



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111732603 B

(45) 授权公告日 2020.11.13

(21) 申请号 202010874362.9

C09K 8/62 (2006.01)

(22) 申请日 2020.08.27

C09K 8/68 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111732603 A

(56) 对比文件

CN 104128121 A, 2014.11.05

CN 111217959 A, 2020.06.02

(43) 申请公布日 2020.10.02

CN 111139051 A, 2020.05.12

(73) 专利权人 山东新港化工有限公司  
地址 257081 山东省东营市东营港经济开发  
区港西六路以东、港北一路以北

WO 03064556 A1, 2003.08.07

Haiyan Cui, 等. Metal-Free, Stereospecific Bis-Silylation of Functionalized Alkynes with NHC-Supported Silylamino-silylene. 《Organometallics》. 2012, 第31卷7339-7342.

(72) 发明人 齐书磊 李慎伟 杨姗 丁锡刚  
吴庆凯 李金平 胡朋朋 姜力华  
秦玉斌 祝东明

潘成松, 等. 油气田酸化用缓蚀剂双咪唑啉季铵盐的合成及评价. 《精细石油化工进展》. 2008, 第9卷(第11期), 4-7, 10.

(74) 专利代理机构 青岛清泰联信知识产权代理有限公司 37256

何金龙, 等. 稳定压裂液的方法和稳定压裂液. 《钻采工艺》. 1990, 第13卷(第4期), 49-51.

代理人 张洁

审查员 沈芳

(51) Int. Cl.

C07F 7/10 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

耐温抗盐压裂液渗吸剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提出一种耐温抗盐压裂液渗吸剂及其制备方法和应用,属于石油开采、输送和化工技术领域,该耐温抗盐压裂液渗吸剂以Br(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、N-甲基咪唑、R<sub>1</sub>(Me)SiHO[(Me)<sub>2</sub>SiO]<sub>n</sub>R<sub>2</sub>为反应原料,在优选工艺的配合下,可使反应平稳进行,获得目标产物。本发明提供的耐温抗盐压裂液渗吸剂在矿化度19334mg/L(其中钙离子和镁离子的总量为514 mg/L)、高温150℃的环境中能够表现出良好的渗吸性能。

1. 耐温抗盐压裂液渗吸剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将反应原料 $\text{Br}(\text{CH}_2)_m\text{COOC}_2\text{H}_5$ 与 N-甲基咪唑分别溶于有机溶剂1中,于反应温度 $50\text{--}60^\circ\text{C}$ 下回流反应 5-8h,洗涤、蒸除溶剂后,于 $60\text{--}70^\circ\text{C}$ 下真空干燥 4-6h,得到中间体 1-(m-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐;

将中间体1-(m-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐和 37 %的浓盐酸依次加入到有机溶剂2中,待充分溶解后,于反应温度 $40\text{--}60^\circ\text{C}$ 下反应3-5h,得到中间体1-(m-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐;

将反应原料 $\text{R}_1(\text{Me})\text{SiHO}[(\text{Me})_2\text{SiO}]_n\text{R}_2$ 和催化剂加入到配置有温度计和冷凝回流装置的装有有机溶剂3的密闭反应器中,升温至  $80\text{--}85^\circ\text{C}$ 后开始搅拌,通氮除氧,待反应原料完全溶解后开始通入 $\text{N}_2$ ,随后缓慢加入中间体1-(m-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐,继续搅拌4-5h后,调节中间产物的酸碱值为中性,即可制得耐温抗盐压裂液渗吸剂;

其中, $\text{Br}(\text{CH}_2)_m\text{COOC}_2\text{H}_5$ 中m的取值范围为7-11,1-(m-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐中m的取值范围为7-11, $\text{R}_1(\text{Me})\text{SiHO}[(\text{Me})_2\text{SiO}]_n\text{R}_2$ 中 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 均为4-9个碳的直链烷基,n取值范围均为2或3。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,反应原料 $\text{Br}(\text{CH}_2)_m\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、N-甲基咪唑和有机溶剂1的质量比为  $(2.5\text{--}3.0) : (0.5\text{--}1.0) : 5.0$ 。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,中间体1-(m-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐、37 %的浓盐酸和有机溶剂2的质量比为  $(2.5\text{--}3.0) : (1.0\text{--}1.5) : 6.0$ 。

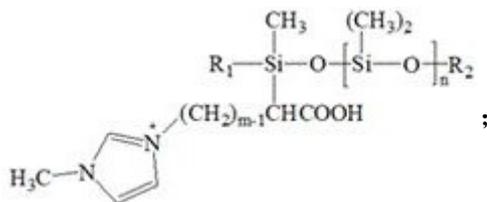
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,反应原料 $\text{R}_1(\text{Me})\text{SiHO}[(\text{Me})_2\text{SiO}]_n\text{R}_2$ 、中间体1-(m-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐和有机溶剂3的质量比为  $(1.5\text{--}2.0) : (1.0\text{--}1.5) : 4.0$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂选自离子液体 $[\text{Bmim}]_4\text{BF}_4$ 、 $[\text{Hmim}]_4[\text{HCOO}]$ 、 $[\text{Bmim}]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 、 $[\text{Hmim}]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 、 $[\text{Dhmim}]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 中的任一种。

6. 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1、有机溶剂2和有机溶剂3均选自乙醇、乙腈、四氢呋喃、DMF、二甲亚砜中的至少一种;调节中间产物酸碱值所用的pH值调节剂选自 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 水溶液中的至少一种。

7. 根据权利要求1或5所述的制备方法,其特征在于,所加入的催化剂的质量占反应体系总质量的 $0.1\text{‰}\text{--}0.3\text{‰}$ 。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的制备方法制备得到的耐温抗盐压裂液渗吸剂,其特征在于,具有如下结构通式:



式中, $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 均为4-9个碳的直链烷基,m的取值范围为7-11,n取值范围均为2或3。

