

## [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97180854.6

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1092280C

[22] 申请日 1997.12.18 [21] 申请号 97180854.6

[30] 优先权

[32] 1996.12.19 [33] DE [31] 19653136.5

[86] 国际申请 PCT/EP97/07112 1997.12.18

[87] 国际公布 WO98/27315 德 1998.6.25

[85] 进入国家阶段日期 1999.6.21

[73] 专利权人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 京特·普施 吕迪格·迈恩

维利巴尔德·布格尔

米夏埃尔·格克

[56] 参考文献

EP707134 1996. 4.17 \_

US4095651 1978. 6.20 \_

US5346013 1994. 9.13 \_

审查员 张 利

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 0 页

[54] 发明名称 在含水天然气井和天然气储藏井中稳定  
气流的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在含水天然气田或天然气藏中稳定  
气流的方法,所述天然气田或天然气藏在每 1000m<sup>3</sup>  
(V<sub>n</sub>)所生产的天然气中夹带至少 50l 水。按照所述方  
法,将一种包括如下组分的分散体注入到含水岩石内:  
A) 作为分散相的有机硅化合物; B) 可与水混溶的亲水分  
散介质,和如果需要的话, C) 一种分散剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

# 权 利 要 求 书

1. 一种在含水天然气井或天然气储藏井中稳定气流的方法，该井在标准温度压力下每 1000 米<sup>3</sup>所生产的天然气中夹带至少 50 升水，其中向含水岩石注入一种分散体，该分散体包括如下组分：

(A) 作为分散相的有机硅化合物，

(B) 与水可混溶的亲水分散介质。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中所述的分散体还包括选择性的组分

(C) 一种分散剂。

3. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中有机硅化合物 (A) 是有机聚硅氧烷，它由通式 (I) ~ (VII) 的单元构成：

|                     |        |
|---------------------|--------|
| $R_3SiO_{1/2}$      | (I),   |
| $R_2SiO$            | (II),  |
| $RSiO_{3/2}$        | (III), |
| $SiO_{4/2}$         | (IV),  |
| $R_2(R'O)SiO_{1/2}$ | (V),   |
| $R(R'O)SiO$         | (VI),  |
| $R'OSiO_{3/2}$      | (VII), |

其中，

R 表示含有 1~18 个碳原子的一价烃基，它可以非强制性地被卤原子，氰基，氨基，烷基氨基，季铵基，巯基，环氧基，酸酐基，羧酸酯基，磺酸酯基，硫酸酯基，磷酸酯基，异氰酸酯基，或聚氧化烯基取代，

R' 表示含有 1~30 个碳原子的一价烃基和氢原子，它可以非强制性地被卤原子，氰基，氨基，烷基氨基，季铵基，巯基，环氧基，酸酐基，羧酸酯基，磺酸酯基，硫酸酯基，磷酸酯基，异氰酸酯基，或聚氧化烯基取代。

4. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中有机硅化合物 (A) 是含有上

面 R 和 OR'基的有机硅烷。

5. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中亲水的与水可混溶的分散介质 (B) 选自脂肪族一元醇，二元醇，醚，二甲基甲酰胺和水。
6. 按照权利要求 2 的方法，其中作为分散剂 (C)，使用的是磺酸盐，羧酸的碱金属盐和铵盐，烷基聚乙二醇醚，烷芳基聚乙二醇醚，或四级烷基和烷基苄基铵盐。
7. 按照权利要求 2 的方法，其中每 100 重量份有机硅化合物 (A) 使用 5~150 重量份的分散剂 (C)。
8. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中通过一钻井将分散体注射到含水岩石，并且随后通过压入气体，使过量的分散体分布到井的附近。

# 说明书

---

## 在含水天然气井和天然气储藏井中稳定气流的方法

本发明涉及一种克服对含水天然气生产井或天然气储藏井中形成连续气流造成妨碍影响的方法。

在天然的地下岩洞内可以发现天然气田和天然气藏，也可以在人工洞穴内发现天然气藏。所说的岩石从其起源来说，是沉积岩或蒸发残渣。这些岩石从来都不是干的，而通常伴有水层，甚至可能伴有扩展的 aquiferen。因此以盐溶液形式存在的水，不仅使井下沉，而且会粘住夹套，并存在于油和气田的产品相中。在钻井和粘固过程中对含水带进行隔离，以及阻止水进入生产井中，从经济方面考虑是很必要的，以使钻井工作从技术上能够实现，并避免或减少费用很高的采出水的分离。

