



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107418548 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(21)申请号 201710756053.X *C09K 8/54*(2006.01)
(22)申请日 2017.08.29 *C07D 253/10*(2006.01)
(71)申请人 中国石油集团渤海钻探工程有限公司 *C07D 213/20*(2006.01)
地址 300457 天津市滨海新区开发区第二 *C07D 213/127*(2006.01)
大街83号中国石油天津大厦渤海钻探
工程有限公司
(72)发明人 张朔 李洪俊 刘德正 马田力
徐庆祥 王林 李楠 黄其
王瑞泓
(74)专利代理机构 天津才智专利商标代理有限
公司 12108
代理人 王梦
(51)Int.Cl.
C09K 8/74(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

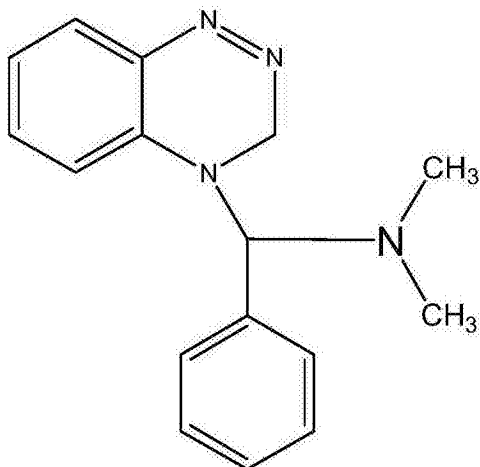
一种吡啉衍生物和曼尼希碱复合高温酸化
缓蚀剂

(57)摘要

本发明公开了一种吡啉衍生物和曼尼希碱
复合高温酸化缓蚀剂,包括10~18重量份的二甲
氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱和10~20重量份
的1,3-二氯化吡啉-2-羟基丙烷、3~5重量份的
乌洛托品、5~7重量份的增效剂、0.5~1重量份
的表面活性剂、2~3重量份的分散剂、40~60重
量份的溶剂、3~5重量份的三乙醇胺和5.0~9.0
重量份的甲酸;该一种吡啉衍生物和曼尼希碱复
合高温酸化缓蚀剂适用于120~160℃,同时兼具
优良“性质稳定、缓蚀性能好、易于现场施工与成
本优势”的复合缓蚀剂配方,该体系具有与现场
常用酸化添加剂配伍性良好、常用的咪唑啉缓蚀
剂、其他种类的季铵盐缓蚀剂配伍性良好,可混
合使用、施工方便且安全性强、方便运输储存与
成本低等特点。

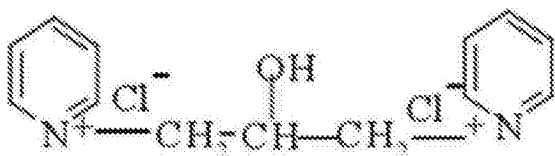
1. 一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂,其特征在于,包括10~18重量份的二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱和10~20重量份的1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷;其中,

所述二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱的结构式如下式I所示:



式 I;

所述1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷的结构式如下式II所示:



式 II。

2. 根据权利要求1所述的一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂,其特征在于,还包括3~5重量份的乌洛托品、5~7重量份的增效剂、0.5~1重量份的表面活性剂、2~3重量份的分散剂、40~60重量份的溶剂、3~5重量份的三乙醇胺和5.0~9.0重量份的甲酸。

3. 根据权利要求1所述的一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂,其特征在于,所述二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱的制备方法为:将摩尔比为3:2:3的苯丙三氮唑、苯甲醛和二甲胺加入到反应瓶中,混合均匀;滴加盐酸调节混合溶液pH至4,并升温至90℃反应4h,蒸馏,得到粗产品;将所得粗产品和无水乙醇按1:4体积加入到烧杯中,得到白色沉淀产物,静置沉淀,除去上层溶液后继续用无水乙醇对白色沉淀产物进行2~3次洗涤、抽滤,最后将所得沉淀产物真空干燥5h,待用。