9. 根据权利要求8所述的耐温抗盐压裂液渗吸剂在温度 $\leq 150^\circ\text{C}$ 、矿化度 $\leq 19334\text{mg/L}$ 、渗透率 $\leq 10 \times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 油藏压裂开采中应用。

10. 根据权利要求9所述的应用,其特征在于,将所述耐温抗盐压裂液渗吸剂配制成浓

度为0.3‰的水溶液时,其在矿化度19334mg/L,其中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>总和514 mg/L、以及高温150℃老化15天的条件下,其表面张力低至24.996mN/m,界面张力低至 $1.1 \times 10^{-1}$ mN/m,毛管自吸高度高达21mm。

## 耐温抗盐压裂液渗吸剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于石油开采、输送和化工技术领域,尤其涉及一种耐温抗盐压裂液渗吸剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 低渗透油气藏普遍存在“孔隙度小、孔隙压力低、储层渗透率低”等特点,特别是低渗油田中往往存在较多的天然裂缝,而天然裂缝的随机分布及其造成的地层非均质对开发带来不利的影响。因此,低渗透油气藏的采收率相对较低。同时,由于其开采工艺复杂,开采成本较高,其经济效益亦较低。全国低渗透油田平均采收率为23.3%,明显偏低,但是,低渗透油气藏尤其是特低渗油气藏,由于其广泛的资源而具有重要的价值。

[0003] 国内外油田开发实践表明,裂缝性油藏不少呈现水湿,充分发挥毛细管力渗吸作用在一定条件下可成为这类油藏开发的有效方式,对于水湿裂缝性油藏,毛管力渗吸作用可以把原油从低渗透的基质岩块置换到高渗透裂缝之中,进而在水驱过程中携带出原油。

[0004] 现有技术中公开了一种压裂用渗吸表面活性剂(张学鹏等,《压裂用渗吸表面活性剂的制备与应用》[J],陕西科技大学,2019),其所记载的渗吸增效表面活性剂ANS,分子通式 $R(OR_1)_5OOCCH(SO_3Na)CH_2COO(OR_1)_5R$ ,反应条件相对苛刻,不易操作,反应产物中含有官能团酯基,易水解失效;还公开了一种压裂用渗吸剂(王小香等,《压裂液渗吸提高采收率研究》[J],西安石油大学,2018),其所用的压裂用渗吸剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为阳离子型表面活性剂,对地层吸附损耗大。因此,耐温抗盐性能更好、耐水解性更强、耐地层吸附性能更优且渗吸效率更高的压裂液渗吸剂对提高特低渗透致密油藏采收率有着重大意义。

### 发明内容

[0005] 本发明提供了一种耐温抗盐压裂液渗吸剂及其制备方法和应用,该耐温抗盐压裂液渗吸剂以 $Br(CH_2)_mCOOC_2H_5$ 、N-甲基咪唑、 $R_1(Me)SiHO[(Me)_2SiO]_nR_2$ 为反应原料,经优选工艺,可使反应平稳进行,成功制得目标产品,且该产品在矿化度19334mg/L、高温150℃、渗透率 $\leq 10 \times 10^{-3} \mu m^2$ 的环境中依然能够表现出良好的渗吸性能。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用的技术方案为:

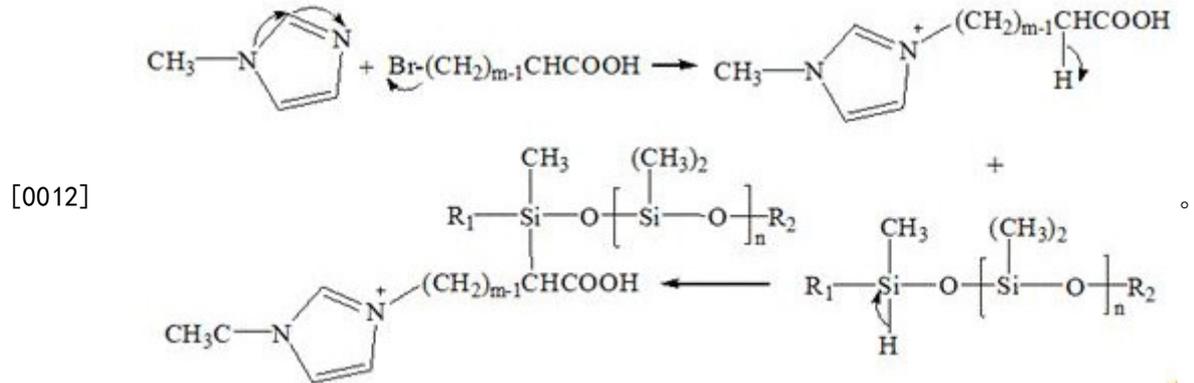
[0007] 本发明提供了一种耐温抗盐压裂液渗吸剂的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 将反应原料 $Br(CH_2)_mCOOC_2H_5$ 与 N-甲基咪唑分别溶于有机溶剂1中,于反应温度50-60℃下回流反应 5-8h,洗涤、蒸除溶剂后,于60-70℃下真空干燥 4-6h,得到中间体 1-(m-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐;

[0009] 将中间体1-(m-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐和 37%的浓盐酸依次加入到有机溶剂2中,待充分溶解后,于反应温度40-60℃下反应3-5h,得到中间体1-(m-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐;

[0010] 将反应原料 $R_1(\text{Me})\text{SiHO}[(\text{Me})_2\text{SiO}]_n\text{R}_2$ 和催化剂加入到配置有温度计和冷凝回流装置的装有有机溶剂3的密闭反应器中,升温至  $80\text{--}85^\circ\text{C}$ 后开始搅拌,通氮除氧,待反应原料完全溶解后开始通入 $\text{N}_2$ ,随后缓慢加入中间体1-( $m$ -羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐,继续搅拌4-5h后,调节中间产物的酸碱值为中性,即可制得耐温抗盐压裂液渗吸剂。

[0011] 上述制备方法的反应机理如下:



[0013] 作为优选,反应原料 $\text{Br}(\text{CH}_2)_m\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $N$ -甲基咪唑和有机溶剂1的质量比为  $(2.5\text{--}3.0) : (0.5\text{--}1.0) : 5.0$ ,其中, $\text{Br}(\text{CH}_2)_m\text{COOC}_2\text{H}_5$ 中 $m$ 的取值范围为7-11,具体可为7、8、9、10、11。可以理解的是,上述反应原料的质量比还可以为 $2.5:0.5:5.0$ 、 $2.5:0.8:5.0$ 、 $2.5:1.0:5.0$ 、 $2.8:0.5:5.0$ 、 $2.8:0.8:5.0$ 、 $2.8:1.0:5.0$ 、 $3.0:0.5:5.0$ 、 $3.0:0.8:5.0$ 、 $3.0:1.0:5.0$ 等或上述范围内的任一比例。这里需要说明的是,为避免产物中引入有机氯,以及进一步降低生产成本的考虑,将反应原料确定为 $\text{Br}(\text{CH}_2)_m\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 $N$ -甲基咪唑。

[0014] 作为优选,中间体1-( $m$ -羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐、37%的浓盐酸和有机溶剂2的质量比为  $(2.5\text{--}3.0) : (1.0\text{--}1.5) : 6.0$ 。可以理解的是,上述反应原料的质量比还可以为 $2.5:1.0:6.0$ 、 $2.5:1.2:6.0$ 、 $2.5:1.5:6.0$ 、 $2.8:1.0:6.0$ 、 $2.8:1.2:6.0$ 、 $2.8:1.5:6.0$ 、 $3.0:1.0:6.0$ 、 $3.0:1.2:6.0$ 、 $3.0:1.5:6.0$ 等或上述范围内的任一比例。

[0015] 作为优选,反应原料 $R_1(\text{Me})\text{SiHO}[(\text{Me})_2\text{SiO}]_n\text{R}_2$ 、中间体1-( $m$ -羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐和有机溶剂3的质量比为  $(1.5\text{--}2.0) : (1.0\text{--}1.5) : 4.0$ ,其中, $R_1(\text{Me})\text{SiHO}[(\text{Me})_2\text{SiO}]_n\text{R}_2$ 中 $R_1$ 、 $R_2$ 均为4-9个碳的直链烷基, $n$ 取值范围均为2或3。可以理解的是,上述反应原料的质量比还可以为 $1.5:1.0:4.0$ 、 $1.5:1.2:4.0$ 、 $1.5:1.5:4.0$ 、 $1.8:1.0:4.0$ 、 $1.8:1.2:4.0$ 、 $1.8:1.5:4.0$ 、 $2.0:1.0:4.0$ 、 $2.0:1.2:4.0$ 、 $2.0:1.5:4.0$ 等或上述范围内的任一比例。此外,考虑到所述耐温抗盐压裂液渗吸剂应具有典型的表/界面活性及良好水溶性,因此, $R_1(\text{Me})\text{SiHO}[(\text{Me})_2\text{SiO}]_n\text{R}_2$ 中 $R_1$ 、 $R_2$ 具体可为4、5、6、7、8、9个碳的直链烷基, $n$ 取值范围均为2或3。

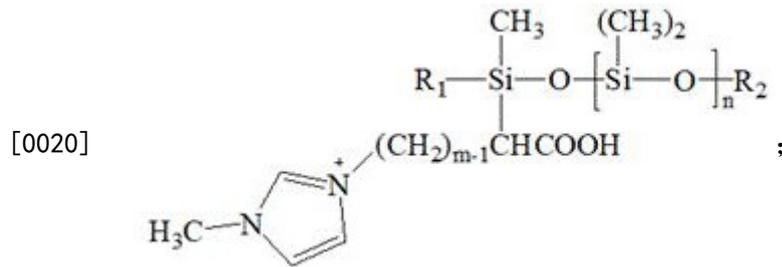
[0016] 作为优选,所述催化剂选自离子液体 $[\text{Bmim}]_4\text{BF}_4$ 、 $[\text{Hmim}]_4[\text{HCOO}]$ 、 $[\text{Bmim}]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 、 $[\text{Hmim}]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 、 $[\text{Dhmim}]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 中的任一种。

[0017] 作为优选,所述有机溶剂1、有机溶剂2和有机溶剂3均选自乙醇、乙腈、四氢呋喃、DMF、二甲亚砜中的至少一种;调节中间产物酸碱值所用的pH值调节剂选自 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 水溶液中的至少一种。

[0018] 作为优选,所加入的催化剂的质量占反应体系总质量的 $0.1\%\text{--}0.3\%$ 。

[0019] 本发明提供了一种根据上述任一项技术方案所述的制备方法制备得到的耐温抗

盐压裂液渗吸剂,具有如下结构通式:



[0021] 式中, $R_1$ 、 $R_2$ 均为4-9个碳的直链烷基, $m$ 的取值范围为7-11, $n$ 取值范围均为2或3。可以理解的是,其中 $R_1$ 、 $R_2$ 的取值具体可为4、5、6、7、8、9个碳的直链烷基, $m$ 的取值具体可为7、8、9、10、11, $n$ 的取值具体可为2或3。

[0022] 本发明提供了一种根据上述任一项技术方案所述的耐温抗盐压裂液渗吸剂应用于温度 $\leq 150^\circ\text{C}$ 、矿化度 $\leq 19334\text{mg/L}$ 、渗透率 $\leq 10 \times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 油藏压裂开采中。

[0023] 作为优选,将所述耐温抗盐压裂液渗吸剂水溶液配制成浓度为0.3‰的水溶液时,其在矿化度 $19334\text{mg/L}$ ,其中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 总和 $514\text{mg/L}$ 、以及高温 $150^\circ\text{C}$ 老化15天的条件下,其表面张力低至 $24.996\text{mN/m}$ ,界面张力低至 $1.1 \times 10^{-1}\text{mN/m}$ ,毛管自吸高度高达 $21\text{mm}$ 。