层压明显低于水压的气田或气藏构成一种特殊的情况。如果在井的周围水的饱和度足够高，能够形成连续流，并且水相具有足够的扩散能，则水会渗透到井内，和/或被气体带走。由于在洞穴内水的较高的饱和度，在气相流动过程中压力降增加，流体对井底的压力降低，水柱在井内会升高。如果井的流体压力不够，则会产生不连续的气体产品相，其流速降低。

在各种不同的封闭井中水的进口和粘固方法中，通常使用堵塞材料，例如水泥、膨胀粘土、含有纤维添加剂的环氧树脂，尤其在裂缝岩石的情况下，使用凝胶、含有添加剂和极细的二氧化硅的悬浮液。可以使用两种方法减少水进入生产井，即选择封闭和堵塞。

为堵塞水的进口，必须划好界限，以使岩石上剩余的生产带不会也被堵塞。聚丙烯酰胺，共聚物，和生物聚合物的聚合物溶液凝胶可发挥堵塞作用，但在某些应用也提到硅胶。通过掺和或后加入

交联物质，而使聚合物溶液凝胶化。另一种可能发挥堵塞作用的情况是无机盐或有机聚合物从含水或非水溶剂中的沉淀。

对于在整个含烃层内选择性封闭水的进口，则不必谨慎地选择水的进入点。选择封闭是通过两种不同的方法实现的，即通过亲水聚合物的吸收或通过使岩石表面疏水化。

亲水吸收层增加了对连续流动的水的流动阻力，吸收层的膨胀经常使该流动阻力增加。相反，对于烃相，其渗透性没有显著降低。当岩石被疏水化时，界面张力以相反的毛细压力的形式，对水的进入有部分封闭作用。

对于选择性封闭，通常使用基于聚丙烯酰胺（也以阳离子形式）、共聚物、三元共聚物和生物聚合物的高分子量聚合物。为使岩石表面具有疏水性，已经具体试验过硅烷。

例如，在 SU 1315602 的德温特文摘中，公开了使用四丁氧基钛和相对少量的四丁氧基硅烷或四乙氧基硅烷的混合物来堵塞井以阻止水的进入。由于这些活性化合物具有低的闪点，需要采取复杂的安全预防措施。在 SU 1838587 的德温特文摘中，公开了使用硅酸乙酯来封闭油井或气井，以阻止水的渗透。在这两个例子中，气体的渗透性也大大地降低了。

流动阻力必须足够大以阻止水进入生产井。但是，流动阻力不能如希望那样增加，因为注入的用于封闭的液体必须分散到岩石中以发挥其封闭作用，并且在随后，必须通过置换掉气体中过量的未吸收液体，以冲洗净气体流动路径。特别地，当岩石渗透性低时，流动阻力不能太高，因为否则无法注射处理液体，并且气体不能渗透到处理过的区域。

因此本发明的目的是提供一种组合物，它能够吸附到岩石表面，即使在低渗透性岩石内也容易分布，对水构成长期的流动阻力，但通过排出剩余的处理液体而不妨碍气体的进入，并且在最有利的情

况下，甚至能减少对气体的摩擦阻力，结果得到长期稳定的气体生产。

本发明涉及一种在含水天然气井或天然气储藏井中稳定气流的方法，该井在每 1000 米<sup>3</sup> (S.T.P, 即标准温度压力下) 所生产的天然气中夹带至少 50 升水，其中向含水岩石注入一种分散体，该分散体包括如下组分：

(A) 作为分散相的有机硅化合物，

(B) 与水可混溶的亲水分散介质。

在上述的分散体中还可包括一选择性的组分 (C) 一种分散剂。

所述分散体优选通过一钻井注射到含水岩石。在这种情况下，有机硅化合物 (A) 吸附到岩石表面。优选通过随后压入气体，使过量的分散体分布到井的附近。为实现此目的使用的气体可以是例如空气，氮气，或优选的天然气。

