



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105626012 B

(45)授权公告日 2019.03.22

(21)申请号 201410594562.3

(22)申请日 2014.10.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105626012 A

(43)申请公布日 2016.06.01

(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 雷斌 侯钰 李本高

(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.
E21B 43/22(2006.01)

(56)对比文件

CN 101037593 A,2007.09.19,说明书第2页
最后1段至第4页最后1段以及附图1.

CN 1057064 A,1991.12.18,全文.

CN 102206483 A,2011.10.05,全文.

CN 102503234 A,2012.06.20,全文.

US 2008234411 A1,2008.09.25,全文.

CN 101831283 A,2010.09.15,说明书第21-
42段以及附图1-4.

Tomas Kraus等.General Approach to the
Synthesis of Persubstituted Hydrophilic
and Amphiphilic β -Cyclodextrin
Derivatives.《J.Org.Chem.》.2001,第66卷(第
13期),4595-4600.

审查员 温锐

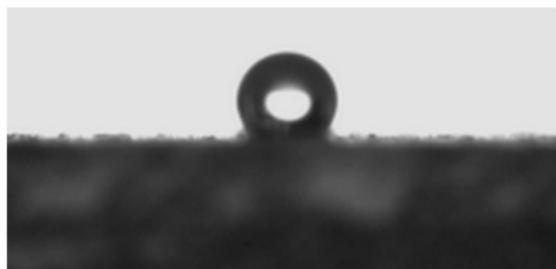
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种降压增注剂以及一种注水油井降压增
注方法

(57)摘要

本发明公开了一种降压增注剂,含有疏水改
性环糊精,所述疏水改性环糊精含有改性基团,
所述改性基团含有至少一种第一改性基团和至
少一种第二改性基团,所述第一改性基团为疏水
基团,所述第二改性基团为含有亲水性官能团的
疏水基团。本发明还公开了一种注水油井降压增
注方法,该方法包括向注水油井中注入根据本发
明的降压增注剂。根据本发明的降压增注剂含有
疏水改性环糊精,对低渗油藏注水井具有很好的
降压增注效果。根据本发明的降压增注剂中使
用的疏水改性环糊精的制备工艺简洁,适于大规模
生产。



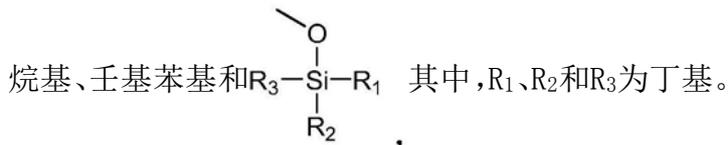
1. 一种降压增注剂, 该降压增注剂含有疏水改性环糊精和分散剂, 所述疏水改性环糊精含有改性基团, 所述改性基团含有至少一种第一改性基团和至少一种第二改性基团, 所述第一改性基团与所述第二改性基团的摩尔比为0.1-5:1, 以所述疏水改性环糊精的总量为基准, 所述改性基团的含量为10-45重量%,

所述第一改性基团为疏水基团, 为C₈-C₁₆的烷基、被C₆-C₁₂的烷基取代的苯基以及



所述第二改性基团为含有亲水性官能团的疏水基团, 为被羟基和/或羧基取代的C₁₀-C₁₈的烷基中的一种或两种以上。

2. 根据权利要求1所述的降压增注剂, 其中, 所述第一改性基团选自正辛基、癸基、十二

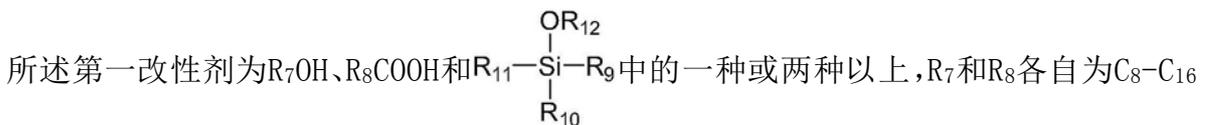


3. 根据权利要求1所述的降压增注剂, 其中, 第二改性基团为-(CH₂)₁₀COOH、-(CH₂)₁₆COOH和-(CH₂)₁₈COOH中的一种或两种以上。

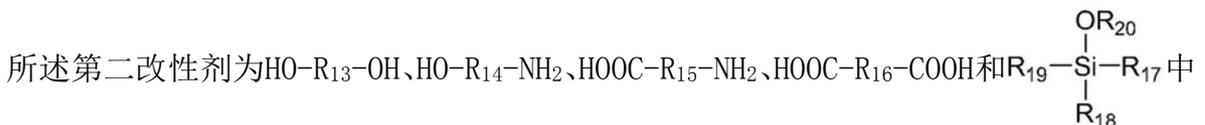
4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的降压增注剂, 其中, 所述第一改性基团与所述第二改性基团的摩尔比为0.5-1.5:1。

