

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 7 月 21 日 (21.07.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/152193 A1

- (51) 国际专利分类号:
C02F 5/12 (2006.01) *C09K 8/74* (2006.01)
C09K 8/54 (2006.01) *C23F 11/04* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/071731
- (22) 国际申请日: 2022 年 1 月 13 日 (13.01.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110041957.0 2021年1月13日 (13.01.2021) CN
- (71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司(PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN];
中国北京市东城区东直门北大街 9 号,
Beijing 100007 (CN)。
- (72) 发明人: 张兴德(ZHANG, Xingde); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。
原励(YUAN, Li); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 张燕(ZHANG,

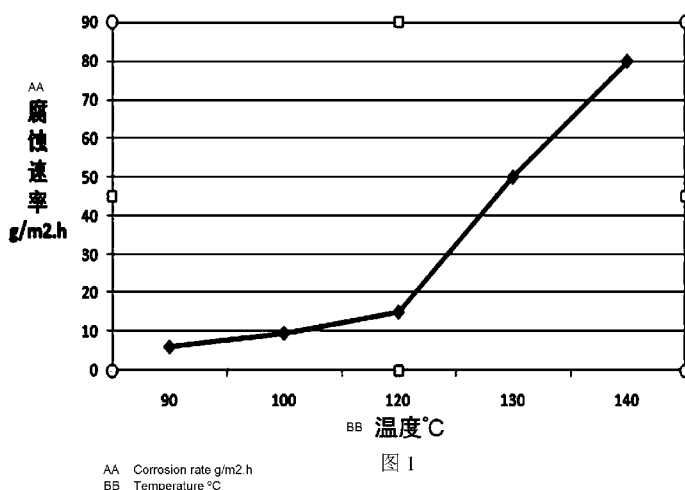
Yan); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 黄晨直(HUANG, Chenzhi); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 王川(WANG, Chuan); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 刘爽(LIU, Shuang); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 吴丽(WU, Li); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,

(54) Title: CORROSION INHIBITOR SUITABLE FOR ACIDIFICATION AT 200°C AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 适用于 200°C 的酸化用缓蚀剂及应用



(57) Abstract: Provided are a corrosion inhibitor suitable for acidification at 200 °C and the use thereof. The corrosion inhibitor for acidification comprises a component A. The component A comprises, in percentages by weight: an aldehyde-ketone-amine condensate, a quinoline quaternary ammonium salt, an organic acid, an alkynol derivative, an organic synergist, an alcohol solvent, a dispersant and water, wherein the quinoline quaternary ammonium salt is synthesized by a quaternization reaction of at least one of benzyl chloride, phenethyl alcohol, phenylbutanol and cetyldimethylbenzylammonium chloride with quinoline.

(57) 摘要: 本发明提供了一种适用于 200 °C 的酸化用缓蚀剂及应用。该酸化用缓蚀剂包括组分 A, 按重量百分比计, 该组分 A 包括醛酮胺缩合物, 喹啉季铵盐, 有机酸, 炔醇衍生物, 有机增效剂, 醇溶剂, 分散剂和水, 所述喹啉季铵盐是由氯化苄、苄甲醇、苄丙醇和十六烷基二甲基苄基氯化铵中的至少一种与喹啉通过季铵化反应合成。

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

适用于 200℃的酸化用缓蚀剂及应用

技术领域

本发明涉及油气层增产改造技术领域，具体涉及一种适用于 200℃的酸化用缓蚀剂
5 及应用。

背景技术

酸化是油气井增产改造的重要措施，通过井筒向地层注入酸液，利用酸液与地层中
部分矿物的化学反应，溶蚀储层中的连通孔隙或裂缝壁面岩石，增加孔隙间联通和裂缝
导流能力，达到油气井增产的目的。在酸化过程中，酸液会腐蚀井下管柱，因此需要向
10 酸液中添加缓蚀剂，从而抑制或者减缓酸液对井下管柱的腐蚀。

相关技术查询中能够耐温达到 200℃缓蚀剂的专利申请只有 2 件，其中，专利申请
号为 201611200455.3 的专利申请提供了主要组成为油酰基肌氨酸钠、巯基苯并噻唑、多
乙烯多胺的一种酸化用缓蚀剂。该酸化用缓蚀剂虽然最高耐温能做到 240℃，但是缓蚀
速率只有 $23\text{g/m}^2\cdot\text{h}$ 左右，且是在 22%HCl 和 8%HF 的条件下达到的效果。专利申请号
15 为 201310609361.1 的专利申请则提供了以苯乙酮、三聚甲醛、环己胺为主要成分的酸化
用缓蚀剂，该专利申请只是说明了缓蚀速率低、成本低等优点，但未给出具体的腐蚀效
果评价指标。

在实现本发明的过程中，本发明人发现相关技术中至少存在以下问题：

相关技术提供的酸化用缓蚀剂大多在井温 160℃的条件下使用，而随着油气勘探逐
20 步向深层、超深层储层发展，井深超过 7000m，井底温度普遍在 160℃以上，目前部分
油井的井底最高温度和施工段温度超过 200℃。相关技术提供的酸化用缓蚀剂已不能满
足深层、超深层储层温度达到 200℃改造需求。因此，亟需提供一种耐高温的酸化用缓
蚀剂。