所述分散体很容易分布到含天然气田的岩石内，并且对存在于天然气田的岩石、天然气和生产设备是化学惰性的。

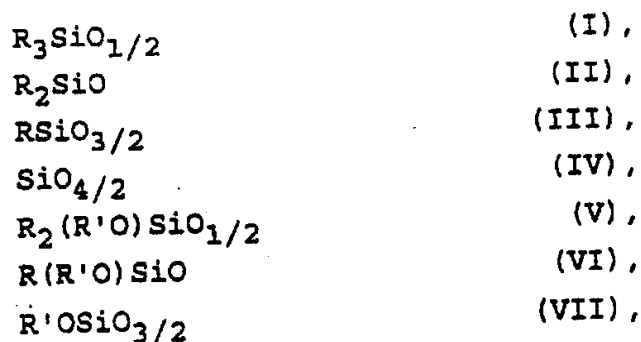
由于有机硅化合物 (A) 和若需要的话，分散剂 (C) 选择性地吸附到岩石表面，进入到洞穴内的分散体发生了变化。岩石内对水的流动阻力大大增加，而对天然气的流动阻力降低。因此水的进入减少，天然气可以更好地流动。天然气几乎不溶于有机硅化合物 (A) 和若适当的分散剂 (C) 中，并且如果没有过量的分散体堵塞流动路径，可以基本不受阻碍地流到生产井内。由于吸收层的表面光滑作用，对注入和生产的气体的摩擦压力降低。这使井的天然气生产率提高。

由于过量的分散体或其降解产物被气体转移到井的周围，在生产中不会发生由于井周围岩石中水的高饱和度造成的问题。

特别地，有机硅化合物 (A) 在天然气田经常具有的 70℃ 和更高温度下是热稳定的。岩石内对水的流动阻力保持较高，并且长时间保持对水的密封作用。

如果在天然气田的岩石内水的流速高，每 1000 米<sup>3</sup>所生产的天然气中含有至少 50 升水。本发明方法特别适合于在每 1000 米<sup>3</sup>所生产的天然气中含有至少 100 升水，尤其是含有至少 500 升水的天然气井和天然气储井。

有机硅化合物优选是有机聚硅氧烷。有机聚硅氧烷 (A) 优选由通式 (I) ~ (VII) 的单元构成：



其中，

R 表示含有 1~18 个碳原子的一价烃基，它可以非强制性地被卤原子，氰基，氨基，烷基氨基，季铵基，巯基，环氧基，酸酐基，羧酸酯基，磺酸酯基，硫酸酯基，磷酸酯基，异氰酸酯基，或聚氧化烯基取代，

R' 表示含有 1~30 个碳原子的一价烃基和氢原子，它可以非强制性地被卤原子，氰基，氨基，烷基氨基，季铵基，巯基，环氧基，酸酐基，羧酸酯基，磺酸酯基，硫酸酯基，磷酸酯基，异氰酸酯基，或聚氧化烯基取代。

烃基 R 和 R' 的实例是烷基，例如甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，叔丁基，正戊基，异戊基，新戊基和叔戊基；己基，例如正己基；庚基，例如正庚基；辛基，例如正辛基，和如 2, 2, 4-三甲基戊基的异辛基；壬基，例如正壬基；癸基，例如正癸基；十二烷基，例如正十二烷基；十八烷基，例如正十八烷基；链烯基，例如乙烯基，烯丙基和 5-己烯-1-基；环烷基，例如环戊基，环己基，环庚基和甲基环己基；芳基，例如苯基，萘基，蒽基和菲基；

烷芳基，例如邻-，间-，对-甲基苯基，二甲基苯基和乙基苯基；芳烷基，例如苄基，和 $\alpha$ -及 $\beta$ -苯基乙基。

取代的 R 和 R' 基的实例是氟基烷基，例如  $\beta$ -氟乙基，和被氟，氯，或溴原子卤化的烃基，例如卤代烷基，如 3, 3, 3-三氟正丙基，2, 2, 2, 2', 2', 2'-六氟异丙基，七氟异丙基，和卤代芳基，如邻-，间-，和对-氯苯基。

