



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666414 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310684666. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 12. 12

C09K 8/035 (2006. 01)

(71) 申请人 中国石油集团渤海钻探工程有限公司

地址 300457 天津市滨海新区开发区黄海路
106 号渤海钻探工程有限公司科技开
发处

(72) 发明人 张现斌 黄达全 王伟忠 郭剑梅
马运庆 管恩翠 张向明 宋学文
李振杰

(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 陈昌娟

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂及其制备方法,该调节剂是由二聚脂肪酸和多元胺在 120 ~ 160℃ 条件下进行酰胺化反应,再将反应产物与溶剂均匀混合制得;所述二聚脂肪酸中二聚体的含量大于 78wt%;所述多元胺为含有 2 ~ 5 个胺基的多乙烯多胺的同系物;二聚脂肪酸中羧基与多元胺中胺基的摩尔比为 1:0.2 ~ 1.2。制备过程是在连接有 Dean-Stark 接收器的反应容器中完成的。该聚酰胺基胺流型调节剂分子量大,活性官能团多,能形成多点吸附,难以从有机土表面解吸附,在高温下持续有效,性能稳定。且其制备过程简单,反应条件易于控制。

1. 一种矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂,其特征在于:由二聚脂肪酸和多元胺在 $120 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 条件下进行酰胺化反应,反应完成后,将制得的产物与溶剂按照质量比 $0.5 \sim 1.5:1$ 混合均匀制得;

所述二聚脂肪酸中二聚体的含量大于 78wt%;

所述多元胺为含有 2 ~ 5 个胺基的多乙烯多胺的同系物;

所述二聚脂肪酸中羧基与多元胺中胺基的摩尔比为 $1:0.2 \sim 1.2$;

所述溶剂为二乙二醇单甲基醚、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇单丁醚或二丙二醇单甲基醚,或者这四种物质中任意一种与矿物油任意比的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂,其特征在于:所述二聚脂肪酸中羧基与多元胺中胺基的摩尔比为 $1:0.4 \sim 0.8$,优选为 $1:0.7$ 。

3. 如权利要求 1 所述的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂,其特征在于:所述二聚脂肪酸为单体酸、二聚脂肪酸和三聚脂肪酸的混合酸。

4. 如权利要求 3 所述的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂,其特征在于:所述单体酸的含量为 $2 \sim 22\text{wt}\%$,二聚脂肪酸的含量为 $78\% \sim 98\text{wt}\%$,三聚脂肪酸的含量为 $0 \sim 12\text{wt}\%$ 。

5. 如权利要求 1 所述的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂,其特征在于:所述多元胺为为乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺或四乙烯五胺。

6. 如权利要求 1 所述的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂,其特征在于:所述酰胺化反应制得产物与溶剂的质量比为 $0.8 \sim 1.2:1$,优选 $1:1$ 。

7. 如权利要求 1 所述的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂,其特征在于:所述矿物油为 5# 工业白油。

8. 如权利要求 7 所述的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂,其特征在于:所述溶剂为二醇单甲基醚与 5# 工业白油以质量比 $10 \sim 90:90 \sim 10$ 混合的复合溶剂;两者质量比优选 $30 \sim 80:70 \sim 20$,最优选为 $60:40$ 。

9. 如权利要求 1 中所述的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

1) 以二聚脂肪酸中羧基与多元胺中胺基的摩尔比为 $1:0.2 \sim 1.2$ 分别称取二聚体含量大于 78wt% 的二聚脂肪酸和多元胺;

2) 将步骤 1) 称取的物质置入连接有 Dean-Stark 接收器的反应容器中,在搅拌、 $120 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 、通有氮气条件下反应 $1 \sim 3\text{h}$,得到初成品;

3) 将所述初成品与溶剂按照质量比 $0.5 \sim 1.5:1$ 混合均匀,即得所述矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂;其中所述溶剂为二乙二醇单甲基醚、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇单丁醚或二丙二醇单甲基醚,或者这四种物质中的任意一种与矿物油以任意比的混合物。

10. 如权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于:步骤 2) 的反应温度为 $140 \sim 160^{\circ}\text{C}$,优选 $150 \sim 155^{\circ}\text{C}$ 。

矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石油和天然气行业用钻井液,特别涉及一种矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着现代钻井技术的发展,油基钻井液因其具有润滑性好、抑制性强、对地层伤害小等优良性能成为各种复杂地层钻探的首要选择。但是油基钻井液悬浮性差,可能形成岩屑床,因此,悬浮能力是决定油基钻井液性能的参数之一,直接影响到井眼净化效果、加重材料沉降、当量循环密度、压力激动和抽吸压力等。只有适当的悬浮能力并保持其稳定,才能成功钻探复杂井,尤其是深水井、高温高压井和安全密度窗口窄的井段。