[0024] 作为优选,将所述耐温抗盐压裂液渗吸剂水溶液配制成浓度为0.3‰的水溶液时,其在如下条件下:实验用岩心为人造岩心,渗透率级别为 $1\text{mD}$ ;实验用水为胜利盐水II,其总矿化度为 $19334\text{mg/L}$ ,其中钙离子和镁离子的总量为 $514\text{mg/L}$ ;实验用油为胜利油田樊128采出油:煤油=1:5,常温下粘度为 $2.158\text{mPa}\cdot\text{s}$ ;实验温度为室温时,其最快出油时间为 $30\text{min}$ ,最终采出程度高达 $10.38\%$ 。

[0025] 与现有技术相比,本发明的优点和积极效果在于:

[0026] 1、本发明提供的耐温抗盐压裂液渗吸剂以 $\text{Br}(\text{CH}_2)_m\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、N-甲基咪唑、 $R_1(\text{Me})\text{SiH}_0[(\text{Me})_2\text{SiO}]_n R_2$ 为反应原料,其制备方法操作简单、易实现,反应机理清楚,产物相对单一,副反应少,纯度高;

[0027] 2、本发明提供的离子液体催化剂是一种绿色催化剂,具有较高的稳定性,良好的催化活性,其酸性进一步提高了所述离子液体的催化反应活性。

[0028] 3、本发明提供的耐温抗盐压裂液渗吸剂,毛管自吸速率快,在高温、高矿化度,特别是在钙、镁离子浓度高的地层仍然具有较好的自吸效果、良好的表面活性及较低的界面张力;

[0029] 4、本发明提供的耐温抗盐压裂液渗吸剂在极低的浓度下经岩心的饱和与渗吸实验验证,能够发挥出优异的渗吸采出效果。

### 具体实施方式

[0030] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0031] 产品性能测定方法:

[0032] 1毛管自吸高度

[0033] 1.1亲油毛细管的制备

[0034] 1.1.1毛细管规格:标准毛细管内径0.35mm,依次用四氯化碳、苯:丙酮:乙醇=7:1.5:1.5(体积比)进行超声处理30min,除去表面有机物质;

[0035] 1.1.2再依次用稀盐酸溶液(1:10),氢氟酸溶液(10%)进行超声,对毛细管表面进行粗糙、活化30min;用去离子水进行超声清洗,除去残留的酸,直至pH>6.5,105℃烘干;

[0036] 1.1.3按照比例配置老化油,老化油组成为原油:航空煤油:90#沥青=2:5:3;将处理后的毛细管完全浸没在老化油中,60℃温度条件下老化2-4周;

[0037] 1.1.4将毛细管取出,用煤油进行浸润2min清洗毛细管内外壁沉积的沥青,以不影响观察为准;用氮气将管外煤油吹干,放置在60℃密闭环境下烘干,得到油湿毛细管,保存备用。

[0038] 1.2测试制样

[0039] 1.2.1用蒸馏水配制0.03%待测液,并加入一滴蓝色墨水,保持溶液温度为 $25 \pm 0.2$ ℃,将待测溶液倒入比色皿中至顶端边界,将标尺紧贴后壁立于后方;

[0040] 1.2.2将处理好的三根毛细管竖直放置于比色皿中,使用载玻片保持所有测试用毛细管倾斜角度一致,读取记录管中液位与比色皿顶端边界的高度差,分别记录毛细管没入液面10min时的液位高度,取算术平均值作为测定结果。

[0041] 2表面张力

[0042] 用蒸馏水配制0.03%的样品溶液,取配制好的压裂液渗吸剂溶液在25℃条件下用表面张力仪测其表面张力值,连续测量三次,取其平均值。

[0043] 3界面张力

[0044] 用蒸馏水配制0.03%的样品溶液,取配制好的压裂液渗吸剂溶液,在150℃条件下,以煤油作为低密度相,按SY/T5370-1999中3.3规定的旋转滴法测定其界面张力值,连续测量三次,取其平均值。

[0045] 4耐温性

[0046] 用蒸馏水配制0.03%的样品溶液200g,密封后置于 $(150 \pm 1)$ ℃烘箱中老化15d后,取出样品分别按照1、2、3方法测定,记录高温老化后自吸高度、表面张力、界面张力数值,其中自吸高度为毛细管没入液面10min时的液位高度。

[0047] 5自发渗吸效率

[0048] 5.1饱和岩心

[0049] 本文采用直接饱和原油的方法,暂不考虑束缚水的影响。将装有岩心的烧杯放入真空干燥器中,上部通过橡皮塞分别连接漏斗和真空泵。

[0050] 岩心饱和步骤如下:

[0051] 5.1.1测量岩心长度、直径。

[0052] 5.1.2烘干岩心:94℃,24小时。

[0053] 5.1.3测量记录烘干后岩心的质量。

[0054] 5.1.4把岩心放入真空干燥器。在容器的上方接一根油管,油管端接一个分离漏斗,关闭漏斗活塞。

[0055] 5.1.5对岩心抽真空,3小时。

[0056] 5.1.6关闭真空泵,将原油倒入漏斗。

[0057] 5.1.7缓慢打开漏斗活塞,让油进入并完全覆盖岩心。关闭漏斗活塞。

[0058] 5.1.8让岩心浸润在原油中24h。

[0059] 5.1.9释放真空,将岩心逐个取出,用纸吸去岩石表面的原油,称量岩心的质量,计算进入岩心的原油质量。

[0060] 5.1.10将处理过的岩心置于渗吸瓶中,倒入渗吸液。

[0061] 5.1.11每隔一段时间记录从岩心中析出油的体积。

[0062] 5.2渗析装置

[0063] 将饱和好的岩心浸泡在装满渗吸液(矿化度19334mg/L、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>之和514mg/L)的渗吸瓶中,两端盖子拧紧,防止液体挥发。在实验温度下静置,记录析出油滴的体积随时间的变化。