优选至少 90 摩尔% 的 R 基是甲基, 乙基, 或丙基, 更优选甲基。

聚氧化烯基取代的 R 和 R' 的实例是通式 (VIII) 的基团



其中，

$R^1$  表示  $C_1 \sim C_6$  的二价亚烷基,

$R^2$  表示氢原子, 或  $C_1 \sim C_6$  的一价烃基,

$R^3$  表示氢原子,  $C_1 \sim C_6$  的一价烃基,  $C_1 \sim C_8$  的酰基, 乙基醚基, 或甲硅烷基,

c 表示 0, 1, 2, 3, 4 或 5 的值, 优选 2 或 3,

d 表示 1~100 的整数, 优选 1~10。

二价的  $R^1$  基的实例是饱和的直链或支链或环状亚烷基，例如亚甲基，亚乙基，亚丙基，亚丁基，亚戊基，亚己基，2-甲基亚丙基，亚环己基，或不饱和亚烷基，例如亚丙烯基和亚己烯基。

一价的  $R^2$  和  $R^3$  基的实例是上面  $R$  和  $R'$  基所列出的实例。酰基的实例是乙酰基，乙基醚基的实例是四氢吡喃基，甲硅烷基的实例是三甲基甲硅烷基。

更进一步地，聚氧化烯基取代的 R 和 R' 的实例是通式 (IX) 的基团



其中  $R^2$ ,  $c$ ,  $d$  具有上面通式 (VIII) 中所给出的含义。

有机聚硅氧烷 (A) 中优选至少 20 摩尔%的单元具有通式 (V) ~ (VII) 的结构。

有机聚硅氧烷 (A) 优选含有至少 50 重量%，更优选含有至少 80 重量%的有机聚硅氧烷 (A1)，它由至少 90 摩尔%，更优选至少 95 摩尔%的通式 (II) 的单元构成。特别地，有机聚硅氧烷 (A1) 在 25°C 的平均粘度优选为 5~2,000,000 mPa·s，更优选为 350~60,000 mPa·s。

有机聚硅氧烷 (A) 优选含有至少 2 重量%，更优选至少 5 重量%，并优选最多 70 重量%的有机聚硅氧烷树脂 (A2)，它由至少 90 摩尔%，更优选至少 95 摩尔%的通式 (I)、(IV) 和 (V) 的单元构成。有机聚硅氧烷树脂 (A2) 在室温下可以例如是固体，并且对于每个通式 (IV) 的单元，显示 0.25~1.25 个通式 (I) 的单元。这些优选的有机聚硅氧烷树脂 (A2) 在制备过程中可以获得总计高达 5 重量%的键合到 Si 上的烷氧基或羟基。有机聚硅氧烷树脂 (A2) 与聚二甲基硅氧烷通常不完全混溶。

尽管在通式 (I) ~ (III) 中没有指明，但氢原子可以取代部分 R 基直接键合到硅原子上。然而这不是优选的。

交联的有机聚硅氧烷也是合适的。这样，例如含水聚硅氧烷分散体也是可以使用的，该分散体除去水分后形成弹性体。

有机硅化合物还优选是有机硅烷。有机硅烷 (A) 优选含有上述的 R 和 OR' 基。在有机硅烷 (A) 中优选存在至少一个 R 基。

有机硅烷 (A) 优选含有 1 或 2 个 R 基和 2 或 3 个 OR' 基。OR' 基优选是  $C_1 \sim C_6$  的烷氧基，更优选  $C_2$  或  $C_3$  的烷氧基。R 基优选是

非取代的，或氨基或烷基氨基取代的  $C_1 \sim C_{12}$  的烷基。

不用分散剂 (C) 即可在分散介质 (B) 中自发地形成分散体的有机硅化合物，即所谓的自分散有机硅化合物，特别是有机聚硅氧烷，也是合适的。

优选至少 10 重量份，更优选至少 50 重量份的亲水性的与水可混溶的分散介质 (B)，优选与 100 重量份水混溶。亲水性的与水可混溶的分散介质 (B) 优选为极性物质，例如脂肪族一元醇，如甲醇，乙醇，正丙醇和异丙醇，乙二醇，醚，如二噁烷和四氢呋喃，二甲基甲酰胺，和特别优选的水。