[0003] 早期作为油基钻井液的增黏提切剂——有机土被广泛使用。但是,有机土高温易稠化、降低油基钻井液的使用寿命,减小油基钻井液的固相容量,污染低渗透储层。随着环境保护要求的日益严格,低/无芳烃的矿物油和合成基础油取代柴油后,常规有机土在这类环保型基础油中分散悬浮性能较低,往往需要较高浓度的有机土,才可达到悬浮加重材料和井眼净化的效果,经过井底高温,造成环保型油基/合成基钻井液塑性粘度增加,机械钻速降低,在多套压力系统的复杂地层中引发井下事故。

[0004] 早期研究认为,提高钻井液的悬浮能力通过增加钻井液黏度实现,并开发了丁苯橡胶等油溶性高分子材料。随着工业实践和科学研究的深入,出现一些新的观点并逐步在石油钻探行业得到应用:在矿物油和合成基钻井液中添加一类低粘度(低分子量的)油溶性的极性有机物质,可以显著改善有机土的胶凝行为,提高体系的动切力、低剪切速率粘度等,油基钻井液达到“低粘高切”的“快速弱凝胶”的状态。

[0005] 目前,国内矿物油基钻井液技术处于发展阶段,与国外相比有较大的差距。为了达到所需的悬浮性质,往往添加了过高浓度的有机土,在井底高温条件下,有机土分散程度增加,钻井液稠化严重,塑性粘度激增;而为解决这一问题,现场施工中加入多元醇类,如乙二醇、甘油和聚乙二醇等;醚类,如二乙二醇和二甲基醚;小分子酰胺类,如甲酰胺、乙酰胺等物质。这些小分子物质在高温下可从有机土表面解吸附,从而减少钻井液的胶凝结构。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂,其分子量大,活性官能团多,能形成多点吸附,难以从有机土表面解吸附,在高温下持续有效,性能稳定。

[0007] 本发明的另一目的在于提供一种矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂的制备方法,该方法工艺过程简单、可精细控制反应条件;在不影响使用效果的前提下采用复合溶剂,减少极性溶剂的使用量,降低成本;且最终制得的聚酰胺基胺类流型调节剂的产品性状与性能稳定。

[0008] 为此,本发明的技术方案为:

[0009] 一种矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂,由二聚脂肪酸和多元胺在 120 ~ 160℃ 条件下进行酰胺化反应,反应完成后,将制得的产物与溶剂按照质量比 0.5 ~ 1.5 :1 混合均匀制得;所述二聚脂肪酸中二聚体的含量大于 78wt%;所述多元胺为含有 2 ~ 5 个胺基的多乙烯多胺的同系物;所述二聚脂肪酸中羧基与多元胺中胺基的摩尔比为 1:0.2 ~ 1.2,优选 1:0.4 ~ 0.8,更优选 1:0.7;所述溶剂为二乙二醇单甲基醚、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇单丁醚或二丙二醇单甲基醚,或者这四种物质中任意一种与矿物油任意比的混合物。

[0010] 所述二聚脂肪酸为单体酸、二聚脂肪酸和三聚脂肪酸的混合酸,其中所述单体酸的含量为 2 ~ 22wt%,二聚脂肪酸的含量为 78% ~ 98wt%,三聚脂肪酸的含量为 0 ~ 12wt%。

[0011] 所述多元胺为为乙二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺或四乙烯五胺。

[0012] 所述酰胺化反应制得产物与溶剂的质量比为 0.8 ~ 1.2:1,优选 1:1。

[0013] 所述矿物油为 5# 工业白油,所述溶剂为二醇单甲基醚与 5# 工业白油以质量比 10 ~ 90:90 ~ 10 混合的复合溶剂;两者质量比优选 30 ~ 80:70 ~ 20,最优选为 60:40。

[0014] 一种矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂的制备方法,包括如下步骤:

[0015] 1) 以二聚脂肪酸中羧基与多元胺中胺基的摩尔比为 1:0.2 ~ 1.2 分别称取二聚体含量大于 78wt% 的二聚脂肪酸和多元胺;

[0016] 2) 将步骤 1) 称取的物质置入连接有 Dean-Stark 接收器的反应容器中,在搅拌、120 ~ 160℃、通有氮气条件下反应 1 ~ 3h,得到初成品;此步反应温度优选为 140 ~ 160℃,更优选为 150 ~ 155℃。

[0017] 3) 将所述初成品与溶剂按照质量比 0.5 ~ 1.5 :1 混合均匀,即得所述矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂;其中所述溶剂为二乙二醇单甲基醚、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇单丁醚或二丙二醇单甲基醚,或者这四种物质中的任意一种与矿物油以任意比的混合物。