发明内容

为了解决上述问题，本发明的目的在于提供一种适用于 200℃的酸化用缓蚀剂。该
25 酸化用缓蚀剂能够满足深层、超深层储层改造需求。

本发明的另一个目的在于提供所述酸化用缓蚀剂的应用。

为达上述目的，一方面，本发明提供了一种适用于 200℃的酸化用缓蚀剂，所述酸
化用缓蚀剂包括组分 A，其中，按重量份计，所述组分 A 包括如下组分：醛酮胺缩合物：
30 30 份-45 份；有机酸：1 份-17 份；炔醇衍生物：3 份-10 份；有机增效剂：15 份-40 份；

醇溶剂：5 份-15 份；分散剂：5 份-15 份。

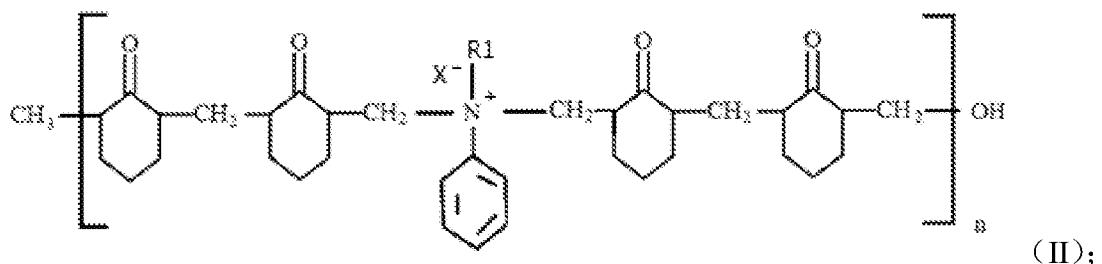
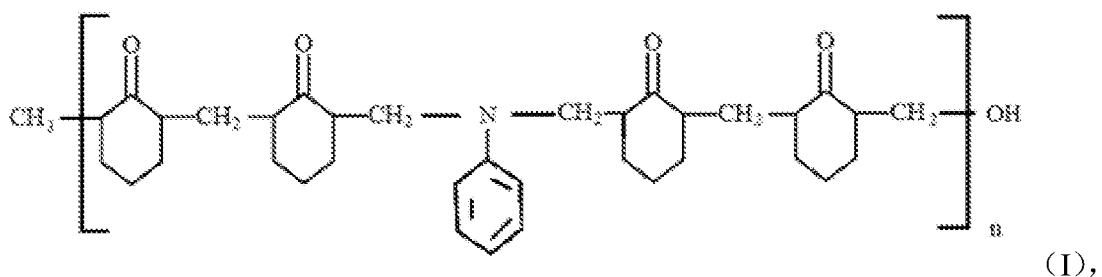
根据本发明的一些具体实施方案，上述组分 A 还可以包括喹啉季铵盐，所述喹啉季铵盐可以进一步提高缓蚀剂的耐温性能和缓蚀能力。在具体实施方案中，所述组分 A 可以包括如下组分：醛酮胺缩合物：30 份-45 份；喹啉季铵盐：5 份-8 份；有机酸：1 份-17 份；炔醇衍生物：3 份-10 份；有机增效剂：15 份-40 份；醇溶剂：5 份-15 份；分散剂：5 份-15 份，其中，所述喹啉季铵盐可以是由氯化苄、苄甲醇、苄丙醇和十六烷基二甲基苄基氯化铵中的一种或两种以上的组合与喹啉通过季铵化反应合成。

本发明的具体实施方案中，上述组分 A 一般是与水混合制成溶液的形式进行应用。

根据本发明的一些具体实施方案，按重量百分比计（即，以组分 A 的总重量为 100% 计），所述组分 A 包括如下组分：醛酮胺缩合物：30%-45%；喹啉季铵盐：5%-8%；有机酸：1%-10%；炔醇衍生物：3%-10%；有机增效剂：15%-40%；醇溶剂：5%-15%；分散剂：5%-15%；余量为水；所述喹啉季铵盐可以是由氯化苄、苄甲醇、苄丙醇和十六烷基二甲基苄基氯化铵中的一种或两种以上的组合与喹啉通过季铵化反应合成。

根据本发明的一些具体实施方案，所述组分 A 还可以进一步包括曼尼希碱季铵盐。曼尼希碱季铵盐与喹啉季铵盐复配可以减缓金属在酸液中的腐蚀速率，提高缓蚀剂的缓蚀效果。所述曼尼希碱季铵盐与喹啉季铵盐的质量比可以控制为 25-50：5-10，例如可以是 30-45：5-10。

根据本发明的一些具体实施方案，以所述醛酮胺缩合物的质量为 100% 计，所述醛酮胺缩合物中包括质量比例在 60% 以上的式 (I) 或者式 (II) 所示的聚合物；



其中，R1 为烃基，X 为卤素，聚合物的粘均分子量为 1000 以下。

根据本发明的一些具体实施方案，式 (II) 是式 (I) 所示的聚合物的季铵化产物，

R1 为 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, X 为氯或溴; 与式 (I) 所示的聚合物相比, 季铵化后的式 (II) 所示的化合物分子能量较低, 更加稳定, 更有利于在高温下与金属表面稳定的吸附。