合适的分散剂 (C) 是多种活性化合物，可分为表面活性分散剂，例如非离子、阴离子、阳离子和两性分散剂；部分表面活性分散剂，例如高分子量物质和天然产物；和通常具有低表面活性的分散剂，例如无机和特殊分散助剂。 Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry], Verlag Chemie Weinheim, 4<sup>th</sup> Edition 1975, Volume 10, pp. 449-473 对此进行了概述。

分散剂 (C) 优选选自下列分散助剂：

1. 烷基硫酸盐，例如含有链长为 8~18 个碳原子的烷基硫酸盐，含有 8~18 个碳原子的疏水基和 1~40 环氧乙烷 (EO) 单位或环氧丙烷 (PO) 单位的烷基醚硫酸盐。

2. 磺酸盐，例如含有 8~18 个碳原子的烷基磺酸盐，其含有 8~18 个碳原子的烷芳基磺酸盐，磺化琥珀酸与含有 4~15 个碳原子的一元醇或烷基酚的酯和半酯；如果合适，这些醇或烷基酚也可以用 1~40 个 EO 单位乙氧基化。

3. 羧酸和聚 (亚烷基二醇) 醚羧酸的碱金属盐和铵盐，其含有 8~20 个碳原子的烷基，芳基，烷芳基或芳烷基，和 1~40 个 EO 或 PO 单位。

4. 部分磷酸酯及其碱金属盐和铵盐, 例如含有 8~20 个碳原子的有机基的烷基和烷芳基磷酸盐, 含有 8~20 个碳原子的烷基或烷芳基和 1~40 个 EO 单位的烷基醚磷酸盐或烷芳基醚磷酸盐。

5. 烷基聚乙二醇醚, 优选含有 2~40 个 EO 单位和 4~20 个碳原子的烷基的烷基聚乙二醇醚。

6. 含有 2~40 个 EO 单位和 8~20 个碳原子的烷基和芳基的烷芳基聚乙二醇醚。

7. 含有 8~40 个 EO 或 PO 单位的氧化乙烯/氧化丙烯 (EO/PO) 嵌段共聚物。

8. 含有 6~24 个碳原子和 2~40 个 EO 单位的脂肪酸聚乙二醇酯。

9. 甘油、山梨醇和季戊四醇的脂肪酸酯。

10. 通式为  $R''-O-Z_0$  的烷基多糖苷, 其中  $R''$  表示平均含有 8~24 个碳原子的直链或带支链的饱和或不饱和的烷基,  $Z_0$  表示寡糖苷基, 含有平均  $0=1\sim10$  个己糖或戊糖单位或其混合物。

11. 含有极性基团的线形有机聚硅氧烷, 含有最高达 24 个碳原子的烷氧基, 和/或最高达 40 个 EO 和/或 PO 基团。

12. 含有 8~24 个碳原子的一级、二级和三级脂肪胺与醋酸、硫酸、盐酸和磷酸形成的盐。

13. 四级烷基和烷基苄基铵盐, 其中烷基含有 1~24 个碳原子, 优选卤化物, 硫酸盐, 磷酸盐, 醋酸盐和氢氧化物。

14. 烷基吡啶鎓盐, 烷基咪唑啉鎓盐, 和烷基噁唑啉鎓盐, 其中烷基链含有最高达 18 个碳原子, 优选以其卤化物, 硫酸盐, 磷酸盐和醋酸盐形式使用。

15. 高分子量物质, 例如聚合物, 如聚乙烯醇, 和混合聚合物, 如乙酸乙烯酯/乙烯共聚物。

16. 天然物质及其转化产物, 例如多糖或纤维素和纤维素衍生

物，如纤维素醚。

可以使用一种分散剂，或多种分散剂的混合物。

特别优选的分散剂是上面 1, 2, 3, 5, 6, 7 和 8, 12, 13, 15, 16 所列的分散剂，更优选的是 2, 3, 5, 6 和 13 所列的分散剂。