5. 根据权利要求1-3中任意一项所述的降压增注剂, 其中, 以所述疏水改性环糊精的总量为基准, 所述改性基团的含量为20-35重量%。

6. 根据权利要求1所述的降压增注剂, 其中, 所述疏水改性环糊精是采用以下方法制备的: 在缩合反应条件下, 将环糊精与改性剂接触, 所述改性剂含有第一改性剂和第二改性剂, 所述第一改性剂和所述第二改性剂各自含有能与环糊精分子结构中的羟基发生缩合反应的官能团, 所述第一改性基团由所述第一改性剂形成, 所述第二改性基团由所述第二改性剂形成,



的烷基或者被C₆-C₁₂的烷基取代的苯基; R₉、R₁₀和R₁₁各自为C₁-C₅的烷基; R₁₂为氢或C₁-C₅的烷基,



的一种或两种以上, R₁₃、R₁₄、R₁₅和R₁₆各自为C₁₀-C₁₈的亚烷基; R₁₇、R₁₈和R₁₉各自为被羟基、氨基和/或羧基取代的C₁-C₅的烃基,

所述第一改性剂与环糊精的摩尔比为0.5-3:1, 所述第二改性剂与环糊精的摩尔比为1-6:1。

7. 根据权利要求6所述的降压增注剂, 其中, 所述第一改性剂为正庚醇、正辛醇、十二

酸、壬基酚和乙氧基三正丁基硅烷中的一种或两种以上。

8. 根据权利要求6所述的降压增注剂,其中,所述第二改性剂为十二烷二酸、十八烷二酸、花生二酸和十八烷二醇中的一种或两种以上。

9. 根据权利要求6所述的降压增注剂,其中,所述第一改性剂与环糊精的摩尔比为1.5-2:1,所述第二改性剂与环糊精的摩尔比为1.3-3.5:1。

10. 根据权利要求6所述的降压增注剂,其中,所述接触在50-140°C的温度下进行,所述接触的持续时间为2-20小时。

11. 根据权利要求1所述的降压增注剂,其中,以所述降压增注剂的总量为基准,所述疏水改性环糊精的含量为2重量%-1重量%。

12. 根据权利要求1或11所述的降压增注剂,其中,以所述降压增注剂的总量为基准,所述分散剂的含量为98-99.8重量%。

13. 根据权利要求1所述的降压增注剂,其中,所述分散剂为水和C₁-C₅的醇中的一种或两种以上。

14. 一种注水油井降压增注方法,该方法包括向注水油井中注入权利要求1-13中任意一项所述的降压增注剂。

一种降压增注剂以及一种注水油井降压增注方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种降压增注剂,本发明还涉及一种注水油井降压增注方法。

背景技术

[0002] 注水开发是低渗透油田的主要开采方式。在开采过程中,由于水敏性损伤、结垢及固相堵塞等因素,导致地层导压能力弱,低渗油井均存在注水注入压力高、注水量小、注采不平衡等问题,从而造成注水压力过高,注水量快速降低,油井产量迅速递减。酸化处理是油田普遍采用的一种效果相对较好的注水井降压增注处理方法,但酸化一方面对施工要求较高,容易造成腐蚀,另一方面,作用周期较短。

[0003] 因此,亟需开发新的降压增注方法。

[0004] CN101812289B公开了一种纳米聚硅颗粒,该颗粒以二氧化硅为核,表面键合含有疏水性基团和助吸附性基团的有机化合物修饰剂,粒径为5-60nm,含疏水性基团和助吸附性基团的有机化合物在纳米聚硅微粒中所占重量比分别为5-35%和1-10%;所述的有机化合物修饰剂为有机硅化合物和/或有机酸化合物,所述的有机硅化合物为碳链长度1-20的烷氧基硅烷、氯硅烷或硅氮烷;有机酸分子式为 $RCOOH$,R的碳链长度为2-20;所述的疏水性基团为甲基、乙基、乙烯基、氟代烷基中的一种或几种;所述的助吸附性基团为羟基、羧基、环氧基或胺基中的一种或几种。该聚硅颗粒对低渗油田的降压增注具有一定的效果。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种新的降压增注剂,该降压增注剂易于制备,并且具有良好的降压增注效果。

[0006] 本发明的发明人在研究过程中发现,在环糊精分子结构中引入疏水基团以及具有亲水性官能团的疏水基团而形成的疏水改性环糊精具有良好的降压增注效果。在此基础上完成了本发明。

[0007] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种降压增注剂,该降压增注剂含有疏水改性环糊精,所述疏水改性环糊精含有改性基团,所述改性基团含有至少一种第一改性基团和至少一种第二改性基团,所述第一改性基团为疏水基团,所述第二改性基团为含有亲水性官能团的疏水基团。