本发明的醛酮胺缩合物分子中含有的未共用电子对的氮、氧原子转变成鎗离子后, 在酸中形成带正电荷的阳离子, 这些阳离子与金属表面接触时, 通过静电引力和范德华力吸附在金属表面有过剩的位置形成单分子吸附膜, 这样 H^+ 离子难接近金属表面, H^+ 离子在金属表面得到电子阴极过程被抑制。分子中有未共用电子对的氮、氧原子, 以及含有 π 键的苯环, 因此可以和金属表面的铁原子通过配位键形成吸附膜。而且在氧、氮之间隔着两个非配位原子, 所以该缓蚀剂分子是个螯合配位体。它的配位原子的孤对电子进入铁原子杂化的 dsp 轨道, 形成配位键, 发生络合作用, 形成稳定的具有六元环环状结构的螯合物, 该螯合物能够吸附在金属表面上, 形成致密稳定的疏水保护膜, 有效阻止腐蚀产物铁离子向溶液中扩散的腐蚀反应的阳极过程, 通过覆盖效应又能够抑制溶液中氢离子向金属迁移的腐蚀反应的阴极过程。

根据本发明的一些具体实施方案, 所述醛酮胺缩合物可以由醛类化合物、酮类化合物、胺类化合物反应得到的。具体地, 可以先由醛类化合物与酮类化合物反应形成中间产物, 再将中间产物与胺类化合物混合反应得到醛酮胺缩合物。所述反应的温度一般控制为 $95-115^\circ\text{C}$, 所述反应的时间一般控制为 240min 。所述醛类化合物可以包括甲醛等, 所述酮类化合物可以包括环己酮等, 所述胺类化合物可以包括苯胺等。

在一些具体实施方案中, 上述醛酮胺缩合物的制备方法可以为: 以重量份计, 将 510 份甲醛、600 份环己酮、与 65 份盐酸混合, 95°C 恒温 1.5h , 然后静置分离, 得到中间产物, 将 750 份中间产物、300 份苯胺和 35 份盐酸混合, 115°C 恒温 1.5h , 得到醛酮胺缩合物。

根据本发明的一些具体实施方案, 所述喹啉季铵盐是由氯化苄与喹啉反应得到的氯化-1-苄喹啉盐。

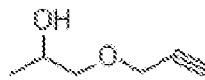
上述喹啉季铵盐的阳离子可以在金属表面的阴极区发生物理吸附, 可以有效阻止 H^+ 离子接近金属表面, 从而抑制 H^+ 的还原反应, 对阴极反应有抑制作用。另外喹啉季铵盐分中有未共用电子对的 N 元素, 这些元素可与金属表面配位结合, 形成牢固的化学吸附层, 提高钢在腐蚀介质中的阳极反应的活化能, 从而降低阳极的腐蚀速率。而季铵盐中的卤素对铁的缓蚀有一定的协同作用, 促使有机阳离子吸附在金属表面而形成稳定的保护膜, 其疏水的非极性基远离金属表面作定向排列, 能够有效阻碍腐蚀产物铁离子向溶液中的扩散和溶液中的氢离子向金属的腐蚀反应过程迁移。另外喹啉季铵盐中含有

稠环结构，稠环上有较大的电子总离域能，能够增强其与金属原子的配位作用，因此在金属表面形成的吸附膜更牢固。

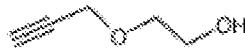
根据本发明的一些具体实施方案，所述有机酸选自甲酸或乙酸。

根据本发明的一些具体实施方案，所述炔醇衍生物选自丙炔醇丙氧基化合物(式 IV)

5 或丙炔醇乙氧基化合物(式 V)；



(IV)；



(V)。

上述炔醇衍生物中，选用丙炔醇衍生物而不采用丙炔醇的原因在于，由于丙炔醇是剧毒类物质，是受管制药品，而其衍生物属于低毒类物质，满足环保要求。

10 根据本发明的一些具体实施方案，所述有机增效剂选自脂肪胺、酰胺和醇胺中的一种或两种以上的组合。

根据本发明的一些具体实施方案，所述有机增效剂选自甲酰胺和 N,N-二甲基甲酰胺中的一种或两种的组合。

15 根据本发明的一些具体实施方案，所述醇溶剂选自乙醇、异丁醇和乙二醇中的任意一种。

根据本发明的一些具体实施方案，所述分散剂选自烷基酚聚氧乙烯醚和脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或两种的组合。

根据本发明的一些具体实施方案，所述烷基酚聚氧乙烯醚选自 OP-10 和 NP-10 中的一种或两种的组合，所述脂肪醇聚氧乙烯醚选自 OS-15 和 OS-20 中的一种或两种的组合。

20 根据本发明的一些具体实施方案，所述酸化用缓蚀剂还包括组分 B，所述组分 B 选自氯化亚铜、碘化钾、焦锑酸钾、三氧化二锑和钼酸钠中的一种或两种以上的组合。优选地，所述组分 A 和组分 B 的质量比例为(4.0-5.0):(0.5-1.5)。

