



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116004216 B

(45) 授权公告日 2023.06.06

(21) 申请号 202310289630.4

C07D 295/037 (2006.01)

(22) 申请日 2023.03.23

C09K 8/68 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

(56) 对比文件

申请公布号 CN 116004216 A

CN 102504797 A, 2012.06.20

CN 104194766 A, 2014.12.10

(43) 申请公布日 2023.04.25

CN 112646559 A, 2021.04.13

(73) 专利权人 山东科兴化工有限责任公司

CN 114805440 A, 2022.07.29

CN 114853944 A, 2022.08.05

地址 257335 山东省东营市广饶县大王经济开发区

审查员 郭钰铂

(72) 发明人 李宇超 崔长海 李振华 杨建峰  
许志强

(74) 专利代理机构 北京驰纳南熙知识产权代理有限公司 11999

专利代理师 李佳佳

(51) Int. Cl.

C07D 295/023 (2006.01)

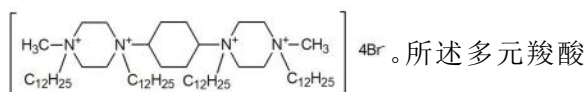
权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种压裂用铵盐复合络合剂及其制备方法

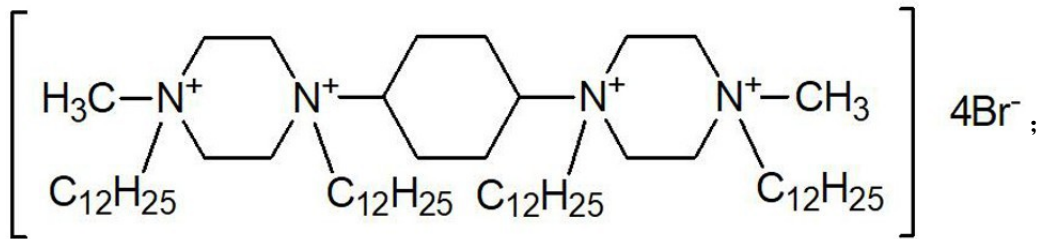
(57) 摘要

本发明属于油田开采技术领域,具体涉及一种压裂用铵盐复合络合剂及其制备方法。所述压裂用铵盐复合络合剂由主剂和副剂组成,其中,所述副剂为多元羧酸与氨水的中和产物的水溶液,所述主剂的分子结构式如下:



为苹果酸、柠檬酸、氨三乙酸、乙二胺四乙酸中的一种,所述主剂和副剂的质量比为1:5-8。该铵盐复合络合剂具有原料来源广泛,合成工艺简单;防膨效果好;耐水洗的优点。

1. 一种压裂用铵盐复合络合剂, 其特征在于, 所述压裂用铵盐复合络合剂由主剂和副剂组成, 其中, 所述副剂为多元羧酸与氨水的中和产物的水溶液, 所述主剂的分子结构式如下:



所述多元羧酸为苹果酸、柠檬酸、氨三乙酸、乙二胺四乙酸中的一种;

所述主剂和副剂的质量比为1:5-8。

2. 根据权利要求1所述一种压裂用铵盐复合络合剂的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法的具体步骤如下:

(1) 主剂的制备

高压反应釜中加入1,4环己二酮、1-甲基哌嗪、20wt%的甲酸水溶液, 升温180-190℃, 保温反应, 反应完毕后, 降温到40℃以下, 用氯仿萃取, 减压蒸馏, 得到粘稠液体; 将上述粘稠液体用有机溶剂溶解, 转移到四口烧瓶中, 加入十二烷基溴, 加热回流反应, 反应完毕后, 减压蒸馏得到粘稠固体, 为主剂粗产品; 将上述主剂粗产品用乙酸乙酯重结晶, 105℃烘干4-6h, 得到主剂;

(2) 副剂的制备

将多元羧酸和10wt%的氨水按照一定的摩尔比混合溶解均匀, 得到副剂;

(3) 产品的制备

将主剂和副剂混合溶解均匀, 得到产品压裂用铵盐复合络合剂。

3. 根据权利要求2所述一种压裂用铵盐复合络合剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 基于1摩尔份的1,4环己二酮, 所述的1-甲基哌嗪、甲酸、十二烷基溴的用量分别为1.8-2.2摩尔份、2-4摩尔份、3.2-4摩尔份。