[0008] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种注水油井降压增注方法,该方法包括向注水油井中注入根据本发明的降压增注剂。

[0009] 根据本发明的降压增注剂含有疏水改性环糊精,对低渗油藏注水井具有很好的降压增注效果,其原因可能在于:该环糊精外表面含有疏水基团和含有亲水性基团的疏水基团,不仅具有较好的疏水性,而且对岩石的吸附性强,从而能起到较好的降压增注效果。

[0010] 根据本发明的降压增注剂中使用的疏水改性环糊精的制备工艺简洁,适于大规模生产。

附图说明

[0011] 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。

[0012] 图1为水在本发明实施例1制备的疏水改性环糊精粉末形成的薄膜表面的照片。

[0013] 图2为水在本发明实施例2制备的疏水改性环糊精粉末形成的薄膜表面的照片。

[0014] 图3为水在本发明实施例3制备的疏水改性环糊精粉末形成的薄膜表面的照片。

具体实施方式

[0015] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种降压增注剂,该降压增注剂含有疏水改性环糊精,所述疏水改性环糊精含有改性基团。

[0016] 所述环糊精可以为常见的各种环糊精,如 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精中的一种或两种以上的组合。

[0017] 所述改性基团含有至少一种第一改性基团和至少一种第二改性基团。

[0018] 所述第一改性基团为疏水基团。所述第一改性基团可以为 C_6-C_{30} 的烃基、被氟原子

取代的 C_6-C_{30} 烃基以及 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}_3-\text{Si}-\text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$ 中的一种或两种以上, R_1 、 R_2 和 R_3 各自为 C_1-C_{10} 的烃基或者

被氟原子取代的 C_1-C_{10} 的烃基。所述第一改性基团中,所述烃基可以为饱和烃基(如烷基),也可以为不饱和烃基(如含烯键的烃基);所述烃基可以为脂肪基,也可以为脂环基,还可以为芳香基。所述第一改性基团中,所述烃基的具体实例可以包括但不限于:己基(包括己基的各种异构体)、庚基(包括庚基的各种异构体)、辛基(包括辛基的各种异构体)、壬基(包括壬基的各种异构体)、癸基(包括癸基的各种异构体)、十一烷基(包括十一烷基的各种异构体)、十二烷基(包括十二烷基的各种异构体)、十四烷基(包括十四烷基的各种异构体)、十六烷基(包括十六烷基的各种异构体)、十八烷基(包括十八烷基的各种异构体)、二十烷基(包括二十烷基的各种异构体)、二十四烷基(包括二十四烷基的各种异构体)以及烷基苯(即,苯环上的一个或多个氢被烷基取代的苯基,所述烷基可以为 C_1-C_{20} 的烷基,优选为 C_6-C_{12} 的烷基)中的一种或两种以上。所述第一改性基团中,“氟代”是指烃基中的一个或两个以上氢原子被氟原子取代。

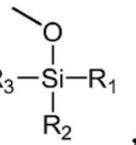
[0019] 从进一步提高降压增注效果的角度出发,所述第一改性基团优选为 C_8-C_{20} 的烃基、

被氟原子取代的 C_8-C_{20} 的烃基以及 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}_3-\text{Si}-\text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$ 中的一种或两种以上, R_1 、 R_2 和 R_3 各自为 C_1-C_5 的

烃基或者被氟原子取代的 C_1-C_5 的烃基。

[0020] 更优选地,所述第一改性基团为 C_8-C_{16} 的烷基、被 C_6-C_{12} 的烷基取代的苯基以及

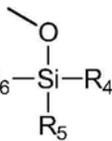
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}_3-\text{Si}-\text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$ 中的一种或两种以上, R_1 、 R_2 和 R_3 各自为 C_1-C_5 的烷基。

[0021] 进一步优选地,所述第一改性基团选自正辛基、十二烷基、壬基苯基和 R_3-Si-R_1 ,

其中, R_1 、 R_2 和 R_3 为丁基。

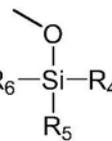
[0022] 所述第二改性基团为含有亲水性官能团的疏水基团。所述亲水性基团可以为羟基、羧基和氨基中的一种或两种以上。所述氨基包括 $-NH_2$ 和 $-NH-$,优选为 $-NH_2$ 。