25 炔醇衍生物和有机增效剂可以填补醛酮胺缩合物和喹啉季铵盐大分子缓蚀剂吸附空隙区域，丙炔醇衍生物比丙炔醇分子链相对长些，含有未共用电子对氧原子能与金属表面吸附成膜，又具有一定疏水性能形成疏水保护膜。无机增效剂(即组分 B)的加入可以使缓蚀剂的耐温达到 200℃。

根据本发明的一些具体实施方案，组分 A 的制备方法可以包括如下步骤：将所述醛酮胺缩合物加热至 40-50℃，之后将所述有机酸、炔醇衍生物、有机增效剂、醇溶剂、分散剂与所述醛酮胺缩合物混合均匀，得到所述组分 A。

根据本发明的一些具体实施方案，当所述组分 A 含有喹啉季铵盐时，该组分 A 的
5 制备方法可以包括如下步骤：将所述醛酮胺缩合物加热至 40-50℃，之后将所述喹啉季铵盐、有机酸、炔醇衍生物、有机增效剂、醇溶剂、分散剂与所述醛酮胺缩合物混合均匀，得到所述组分 A。进一步地，当所述组分 A 还含有曼尼希碱季铵盐时，可以将曼尼希碱季铵盐与喹啉缓蚀剂同时添加。

另一方面，本发明还提供了上述酸化用缓蚀剂在深层油气储层中的应用。

10 根据本发明的一些具体实施方案，所述应用包括以下步骤：将组分 A 直接加入浓度大于等于 31%的盐酸中，溶解分散后再加入组分 B，搅拌均匀，待组分 B 溶解完全后再把酸稀释到需要的浓度。

本发明的有益效果：

15 本发明实施例提供的酸化用缓蚀剂能够适用于 200℃及以下的高温，该酸化用缓蚀剂在 HCl 质量浓度为 15%-25%浓盐酸（以下所指酸浓度皆是指 HCl 的质量百分含量）中具有良好的分散性，腐蚀速率满足石油天然气行业一级指标要求。应用该酸化用缓蚀剂能够降低超深层超高温碳酸盐岩酸化改造过程中井下管柱的腐蚀风险。

附图说明

图 1 为本发明的缓蚀剂在 90-140℃下的腐蚀速率。

20 具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，现对本发明的技术方案进行以下详细说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

如下实施例中的氯化-1-苄喹啉盐购自成都福瑞斯特科技发展有限公司。

25 以下实施例所用的醛酮胺缩合物为酸化用缓蚀剂醛酮胺缩合物 CT1-3D，稠化剂为酸化用胶凝剂阳离子聚丙烯酰胺 CT1-9B，铁离子稳定剂为酸化用铁离子稳定剂有机酸盐 CT1-7，粘土稳定剂为油气井用粘土稳定剂聚季铵盐 CT5-8，助排剂为压裂酸化用助排剂氟碳类 CT5-12A，以上试剂均为成都能特科技发展有限公司生产。

实施例 1

30 本实施例提供一种酸化用缓蚀剂，该酸化用缓蚀剂包括组分 A 和组分 B。

其中，组分 A 由以下方法制备得到：

以重量份计，向反应釜中加入 30 份醛酮胺缩合物，并将醛酮胺缩合物加热至 40-50℃，之后在搅拌状态下依次加入 5 份氯化-1-苄喹啉盐、10 份丙炔醇丙氧基化合物、17 份甲酸、19 份甲酰胺、9 份乙二醇、以及 10 份 O-20，搅拌均匀后得到本实施例的组分 A，记为配方 1。

5 本实施例的组分 B 为焦锑酸钾，组分 A 与组分 B 的质量比为 5.0:1.5。

实施例 2

本实施例提供一种酸化用缓蚀剂，该酸化用缓蚀剂包括组分 A 和组分 B。

以重量份计，向反应釜中加入 35 份醛酮胺缩合物，并将醛酮胺缩合物加热至 40-50℃，之后在搅拌状态下依次加入 10 份丙炔醇丙氧基化合物、17 份甲酸、19 份甲酰胺、9 份乙二醇、以及 10 份 O-20，搅拌均匀后得到本实施例的组分 A，记为配方 2。

本实施例的组分 B 为焦锑酸钾，组分 A 与组分 B 的质量比为 5.0:1.5。

实施例 3

本实施例提供一种酸化用缓蚀剂，该酸化用缓蚀剂包括组分 A 和组分 B。

其中，组分 A 由以下方法制备得到：

15 以重量份计，向反应釜中加入 30 份醛酮胺缩合物，并将醛酮胺缩合物加热至 40-50℃，之后在搅拌状态下依次加入 5 份氯化-1-苄喹啉盐、10 份丙炔醇乙氧基化合物、17 份乙酸、19 份 N,N-二甲基甲酰胺、9 份乙醇、以及 10 份 O-20，搅拌均匀后得到本实施例的组分 A，记为配方 3。

本实施例的组分 B 为钼酸钠，组分 A 与组分 B 的质量比为 5.0:1.5。

20 实施例 4

本实施例提供一种酸化用缓蚀剂，该酸化用缓蚀剂包括组分 A 和组分 B。

其中，组分 A 由以下方法制备得到：

以重量份计，向反应釜中加入 35 份醛酮胺缩合物，并将醛酮胺缩合物加热至 40-50℃，之后在搅拌状态下依次加入 10 份丙炔醇乙氧基化合物、17 份乙酸、19 份 N,N-二甲基甲酰胺、9 份乙醇、以及 10 份 O-20，搅拌均匀后得到本实施例的组分 A，记为配方 4。

