆底烧瓶中与SiO₂-MPS颗粒混合均匀,并在快速磁力搅拌的条件下,置于紫外箱中。保持瓶口与紫外灯高度为10cm,紫外光引发反应1-3h,将磷酸基团接枝到SiO₂-MPS颗粒表面。将得到的悬浮液用甲苯抽滤洗涤后,真空干燥箱80℃烘干,得到双接枝的纳米二氧化硅颗粒(SiO₂-MPS-P)。

[0090] 本发明所述降压增注化学剂在应用于低渗油田特别是超低渗油田时具有良好的降压效果。本领域技术人员所公知的是,低渗透油田是指油层渗透率低、丰度低、单井产能低的油田。根据低渗透油层上限和下限的分类,把渗透率为(0.1-50)×10⁻³μm²的储层通称为低渗透油层。根据实际生产特征,按照油层平均渗透率可以进一步把低渗透油田分为三类:第一类:一般低渗透油田,油层平均渗透率为(10.1-50)×10⁻³μm²;第二类:特低渗透油田,油层平均渗透率为(1.1-10.0)×10⁻³μm²;第三类:超低渗透油田,油层平均渗透率为(0.1-1.0)×10⁻³μm²。本发明所述降压增注化学剂不但能够适用于低渗油田,对于苛刻度更高的超低渗透油田亦具有良好的降压效果。

[0091] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0092] 以下制备例和对比例1中,改性二氧化硅纳米颗粒的粒径分布是采用BI-200SM动态光散射仪进行测量。

[0093] 以下制备例中,接枝到纳米二氧化硅颗粒上的式(1)所示结构的疏水基团以及式(2)所示结构的磷酸酯基团的总重量以热失重率来表示,计算公式:(W1-W2)/W2×100%;其中,W1为100g二氧化硅颗粒(SiO₂)原料由35℃升温至800℃、经减重后二氧化硅颗粒(SiO₂)的重量,W2为100g双接枝的纳米二氧化硅颗粒(SiO₂-MPS-P)产品由35℃升温至800℃、减重后双接枝的纳米二氧化硅颗粒(SiO₂-MPS-P)产品的重量,热重分析仪测量条件:氮气流速为10mL/min,升温速率为10℃/min,设定温度范围从35℃-800℃。对比例1中,W2为100g接枝MPS的纳米二氧化硅颗粒(SiO₂-MPS)产品由35℃升温至800℃、减重后接枝MPS的纳米二氧化硅颗粒(SiO₂-MPS)产品的重量。

[0094] 以下实施例中,柴油的密度为0.84g/mL。

[0095] 制备例1

[0096] 本制备例用于说明本发明提供的双接枝纳米二氧化硅的制备。

[0097] 步骤(1):MPS改性纳米二氧化硅:

[0098] 称取3g纳米SiO₂(VK-SP12,粒径12nm,杭州万景新材料有限公司)分散于100mL甲苯中,在机械搅拌下超声波分散40min。称取3.96g MPS(其中,R₁、R₂和R₃均为CH₃-,R₄为-(CH₂)₃-,IS10550,百灵威科技有限公司)溶于10mL无水乙醇,MPS与SiO₂表面羟基的摩尔比为3:1,用盐酸调节pH值至4左右,加入到四口烧瓶中与纳米SiO₂混合均匀。通入N₂和冷却水,加热至甲苯回流温度(110℃)保持2h。然后冷却至室温,在40000rpm转速下离心分离30min,干燥后用索氏提取器(甲苯为溶剂)抽提12h,真空干燥箱80℃烘干备用。

[0099] 步骤(2):磷酸基团改性SiO₂-MPS颗粒:

[0100] 称取4g步骤(1)制得的SiO₂-MPS颗粒,分散于100mL甲苯中,超声分散40min。称取0.578g巯基烷基羰乙基磷酸酯(P),其中R₅为C₂H₅,R₆为C₈H₉,R7为-(CH₂)₆-,H33960,上海江莱生物科技有限公司),P与SiO₂-MPS中MPS的摩尔比为1.5:1,加入到圆底烧瓶中与SiO₂-MPS颗粒混合均匀,并在快速(1000转/分)磁力搅拌的条件下,置于紫外箱(紫外灯波长为365nm,功率为8W)中。保持瓶口与紫外灯高度为10cm,紫外光引发反应1h,将磷酸基团接枝到SiO₂-MPS颗粒表面。将得到的悬浮液用甲苯抽滤洗涤后,真空干燥箱80℃烘干,得到双接枝的纳米二氧化硅颗粒(SiO₂-MPS-P),该改性二氧化硅纳米颗粒的粒径约为18nm。式(1)所示结构表示的疏水基团与式(2)所示结构表示的磷酸酯基团的摩尔比为1.5:1。以制备得到的改性二氧化硅纳米颗粒的总重量为基准,接枝到纳米二氧化硅颗粒上的式(1)所示结构的疏水基团以及式(2)所示结构的磷酸酯基团的总重量为8.6%。计算公式:(97.3g-89.6g)/89.6g×100%=8.6%。