[0023] 所述第二改性基团可以为被羟基、羧基和/或氨基取代的 C_6-C_{30} 烃基以及

 R_6-Si-R_4 中的一种或两种以上, R_4 、 R_5 和 R_6 各自为被羟基、氨基和/或羧基取代的 C_1-C_{10} 的烃

基。所述第二改性基团中,所述烃基可以为饱和烃基(如烷基),也可以为不饱和烃基(如含烯键的烃基);所述烃基可以为脂肪基,也可以为脂环基,还可以为芳香基。所述第二改性基团中的烃基的具体实例可以包括但不限于:己基(包括己基的各种异构体)、庚基(包括庚基的各种异构体)、辛基(包括辛基的各种异构体)、壬基(包括壬基的各种异构体)、癸基(包括癸基的各种异构体)、十一烷基(包括十一烷基的各种异构体)、十二烷基(包括十二烷基的各种异构体)、十四烷基(包括十四烷基的各种异构体)、十六烷基(包括十六烷基的各种异构体)、十八烷基(包括十八烷基的各种异构体)、二十烷基(包括二十烷基的各种异构体)和二十四烷基(包括二十四烷基的各种异构体)中的一种或两种以上。

[0024] 从进一步提高降压增注效果的角度出发,所述第二改性基团优选为被羟基、羧基

和/或氨基取代的 C_8-C_{20} 的烃基(如烷基)以及  R_6-Si-R_4 中的一种或两种以上, R_4 、 R_5 和 R_6 各

自为被羟基、氨基和/或羧基取代的 C_1-C_5 的烃基。

[0025] 更优选地,所述第二改性基团为被羟基和/或羧基取代的 $C_{10}-C_{18}$ 的烷基中的一种或两种以上。

[0026] 进一步优选地,所述第二改性基团为 $-(CH_2)_{10}COOH$ 、 $-(CH_2)_{16}COOH$ 和 $-(CH_2)_{18}COOH$ 中的一种或两种以上。

[0027] 所述改性基团与所述环糊精通过化学键结合。具体地,所述改性基团可以通过取代环糊精分子结构中至少部分羟基或者羟基上的氢原子而与环糊精以化学键结合。根据具体情况,所述改性基团可以通过直接取代环糊精分子结构中的羟基上的氢原子而与环糊精以化学键键合;也可以通过连接基而与环糊精以化学键键合,所述连接基的一端通过取代环糊精分子结构中的羟基上的氢原子而与环糊精以化学键结合,另一端与所述改性基团以

化学键结合,所述连接基例如可以为羰基(即, )。

[0028] 根据本发明的降压增注剂,以所述疏水改性环糊精的总量为基准,所述改性基团的含量可以为10-45重量%,优选为15-40重量%。从进一步提高降压增注效果的角度出发,以所述疏水改性环糊精的总量为基准,所述改性基团的含量优选为20-35重量%。所述改性基团的含量可以通过称重法确定。

[0029] 根据本发明的降压增注剂,所述第一改性基团与所述第二改性基团协同作用,使得根据本发明的降压增注剂具有良好的降压增注效果。从进一步提高降压增注效果的角度出发,所述第一改性基团与所述第二改性基团的摩尔比可以为0.1-5:1,更优选为0.2-2.5:1,更优选为0.5-1.5:1。所述第一改性基团与所述第二改性基团之间的摩尔比可以通过核磁共振波谱法测定,也可以由制备该疏水改性环糊精时用于形成第一改性基团的化合物以及用于形成第二改性基团的化合物的用量确定。

[0030] 根据本发明的降压增注剂,所述疏水改性环糊精可以通过将环糊精分子结构中部分羟基或者部分羟基上的氢原子用含有第一改性基团的基团和含有第二改性基团的基团取代而得到。在本发明的一种实施方式中,所述疏水改性环糊精是采用以下方法制备的:在缩合反应条件下,将环糊精与改性剂接触,所述改性剂含有第一改性剂和第二改性剂,所述第一改性剂和所述第二改性剂各自含有能与环糊精分子结构中的羟基发生缩合反应的官能团,所述第一改性基团由所述第一改性剂形成,所述第二改性基团由所述第二改性剂形成。

[0031] 根据该实施方式,所述第一改性剂的具体结构可以根据第一改性基团的种类进行

选择。具体地,所述第一改性剂为 R_7OH 、 R_8COOH 和 $R_{11}-\text{Si}(\text{OR}_{12})(R_{10})-R_9$ 中的一种或两种以上, R_7 和 R_8 各

自为 C_6-C_{30} 的烃基或者被氟原子取代的 C_6-C_{30} 烃基,优选为 C_8-C_{20} 的烃基或者被氟原子取代的 C_8-C_{20} 的烃基,更优选为 C_8-C_{16} 的烷基或者被 C_6-C_{12} 的烷基取代的苯基; R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 各自为 C_1-C_{10} 的烃基或者被氟原子取代的 C_1-C_{10} 的烃基,优选为 C_1-C_5 的烃基或者被氟原子取代的 C_1-C_5 的烃基,更优选为 C_1-C_5 的烷基; R_{12} 为氢或 C_1-C_5 的烷基。具体地,所述第一改性剂为正庚醇、正辛醇、十二酸、壬基酚和乙氧基三正丁基硅烷中的一种或两种以上。