本实施例的组分 B 为钼酸钠，组分 A 与组分 B 的质量比为 5.0:1.5。

实施例 5

本实施例对实施例 1、实施例 2、实施例 3 和实施例 4 制得的复合缓蚀剂在酸液中进行了缓蚀性能测试，该缓蚀性能测试是按照中华人民共和国石油天然气行业标准

《SY/T5405-1996》进行，具体结果如下。

具体评价方法为：

向质量浓度为 15%的盐酸中，分别加入上述实施例 1-4 提供的酸化用缓蚀剂，采用标准 BG110SS 试片，开展腐蚀性能评价。

5 1、15%盐酸腐蚀评价

室内配制 500mL 盐酸浓度为 15%wt、缓蚀剂的组分 A 为 5%wt、缓蚀剂的组分 B 为 1.5%wt 的酸液。

酸液配制：量取 210mL 质量百分数为 31%的工业盐酸，加入 25.0g 缓蚀剂的组分 A 和 7.5g 缓蚀剂的组分 B，搅拌均匀，用自来水定容至 500mL，搅拌均匀。

10 挂片采用 BG110SS 钢片，按照标准要求准备好挂片，做好称重记录。

酸液腐蚀速率：按照《SY-T 5405 酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指》在高温高压动态腐蚀测试系统中，进行 200℃下的腐蚀速率测试。结果见表 1。

从表 1 中可以看出, 200℃温度下的腐蚀速率满足石油天然气行业一级指标要求, 腐蚀后试片无点蚀、坑蚀现象。

15 表 1

温度 /℃	配方组成		腐蚀速率 /(g/m ² ·h)	备注
	组分 A	组分 B		
200	5%配方 1	1.5%焦锑酸钾	55.4	腐蚀后试片腐蚀均匀，颜色灰褐色
	5%配方 2	1.5%焦锑酸钾	59.5	腐蚀后试片腐蚀均匀，颜色灰褐色
	5%配方 3	1.5%钼酸钠	61.2	腐蚀后试片略粗糙
	5%配方 4	1.5%钼酸钠	63.5	腐蚀后试片略粗糙

注：表1中配方1-配方4指的是实施例1-实施例4相应的组分A的配方。

2、20%盐酸腐蚀评价

室内配制 500mL 盐酸浓度为 20%wt、缓蚀剂的组分 A 为 5%wt、缓蚀剂的组分 B 为 1.5%wt 的酸液。

酸液配制：量取 280mL 质量百分数为 31%的工业盐酸，加入 25.0g 缓蚀剂的组分 A 和 7.5g 缓蚀剂的组分 B，搅拌均匀，用自来水定容至 500mL，搅拌均匀。

挂片采用 BG110SS 钢片，按照标准要求准备好挂片，做好称重记录。

酸液腐蚀速率：按照《SY-T 5405 酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》在高温高压动态腐蚀测试系统中，进行 200℃ 下的腐蚀速率测试。结果见表 2。

从表 2 中可以看出，200℃温度下、20%的盐酸浓度腐蚀速率满足石油天然气行业一级指标要求，腐蚀后试片无点蚀、坑蚀现象。

表 2

温度 /℃	配方组成		腐蚀速率 /(g/m ² ·h)	备注
	组分 A	组分 B		
200	5%配方 1	1.5%焦锑酸钾	68.2	腐蚀后试片腐蚀均匀，颜色灰褐色
	5%配方 2	1.5%焦锑酸钾	69.8	腐蚀后试片腐蚀均匀，颜色灰褐色
	5%配方 3	1.5%钼酸钠	72.3	腐蚀后试片略粗糙
	5%配方 4	1.5%钼酸钠	74.6	腐蚀后试片略粗糙

注：表 2 中配方 1-配方 4 指的是实施例 1-实施例 4 相应的组分 A 的配方。

5

3、15%盐酸酸液体系腐蚀评价

室内配制 500mL 盐酸浓度为 15%wt、缓蚀剂的组分 A 为 5%wt、缓蚀剂的组分 B 为 1.5%wt、稠化剂为 0.05%wt、铁离子稳定剂 2%wt、粘土稳定剂为 1%wt、助排剂为 1%wt 的酸液体系。

10 酸液配制：量取 210mL 质量百分数为 31%的工业盐酸，加入 25.0g 缓蚀剂的组分 A 和 7.5g 缓蚀剂的组分 B，再加入按照以上含量比例称量的稠化剂、铁离子稳定剂、粘土稳定剂和助排剂，搅拌均匀，用自来水定容至 500mL，搅拌均匀。

挂片采用 BG110SS 钢片，按照标准要求准备好挂片，做好称重记录。

15 酸液腐蚀速率：按照《SY-T 5405 酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》在高温高压动态腐蚀测试系统中，进行 200℃下的腐蚀速率测试。结果见表 3。