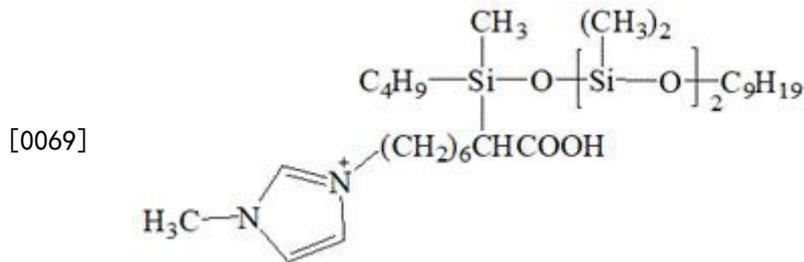
[0064] 实施例1

[0065] 将25g Br(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>与5g N-甲基咪唑先后溶于50g无水乙醇中,在反应温度为50℃下回流反应5h,用乙醚洗涤,并用旋转蒸发器蒸除溶剂,在60℃下真空干燥4h,得到中间体1-(7-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐。

[0066] 取出25g 1-(7-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐和10g 37%的浓盐酸依次加入到60g 乙腈溶剂中,待充分溶解后,在反应温度为60℃下反应5h得到中间体1-(7-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐。

[0067] 将15g C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(Me)SiHO[(Me)<sub>2</sub>SiO]<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>和0.0065g催化剂[Bmim]<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>依次加入到40g DMF的密闭反应器(配置有温度计和冷凝回流装置)中,升温至80-85℃后开始搅拌,通氮除氧,待反应原料完全溶解后开始通N<sub>2</sub>,之后缓慢加入10g 1-(7-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐,保持原转速反应时间4h,使用碳酸钠水溶液调节中间产物的酸碱值为中性,即制得耐温抗盐压裂液渗吸剂。

[0068] 所述的耐温抗盐高效渗析剂结构式如下:



[0070] 实验过程中配制了0.3‰耐温抗盐高效压裂液渗析剂溶液,为了进一步验证所述产品耐温、抗盐效果,渗吸剂测定过程中将温度升至(150±1)℃,老化15d;矿化度增至19334mg/L,其中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>总和514 mg/L,保持其他条件不变,结果如下:

项目	指标
[0071] 耐温性 (0.3‰溶液、150℃、15d)	表面张力: 25.527mN/m
	界面张力: 1.1×10 <sup>-1</sup> mN/m
	毛管自吸高度: 19mm

[0072] 取20g上述渗吸剂溶液进行渗吸实验,记录渗吸现象和出油体积随时间的变化,计算最终采出程度和渗吸采出速度,评价渗吸剂的渗吸效果。

[0073] 实验所用岩心均为人造岩心,渗透率级别为1mD,岩心物性参数如下:长度:

50.03mm,直径25.01mm,渗透率1.88mD,孔隙度1.392%,饱和油体积:4.3635mL。实验用水矿化度为胜利盐水Ⅱ(总矿化度为19334 mg/L,其中钙离子和镁离子的总量为514 mg/L);实验用油为胜利油田樊128采出油:煤油=1:5,常温下粘度为2.158mPa·s,实验温度为室温。

[0074] 实验过程中,30min后原油从岩心表面析出,原油集中在岩心上表面,主要为大油滴,渗吸速度也较快,46h后渗吸结束,最终出油量为0.36mL,平均渗吸采出速度 $7.83 \times 10^{-3}$  mL/h,最终采出程度为 8.25%。

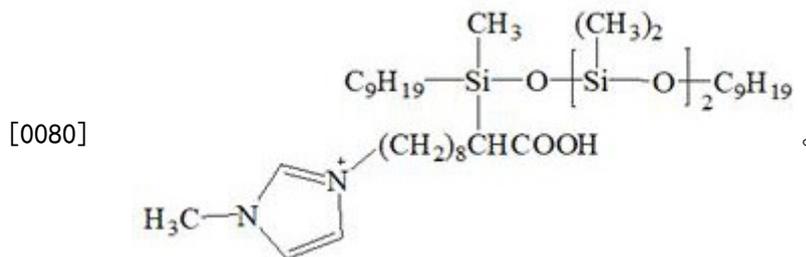
[0075] 实施例2

[0076] 将30g Br(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>与10g N-甲基咪唑先后溶于50g乙腈中,在反应温度为55℃下回流反应 7h,用乙醚洗涤,并用旋转蒸发仪蒸除溶剂,在65℃下真空干燥 5h,得到中间体 1-(9-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐。

[0077] 取出30g 1-(9-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐和15g 37%的浓盐酸依次加入到60g无水乙醇溶剂中,待充分溶解后,在反应温度为50℃下反应4h得到中间体1-(9-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐。

[0078] 将20g C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>(Me)SiHO[(Me)<sub>2</sub>SiO]<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>和0.0225g催化剂[Bmim]<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>依次加入到40g四氢呋喃的密闭反应器(配置有温度计和冷凝回流装置)中,升温至 80-85℃后开始搅拌,通氮除氧,待反应原料完全溶解后开始通N<sub>2</sub>,之后缓慢加入15g 1-(9-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐,保持原转速反应时间4.5h,使用Na<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>水溶液调节中间产物的酸碱值为中性,即制得耐温抗盐压裂液渗吸剂。

[0079] 所述的耐温抗盐高效渗析剂结构式如下:



[0081] 实验过程中配制了0.3%耐温抗盐高效压裂液渗析剂溶液,为了进一步验证所述产品耐温、抗盐效果,渗吸剂测定过程中将温度升至(150±1)℃,老化15d;矿化度增至19334mg/L,其中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>总和514 mg/L,保持其他条件不变,结果如下:

[0082]

项目	指标
耐温性(0.3%溶液、150℃, 15d)	表面张力: 24.996 mN/m
	界面张力: $4.3 \times 10^{-1}$ mN/m
	毛管自吸高度: 18mm