[0032] 根据该实施方式,所述第二改性剂的具体结构可以根据第二改性基团的种类进行选择。具体地,所述第二改性剂为 $HO-R_{13}-OH$ 、 $HO-R_{14}-NH_2$ 、 $HOOC-R_{15}-NH_2$ 、 $HOOC-R_{16}-COOH$ 和

$R_{19}-\text{Si}(\text{OR}_{20})(R_{18})-R_{17}$ 中的一种或两种以上, R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 各自为 C_6-C_{30} 的亚烃基(优选为亚烷基),

优选为 C_8-C_{20} 的亚烃基(优选为亚烷基),更优选为 $C_{10}-C_{18}$ 的亚烷基; R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 各自为被羟基、氨基和/或羧基取代的 C_1-C_{10} 的烃基(优选为烷基),优选为被羟基、氨基和/或羧基取代的 C_1-C_5 的烃基(优选为烷基); R_{20} 为氢或 C_1-C_5 的烷基。具体地,所述第二改性剂为十二烷二酸、十八烷二酸、花生二酸和十八烷二醇中的一种或两种以上。

[0033] 根据该实施方式,所述第一改性剂和第二改性剂的用量可以根据最终制备的疏水改性环糊精中改性基团的预期含量而定。一般地,所述第一改性剂和第二改性剂的用量使得最终制备的疏水改性环糊精中,改性基团的含量为10-45重量%,优选为15-40重量%,更优选为20-35重量%。具体地,所述第一改性剂与环糊精的摩尔比可以为0.5-3:1,优选为1.2-2.5:1,更优选为1.5-2:1;所述第二改性剂与环糊精的摩尔比可以为1-6:1,优选为1.2-5:1,更优选为1.3-3.5:1。第一改性剂与第二改性剂的摩尔比可以为0.1-5:1,优选为0.2-2.5:1。从进一步提高降压增注效果的角度出发,第一改性剂与第二改性剂的摩尔比更优选为0.5-1.5:1。

[0034] 根据该实施方式,环糊精与第一改性剂和第二改性剂的接触在至少一种溶剂中进行,所述溶剂可以为既能溶解环糊精,又能溶解第一改性剂和第二改性剂的液体物质,可以为C₆-C₁₂的芳香烃、砜类溶剂和酰胺类溶剂。所述溶剂的具体实例可以包括但不限于:苯、甲苯、二甲基亚砜和N,N-二甲基甲酰胺中的一种或两种以上。所述溶剂的用量可以为常规选择。一般地,所述溶剂的用量使得环糊精的浓度为1-25重量%。

[0035] 根据该实施方式,环糊精与第一改性剂和第二改性剂的接触在缩合反应条件下进行,这样第一改性剂和第二改性剂能够分别与环糊精分子结构中的羟基发生缩合反应,从而在环糊精分子结构中引入第一改性基团和第二改性基团。所述接触的条件以能够确保第一改性剂和第二改性剂能与环糊精发生缩合反应为准。优选地,所述接触在50-140℃的温度下进行。所述接触的持续时间可以根据进行接触的温度进行选择。一般地,所述接触的持续时间可以为2-20小时。

[0036] 根据该实施方式,可以同时第一改性剂和第二改性剂与环糊精接触;也可以先使第一改性剂与环糊精接触,然后将接触得到的混合物与第二改性剂接触。优选地,先使第一改性剂与环糊精接触,然后将接触得到的混合物与第二改性剂接触。所述第一改性剂与环糊精优选在60-80℃的温度下进行接触,接触的时间可以为2-6小时;第一改性剂与环糊精接触得到的混合物与第二改性剂优选在100-140℃的温度下进行接触,接触的时间可以为2-14小时。

[0037] 根据该实施方式,环糊精与第一改性剂和第二改性剂的接触优选在至少一种催化剂的存在下进行,这样能够进一步提高反应速率并使接触反应在更为温和的条件下进行。所述催化剂可以为能够促进羟基脱水缩合反应的物质,例如酸。具体地,所述催化剂可以为对甲苯磺酸和/或浓硫酸。所述催化剂的用量以能够实现催化功能为准,没有特别限定。一般地,相对于100重量份环糊精,所述催化剂的用量可以为0.5-10重量份。

[0038] 根据该实施方式,可以通过脱除接触得到的混合物中的溶剂,收集得到的固体为所述疏水改性环糊精。可以采用常规方法脱除接触得到的混合物中的溶剂,例如在减压条件下脱除接触得到的混合物中的溶剂。