[0018] 本发明制备的聚酰胺基胺类流型调节剂是一类由二聚脂肪酸与多元有机胺缩合制备的非尼龙材料类聚酰胺物质,缩合反应的特点决定了伯胺基、仲胺基和酰胺基等极性官能团在聚合物分子中均匀分布,这类活性官能团即可在有机土表面形成多点吸附,增强了有机土在非极性环境中的相互作用,提高了胶凝性质,高温下不易解吸附,在井底高温依然能够保持一定的胶凝结构。另外,在制备方法上,本发明在专利 CN103012180A 所公开方法的基础上进一步优化,由三种原料改为两种原料,由两步投料改为一步投料,由两步高温反应改为一步高温反应,降低了工艺过程的控制难度,节省了能耗,降低了劳动强度。

具体实施方式

[0019] 本发明矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂主要是由羧酸酰胺化反应制得的,生成的官能团主要是酰胺,反应过程中生成水。但在脂肪酸与多元胺反应过程中,会生成部分分子量较高的交联产物。如果在高温条件下反应时间过长,会发生部分交联反应,但并不影响制得产品的性能。如果交联过度,那么交联产物难以溶解、分散,将不能得到应用。

[0020] 为了得到性能优异的产品,不仅需要控制反应物的类型,也需严格控制反应时间。

[0021] 以下结合实施例对本发明进行详细描述。

[0022] 实施例 1

[0023] 在带有搅拌器、温度计、通氮气装置(惰性气体保护并携带水汽)和 Dean-Stark 接收器的四口反应器中加入按胺基数量与羧基数量之比为 0.4:1.0 的二乙烯三胺和二聚脂肪酸(78wt% 二聚酸、10wt% 单体酸及 12wt% 三聚酸),用恒温油浴加热至 110℃ 反应 0.5h,再升温至 150℃,反应 3.0h 即得本发明矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂。将得到的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂与溶剂以质量比 1:1 混合均匀,得到产品 PAA-1;其中:溶剂为质量比为 60:40 的二丙二醇单甲醚与 5# 工业白油的混合物。

[0024] 实施例 2

[0025] 在带有搅拌器、温度计、通氮气装置(惰性气体保护并携带水汽)和 Dean-Stark 接收器的四口反应器中加入按胺基数量与羧基数量之比为 0.7:1.0 的三乙烯四胺和二聚脂肪酸(92wt% 二聚酸、2.5% 单体酸及 5.5% 三聚酸),用恒温油浴加热至 110℃ 反应 0.5h,再升温至 160℃,反应 2.0h 即得本发明矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂。将得到的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂与溶剂以质量比 1:1 混合均匀,得到产品 PAA-2;其中:溶剂为质量比为 60:40 的二丙二醇单甲醚与 5# 工业白油的混合物。

[0026] 实施例 3

[0027] 在带有搅拌器、温度计、通氮气装置(惰性气体保护并携带水汽)和 Dean-Stark 接收器的四口反应器中加入按胺基数量与羧基数量之比为 0.8:1.0 的三乙烯四胺和二聚脂肪酸(98wt% 二聚酸和 2wt% 单体酸),用恒温油浴加热至 110℃ 反应 0.5h,再升温至 160℃,反应 1.5h 即得本发明矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂。将得到的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂与溶剂以质量比 1:1 混合均匀,得到产品 PAA-3;其中:溶剂为质量比为 60:40 的二丙二醇单甲醚与 5# 工业白油的混合物。

[0028] 实施例 4

[0029] 在带有搅拌器、温度计、通氮气装置(惰性气体保护并携带水汽)和 Dean-Stark 接收器的四口反应器中加入按胺基数量与羧基数量之比为 0.8:1.0 的四乙烯五胺和二聚脂肪酸(98wt% 二聚酸和 2wt% 单体酸),用恒温油浴加热至 110℃ 反应 0.5h,再升温至 150℃,反应 1.5h 即得本发明矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂。将得到的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂与溶剂以质量比 1:1 混合均匀,得到产品 PAA-4;其中:溶剂为质量比为 60:40 的二丙二醇单甲醚与 5# 工业白油的混合物。

[0030] 实施例 5

[0031] 在带有搅拌器、温度计、通氮气装置(惰性气体保护并携带水汽)和 Dean-Stark 接收器的四口反应器中加入按胺基数量与羧基数量之比为 0.8:1.0 的乙二胺和二聚脂肪酸(98wt% 二聚酸和 2wt% 单体酸),用恒温油浴加热至 110℃ 反应 0.5h,再升温至 155℃,反应 1.5h 即得本发明矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂。将得到的矿物油基钻井液用聚酰胺基胺流型调节剂与溶剂以质量比 1:1 混合均匀,得到产品 PAA-5;其中:溶剂为质量比为 60:40 的二丙二醇单甲醚与 5# 工业白油的混合物。