每 100 重量份有机硅化合物 (A) 优选使用 2.5~250 重量份，更优选 5~150 重量份，最优选 10~70 重量份的分散剂 (C)。

分散体可含有添加剂 (D)，例如填料，杀真菌剂，杀菌剂，杀藻剂，生物杀伤剂，增味剂，腐蚀抑制剂，天然油，增稠剂，湿润剂，辅助表面活性剂和有机溶剂。

分散体中可含有少量制备过程带来的有机溶剂。尤其在制备有机聚硅氧烷树脂时经常使用有机溶剂或天然油。如果分散体中含有有机溶剂，其含量基于每 100 重量份有机硅化合物 (A)，优选最多为 50 重量份，更优选为 5~20 重量份。

每 100 重量份有机硅化合物 (A) 中填料的含量优选最高为 20 重量份，更优选为 2~8 重量份。

分散体的制备对本领域技术人员是已知的。

对于待用的分散体，基于所使用的分散体的重量，其有机硅化合物组分 (A)，分散介质 (B)，分散剂 (C)，和若合适的，添加剂 (D) 的总和优选为 0.01~25 重量%，更优选为 0.05~10 重量%，最优选为 0.1~2 重量%。

分散体的平均颗粒大小优选最大为 1000nm，更优选为 5nm~250nm。

可以使分散体的组成、颗粒大小和浓度与在气田中占优势的岩石的类型和诸如温度和盐含量之类的条件相匹配，以使分散体即使在极端的条件下也可以注入。优选使颗粒的大小小于岩石内孔洞的大小。通过提高分散体中的有机硅化合物组分 (A)，分散介质 (B)，分散剂 (C)，和若合适的，添加剂 (D) 的含量，可以使注入到岩

石的分散介质保持较少。分散体的浓度可以与岩石的性质，例如渗透性和渗透深度相匹配。在高渗透性的情况下，可以使用较少量的较粗分散的分散体，该分散体的有机硅化合物组分（A），分散介质（B），分散剂（C），和若合适的，添加剂（D）具有较高的含量。在低岩石渗透性的情况下，使用较大量的较细分散的具有较低浓度的分散体。

在分散介质（B）中不形成有机硅化合物（A）的物质也是合适的，这些物质在分散介质（B）中原是可溶的，但在达到工作条件时是不可溶的。可以提及的这些物质的实例是乙二醇官能化的硅油，它在极性分散介质例如水中是可溶的，但随后在升高的温度下，达到浊点。

在下面的实施例中，除非另外指出，则

- a) 所有的量是基于重量；
- b) 所有的压力是 0.1013MPa（绝压）；
- c) 所有的温度是 20°C；
- d) S. T. P. 指标准条件（0°C，0.1013MPa（绝压））；
- e) PV = 孔体积；
- f) 气体使用氮气。

## 实施例

实施例按指定的时间顺序以如下方式进行：

将由干的 Bentheimer 砂石制成的长 0.1m，直径 0.03m 的芯装在一个 Hassler 测试池内。

使氮气以 50m/d 的恒定流速通过每个芯。测量芯的进口与芯的出口间的压力差  $\Delta p_g$ 。

用可压缩流体的 Darcy 等式（1）计算气体的渗透性  $k_g$ ：

$$k_g = \frac{2Q_g \mu_g p_0 L}{A(p_1^2 - p_2^2)} \quad (1),$$

其中,  $Q_g$  表示气体流速,  $\mu_g$  表示气体粘度,  $p_0$  表示大气压力 0.1013MPa,  $L$  表示芯长度,  $A$  表示芯截面积,  $p_1$  表示注射压力,  $p_2$  表示芯出口压力。气体渗透性  $k_g$  列在下表 III 中。

然后在一保干器内, 在减压到 0.002MPa 的压力下, 将芯用水饱和, 并放入 Hassler 测试池内, 使水以 5m/d 的恒定流速通过该芯。测量芯的进口与芯的出口间的压力差  $\Delta p_w$ 。