4. 根据权利要求1所述的一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂,其特征在于,所述1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷的制备方法为:在反应瓶中加入摩尔比为1:2~2.1的20wt.%HCl和喹啉,在60℃温度下搅拌反应1h,后向反应液中依次滴加环氧氯丙烷和喹啉,环氧氯丙烷和喹啉的摩尔比为1:1~1.1,继续反应4h后降至室温,得粗产物;粗产物用石油醚萃取并通过减压蒸馏除去溶液中的石油醚溶剂和不溶物,最终所得红棕色液体即为1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷。

5. 根据权利要求2所述的一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂,其特征在于,所述增效剂为丙炔醇和碘化钾的混合物,二者重量比为3~7:1~2。

6. 根据权利要求2所述的一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂,其特征在于,所述表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠。

7. 根据权利要求2所述的一种吡啉衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂,其特征在
于,所述溶剂为甲醇和聚丙二醇-400的混合溶液,二者重量比为2~5:1~2。

8. 根据权利要求2所述的一种吡啉衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂,其特征在
于,所述分散剂为OP-10和平平加0的混合物,二者重量比为1~2:1~1.5。

一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂

技术领域

[0001] 本发明涉及油田酸化施工技术领域,特别涉及一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂。

背景技术

[0002] 在油气井酸化中,特别是在高温深井和超深井进行浓盐酸或大量酸酸化中,首要的任务是要解决高温酸化液对油井套管设备的腐蚀问题。在酸洗过程中,尤其是无机酸配制的酸洗液,它对金属设备和材料造成一定程度的腐蚀和破坏。此外,金属和酸反应后产生的氢气会对金属设备造成氢脆腐蚀,并且还会带出大量的酸性气体形成酸雾,在高温条件下会进一步使得井下作业工具和井下管柱劳动条件恶化,因此必须对高温环境下金属的腐蚀采取针对性的缓蚀措施。高温酸化缓蚀剂主要用于高温油井酸化施工时防止盐酸或土酸溶液对金属设备或井下管柱的腐蚀,以保证油井酸化压裂工艺的实施和增产、稳产技术措施的实现。过去有的油田高温深井采用浓盐酸酸化油井时,由于没有较好的缓蚀剂防腐,常发生井下油管脱扣等事故。因此,在高温高压油井酸化施工过程中,就是靠向酸液中添加高温酸化缓蚀剂而抑制酸液对井下管柱的腐蚀。

[0003] 随着钻井工艺的发展和采油技术的进步,大量深井、超深井的投入开发,酸化措施量逐年增加,对酸化用缓蚀剂的性能也提出了更高的要求。井温超过120℃的井,酸化缓蚀剂性能大幅降低,虽然部分井可以通过在酸化前洗井降温的方式实现缓蚀的目的,但是如果酸化过程中出现异常中途停泵或者没有洗井条件的井,则无法实现。根据现场使用情况,目前国内常用的高温酸化缓蚀剂在高温下存在以下问题:

[0004] (1) 高温高压环境下单组分或单剂很难达到理想的效果,不同种类的缓蚀剂进行复配发挥其协同作用效果,研制出性能更好、经济实用的复合酸化缓蚀剂以期达到高性能和多功能的目的;

[0005] (2) 近几年来,关于油井酸化缓蚀剂研究虽然较多,但适用于高温的酸化缓蚀剂品种却较少,且性能不够稳定。部分高温酸化缓蚀剂在高温下存在易焦结、分层、溶解分散性不好,不够稳定的缺点可能会对地层造成进一步的伤害。因此,研制耐高温、效果良好的油井酸化缓蚀剂,是油气田酸化增产措施的急需,对于提高酸化效果、减轻设备和管线的腐蚀、增加综合经济效益具有重要的意义。本专利利用缓蚀剂间的协同作用可以提高吸附覆盖度和吸附稳定性,改变吸附速度,减少缓蚀剂的用量,降低缓蚀剂的毒性,制得缓蚀效率更高的复合缓蚀剂,扩大了缓蚀剂的需求范围并解决单组分难以克服的困难。