4. 根据权利要求3所述一种压裂用铵盐复合络合剂的制备方法, 其特征在于, 基于1摩尔份的1,4环己二酮, 所述的1-甲基哌嗪、甲酸、十二烷基溴的用量分别为1.9-2.1摩尔份、3-4摩尔份、3.4-3.8摩尔份。

5. 根据权利要求2所述一种压裂用铵盐复合络合剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述的保温反应时间为12-24h。

6. 根据权利要求2所述一种压裂用铵盐复合络合剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中, 所述的加热回流反应时间为24-48h。

7. 根据权利要求2所述一种压裂用铵盐复合络合剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)中, 所述的多元羧酸和10wt%的氨水摩尔比为1:2-4。

## 一种压裂用铵盐复合络合剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于油田开采技术领域,具体涉及一种压裂用铵盐复合络合剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 油田开采进入中后期,开采难度日益增加。非常规油气藏开采是增产的重要方向,而这些油气藏通常具有埋藏深、渗透率低、温度高等特点,对此类油气藏进行压裂改造是有效的增产措施。但是在改造的过程中,粘土遇水会把水吸入到晶体结构中,导致粘土体积的增加,从而堵塞地层孔道,在进一步的运移过程中,粘土物质被外来液体分散,或被产出液所携带,在毛细管的孔隙喉道处形成桥阻或节流点,极易堵塞地层孔道,然后导致地层渗透率的下降,从而导致油井减产。因此,必须在压裂液中加入防膨稳定剂,保护地层不受伤害。

[0003] 防膨稳定剂保护地层不受伤害的机理为:在粘土表面形成一个憎水面,隔离粘土晶面硅氧键或氢氧键的偶极对水分子的吸引,从而起到防止粘土水化膨胀作用;其次利用这种溶液在水化的粘土体系中产生离子间排斥和聚合凝缩作用,使粘土矿物在这种分子间力作用下聚结,起到防止粘土分散运移的作用。

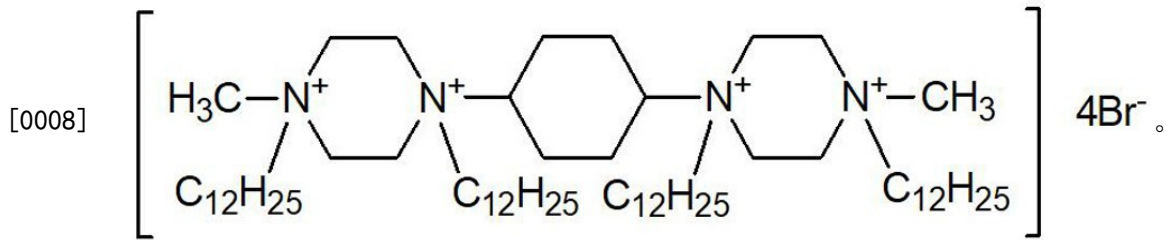
[0004] 常用的无机盐类防膨剂虽然价格便宜,但是用量大、作用时间短、能增加水体的矿化度。

[0005] CN101921366公开了一种采油用粘土防膨剂及其制备方法,按质量百分比,将50~90%二烯丙基氯化铵单体和10~50%三烯丙基胺单体,溶于蒸馏水,两种单体总质量百分比浓度为20~80%,加入反应釜中,通入氮气,在65~85℃,加入引发剂,引发剂是过硫酸铵、过硫酸钾或过氧化氢,反应4~6h,得到分子结构为三支链含有机阳离子的聚合物采油用粘土防膨剂;该防膨剂对粘土抑制性强,防膨效果持久,耐水流冲刷,不伤害地层,可用于注水,酸化和压井液中。但是该专利产品为高分子组合物,分子量较大,容易在地层孔隙通道中形成栓塞,从而堵塞地层,影响开发。

### 发明内容

[0006] 本发明针对上述现有技术存在的不足而提供一种压裂用铵盐复合络合剂及其制备方法。该铵盐复合络合剂具有原料来源广泛,合成工艺简单;防膨效果好;耐水洗的优点。

[0007] 本发明的第一个目的公开了一种压裂用铵盐复合络合剂,所述压裂用铵盐复合络合剂由主剂和副剂组成,其中,所述副剂为多元羧酸与氨水的中和产物的水溶液,所述主剂的分子结构式如下:



[0009] 优选地,所述多元羧酸为苹果酸、柠檬酸、氨三乙酸、乙二胺四乙酸中的一种;更优选地,所述多元羧酸为氨三乙酸或乙二胺四乙酸。

[0010] 优选地,所述主剂和副剂的质量比为1:5-8。

[0011] 本发明另一个目的公开了上述压裂用铵盐复合络合剂的制备方法,具体步骤如下:

[0012] (1) 主剂的制备

[0013] 高压反应釜中加入1,4环己二酮、1-甲基哌嗪、20wt%的甲酸水溶液,升温180-190℃,保温反应,反应完毕后,降温到40℃以下,用氯仿萃取,减压蒸馏,得到粘稠液体;将上述粘稠液体用有机溶剂溶解,转移到四口烧瓶中,加入十二烷基溴,加热回流反应,反应完毕后,减压蒸馏得到粘稠固体,为主剂粗产品;将上述主剂粗产品用乙酸乙酯重结晶,105℃烘干4-6h,得到主剂。

[0014] (2) 副剂的制备

[0015] 将多元羧酸和10wt%的氨水按照一定的摩尔比混合溶解均匀,得到副剂。

[0016] (3) 产品的制备

[0017] 将主剂和副剂混合溶解均匀,得到产品压裂用铵盐复合络合剂。

[0018] 优选地,步骤(1)中,基于1摩尔份的1,4环己二酮,所述的1-甲基哌嗪、甲酸、十二烷基溴的用量分别为1.8-2.2摩尔份、2-4摩尔份、3.2-4摩尔份;更优选地,基于1摩尔份的1,4环己二酮,所述的1-甲基哌嗪、甲酸、十二烷基溴的用量分别为1.9-2.1摩尔份、3-4摩尔份、3.4-3.8摩尔份。

[0019] 优选地,步骤(1)中,所述的保温反应时间为12-24h。

[0020] 优选地,步骤(1)中,所述的氯仿与1,4环己二酮的质量比为5-10:1。

[0021] 优选地,步骤(1)中,所述的有机溶剂为乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇中的一种,更优选为乙醇、异丁醇中的一种。

[0022] 优选地,步骤(1)中,所述的有机溶剂与1,4环己二酮的质量比为50-60:1。

[0023] 优选地,步骤(1)中,所述的加热回流反应时间为24-48h。

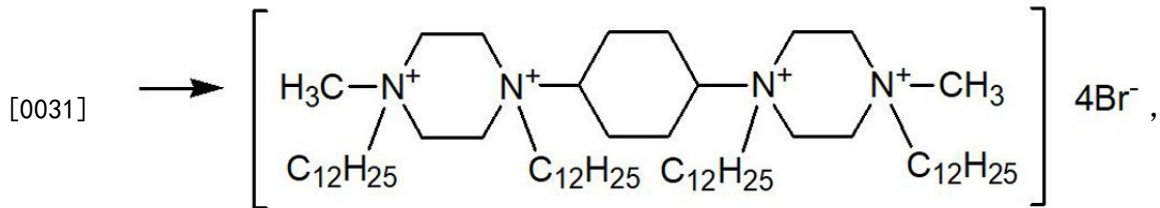
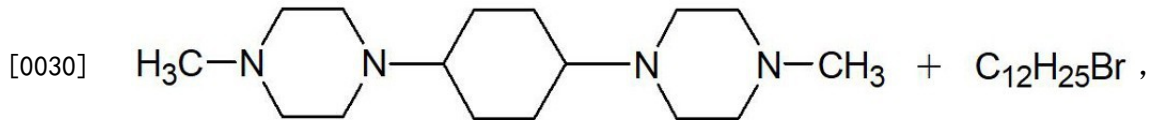
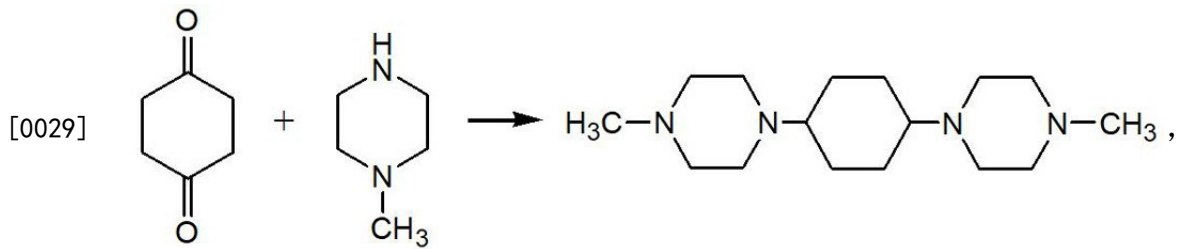
[0024] 优选地,步骤(1)中,所述的乙酸乙酯与1,4环己二酮的质量比为30-40:1。