用不可压缩流体的 Darcy 等式 (2) 计算比水渗透性  $k_w$ :

$$k_w = \frac{2Q_w \mu_w L}{A(p_1 - p_2)} \quad (2),$$

其中,  $Q_w$  表示水的流速,  $\mu_w$  表示水的粘度,  $L$ ,  $A$ ,  $p_1$  和  $p_2$  的含义同上。比水渗透性  $k_w$  列在下表 III 中。

将 20 倍孔体积 (PV) 的硅氧烷乳液注入到芯内。测量芯的进口与芯的出口间的压力差  $\Delta p_e$ 。作为流动阻力的一种量度, 计算阻力系数  $RF = \Delta p_e / \Delta p_w$ , 并列在下表 III 中。

将 20 倍孔体积的水注入到芯内。在乳液作为保留相存在下, 测量芯的进口与芯的出口间的压力差  $\Delta p_{wr}$ 。作为剩余流动阻力的一种量度, 计算剩余阻力系数  $RRF = \Delta p_{wr} / \Delta p_w$ , 并列在下表 III 中。

在实施例 1~4 中研究了下表 I 中详细描述 4 个硅氧烷乳液。

与这些研究平行, 研究了剩余硅油乳液对气体渗透性的影响, 研究是在同样的芯和如实施例 1 和 3 的乳液系统下进行的, 研究了对反应器中水的阻力。

将表征值列于表 IV 的干芯, 在一保干器内, 在减压到 0.002MPa 的压力下, 用水饱和, 放入 Hassler 测试池内, 并使水以 5m/d 的恒

定流速通过这些芯。测量芯的进口与芯的出口间的压力差，按照等式(2)，在 100% 水饱和度下，确定了水的渗透性。然后用流速为 500m/d 的气体置换水，直到剩余水饱和度达到孔体积的 10~15%。收集被置换的水相，由原来水的量和被置换的水的量间的体积平衡，按照等式 (3)，测定了剩余水饱和度：

$$S_{wr} = \frac{V_{wi} - V_{wp}}{V_{wi}} \quad (3),$$

其中， $V_{wi}$  表示原来存在于芯内的水的体积， $V_{wp}$  表示产生的水的体积。

在 50m/d 的气体流速下，测量芯的进口与芯的出口间的压力差，并按照公式 (1) 计算在剩余水饱和度下气体的渗透性。

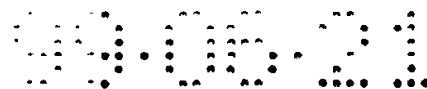
然后使 20 倍孔体积 (PV) 的硅油乳液以 5m/d 的流速流过芯，并用流速为 500m/d 的气体置换硅油乳液，直到剩余乳液饱和度达到孔体积的 10~15%。按照等式 (3)，按用气体置换水的同样方式，测定饱和度。

按在剩余水饱和度下测量气体渗透性的同样方式，测量处理过的芯的气体渗透性。在表 IV 中，比较了对于剩余水饱和度和剩余乳液饱和度的气体渗透性。在此使用的相对气体渗透性，即不考虑尺寸的气体渗透性，是芯在剩余水饱和度或剩余乳液饱和度下的气体渗透性与比气体渗透性的比率。与文献中引用的处理结果相反，气体渗透性不降低，反而升高。