发明内容

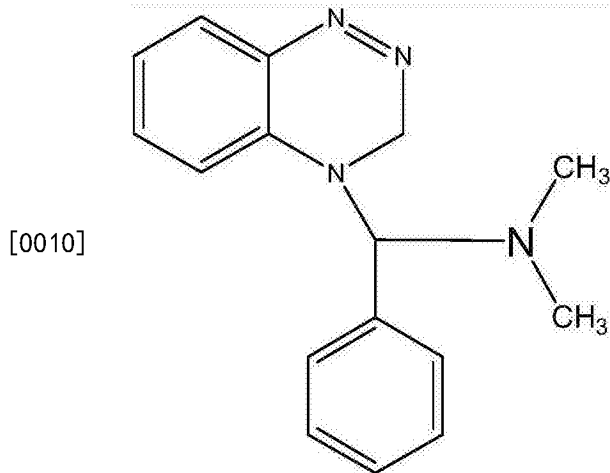
[0006] 本发明的目的是提供一种性质稳定、缓蚀性能好,满足120~160℃条件下的油田酸化施工要求的一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂。

[0007] 为此,本发明技术方案如下:

[0008] 一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂,包括10~18重量份的二甲氨基

甲基苯丙三氮唑曼尼希碱和10~20重量份的1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷、3~5重量份的乌洛托品、5~7重量份的增效剂、0.5~1重量份的表面活性剂、2~3重量份的分散剂、40~60重量份的溶剂、3~5重量份的三乙醇胺和5.0~9.0重量份的甲酸。

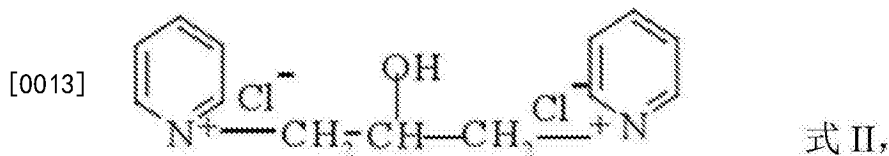
[0009] 其中,所述二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱的结构式如下式I所示:



式 I;

[0011] 其制备方法步骤如下:将摩尔比为3:2:3的苯丙三氮唑、苯甲醛和二甲胺加入到反应瓶中,混合均匀;滴加盐酸调节混合溶液pH至4,并升温至90℃反应4h,蒸馏,得到粗产品;将所得粗产品和无水乙醇按1:4体积加入到烧杯中,得到白色沉淀产物,静置沉淀,除去层溶液后继续用无水乙醇对白色沉淀产物进行2~3次洗涤、抽滤,最后将所得沉淀产物真空干燥5h,待用。

[0012] 所述1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷的结构式如下式II所示:



[0014] 其制备方法步骤如下:在配有回流冷凝器、温度计、电热套和搅拌装置的三口烧瓶中加入摩尔比为1:2~2.1的20wt.%HCl和喹啉,在60℃温度下搅拌反应1h,后向反应液中依次滴加环氧氯丙烷和喹啉,环氧氯丙烷和喹啉的摩尔比为1:1~1.1,继续反应4h后降至室温,得粗产物;粗产物用石油醚萃取并通过减压蒸馏除去溶液中的石油醚溶剂和不溶物,最终所得红棕色液体即为1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷。

[0015] 所述增效剂为丙炔醇和碘化钾的混合物,二者重量比为3~7:1~2。

[0016] 所述表面活性剂为直链烷基苯磺酸钠。

[0017] 所述溶剂为甲醇和聚丙二醇-400(简称为PPG-400)的混合溶液,二者重量比为2~5:1~2。

[0018] 所述分散剂为OP-10和平平加0的混合物,二者重量比为1~2:1~1.5;其中,所述平平加0的结构式为:RO-(CH₂CH₂O)_n-H,R=C₁₆~C₁₈,n=9~30,具体地可采用O-9、O-10、O-15、O-20、O-25、O-30、O-35中任意一种与OP-10按一定比例混合后作为分散剂。