[0101] 制备例2

[0102] 本制备例用于说明本发明提供的双接枝纳米二氧化硅的制备。

[0103] 步骤(1):MPS改性纳米二氧化硅:

[0104] 称取4g纳米SiO₂(VK-SP15,粒径15nm,杭州万景新材料有限公司)分散于100mL甲苯中,在机械搅拌下超声波分散40min。称取5.28g MPS(其中R₁为CH₃-,R₂和R₃均为CH₃CH₂-,R₄为-(CH₂)₂-,IS10550,百灵威科技有限公司)溶于10mL无水乙醇,MPS与SiO₂表面羟基的摩尔比为3:1,用盐酸调节pH值至4左右,加入到四口烧瓶中与纳米SiO₂混合均匀。通入N₂和冷却水,加热至甲苯回流温度(110℃)保持3h。然后冷却至室温,40000rpm转速下离心分离30min,干燥后用索氏提取器(甲苯为溶剂)抽提12h,真空干燥箱80℃烘干备用。

[0105] 步骤(2):磷酸基团改性SiO₂-MPS颗粒:

[0106] 称取5g步骤(1)制得的SiO₂-MPS颗粒,分散于100mL甲苯中,超声分散40min。称取1.87g巯基烷基羰乙基磷酸酯(P,其中R₅为C₄H₉,R₆为C₁₀H₁₃,R7为-(CH₂)₇-,H33960,上海江莱生物科技有限公司),P与SiO₂-MPS中MPS的摩尔比为3:1,加入到圆底烧瓶中与SiO₂-MPS颗粒混合均匀,并在快速(500转/分)磁力搅拌的条件下,置于紫外箱(紫外灯波长为365nm,功率为8W)中。保持瓶口与紫外灯高度为10cm,紫外光引发反应3h,将磷酸基团接枝到SiO₂-MPS颗粒表面。将得到的悬浮液用甲苯抽滤洗涤后,真空干燥箱80℃烘干,得到双接枝的纳米二氧化硅颗粒(SiO₂-MPS-P),该改性二氧化硅纳米颗粒的粒径约为20nm。式(1)所示结构表示的疏水基团与式(2)所示结构表示的磷酸酯基团的摩尔比为1.3:1。以制备得到的改性二氧化硅纳米颗粒的总重量为基准,接枝到纳米二氧化硅颗粒上的式(1)所示结构的疏水基团以及式(2)所示结构的磷酸酯基团的总重量为9.7%。计算公式:

[0107] $(97.3\text{g}-88.7\text{g})/88.7\text{g}\times 100\%=9.7\%$ 。

[0108] 制备例3

[0109] 本制备例用于说明本发明提供的双接枝纳米二氧化硅的制备。

[0110] 步骤(1):MPS改性纳米二氧化硅:

[0111] 称取4g纳米 SiO_2 (VK-SP20, 粒径20nm, 杭州万景新材料有限公司)分散于100mL甲苯中,在机械搅拌下超声波分散40min。称取3.52g MPS(其中 R_1 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 、 R_2 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$ 、 R_3 为 $\text{CH}_3\text{-}$ 、 R_4 为 $\text{-(CH}_2)_4\text{-}$, IS10550, 百灵威科技有限公司)溶于10mL无水乙醇,MPS与 SiO_2 表面羟基的摩尔比为2:1,用盐酸调节pH值至4左右,加入到四口烧瓶中与纳米 SiO_2 混合均匀。通入 N_2 和冷却水,加热至甲苯回流温度(110°C)保持4h。然后冷却至室温,40000rpm转速下离心分离30min,干燥后用索氏提取器(甲苯为溶剂)抽提12h,真空干燥箱 80°C 烘干备用。

[0112] 步骤(2):磷酸基团改性 SiO_2 -MPS颗粒:

[0113] 称取5g步骤(1)制得的 SiO_2 -MPS颗粒,分散于100mL甲苯中,超声分散40min。称取3.11g巯基烷基羧乙基磷酸酯(P,其中 R_5 为 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{-}$ 、 R_6 为 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{-}$ 、 R_7 为 $\text{-(CH}_2)_8\text{-}$, H33960, 上海江莱生物科技有限公司),P与 SiO_2 -MPS中MPS的摩尔比为5:1,加入到圆底烧瓶中与 SiO_2 -MPS颗粒混合均匀,并在快速(100转/分)磁力搅拌的条件下,置于紫外箱(紫外灯波长为365nm,功率为8W)中。保持瓶口与紫外灯高度为10cm,紫外光引发反应3h,将磷酸基团接枝到 SiO_2 -MPS颗粒表面。将得到的悬浮液用甲苯抽滤洗涤后,真空干燥箱 80°C 烘干,得到双接枝的纳米二氧化硅颗粒(SiO_2 -MPS-P),该改性二氧化硅纳米颗粒的粒径约为22nm。式(1)所示结构表示的疏水基团与式(2)所示结构表示的磷酸酯基团的摩尔比为1.2:1。以制备得到的改性二氧化硅纳米颗粒的总重量为基准,接枝到纳米二氧化硅颗粒上的式(1)所示结构的疏水基团以及式(2)所示结构的磷酸酯基团的总重量为8.7%。计算公式: $(97.3\text{g}-89.5\text{g})/89.5\text{g}\times 100\%=8.7\%$ 。

[0114] 对比例1

[0115] 本对比例用于说明参比改性二氧化硅纳米颗粒的制备。

[0116] 按照制备例1的方法制备改性二氧化硅纳米颗粒,不同的是,不进行步骤(2),经过步骤(1)得到MPS改性纳米二氧化硅。该改性二氧化硅纳米颗粒的粒径约为16nm。以制备得到的改性二氧化硅纳米颗粒的总重量为基准,接枝到纳米二氧化硅颗粒上的MPS基团的重量为6.2%。计算公式: $(97.3\text{g}-91.6\text{g})/91.6\text{g}\times 100\%=6.2\%$ 。

[0117] 实施例1

[0118] 本实施例用于说明本发明提供的超低渗油田降压增注化学剂的制备。

[0119] 称取5g制备例1所制备的双接枝改性纳米二氧化硅,加入到1000mL柴油中,搅拌均匀。

[0120] 加热混合物至 80°C ,同时搅拌,直至所述双接枝改性纳米二氧化硅颗粒均匀分散在柴油中,形成透明溶液,即得到超低渗油田注水开发用的降压增注剂。

[0121] 实施例2

[0122] 本实施例用于说明本发明提供的超低渗油田降压增注化学剂的制备。

[0123] 称取1g制备例2所制备的双接枝改性纳米二氧化硅,加入到1000mL柴油中,搅拌均匀。

[0124] 加热混合物至 80°C ,同时搅拌,直至所述双接枝改性纳米二氧化硅颗粒均匀分散

在柴油中,形成透明溶液,即得到超低渗油田注水开发用的降压增注剂。

[0125] 实施例3

[0126] 本实施例用于说明本发明提供的超低渗油田降压增注化学剂的制备。

[0127] 称取10g制备例3所制备的双接枝改性纳米二氧化硅,加入到1000mL柴油中,搅拌均匀。

[0128] 加热混合物至80℃,同时搅拌,直至所述双接枝改性纳米二氧化硅颗粒均匀分散在柴油中,形成透明溶液,即得到超低渗油田注水开发用的降压增注剂。

[0129] 对比例2

[0130] 本对比例用于说明参比超低渗油田降压增注化学剂的制备。

[0131] 称取5g对比例1所制备的双接枝改性纳米二氧化硅,加入到1000mL柴油中,搅拌均匀。

[0132] 加热混合物至80℃,同时搅拌,直至所述双接枝改性纳米二氧化硅颗粒均匀分散在柴油中,形成透明溶液,即得到超低渗油田注水开发用的降压增注剂。

[0133] 实验例1

[0134] 接触角测量

[0135] 分别称量改性前纳米二氧化硅颗粒和制备例1、制备例2和制备例3得到的双接枝纳米二氧化硅颗粒样品各3.0g压片,保持表面平整清洁,将水滴在片上形成一个液滴,利用润湿角测试仪测量样品与液滴的接触角分别为35°、148°、140°、135°。