[0025] 优选地,步骤(2)中,所述的多元羧酸为苹果酸、柠檬酸、氨三乙酸、乙二胺四乙酸中的一种;更优选为氨三乙酸、乙二胺四乙酸中的一种。

[0026] 优选地,步骤(2)中,所述的多元羧酸和10wt%的氨水摩尔比为1:2-4。

[0027] 优选地,步骤(3)中,主剂和副剂的质量比为1:5-8。

[0028] 本发明的铵盐复合络合剂主剂合成的反应方程式如下:



[0032] 本发明的压裂用铵盐复合络合剂,由主剂和副剂组成。主剂每个分子中含有4个季铵阳离子,季铵阳离子能使粘土表面负电荷被吸附、中和,晶层间斥力减少,防止粘土微粒因静电斥力产生运移,从而起到防膨作用,每个分子中含有4个十二烷基,为疏水基团,吸附后使粘土表面由亲水性变为亲油性,可以有效阻止水分子对粘土颗粒的浸润,从而控制粘土的水化膨胀;副剂均为多元酸铵盐,铵根离子半径286pm,非常接近粘土的构造孔穴280pm,易进入孔穴空间不易释出,结合牢固。季铵盐和铵根离子可以使产品分子以网络形式络合吸附在粘土的交换点上,并通过分子间力和氢键力等作用吸附在粘土表面上,具有防止低渗储层中水敏性矿物水化膨胀和分散运移对油气层造成的伤害。

[0033] 本发明与现有技术相比具有如下优点和有益效果:

[0034] (1) 本发明的压裂用铵盐复合络合剂为液体,由主剂和副剂两部分组成,主剂为固体,副剂为液体,原料来源广泛,合成及制备工艺简单的特点;

[0035] (2) 本发明的压裂用铵盐复合络合剂使用方便,并且用量少,油藏适应性强,可满足油田发展的需要;

[0036] (3) 本发明的压裂用铵盐复合络合剂具有防膨率高的优点,使用浓度为2wt%条件下,防膨率达到90%以上,水洗后防膨率可以达到80%以上。

### 具体实施方式

[0037] 在本文中所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。

[0038] 实施例1(1)主剂的制备

[0039] 高压反应釜中加入0.05mol 1,4环己二酮、0.09mol 1-甲基哌嗪、0.1mol 20wt%的甲酸水溶液,升温180℃,保温反应12h,反应完毕后,降温到40℃以下,用28g氯仿萃取,减压蒸馏,得到粘稠液体。

- [0040] 将上述粘稠液体用280g丙醇溶解,转移到四口烧瓶中,加入0.16mol十二烷基溴,加热回流反应24h,反应完毕后,减压蒸馏得到粘稠固体,为主剂粗产品。
- [0041] 将上述主剂粗产品用168g乙酸乙酯重结晶,105℃烘干4h,得到主剂。
- [0042] (2)副剂的制备
- [0043] 将1mol苹果酸和2mol 10wt%的氨水混合溶解均匀,得到副剂。
- [0044] (3)产品的制备
- [0045] 将主剂10g和副剂80g混合溶解均匀,得到产品压裂用铵盐复合络合剂L<sub>1</sub>。
- [0046] 实施例2(1)主剂的制备
- [0047] 高压反应釜中加入0.05mol 1,4环己二酮、0.11mol 1-甲基哌嗪、0.12mol 20wt%的甲酸水溶液,升温190℃,保温反应16h,反应完毕后,降温到40℃以下,用56g氯仿萃取,减压蒸馏,得到粘稠液体。
- [0048] 将上述粘稠液体用336g丁醇溶解,转移到四口烧瓶中,加入0.2mol十二烷基溴,加热回流反应48h,反应完毕后,减压蒸馏得到粘稠固体,为主剂粗产品。
- [0049] 将上述主剂粗产品用178g乙酸乙酯重结晶,105℃烘干6h,得到主剂。
- [0050] (2)副剂的制备
- [0051] 将1mol柠檬酸和3mol 10wt%的氨水混合溶解均匀,得到副剂。
- [0052] (3)产品的制备
- [0053] 将主剂10g和副剂75g混合溶解均匀,得到产品压裂用铵盐复合络合剂L<sub>2</sub>。
- [0054] 实施例3(1)主剂的制备
- [0055] 高压反应釜中加入0.05mol 1,4环己二酮、0.092mol 1-甲基哌嗪、0.14mol 20wt%的甲酸水溶液,升温182℃,保温反应15h,反应完毕后,降温到40℃以下,用35g氯仿萃取,减压蒸馏,得到粘稠液体。
- [0056] 将上述粘稠液体用295g丙醇溶解,转移到四口烧瓶中,加入0.17mol十二烷基溴,加热回流反应28h,反应完毕后,减压蒸馏得到粘稠固体,为主剂粗产品。
- [0057] 将上述主剂粗产品用189g乙酸乙酯重结晶,105℃烘干5h,得到主剂。
- [0058] (2)副剂的制备
- [0059] 将1mol氨三乙酸和3mol 10wt%的氨水混合溶解均匀,得到副剂。
- [0060] (3)产品的制备
- [0061] 将主剂10g和副剂70g混合溶解均匀,得到产品压裂用铵盐复合络合剂L<sub>3</sub>。
- [0062] 实施例4(1)主剂的制备
- [0063] 高压反应釜中加入0.05mol 1,4环己二酮、0.105mol 1-甲基哌嗪、0.15mol 20wt%的甲酸水溶液,升温185℃,保温反应24h,反应完毕后,降温到40℃以下,用31g氯仿萃取,减压蒸馏,得到粘稠液体。
- [0064] 将上述粘稠液体用296g丙醇溶解,转移到四口烧瓶中,加入0.192mol十二烷基溴,加热回流反应36h,反应完毕后,减压蒸馏得到粘稠固体,为主剂粗产品。
- [0065] 将上述主剂粗产品用192g乙酸乙酯重结晶,105℃烘干4h,得到主剂。
- [0066] (2)副剂的制备
- [0067] 将1mol乙二胺四乙酸和4mol 10wt%的氨水混合溶解均匀,得到副剂。
- [0068] (3)产品的制备