[0083] 取20g上述渗吸剂溶液进行渗吸实验,记录渗吸现象和出油体积随时间的变化,计算最终采出程度和渗吸采出速度,评价渗吸剂的渗吸效果。

[0084] 实验所用岩心均为人造岩心,渗透率级别为1mD,岩心物性参数如下:长度:50.7mm,直径25.07mm,渗透率1.93mD,孔隙度1.296%,饱和油体积:4.4426mL。实验用水矿化度为胜利盐水Ⅱ(总矿化度为19334 mg/L,其中钙离子和镁离子的总量为514 mg/L);实验用油为胜利油田樊128采出油:煤油=1:5,常温下粘度为2.158mPa·s,实验温度为室温。

[0085] 实验过程中,55min后原油从岩心表面析出,原油集中在岩心上表面,主要为大油

滴,渗吸速度也较快,68h后渗吸结束,最终出油量为0.33mL,平均渗吸采出速度 $4.85 \times 10^{-3}$  mL/h,最终采出程度为 7.43%。

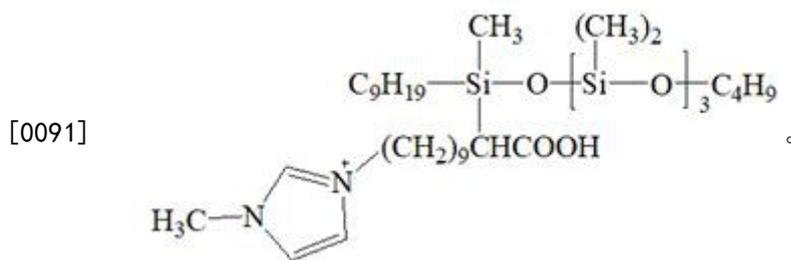
#### [0086] 实施例3

[0087] 将28.75g Br(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>与8.75g N-甲基咪唑先后溶于50g无水乙醇中,在反应温度为57℃下回流反应 8h,用乙醚洗涤,并用旋转蒸发仪蒸除溶剂,在67℃下真空干燥 5.5h,得到中间体 1-(10-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐。

[0088] 取28.75g 1-(10-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐和13.75g 37%的浓盐酸依次加入到60g二甲亚砜溶剂中,待充分溶解后,在反应温度为45℃下反应3.5h得到中间体1-(10-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐。

[0089] 将18.75g C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>(Me)SiH[O(Me)<sub>2</sub>SiO]<sub>3</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>和0.0145g [Hmim]<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub>催化剂依次加入到40g四氢呋喃的密闭反应器(配置有温度计和冷凝回流装置)中,升温至 80-85℃后开始搅拌,通氮除氧,待反应原料完全溶解后开始通N<sub>2</sub>,之后缓慢加入13.75g 1-(10-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐,保持原转速反应时间4.5h,使用氢氧化钠水溶液调节中间产物的酸碱值为中性,即制得耐温抗盐压裂液渗吸剂。

[0090] 所述的耐温抗盐高效渗析剂结构式如下:



[0092] 实验过程中配制了0.3%耐温抗盐高效压裂液渗析剂溶液,为了进一步验证所述产品耐温、抗盐效果,渗吸剂测定过程中将温度升至(150±1)℃,老化15d;矿化度增至19334mg/L,其中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>总和514 mg/L,保持其他条件不变,结果如下:

[0093]

项目	指标
耐温性(0.3%溶液、150℃、15d)	表面张力: 25.398 mN/m
	界面张力: $3.2 \times 10^{-1}$ mN/m
	毛管自吸高度: 20mm

[0094] 取20g上述渗吸剂溶液进行渗吸实验,记录渗吸现象和出油体积随时间的变化,计算最终采出程度和渗吸采出速度,评价渗吸剂的渗吸效果。

[0095] 实验所用岩心均为人造岩心,渗透率级别为1mD,岩心物性参数如下:长度:50.23mm,直径24.87mm,渗透率1.83mD,孔隙度1.439%,饱和油体积:4.2310mL。实验用水矿化度为胜利盐水Ⅱ(总矿化度为19334 mg/L,其中钙离子和镁离子的总量为514 mg/L);实验用油为胜利油田樊128采出油:煤油=1:5,常温下粘度为2.158mPa·s,实验温度为室温。

[0096] 实验过程中,45min后原油从岩心表面析出,原油集中在岩心上表面,主要为大油滴,渗吸速度也较快,55h后渗吸结束,最终出油量为0.39mL,平均渗吸采出速度 $7.09 \times 10^{-3}$  mL/h,最终采出程度为 9.22%。

#### [0097] 实施例4

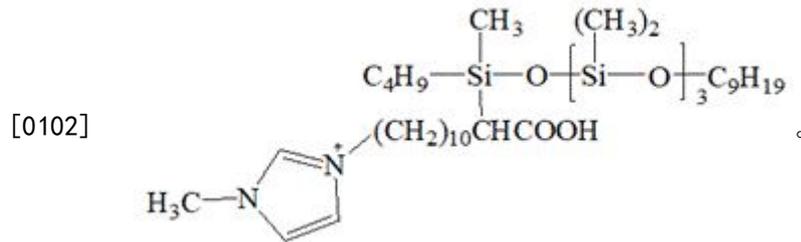
[0098] 将27.5g Br(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>与7.5g N-甲基咪唑先后溶于60g四氢呋喃中,在反应温

度为60℃下回流反应 8h,用乙醚洗涤,并用旋转蒸发器蒸除溶剂,在70℃下真空干燥 6h,得到中间体 1-(11-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐。

[0099] 取出27.5g 1-(7-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐和17.5g 37%的浓盐酸依次加入到60g DMF溶剂中,待充分溶解后,在反应温度为40℃下反应3h得到中间体1-(11-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐。

[0100] 将17.5g  $C_4H_9(Me)SiH_0[(Me)_2SiO]_3C_4H_9$ 和0.0210g  $[Dhmim]_4Mo_8O_{26}$ 催化剂依次加入到40g二甲亚砜的密闭反应器(配置有温度计和冷凝回流装置)中,升温至 80-85℃后开始搅拌,通氮除氧,待反应原料完全溶解后开始通 $N_2$ ,之后缓慢加入12.5g 1-(11-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐,保持原转速反应时间5h,使用 $Na_2S$ 水溶液调节中间产物的酸碱值为中性,即制得耐温抗盐压裂液渗吸剂。