[0039] 根据本发明的降压增注组合物,所述疏水改性环糊精形成的薄膜对水的接触角为85°以上,一般在85°-160°的范围内,优选在90°-120°的范围内。

[0040] 根据本发明的降压增注组合物,以该组合物的总量为基准,所述疏水改性环糊精的含量可以为2重量%-1重量%。

[0041] 根据本发明的降压增注组合物,除含有所述疏水改性环糊精外,还可以含有分散剂,所述疏水改性环糊精分散于所述分散剂中。所述分散剂可以为各种能够将疏水改性环糊精分散均匀的液体物质。具体地,所述分散剂可以为水和/或醇(如C₁-C₅的醇),优选为水、甲醇和乙醇中的一种或两种以上。所述分散剂的用量可以为常规选择。一般地,以降压增注剂的总量为基准,所述分散剂的含量可以为98-99.8重量%。

[0042] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种注水油井降压增注方法,该方法包括向注水油井中注入根据本发明的降压增注剂。所述降压增注剂及其组成在前文已经进行了详细的说明,此处不再详述。

[0043] 根据本发明的方法,所述降压增注剂的用量可以根据注水油井的具体条件进行选择,没有特别限定。

[0044] 以下结合实施例详细说明本发明,但并不因此限制本发明的范围。

[0045] 以下实施例和对比例中,采用购自德国KRUSS仪器公司的型号为DSA100的接触角测定仪水接触角。

[0046] 以下实施例和对比例中,模拟岩芯驱替实验的条件包括:采用填砂管岩芯(长60cm,内直径10cm),渗透率约为2.5达西。

[0047] 以下实施例和对比例中,采用称重法确定制备的疏水改性环糊精中改性基团的含量,其中,改性基团的含量=[(得到的疏水改性环糊精的质量-作为原料的环糊精的质量)/得到的疏水改性环糊精的质量]×100%。

[0048] 制备实施例1-8用于制备根据本发明的降压增注剂中的疏水改性环糊精。

[0049] 制备实施例1

[0050] 向120mL N,N-二甲基甲酰胺中添加10gβ-环糊精(购自国药集团化学试剂北京有限公司)。伴随搅拌,将混合物的温度升高至80℃,然后加入2g作为第一改性剂的正辛醇,同时加入0.4g对甲苯磺酸作为催化剂,在80℃搅拌反应2h。然后,加入5g作为第二改性剂的十二烷二酸,并将温度升高至110℃,在该温度下继续反应2h。最后,将反应得到的混合物进行减压蒸馏,除去溶剂后,将收集到的固体物质在60℃的真空烘箱中干燥至恒重,得到疏水改性环糊精。该疏水改性环糊精中,改性基团的含量为30重量%。

[0051] 采用压片方法将疏水改性环糊精制成厚度为450μm的薄膜用于测定接触角,其中,水在该薄膜表面上的照片如图1所示,接触角为120°(作为对照,水在由β-环糊精形成的薄膜上的接触角为5°)。

[0052] 制备对比例1

[0053] 向120mL N,N-二甲基甲酰胺中添加10gβ-环糊精(购自国药集团化学试剂北京有限公司)。伴随搅拌,将混合物的温度升高至80℃,然后加入7g正辛醇和0.4g对甲苯磺酸,在80℃搅拌反应2h。将反应得到的混合物进行减压蒸馏,除去溶剂后,将收集到的固体物质在60℃的真空烘箱中干燥至恒重,得到改性环糊精。该改性环糊精中,改性基团的含量为25重量%。

[0054] 采用与制备实施例1相同的方法将改性环糊精制成厚度为450μm的薄膜用于测定接触角,其中,接触角为150°。

[0055] 制备对比例2

[0056] 向120mL N,N-二甲基甲酰胺中添加10gβ-环糊精(购自国药集团化学试剂北京有限公司)。伴随搅拌,将混合物的温度升高至110℃,然后加入7g十二烷二酸,并将温度升高至110℃,在该温度下反应2h。最后,将反应得到的混合物进行减压蒸馏,除去溶剂后,将收集到的固体物质在60℃的真空烘箱中干燥至恒重,得到疏水改性环糊精。该疏水改性环糊精中,改性基团的含量为40重量%。

[0057] 采用与制备实施例1相同的方法将改性环糊精制成厚度为450μm的薄膜用于测定接触角,其中,接触角为30°。

[0058] 制备实施例2

[0059] 向200mL二甲基亚砷和甲苯的混合溶剂(其中,二甲基亚砷与甲苯的体积比为1:1)中添加5gα-环糊精(购自国药集团化学试剂北京有限公司)。伴随搅拌,将混合物的温度升高至60℃,然后加入0.8g作为第一改性剂的十二酸和1.2g壬基酚,同时加入0.3g浓硫酸(浓