- [0069] 将主剂10g和副剂65g混合溶解均匀,得到产品压裂用铵盐复合络合剂L<sub>4</sub>。
- [0070] 实施例5(1)主剂的制备
- [0071] 高压反应釜中加入0.05mol 1,4环己二酮、0.095mol 1-甲基哌嗪、0.17mol 20wt%的甲酸水溶液,升温186℃,保温反应18h,反应完毕后,降温到40℃以下,用52g氯仿萃取,减压蒸馏,得到粘稠液体。
- [0072] 将上述粘稠液体用313g异丁醇溶解,转移到四口烧瓶中,加入0.175mol十二烷基溴,加热回流反应30h,反应完毕后,减压蒸馏得到粘稠固体,为主剂粗产品。
- [0073] 将上述主剂粗产品用204g乙酸乙酯重结晶,105℃烘干6h,得到主剂。
- [0074] (2)副剂的制备
- [0075] 将1mol苹果酸和2mol 10wt%的氨水混合溶解均匀,得到副剂。
- [0076] (3)产品的制备
- [0077] 将主剂10g和副剂63g混合溶解均匀,得到产品压裂用铵盐复合络合剂L<sub>5</sub>。
- [0078] 实施例6(1)主剂的制备
- [0079] 高压反应釜中加入0.05mol 1,4环己二酮、0.102mol 1-甲基哌嗪、0.18mol 20wt%的甲酸水溶液,升温183℃,保温反应20h,反应完毕后,降温到40℃以下,用48g氯仿萃取,减压蒸馏,得到粘稠液体。
- [0080] 将上述粘稠液体用305g乙醇溶解,转移到四口烧瓶中,加入0.19mol十二烷基溴,加热回流反应36h,反应完毕后,减压蒸馏得到粘稠固体,为主剂粗产品。
- [0081] 将上述主剂粗产品用217g乙酸乙酯重结晶,105℃烘干5h,得到主剂。
- [0082] (2)副剂的制备
- [0083] 将1mol柠檬酸和3mol 10wt%的氨水混合溶解均匀,得到副剂。
- [0084] (3)产品的制备
- [0085] 将主剂10g和副剂60g混合溶解均匀,得到产品压裂用铵盐复合络合剂L<sub>6</sub>。
- [0086] 实施例7(1)主剂的制备
- [0087] 高压反应釜中加入0.05mol 1,4环己二酮、0.098mol 1-甲基哌嗪、0.19mol 20wt%的甲酸水溶液,升温187℃,保温反应20h,反应完毕后,降温到40℃以下,用50g氯仿萃取,减压蒸馏,得到粘稠液体。
- [0088] 将上述粘稠液体用308g乙醇溶解,转移到四口烧瓶中,加入0.18mol十二烷基溴,加热回流反应48h,反应完毕后,减压蒸馏得到粘稠固体,为主剂粗产品。
- [0089] 将上述主剂粗产品用220g乙酸乙酯重结晶,105℃烘干4h,得到主剂。
- [0090] (2)副剂的制备
- [0091] 将1mol氨三乙酸和3mol 10wt%的氨水混合溶解均匀,得到副剂。
- [0092] (3)产品的制备
- [0093] 将主剂10g和副剂55g混合溶解均匀,得到产品压裂用铵盐复合络合剂L<sub>7</sub>。
- [0094] 实施例8(1)主剂的制备
- [0095] 高压反应釜中加入0.05mol 1,4环己二酮、0.1mol 1-甲基哌嗪、0.2mol 20wt%的甲酸水溶液,升温185℃,保温反应24h,反应完毕后,降温到40℃以下,用54g氯仿萃取,减压蒸馏,得到粘稠液体。
- [0096] 将上述粘稠液体用300g异丁醇溶解,转移到四口烧瓶中,加入0.18mol十二烷基