[0101] 所述的耐温抗盐高效渗析剂结构式如下:



[0103] 实验过程中配制了0.3%耐温抗盐高效压裂液渗析剂溶液,为了进一步验证所述产品耐温、抗盐效果,渗吸剂测定过程中将温度升至 $(150 \pm 1)^\circ C$ ,老化15d;矿化度增至19334mg/L,其中 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 总和514 mg/L,保持其他条件不变,结果如下:

[0104]

项目	指标
耐温性 (0.3%溶液、150℃, 15d)	表面张力: 25.125 mN/m
	界面张力: $5.0 \times 10^{-1}$ mN/m
	毛管自吸高度: 21mm

[0105] 取20g上述渗吸剂溶液进行渗吸实验,记录渗吸现象和出油体积随时间的变化,计算最终采出程度和渗吸采出速度,评价渗吸剂的渗吸效果。

[0106] 实验所用岩心均为人造岩心,渗透率级别为1mD,岩心物性参数如下:长度:50.16mm,直径25.09mm,渗透率1.93mD,孔隙度1.266%,饱和油体积:4.4327mL。实验用水矿化度为胜利盐水II(总矿化度为19334 mg/L,其中钙离子和镁离子的总量为514 mg/L);实验用油为胜利油田樊128采出油:煤油=1:5,常温下粘度为2.158mPa·s,实验温度为室温。

[0107] 实验过程中,40min后原油从岩心表面析出,原油集中在岩心上表面,主要为大油滴,渗吸速度也较快,50h后渗吸结束,最终出油量为0.46mL,平均渗吸采出速度 $9.20 \times 10^{-3}$  mL/h,最终采出程度为 10.38%。

[0108] 实施例5

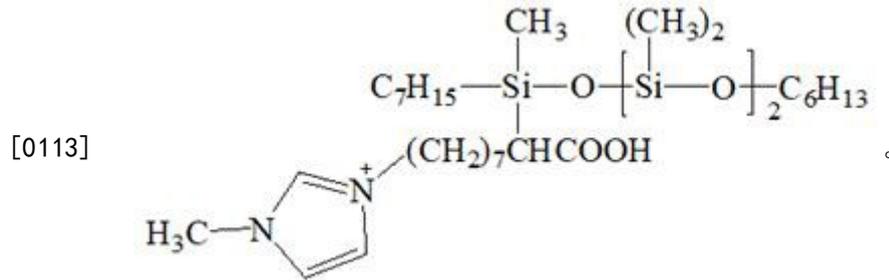
[0109] 将26.25g  $Br(CH_2)_8COOC_2H_5$ 与6.25g N-甲基咪唑先后溶于50g二甲亚砜中,在反应温度为53℃下回流反应 6h,用乙醚洗涤,并用旋转蒸发器蒸除溶剂,在62℃下真空干燥4.5h,得到中间体 1-(8-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐。

[0110] 取26.25g 1-(8-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐和11.25g 37%的浓盐酸依次加入到60g乙腈溶剂中,待充分溶解后,在反应温度为55℃下反应4.5h得到中间体1-(8-羧酸)

甲基-3-甲基咪唑溴盐。

[0111] 将16.25g  $C_7H_{15}(Me)SiHO[(Me)_2SiO]_2C_6H_{13}$ 和0.0135g  $[Hmim]_4[HC00]$ 催化剂依次加入到40g四氢呋喃的密闭反应器(配置有温度计和冷凝回流装置)中,接装温度记录和冷凝回流装置,升温至 80-85℃后开始搅拌,通氮除氧,待反应原料完全溶解后开始通 $N_2$ ,之后缓慢加入11.25g 1-(8-羧酸)甲基-3-甲基咪唑溴盐,保持原转速反应时间4.5h,使用碳酸钠水溶液调节中间产物的酸碱值为中性,即制得耐温抗盐压裂液渗吸剂。

[0112] 所述的耐温抗盐高效渗析剂结构式如下:



[0114] 实验过程中配制了0.3%耐温抗盐高效压裂液渗析剂溶液,为了进一步验证所述产品耐温、抗盐效果,渗吸剂测定过程中将温度升至 $(150 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,老化7d;矿化度增至19334mg/L,其中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 总和514 mg/L,保持其他条件不变,结果如下:

[0115]

项目	指标
耐温性 (0.3%溶液、150℃、15d)	表面张力: 25.763 mN/m
	界面张力: $4.3 \times 10^{-1}$ mN/m
	毛管自吸高度: 19mm

[0116] 取一定量上述渗吸剂溶液进行渗吸实验,记录渗吸现象和出油体积随时间的变化,计算最终采出程度和渗吸采出速度,评价渗吸剂的渗吸效果。

[0117] 实验所用岩心均为人造岩心,渗透率级别为1mD,岩心物性参数如下:长度:50.12mm,直径24.93mm,渗透率1.94mD,孔隙度1.347%,饱和油体积:4.3765mL。实验用水矿化度为胜利盐水II(总矿化度为19334 mg/L,其中钙离子和镁离子的总量为514 mg/L);实验用油为胜利油田樊128采出油:煤油=1:5,常温下粘度为2.158mPa·s,实验温度为室温。

[0118] 实验过程中,50min后原油从岩心表面析出,原油集中在岩心上表面,主要为大油滴,渗吸速度也较快,65h后渗吸结束,最终出油量为0.36mL,平均渗吸采出速度 $5.54 \times 10^{-3}$  mL/h,最终采出程度为 8.23%。