[0019] 本发明的关键是将二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱和1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷进行复配,同时复配一定比例的增效剂,分散剂,溶剂和表面活性剂,经过复配处理能使酸化缓蚀剂在120℃~160℃酸化条件下具有更稳定的性质。

[0020] 该一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂在酸液体系中的加量为2.0~4.0wt.%时即可实现缓释性能。

[0021] 该一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂的有益效果在于：

[0022] (1) 该复合高温酸化缓蚀剂在0~20% (质量分数, 以下同) HCl和土酸体系(12% HCl和3% HF, 体积分数) 中, N80钢片, 120~160℃条件下缓蚀速率达到石油行业标准《SY/T 5405-1996》中的一级缓蚀剂产品指标的要求；

[0023] (2) 该复合高温酸化缓蚀剂在160℃条件下其缓蚀性能维持在3天以上, 或更长时间内能够稳定发挥其缓蚀性能, 改善160℃条件下的酸化施工质量；

[0024] (3) 该复合高温酸化缓蚀剂易储存运输, 该复合缓蚀剂经长时间储存运输过程中不腐败变质, 集中制备的复合缓蚀剂便于分配至多口井的酸化施工措施改造, 现场使用都比较容易, 只需在所需要的酸液体系中加入2.0~4.0wt.%即可；

[0025] (4) 该复合高温酸化缓蚀剂与常用的油田酸化体系具有较好的配伍性, 便于和不同的酸化体系进行复配, 使用范围广；

[0026] (5) 该复合高温酸化缓蚀剂性质稳定, 遇明火不燃, 施工安全性高；

[0027] (6) 该复合高温酸化缓蚀剂不具备生物毒性, 在自然环境下能够生物降解, 满足海洋石油酸化的要求；

[0028] (7) 该复合高温酸化缓蚀剂制备方法简单, 原料易获得, 适于规模化生产。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明, 但下述实施例绝非对本发明有任何限制。

[0030] 实施例1

[0031] 一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂, 包括以重量份计的15份二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱和10重量份的1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷、3.0重量份的乌洛托品、3.0份丙炔醇、1.0份碘化钾、0.5份LAS、1.0份平平加O、1.5份OP-10、40份甲醇、15份PPG-400、5.0份三乙醇胺和5.0份甲酸。

[0032] 使用时, 将上述组分称量后搅拌均匀即可送入施工现场使用或储存待用。

[0033] 实施例2

[0034] 一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂, 包括以重量份计的18份二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱和12重量份的1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷、5.0重量份的乌洛托品、4.0份丙炔醇、1.0份碘化钾、1.0份LAS、2.0份平平加O、1.0份OP-10、31份甲醇、15份PPG-400、5.0份三乙醇胺和5.0份甲酸。

[0035] 使用时, 将上述组分称量后搅拌均匀即可送入施工现场使用或储存待用。

[0036] 实施例3

[0037] 一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂, 包括以重量份计的15份二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱和15重量份的1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷、5.0重量份的乌洛托品、3.0份丙炔醇、2.0份碘化钾、0.5份LAS、1.5份平平加O、1.0份OP-10、31份甲醇、15份PPG-400、5.0份三乙醇胺和5.0份甲酸。

[0038] 使用时, 将上述组分称量后搅拌均匀即可送入施工现场使用或储存待用。

[0039] 实施例4

[0040] 一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂,包括以重量份计的17份二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱和17重量份的1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷、5.0重量份的乌洛托品、3.0份丙炔醇、2.0份碘化钾、1.0份LAS、1.0份平平加O、1.0份OP-10、26份甲醇、15份PPG-400、3.0份三乙醇胺和9.0份甲酸。

[0041] 使用时,将上述组分称量后搅拌均匀即可送入施工现场使用或储存待用。

[0042] 实施例5

[0043] 一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂,包括以重量份计的10份二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱和20重量份的1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷、3.0重量份的乌洛托品、5.0份丙炔醇、2.0份碘化钾、0.5份LAS、1.5份平平加O、1.0份OP-10、29份甲醇、20份PPG-400、3.0份三乙醇胺和5.0份甲酸。