从表 3 中可以看出，200℃温度下、15%的盐酸酸液体系腐蚀速率略有提高，但仍能满足石油天然气行业一级指标要求，腐蚀后试片无点蚀、坑蚀现象。

表 3

温度 /℃	配方组成		腐蚀速率 /(g/m ² ·h)	备注
	组分 A	组分 B		
200	5%配方 1	1.5%焦锑酸钾	59.8	腐蚀后试片腐蚀均匀，颜色灰褐色
	5%配方 2	1.5%焦锑酸钾	66.5	腐蚀后试片腐蚀均匀，颜色灰褐色
	5%配方 3	1.5%钼酸钠	69.8	腐蚀后试片略粗糙
	5%配方 4	1.5%钼酸钠	70.6	腐蚀后试片略粗糙

注：表 3 中配方 1-配方 4 指的是实施例 1-实施例 4 相应的组分 A 的配方。

20

实施例 6

本实施例提供了曼尼希碱季铵盐缓蚀剂与喹啉季铵盐缓蚀剂在酸中的溶解性的对比试验。具体如下：

测试曼尼希碱季铵盐缓蚀剂（成分为曼尼希碱季铵盐，厂家为成都能特科技发展有限公司）与喹啉季铵盐缓蚀剂（成分为喹啉季铵盐，具体为氯化-1-苄喹啉盐）在酸中的溶解性，在两种主剂复配时添加一定量的助剂有助于准确评价缓蚀剂的缓蚀效率，本实施例中所用的助剂为质量比为 20:7.5:5 的异丙醇，油酸甲酯和 O-20 表面活性剂。根据曼尼希碱季铵盐缓蚀剂与喹啉季铵盐缓蚀剂的实际功能特性，主剂复配以曼尼希碱季铵盐缓蚀剂为主，设计加量为 25%、30%、45%、50%，复配喹啉季铵盐，设计加量为 5%、6%、8%、10%。采用正交实验设计优化两种主剂的配比，复配后的缓蚀剂加量为 5%，增效剂加量为 1.5%，15%HCl，余量为水，在 200℃条件下评价标准 BG110SS 试片腐蚀速率。正交实验结果如表 4 所示。

表 4

实验序号	曼尼希碱季铵盐加量/%	喹啉季铵盐加量/%	助剂加量/%	腐蚀速率/g/m ² h
实验 1	25	5	30	134.12
实验 2	25	6	40	132.64
实验 3	25	8	45	130.97
实验 4	25	10	50	133.73
实验 5	30	5	30	61.35
实验 6	30	6	40	56.43
实验 7	30	8	45	55.32
实验 8	30	10	50	62.15
实验 9	45	5	30	55.23
实验 10	45	6	40	54.56
实验 11	45	8	45	53.23
实验 12	45	10	50	60.15
实验 13	50	5	30	65.78
实验 14	50	6	40	64.21
实验 15	50	8	45	63.65
实验 16	50	10	50	67.89

由实验结果可知，曼尼希碱季铵盐加量在 30-45%区间缓蚀剂缓蚀性能达到较好的缓蚀效果，加量再增加缓蚀效果反而有所降低。

曼尼希碱与其他种类缓蚀剂复配后缓蚀效果评价结果见表 5。曼尼希碱季铵盐主剂加量定为 40%，其他类型缓蚀剂加量定为 5%，主剂加量为 40%，助剂为质量比为 20:7.5:5

的异丙醇，油酸甲酯和 O-20 表面活性剂。

表 5

实验序号	曼尼希碱季铵盐加量/%	复配缓蚀剂类型及加量/%	助剂加量/%	腐蚀速率/g/m ² ·h
实验 1	40	咪唑啉类，5	40	113.45
实验 2	40	吡啶类，5	40	123.67
实验 3	40	乌洛托品缩合物，5	40	245.96
实验 4	40	六次甲基四胺、甲醛复配，5	40	335.34
实验 5	40	喹啉类季铵盐，5	40	56.21

曼尼希碱季铵盐与其他类型缓蚀剂评价结果可以看出，只有喹啉类季铵盐与其复配在 200℃ 高温条件下才有较好的缓蚀效果。

5 实施例 7

本发明还进行了喹啉季铵盐缓蚀剂主剂的耐温性能测试，测试合成喹啉季铵盐缓蚀剂在 90-140℃ 下的腐蚀速率，对比温度对缓蚀剂缓蚀性能的影响；测试结果如表 6 所示。

表 6

温度（℃）	喹啉季铵盐缓蚀剂		腐蚀速率/g/m ² ·h
	V(mm/a)	IE%	
90	8.8116	99.754	6.52
100	10.1227	99.693	9.78
120	15.7577	98.546	15.32
130	50.8354	96.344	50.14
140	80.9075	94.277	79.68

通过该表以及图 1 可以看出，在 90℃-140℃ 范围内，随着温度的上升，季铵盐缓蚀剂的缓蚀性能呈现出比较明显的下降趋势。

10

权利要求书

1. 一种适用于 200℃ 的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述酸化用缓蚀剂包括组分 A, 其中, 按重量份计, 所述组分 A 包括如下组分: 醛酮胺缩合物: 30 份-45 份; 有机酸: 1 份-17 份; 炔醇衍生物: 3 份-10 份; 有机增效剂: 15 份-40 份; 醇溶剂: 5 份-15 份; 分散剂:

5 5 份-15 份。

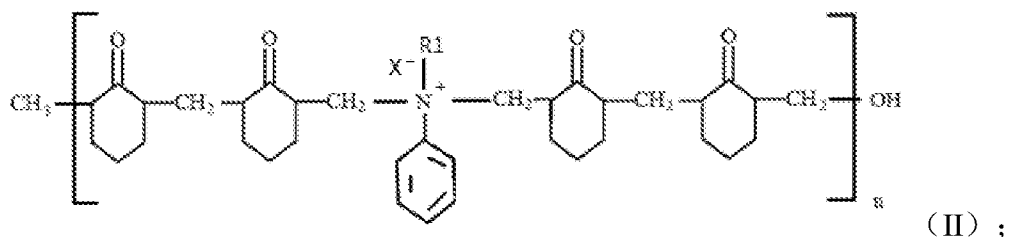
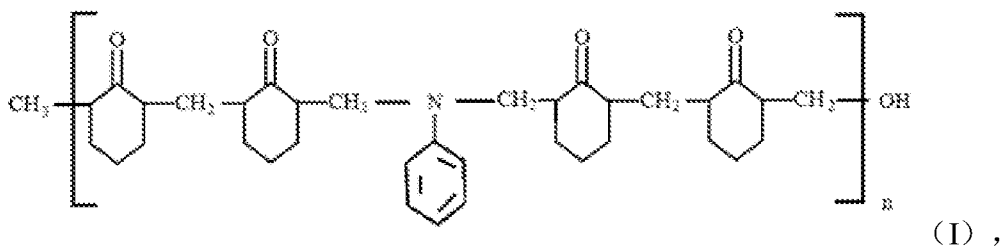
2. 根据权利要求 1 所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 按重量份计, 所述组分 A 包括如下组分: 醛酮胺缩合物: 30 份-45 份; 喹啉季铵盐: 5 份-8 份; 有机酸: 1 份-17 份; 炔醇衍生物: 3 份-10 份; 有机增效剂: 15 份-40 份; 醇溶剂: 5 份-15 份; 分散剂: 5 份-15 份, 其中, 所述喹啉季铵盐是由氯化苄、苄甲醇、苄丙醇和十六烷基二甲基苄基氯化铵中的一种或两种以上的组合与喹啉通过季铵化反应合成。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 按重量百分比计, 所述组分 A 包括如下组分: 醛酮胺缩合物: 30%-45%; 喹啉季铵盐: 5%-8%; 有机酸: 1%-10%; 炔醇衍生物: 3%-10%; 有机增效剂: 15%-40%; 醇溶剂: 5%-15%; 分散剂: 5%-15%; 余量为水;

其中, 所述喹啉季铵盐是由氯化苄、苄甲醇、苄丙醇和十六烷基二甲基苄基氯化铵中的一种或两种以上的组合与喹啉通过季铵化反应合成。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述组分 A 还包括曼尼希碱季铵盐, 所述曼尼希碱季铵盐与喹啉季铵盐的质量比为 25-50: 5-10。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 以所述醛酮胺缩合物的质量为 100% 计, 所述醛酮胺缩合物中包括质量比例在 60% 以上的式 (I) 或者式 (II) 所示的聚合物;



其中, R1 为烃基, X 为卤素, 聚合物的粘均分子量为 1000 以下。

6. 根据权利要求 5 所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述式 (II) 是式 (I) 所示的聚合物的季铵化产物, R_1 为 $-CH_2CH=CH_2$, X 为氯或溴。

7. 根据权利要求 2-4 任一项所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述喹啉季铵盐是由氯化苄与喹啉反应得到的氯化-1-苄喹啉盐。

5 8. 根据权利要求 1-4 任一项所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述有机酸选自甲酸或乙酸。

9. 根据权利要求 1-4 任一项所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述炔醇衍生物选自丙炔醇丙氧基化合物或丙炔醇乙氧基化合物。

10 10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述有机增效剂选自脂肪胺、酰胺和醇胺中的一种或两种以上的组合。

11. 根据权利要求 1-4 或 10 任一项所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述有机增效剂选自甲酰胺和 N,N -二甲基甲酰胺中的一种或两种的组合。

12. 根据权利要求 1-4 任一项所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述醇溶剂选自乙醇、异丁醇和乙二醇中的任意一种。

15 13. 根据权利要求 1-4 任一项所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述分散剂选自烷基酚聚氧乙烯醚和脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或两种的组合。

14. 根据权利要求 13 所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述烷基酚聚氧乙烯醚选自 OP-10 和 NP-10 中的一种或两种的组合, 所述脂肪醇聚氧乙烯醚选自 OS-15 和 OS-20 中的一种或两种的组合。

20 15. 根据权利要求 1-14 任一项所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述酸化用缓蚀剂还包括组分 B, 所述组分 B 选自氯化亚铜、碘化钾、焦锑酸钾、三氧化二锑和钼酸钠中的一种或两种以上的组合。

16. 根据权利要求 15 所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 所述组分 A 和组分 B 的比例为 (4.0-5.0):(0.5-1.5)。

25 17. 根据权利要求 1 所述的酸化用缓蚀剂, 其中, 组分 A 的制备方法包括如下步骤: 将所述醛酮胺缩合物加热至 $40-50^{\circ}\text{C}$, 之后将所述有机酸、炔醇衍生物、有机增效剂、醇溶剂、分散剂与所述醛酮缩合物混合均匀, 得到所述组分 A。