度为98重量%),在60℃搅拌反应4h。然后,加入5g作为第二改性剂的十八烷二酸,并将温度升高至110℃,在该温度下继续反应6h。最后,将反应得到的混合物进行减压蒸馏,除去溶剂后,将收集到的固体物质在60℃的真空烘箱中干燥至恒重,得到疏水改性环糊精。该疏水改性环糊精中,改性基团的含量为35重量%。

[0060] 采用与制备实施例1相同的方法将改性环糊精制成厚度为450μm的薄膜用于测定接触角,其中,水在该薄膜表面上的照片如图2所示,接触角为105°(作为对照,水在由α-环糊精形成的薄膜上的接触角为8°)。

[0061] 制备实施例3

[0062] 向100mL N,N-二甲基甲酰胺和甲苯的混合溶剂(其中,N,N-二甲基甲酰胺与甲苯的体积比为1:1)中添加15g γ-环糊精(购自国药集团化学试剂北京有限公司)。伴随搅拌,将混合物的温度升高至60℃,然后加入5.5g作为第一改性剂的乙氧基三正丁基硅烷,同时加入0.1g浓硫酸(浓度为98重量%),在60℃搅拌反应4h。然后,加入4g作为第二改性剂的花生二酸(即,二十烷二酸)和1g作为第二改性剂的十八烷二醇,并将温度升高至120℃,在该温度下继续反应12h。最后,将反应得到的混合物进行减压蒸馏,除去溶剂后,将收集到的固体物质在60℃的真空烘箱中干燥至恒重,得到疏水改性环糊精。该疏水改性环糊精中,改性基团的含量为28重量%。

[0063] 采用与制备实施例1相同的方法将改性环糊精制成厚度为450μm的薄膜用于测定接触角,其中,水在该薄膜表面上的照片如图3所示,接触角为95°(作为对照,水在由γ-环糊精形成的薄膜上的接触角为10°)。

[0064] 制备实施例4

[0065] 采用与制备实施例1相同的方法制备疏水改性环糊精,不同的是,正辛醇的用量为1g,十二烷二酸的用量为6g。该疏水改性环糊精中,改性基团的含量为32重量%。采用与制备实施例1相同的方法将改性环糊精制成厚度为450μm的薄膜用于测定接触角,其中,接触角为90°。

[0066] 制备实施例5

[0067] 采用与制备实施例2相同的方法制备疏水改性环糊精,不同的是,十二酸的用量为0.4g,壬基酚的用量为0.6g,十八烷二酸的用量为7g。该疏水改性环糊精中,改性基团的含量为33重量%。采用与制备实施例1相同的方法将改性环糊精制成厚度为450μm的薄膜用于测定接触角,其中,接触角为108°。

[0068] 制备实施例6

[0069] 采用与制备实施例1相同的方法制备疏水改性环糊精,不同的是,正辛醇的用量为1.2g,十二烷二酸的用量为3g。该疏水改性环糊精中,改性基团的含量为17重量%。采用与制备实施例1相同的方法将改性环糊精制成厚度为450μm的薄膜用于测定接触角,其中,接触角为92°。

[0070] 制备实施例7

[0071] 采用与制备实施例1相同的方法制备疏水改性环糊精,不同的是,正辛醇的用量为3g,十二烷二酸的用量为7.5g。该疏水改性环糊精中,改性基团的含量为40重量%。采用与制备实施例1相同的方法将改性环糊精制成厚度为450μm的薄膜用于测定接触角,其中,接触角为155°。

[0072] 制备实施例8

[0073] 向120mL N,N-二甲基甲酰胺中添加10g β -环糊精(购自国药集团化学试剂北京有限公司)。伴随搅拌,将混合物的温度升高至80℃,然后加入2g作为第一改性剂的正辛醇以及5g作为第二改性剂的十二烷二酸,同时加入0.4g对甲苯磺酸作为催化剂,在80℃搅拌反应4h。最后,将反应得到的混合物进行减压蒸馏,除去溶剂后,将收集到的固体物质在60℃的真空烘箱中干燥至恒重,得到疏水改性环糊精。该疏水改性环糊精中,改性基团的含量为28重量%。

[0074] 采用与制备实施例1相同的方法将改性环糊精制成厚度为450 μ m的薄膜用于测定接触角,其中,接触角为85°。

[0075] 实施例1-8用于说明本发明。

[0076] 实施例1-8中分别将制备实施例1-8制备的疏水改性环糊精分散在水中,形成疏水改性环糊精含量为2重量%的分散液,将该分散液作为降压增注剂进行模拟岩芯驱替实验(注入降压增注剂前水的流速如表1所示),确定在注入降压增注剂后水的流速(注入降压增注剂后流速越高,表明降压增注效果越好),结果在表1中列出。其中,实施例1、4和6-8以及对比例1-3和6的实验条件相同,实施例2和5以及对比例4的实验条件相同,实施例3和对比例5的实验条件相同。