[0044] 使用时,将上述组分称量后搅拌均匀即可送入施工现场使用或储存待用。

[0045] 除二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱和1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷,实施例1~5中的其余各组分以及制备二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱和1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷的原料均购买自市售产品。

[0046] 具体地,二甲氨基甲基苯丙三氮唑曼尼希碱的制备方法为:将摩尔比为3:2:3的苯丙三氮唑、苯甲醛和二甲胺加入到反应瓶中,混合均匀,滴加盐酸调节混合溶液pH至4,并升温至90℃反应4h,蒸馏,收集除反应物和溶剂温度区间外的馏分,得到粗产品;将所得粗产品和无水乙醇按1:4体积加入到烧杯中,得到白色沉淀产物,静置沉淀,除去层溶液后继续用无水乙醇对白色沉淀产物进行2~3次洗涤、抽滤,最后将所得沉淀产物真空干燥5h,待用。

[0047] 1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷的制备方法为:在反应瓶中加入摩尔比为1:2.1的20wt.%HCl和喹啉,在60℃温度下搅拌反应1h,后向反应液中依次滴加环氧氯丙烷和喹啉,环氧氯丙烷和喹啉的摩尔比为1:1.1,继续反应4h后降至室温;产物用石油醚萃取,分离静置后取上层红棕色液体,并通过减压蒸馏除去溶液中的不溶物和石油醚溶剂,最终所得红棕色液体即为1,3-二氯化吡啶-2-羟基丙烷。

[0048] 性能测试:

[0049] 对上述实施例1~5制备的一种吡啶衍生物和曼尼希碱复合高温酸化缓蚀剂分别从缓蚀性能、溶解分散性能、岩心渗透率损害实验等方面进行测试。

[0050] (一) 缓蚀性能测试:

[0051] 温度高于90℃以上的缓蚀效果评价,参照中华人民共和国石油天然气行业标准SY/T 5405-1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》中的高温高压动态腐蚀速率测定方法进行评价。将配制好的样品倒入高温高压釜中,然后把处理好的试片放入釜中,温度到达指定温度时,开始计时,反应4小时后取出试片进行处理,计算平均腐蚀速率。测试结果如下表1所示。

[0052] 表1:

[0053]

实施例	酸液浓度, %		试验温度 °C	缓蚀剂加量 %	腐蚀速率 g/ (m ² ·h)	指标
	HCl	HF				
1	15	0	120	2.0	11.3	一级
	15	0	140	3.0	30.1	一级
	15	0	160	4.0	65.7	一级
2	20	0	120	2.0	18.7	一级
	20	0	140	3.0	23.8	一级
	20	0	160	4.0	58.9	一级
3	20	0	120	2.0	15.3	一级
	20	0	140	3.0	21.4	一级
	20	0	160	4.0	46.1	一级
4	12	3	120	2.0	7.4	一级
	12	3	140	3.0	19.9	一级
	12	3	160	4.0	27.9	一级
5	12	3	120	2.0	7.8	一级
	12	3	140	3.0	15.2	一级
	12	3	160	4.0	31.7	一级

[0054] 从上表1中可以看出,在120℃条件下,在15wt.%的HCl,20wt.%的HCl和12wt.% HCl+3.0wt.%HF中,2%的加量即可达到SY/T 5405-1996一级性能指标;在140℃条件下,在15wt.%HCl,20wt.%HCl和12wt.%HCl+3.0wt.%HF中,3wt.%的加量即可达到SY/T 5405-1996一级性能指标;在160℃条件下,在15wt.%HCl,20wt.%HCl和12wt.%HCl+3.0wt.%HF中,4wt.%的加量即可达到SY/T 5405-1996一级性能指标。可见,该的复合酸化缓蚀剂120~160℃以下条件下缓蚀速率达到石油行业标准SY/T 5405-1996缓蚀剂一级产品的指标要求。