[0119] 对比例1

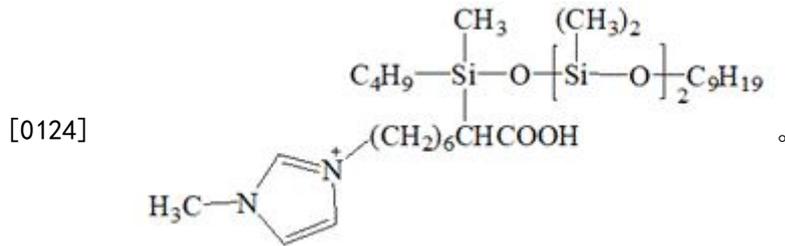
[0120] 将25g  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_7\text{C00C}_2\text{H}_5$ 与5g N-乙基咪唑先后溶于50g无水乙醇中,在反应温度为75℃下回流反应 10h,用乙醚洗涤,并用旋转蒸发仪蒸除溶剂,在60℃下真空干燥 4h,得到中间体 1-(7-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑氯盐。

[0121] 取出25g 1-(7-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑氯盐和10g 37%的浓盐酸依次加入到60g 乙腈溶剂中,待充分溶解后,在反应温度为70℃下反应6h得到中间体1-(7-羧酸)甲基-3-甲基咪唑氯盐。

[0122] 将15g  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{Me})\text{SiHO}[(\text{Me})_2\text{SiO}]_2\text{C}_9\text{H}_{19}$ 和0.0065g催化剂 $[\text{Bmim}]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ 依次加入到40g DMF的密闭反应器(配置有温度计和冷凝回流装置)中,升温至 80-85℃后开始搅拌,通氮除氧,待反应原料完全溶解后开始通 $N_2$ ,之后缓慢加入10g 1-(7-羧酸)甲基-3-甲基咪

唑氯盐,保持原转速反应时间6h,使用碳酸钠水溶液调节中间产物的酸碱值为中性,即制得耐温抗盐压裂液渗吸剂。

[0123] 所述的耐温抗盐高效渗析剂结构式如下:



[0125] 依据《Q/SH 1020 2093-2016油田化学剂中有机氯含量测定方法》对所述的耐温抗盐高效渗析剂进行检测,有机氯含量0.9%。因此,以C1(CH2)7COOC2H5为反应原料制得的产品,不满足胜利油田对产品中有机氯指标0.0%的要求,无法在胜利油田推广使用。

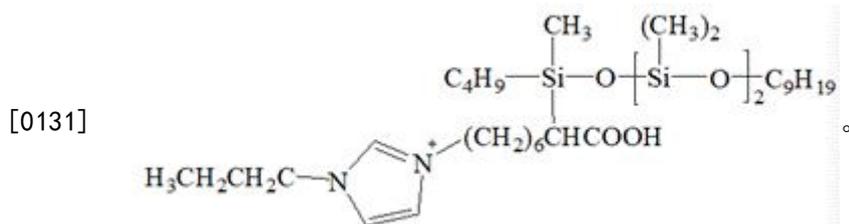
[0126] 对比例2

[0127] 将25g Br(CH2)7COOC2H5与5g N-丙基咪唑先后溶于50g无水乙醇中,在反应温度为70℃下回流反应8h,用乙醚洗涤,并用旋转蒸发器蒸除溶剂,在60℃下真空干燥4h,得到中间体1-(7-羧酸乙酯)甲基-3-甲基咪唑溴盐。

[0128] 取出25g 1-(7-羧酸乙酯)甲基-3-丙基咪唑溴盐和10g 37%的浓盐酸依次加入到60g 乙腈溶剂中,待充分溶解后,在反应温度为60℃下反应5h得到中间体1-(7-羧酸)甲基-3-丙基咪唑溴盐。

[0129] 将15g C4H9(Me)SiH0[(Me)2SiO]2C9H19和0.0065g催化剂[Bmim]4Mo8O26依次加入到40g DMF的密闭反应器(配置有温度计和冷凝回流装置)中,升温至80-85℃后开始搅拌,通氮除氧,待反应原料完全溶解后开始通N2,之后缓慢加入10g 1-(7-羧酸)甲基-3-丙基咪唑溴盐,保持原转速反应时间4h,使用碳酸钠水溶液调节中间产物的酸碱值为中性,即制得耐温抗盐压裂液渗吸剂。

[0130] 所述的耐温抗盐高效渗析剂结构式如下:



[0132] 实验过程中配制了0.3%耐温抗盐高效压裂液渗析剂溶液,为了进一步验证所述产品耐温、抗盐效果,渗吸剂测定过程中将温度升至(150±1)℃,老化15d;矿化度增至19334mg/L,其中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>总和514 mg/L,保持其他条件不变,结果如下:

项目	指标
[0133] 耐温性(0.3%溶液、150℃、15d)	表面张力: 27.527mN/m
	界面张力: 1.2 mN/m
	毛管自吸高度: 14mm

[0134] 取20g上述渗吸剂溶液进行渗吸实验,记录渗吸现象和出油体积随时间的变化,计算最终采出程度和渗吸采出速度,评价渗吸剂的渗吸效果。

[0135] 实验所用岩心均为人造岩心,渗透率级别为1mD,岩心物性参数如下:长度:50.09mm,直径24.81mm,渗透率1.93mD,孔隙度1.218%,饱和油体积:4.0749mL。实验用水矿化度为胜利盐水Ⅱ(总矿化度为19334 mg/L,其中钙离子和镁离子的总量为514 mg/L);实验用油为胜利油田樊128采出油:煤油=1:5,常温下粘度为2.158mPa·s,实验温度为室温。

[0136] 实验过程中,70min后原油从岩心表面析出,原油集中在岩心上表面,主要为大油滴,渗吸速度也较快,87h后渗吸结束,最终出油量为0.13mL,平均渗吸采出速度 $1.49 \times 10^{-3}$  mL/h,最终采出程度为 3.19%。可见,以N-丙基咪唑为原料,一方面空间位阻增大,合成反应所需活化能更高;另一方面破坏了所述的耐温抗盐高效渗析剂亲油亲水平衡值,导致渗吸采油效果欠佳。