[0136] 由此可见,改性后的双接枝纳米二氧化硅由亲水性变成了疏水性。

[0137] 实验例2

[0138] 分散性测试

[0139] 分别称量0.1g改性前纳米二氧化硅颗粒溶解于20mL柴油中,同时量取20mL实施例1制得的降压增注化学剂,分别用光束照射瓶身,结果如图1所示。

[0140] 如图1a所示,改性前的纳米二氧化硅溶于柴油中显得浑浊,光束照射后无丁达尔效应。如图1b所示,本发明制备降压增注化学剂呈透明状,光束照后出现丁达尔效应,说明本发明制备降压增注化学剂具有良好的分散稳定性。

[0141] 实验例3

[0142] 岩心驱替物理模拟

[0143] ①选取气测渗透率为 $0.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的超低渗天然岩心,用25℃黏度为10mPa·s的原油饱和岩心,再用柴油驱替10倍孔隙体积,测得稳定后的注入压力 P_1 为15.2MPa,然后将1PV实施例1制得的降压增注化学剂注入到岩心中,常温下老化24h后,继续注入柴油,记录稳定后的注入压力 P_2 为9.9MPa。通过公式:降压率 = $(P_1 - P_2) / P_1 \times 100\%$ 计算出经降压增注化学剂处理后的降压率为34.9%,表明该降压增注化学剂有很好的降压增注效果。

[0144] ②选取气测渗透率为 $23.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的低渗天然岩心,用25℃黏度为10mPa·s的原油饱和岩心,再用柴油驱替10倍孔隙体积,测得稳定后的注入压力 P_1 为14.8MPa,然后将1PV实施例2制得的降压增注化学剂注入到岩心中,常温下老化24h后,继续注入柴油,记录稳定后的注入压力 P_2 为11.4MPa。通过公式:降压率 = $(P_1 - P_2) / P_1 \times 100\%$ 计算出经降压增注化学剂处理后的降压率为23.0%,表明该降压增注化学剂有很好的降压增注效果。

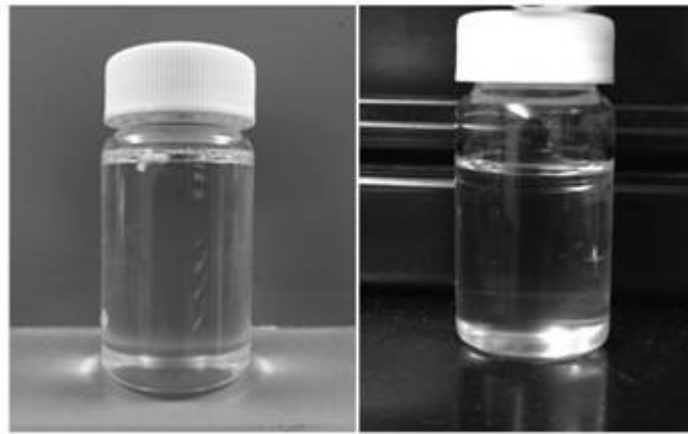
[0145] ③选取气测渗透率为 $6.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的特低渗天然岩心,用25℃黏度为10mPa·s的

原油饱和岩心,再用柴油驱替10倍孔隙体积,测得稳定后的注入压力 P_1 为15.5MPa,然后将1PV实施例3制得的降压增注化学剂注入到岩心中,常温下老化24h后,继续注入柴油,记录稳定后的注入压力 P_2 为10.8MPa。通过公式:降压率 = $(P_1 - P_2) / P_1 \times 100\%$ 计算出经降压增注化学剂处理后的降压率为30.3%,表明该降压增注化学剂有很好的降压增注效果。

[0146] 对比例3

[0147] 选取气测渗透率为 $26.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的低渗天然岩心,用25℃黏度为10mPa·s的原油饱和岩心,再用柴油驱替10倍孔隙体积,测得稳定后的注入压力 P_1 为15.0MPa,然后将1PV对比例2制得的降压增注化学剂注入到岩心中,常温下老化24h后,继续注入柴油,记录稳定后的注入压力 P_2 为13.9MPa。通过公式:降压率 = $(P_1 - P_2) / P_1 \times 100\%$ 计算出经降压增注化学剂处理后的降压率为7.3%。

[0148] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。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,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。



1a

1b

图1