[0055] 进一步分别选取实施例1~3制备的复合酸化缓蚀剂在试验温度160℃下测试其在不同比例酸液中反应72h后的腐蚀速率,测试结果参见下表2。

[0056] 表2:

[0057]

实施例	酸液浓度, %		试验温度 °C	缓蚀剂加量 %	腐蚀速率 g/ (m ² ·h)	时间/h
	HCl	HF				
1	15	0	160	4.0	67.1	36
2	20	0	160	4.0	62.8	36
3	12	3	160	4.0	65.7	36

[0058] 从表2可以看出,在160℃条件下,在15wt.%HCl,20wt.%HCl,12wt.%HCl+3wt.% HF中钢铁的腐蚀速率在72h后虽略有增加但依然可以能够达到SY/T 5405-1996中规定的一级性能指标。可见,该缓蚀剂在160℃条件下其缓蚀性能维持在3天以上,或更长时间内能够稳定发挥其缓蚀性能,有效改善160℃条件下的酸化施工质量。

[0059] (二) 溶解分散性能测试:

[0060] 按照SY/T 5405-1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》中的缓蚀剂溶解

分散性测定方法及评价指标,通过将已混合均匀的含有一定比例缓蚀剂的酸液瓶放入恒温的水浴中,观测酸液外观的变化情况来评价缓蚀剂的溶解分散性。

[0061] 测试结果如下表3所示。

[0062] 表3:

[0063]

序号	时间,h	溶解分散情况	指标
实施例一	36	酸液透明清亮,无液/液相分层,无液/固相分离	一级
实施例二	36	酸液透明清亮,无液/液相分层,无液/固相分离	一级
实施例三	36	酸液透明清亮,无液/液相分层,无液/固相分离	一级
实施例四	36	酸液透明清亮,无液/液相分层,无液/固相分离	一级
实施例五	36	酸液透明清亮,无液/液相分层,无液/固相分离	一级

[0064] 从上表3的测试结果可以看出,该缓蚀剂具有较好的配伍性,与常用酸液混合后在36小时内均无沉淀,分层等现象出现。

[0065] (三)缓蚀剂对岩心渗透率损害测试:

[0066] 按照SY/T 5405-1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》中的缓蚀剂岩心渗透率损害实验,将2.5%浓度的缓蚀剂水溶液挤入天然岩心中,用岩心流动仪测量挤入缓蚀剂水溶液前、后天然岩心的渗透率,测定缓蚀剂对岩心渗透率损害的程度。

[0067] 缓蚀剂对岩心渗透率的损害率按公式(1)计算:

$$[0068] \mu_i = \frac{K_0 - K_i}{K_0} \times 100 \quad (1)$$

[0069] 式中: μ_i —岩心渗透率的损害率,%;

[0070] K_0, K_i —缓蚀剂水溶液注入前、后煤油所测渗透率, $10^{-3}\mu\text{m}^2$;

[0071] $i=1, 2, 3, 4, 5$ 。

[0072] 测试结果如下表4所示。其中,表4中岩心1使用的是缓蚀剂实施例1制备的产品,岩心2使用的是缓蚀剂实施例2制备的产品,以此类推。

[0073] 表4:

[0074]

序号	$K_0, 10^{-3}\mu\text{m}^2$	$K_i, 10^{-3}\mu\text{m}^2$	渗透率损害率,%
岩心1	9.25	8.87	4.11
岩心2	8.13	7.81	3.94
岩心3	11.43	10.82	5.34
岩心4	14.23	13.67	3.94
岩心5	10.72	10.01	6.62

[0075] 从上表4可以看出,在上述五种酸液体系中的渗透率损害率在8%以下,具有较好的储层保护性能,能够满足实际生产中对储层保护的需要。

[0076] 此外,该复合缓蚀剂在实际使用过程中,与常用的酸化体系和酸化添加剂(如黏土稳定剂、铁离子稳定剂、破乳助排剂、沉淀抑制剂等)均具有较好的配伍性,不会产生沉淀。便于和不同的酸化体系进行复配,使用范围广。