[0032] 注:实施例中所述三种二聚脂肪酸分别为二聚脂肪酸(78wt% 二聚酸、10wt% 单体酸及 12wt% 三聚酸)、二聚脂肪酸(92wt% 二聚酸、2.5% 单体酸及 5.5% 三聚酸)和二聚脂肪酸(98wt% 二聚酸和 2wt% 单体酸),其商品名称均为二聚脂肪酸或二聚酸,只是具体含量不同,括号中是具体技术指标。

[0033] 应用实验:配制矿物油基钻井液

[0034] 配方组成：

[0035] 5# 白油：矿物油基钻井液基油；

[0036] 有机膨润土：增粘剂；

[0037] 氧化钙：碱度控制剂；

[0038] BZ-OFL-II：沥青类降滤失剂；

[0039] PAA：本发明制得的聚酰胺基胺流型调节剂；

[0040] SPAN-80：润湿剂；

[0041] 石灰石粉：加重材料；

[0042] 重晶石：加重材料；

[0043] 配置过程：将 SPAN-80、流型调节剂 PAA 加入到 5# 白油中，高速搅拌 5～10min，然后加入有机膨润土、氧化钙，搅拌 30～40min；加入降滤失剂 BZ-OFL-II 搅拌 15min，加入石灰石粉和重晶石，搅拌 40～60min。

[0044] 按照上述方法，利用实施例 1～3 制得的聚酰胺基胺流型调节剂配制矿物油基钻井液，如表 1 所示：

[0045] 表 1 利用实施例 1～3 制得的聚酰胺基胺流型调节剂配制矿物油基钻井液

[0046]

组分	配方 -1	配方 -2	配方 -3
5# 白油，mL	400	400	400
SPAN-80，g	8	8	8
PAA-1，g	6	—	—
PAA-3，g	—	6	—
PAA-5，g	—	—	6
有机土，g	18	18	18
氧化钙，g	10	10	10
BZ-OFL-II，g	16	16	16
石灰石粉，g	170	170	170
重晶石，g	150	150	150

[0047] 按表 1 配方制得的全油基钻井液的性能如表 2 所示。

[0048] 表 2 表 1 中全油基钻井液的性能

[0049]

参数	配方-1		配方-2		配方-3	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
Φ_{600}	107.1	140.5	111	103.3	100.7	135.5
Φ_{300}	62.2	77.6	66.8	57	57	77.5
Φ_{200}	46.1	55.3	51.3	40.8	42.5	56.3
Φ_{100}	29.8	32.3	34.4	23.8	27	34.4
Φ_6	14	12.9	19.8	10.5	9	10.1
Φ_3	13.5	11.9	19.4	9.8	8	8.9
AV, mPa·s	53.55	70.25	55.5	51.65	50.35	67.75
PV, mPa·s	44.9	62.9	44.2	46.3	43.7	58
YP, Pa	8.65	7.35	11.3	5.35	6.65	9.75
Gel _{10s} , Pa	12	14.35	15	10.15	5.5	6.5
Gel _{10min} , Pa	22.85	31.45	18.25	18.85	21.5	25
FL _{HHP} , mL		4.4		4.6		3.2

[0050] 注：①流变参数测试温度为 50℃；

[0051] ②老化条件为 150℃ × 16h；

[0052] ③高温高压滤失 FL_{HHP} 条件为 150℃，压差为 3.5MPa。

[0053] ④其中 Φ_{600} 、 Φ_{300} 、 Φ_{200} 、 Φ_{100} 、 Φ_6 、 Φ_3 分别代表 600 转 / 分、300 转 / 分、200 转 / 分、100 转 / 分、6 转 / 分、3 转 / 分的读数。

[0054] 以上结果表明，加入聚酰胺基胺流型调节剂后，全油基钻井液体体系的动切力(YP)、低剪切速率粘度(6 转 / 分和 3 / 分转时的读数)均大幅度提高，而塑性粘度(PV)未受到显著影响，并且与其他处理剂配伍性良好。在 150℃ 高温老化后，三种不同原料组成比例的产品性能发生较大的变化，其中，含有胺基与羧基比例为 0.7:1.0 的产品 PAA-3 的全油基钻井液体体系老化后的初切、终切差值较小，而含有另外两种产品 PAA-1 和 PAA-5 的全油基钻井液体体系初切、终切差值较大，说明产品 PAA-3 具有较优的温度稳定性，使全油基钻井液体体系更具有“快速的弱胶凝强度”和低塑性粘度的特性，有利于提高钻井速度和井眼净化效率。