溴,加热回流反应48h,反应完毕后,减压蒸馏得到粘稠固体,为主剂粗产品。

[0097] 将上述主剂粗产品用224g乙酸乙酯重结晶,105℃烘干6h,得到主剂。

[0098] (2)副剂的制备

[0099] 将1mol乙二胺四乙酸和4mol 10wt%的氨水混合溶解均匀,得到副剂。

[0100] (3)产品的制备

[0101] 将主剂10g和副剂50g混合溶解均匀,得到产品压裂用铵盐复合络合剂L<sub>8</sub>。

[0102] 实施例9 防膨剂的防膨率能力评价

[0103] 取防膨剂2g,加入100g蒸馏水摇匀,得到防膨剂溶液。

[0104] 称取0.50g钠膨润土,装入10mL离心管中,加入10mL防膨剂溶液,充分摇匀,在室温下放置2h,装入离心机内,在转速为1500r/min下离心分离15min,读出钠膨润土膨胀后的体积V<sub>1</sub>。

[0105] 用蒸馏水代替防膨剂溶液,钠膨润土膨胀后的体积V<sub>2</sub>。

[0106] 用煤油代替防膨剂溶液,钠膨润土膨胀后的体积V<sub>0</sub>。

[0107] 防膨率的计算方法:  $B = \frac{V_2 - V_1}{V_2 - V_0} \times 100\%$ 。

[0108] 用某公司生产的防膨剂做对比样品。

[0109] 防膨剂防膨率测试结果见表1。

[0110] 从表1可以看出:

[0111] 本发明的压裂用铵盐复合络合剂L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>的防膨率大于90%,其中L<sub>8</sub>最高达到96.8%;而对比样品的防膨率为85.6%,明显低于本发明。

[0112] 实施例10防膨剂的耐水洗能力评价

[0113] 将实施例9中离心后离心管中的上层清液弃掉,加入10mL蒸馏水,充分摇匀后,静置2h,装入离心机内,在转速为1500r/min下离心分离15min,重复以上操作两次,读出钠膨润土膨胀后的体积。计算方式同实施例9。

[0114] 用某公司生产的防膨剂做对比样品。

[0115] 防膨剂的耐水洗能力测试结果见表1。

[0116] 表1 防膨率、耐水洗能力测试结果



[0117]

| 防膨剂            | 防膨率, % | 水洗防膨率, % |
|----------------|--------|----------|
| L <sub>1</sub> | 90.2   | 80.1     |
| L <sub>2</sub> | 90.3   | 80.6     |
| L <sub>3</sub> | 92.8   | 82.8     |
| L <sub>4</sub> | 93.6   | 83.1     |
| L <sub>5</sub> | 92.9   | 82.8     |
| L <sub>6</sub> | 94.3   | 84.5     |
| L <sub>7</sub> | 96.1   | 85.3     |
| L <sub>8</sub> | 96.8   | 86.4     |
| 对比样品           | 85.6   | 70.2     |

[0118] 从表1可以看出:

[0119] 本发明的压裂用铵盐复合络合剂L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>的水洗防膨率大于80%，其中L<sub>8</sub>最高达到86.4%；而对比样品的水洗防膨率为70.2%，明显低于本发明，本发明的压裂用铵盐复合络合剂耐水洗能力强。

[0120] 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。