[0077] 对比例1-5

[0078] 采用与实施例1-8相同的方法,将对比例1-2制备的改性环糊精、 β -环糊精、 α -环糊精和 γ -环糊精分别分散在水中,形成改性环糊精或者环糊精含量为2重量%的分散液,将该分散液作为降压增注剂进行模拟岩芯驱替实验,确定在注入该降压增注剂后水的流速,结果在表1中列出。

[0079] 对比例6

[0080] 采用与实施例1-8相同的方法,将采用与CN101812289B实施例1相同的方法制备的纳米聚硅颗粒分散在水中,形成纳米聚硅颗粒含量为2重量%的分散液,将该分散液作为降压增注剂进行模拟岩芯驱替实验,确定在注入该降压增注剂后水的流速,结果在表1中列出。

[0081] 表1

[0082]

	注入分散剂之前的流速 (mL/min)	注入分散剂之后的流速 (mL/min)	流速的变化幅度 (%)	环糊精来源
实施例 1	0.82	1.31	59.8	制备实施例 1
对比例 1 ¹	/	/	/	制备对比例 1
对比例 2	0.82	0.64	-22.0	制备对比例 2
实施例 2	0.63	0.83	31.7	制备实施例 2
实施例 3	0.45	0.58	28.9	制备实施例 3
实施例 4	0.82	1.03	25.6	制备实施例 4
实施例 5	0.63	0.73	15.9	制备实施例 5
实施例 6	0.82	1.00	22.0	制备实施例 6
实施例 7 ²	0.82	0.91	11.0	制备实施例 7
实施例 8	0.82	0.95	15.9	制备实施例 8
对比例 3	0.82	0.46	-43.9	β -环糊精
对比例 4	0.63	0.39	-38.1	α -环糊精
对比例 5	0.45	0.36	-20.0	γ -环糊精
对比例 6	0.82	0.99	20.7	纳米聚硅颗粒

[0083] ¹: 疏水改性环糊精无法在水中形成分散液

[0084] ²: 疏水改性环糊精只能部分分散在水中

[0085] 从表1的结果可以看出,采用本发明的降压增注剂对岩芯进行处理,能明显提高水的流速,表明根据本发明的降压增注剂具有良好的降压增注作用。

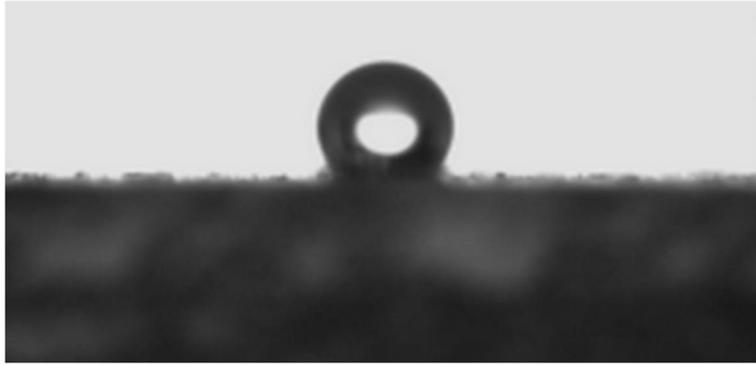


图1

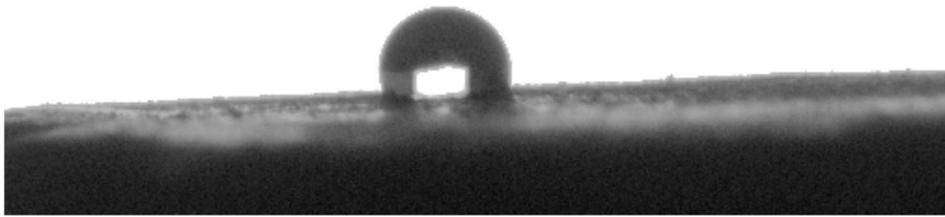


图2

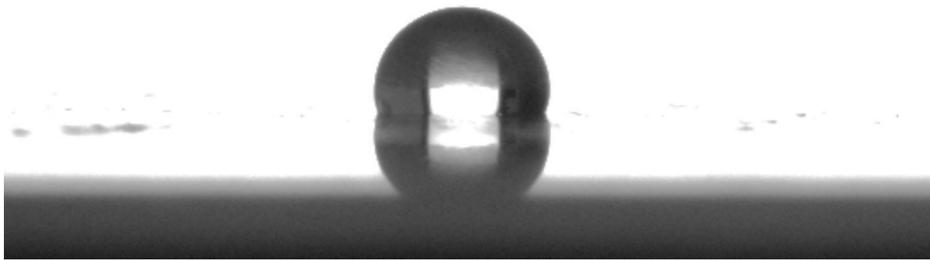


图3