18. 权利要求 1-17 任一项所述的酸化用缓蚀剂在深层油气储层中的应用。

19. 根据权利要求 18 所述的应用, 其中, 包括以下步骤:

30 将组分 A 直接加入盐酸中, 溶解分散后再加入组分 B, 搅拌均匀。

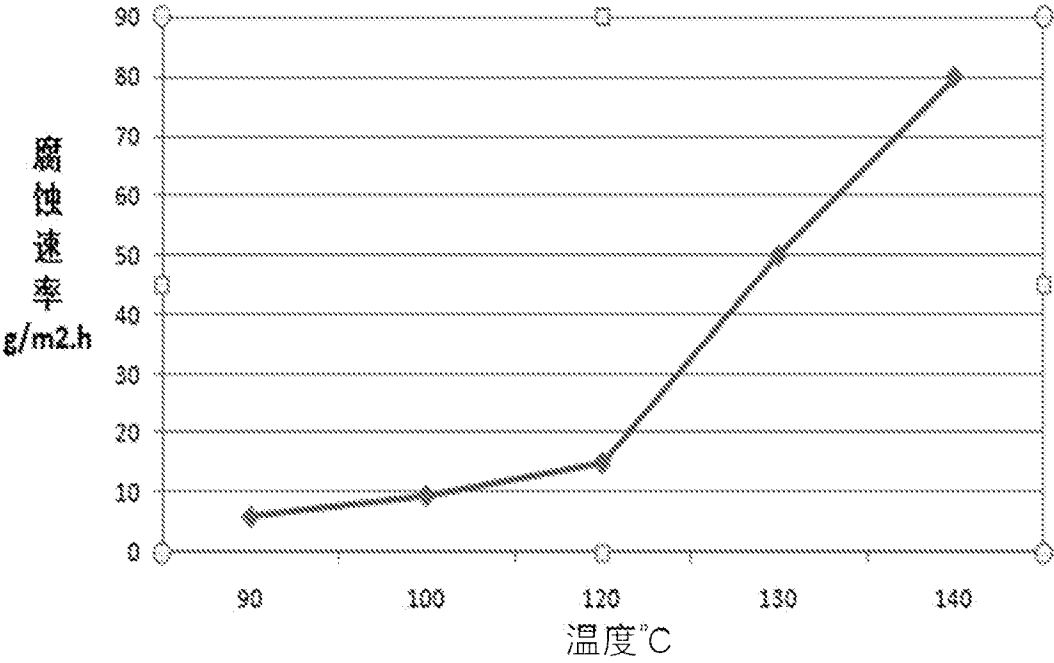


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/071731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 5/12(2006.01)i; C09K 8/54(2006.01)i; C09K 8/74(2006.01)i; C23F 11/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K8; C02F5; C23F11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; ELSEVIER: 缓蚀剂, 酸, 酸化, 醛酮胺, 炔醇, 喹啉, 曼尼希, 增效剂, 胺, 分散剂, corrosion, inhibitor, acid, ketone, amine, acetylenic, alcohol, quinoline, Mannich, synergist, dispersant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110283581 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED) 27 September 2019 (2019-09-27) description paragraphs 8-30, 67-71	1, 5, 6, 8-19
Y	CN 110283581 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED) 27 September 2019 (2019-09-27) description paragraphs 8-30, 67-71	2-4, 7
Y	CN 108753271 A (SINOPEC PETROLEUM ENGINEERING TECHNOLOGY SERVICE CO., LTD. et al.) 06 November 2018 (2018-11-06) claims 1-4	2-4, 7
A	US 4028268 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO.) 07 June 1977 (1977-06-07) entire document	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 February 2022

Date of mailing of the international search report

02 April 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/071731

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110283581	A	27 September 2019	None	
CN	108753271	A	06 November 2018	None	
US	4028268	A	07 June 1977	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/071731

A. 主题的分类

C02F 5/12(2006.01)i; C09K 8/54(2006.01)i; C09K 8/74(2006.01)i; C23F 11/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09K8; C02F5; C23F11

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; ELSEVIER:缓蚀剂, 酸, 酸化, 醛酮胺, 炔醇, 喹啉, 曼尼希, 增效剂, 胺, 分散剂, corrosion, inhibitor, acid, ketone, amine, acetylenic, alcohol, quinoline, Mannich, synergist, dispersant

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 110283581 A (中国石油天然气股份有限公司) 2019年9月27日 (2019 - 09 - 27) 说明书第8-30、67-71段	1、5、6、8-19
Y	CN 110283581 A (中国石油天然气股份有限公司) 2019年9月27日 (2019 - 09 - 27) 说明书第8-30、67-71段	2-4、7
Y	CN 108753271 A (中石化石油工程技术服务有限公司等) 2018年11月6日 (2018 - 11 - 06) 权利要求1-4	2-4、7
A	US 4028268 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 1977年6月7日 (1977 - 06 - 07) 全文	1-19

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年2月25日

国际检索报告邮寄日期

2022年4月2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

曹梦

电话号码 (86-10)-62084995

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/071731

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	110283581	A	2019年9月27日	无	
CN	108753271	A	2018年11月6日	无	
US	4028268	A	1977年6月7日	无	