表 I

| 分散体 | SC%   | 活性化合物                                                           | 乳化剂体系/共溶剂                                                                                                                   |
|-----|-------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | 52.00 | 33%的化学式为 X 的氨基官能化的硅油，氨基数为 0.25，粘度为 200mm <sup>2</sup> /s, R=Me  | 5%二甘醇单丁醚<br>13%三甲基壬基聚乙二醇醚，含有 6 个 EO 单位<br>1%脂肪醇聚乙二醇醚，含有一个 C <sub>16</sub> ~C <sub>18</sub> 饱和烷基和 25 个 EO 单位<br>作为防腐剂的氯化苄烷基铵 |
| 2   | 50.00 | 33%的化学式为 X 的氨基官能化的硅油，氨基数为 0.15，粘度为 5000mm <sup>2</sup> /s, R=OH | 5%二甘醇单丁醚<br>11%异十三烷基聚乙二醇醚，含有 5 个 EO 单位<br>1%脂肪醇聚乙二醇醚，含有一个 C <sub>16</sub> ~C <sub>18</sub> 饱和烷基和 25 个 EO 单位<br>作为防腐剂的氯化苄烷基铵 |
| 3   | 39.00 | 35%的封端的 PDMS，粘度为 12,500mm <sup>2</sup> /s                       | 4%异十三烷基聚乙二醇醚，含有 10 个 EO 单位<br>作为防腐剂的 Kathon                                                                                 |
| 4   | 41.00 | 35%的封端的 PDMS，粘度为 12,500mm <sup>2</sup> /s                       | 3% C <sub>14</sub> ~C <sub>15</sub> 烷基磺酸盐<br>3%三乙醇胺 C <sub>12</sub> ~C <sub>14</sub> 烷基硫酸盐<br>作为防腐剂的甲醛                      |

化学式 X:  $\text{RSiMe}_2\text{O}[\text{SiMe}_2\text{O}]_m[\text{SiMeR}'\text{O}]_n\text{SiMe}_2\text{R}$ , 其中  $\text{R}' =$



含有 10 重量%的硅氧烷活性化合物 (A) 的乳液 1~4 的粘度列于下表 II 中。这些粘度是在 25℃, 于  $11\text{s}^{-1}$  的剪切率下测得的。如实施例使用的那样, 在用蒸馏水将硅氧烷活性化合物 (A) 稀释到浓度为 0.2 重量%的情况下, 稀释液的粘度基本上与水的粘度相同。

表 II

| 硅氧烷乳液 | 粘度[mPa·s] |
|-------|-----------|
| 1     | 3.27      |
| 2     | 1.42      |
| 3     | 1.26      |
| 4     | 1.62      |

表 III

| 实施例<br>硅氧烷<br>乳液 | 芯材料 Bentheimer 砂石 |                               |                              | 在不同的注入硅氧烷乳液的孔<br>体积倍率下的 RF 值 |      |      |      | 在不同的注入水的孔体积倍率下<br>的 RF 值 |      |      |      |
|------------------|-------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------|------|------|--------------------------|------|------|------|
|                  | 孔隙度               | 气体渗透性<br>$k_g[\mu\text{m}^2]$ | 水渗透性<br>$k_w[\mu\text{m}^2]$ | 5                            | 10   | 15   | 20   | 5                        | 10   | 15   | 20   |
| 1                | 0.208             | 1.99                          | 1.82                         | 0.97                         | 0.94 | 0.94 | 0.98 | 1.21                     | 2.1  | 2.72 | 3.1  |
| 2                | 0.221             | 2.85                          | 2.61                         | 1.03                         | 1.11 | 1.23 | 1.3  | 1.89                     | 2.49 | 3.06 | 3.5  |
| 3                | 0.234             | 3.41                          | 3.31                         | 0.91                         | 0.91 | 0.91 | 0.97 | 1.12                     | 1.36 | 1.85 | 2.4  |
| 4                | 0.234             | 3.21                          | 3.2                          | 0.97                         | 1    | 1.05 | 1.15 | 1.73                     | 2.39 | 2.86 | 3.35 |

注射前的 RF 值定义为 1。在用水后浸没期间, RRF 值不断增加。在加入 20 倍孔体积的水后, RRF 值的增加仍然没有结束。所述的分散体对水构成长期的流动阻力。

表 IV

| 硅氧烷乳液<br>体系 | 芯材料: Benth.砂石 |                          | 剩余水<br>饱和度<br>$S_{wr}\%$ | 相对气体<br>渗透性 | 剩余乳液<br>饱和度<br>% | 相对气体<br>渗透性 |
|-------------|---------------|--------------------------|--------------------------|-------------|------------------|-------------|
|             | 孔隙度           | 比气体渗透性<br>$k_g[\mu m^2]$ |                          |             |                  |             |
| 1           | 0.208         | 1.99                     | 15                       | 0.7         | 15               | 0.74        |
| 2           | 0.234         | 3.41                     | 13                       | 0.7         | 13               | 0.8         |