



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103772698 B

(45)授权公告日 2018.04.06

(21)申请号 201210412586.3

C07C 51/41(2006.01)

(22)申请日 2012.10.25

C09K 8/035(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103772698 A

(43)申请公布日 2014.05.07

(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上海
石油化工研究院

(56)对比文件

CN 101239891 A, 2008.08.13,

CN 102173985 A, 2011.09.07,

JP 特开平6-235190 A, 1994.08.23,

JP 特开平6-235190 A, 1994.08.23,

审查员 李曦

(72)发明人 高磊 沈之芹 李应成 何秀娟

(51) Int. Cl.

C08G 65/48(2006.01)

C08G 65/40(2006.01)

C07C 59/70(2006.01)

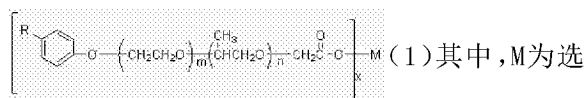
权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

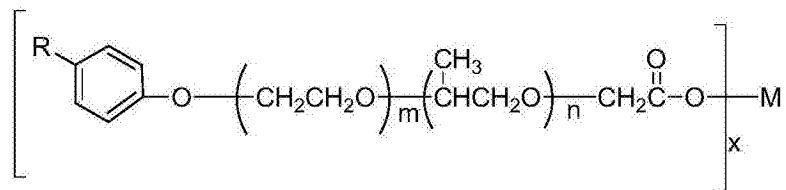
烷基酚醚羧酸盐及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种烷基酚醚羧酸盐及其制备方法,主要解决现有技术中油基钻井液乳化剂乳化性能差,不耐盐、不耐温的问题,本发明通过采用分子通式为(1)的烷基酚醚羧酸盐:



1. 一种烷基酚醚羧酸盐作为高温高盐地层的油基钻井液用乳化剂的应用,所述烷基酚醚羧酸盐分子通式为:



其中:M为选自钙、镁、钡、锌、铝、或铁中的任意一种离子,R为C₈~C₂₀的烷基,m为乙氧基团E0的加合数,其取值范围为1~5中的任意整数,n为丙氧基团PO的加合数,其取值范围为5~25中的任意整数,x取值范围为2或3中任意整数。

2. 根据权利要求1所述的烷基酚醚羧酸盐作为高温高盐地层的油基钻井液用乳化剂的应用,其特征在于所述离子M为钙、镁或锌。

3. 根据权利要求1所述的烷基酚醚羧酸盐作为高温高盐地层的油基钻井液用乳化剂的应用,其特征在于所述的R为C₈~C₁₆的烷基。

4. 根据权利要求1所述的烷基酚醚羧酸盐作为高温高盐地层的油基钻井液用乳化剂的应用,其特征在于所述的x为2。

烷基酚醚羧酸盐及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烷基酚醚羧酸盐及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着石油储量的不断减少且开采困难,世界各国纷纷加大了对深部地层油气资源勘探开发的投入,开发新的油藏已经成为当今各大石油公司发展的迫切要求。我国待探明的油气资源主要分布在塔里木、准噶尔、柴达木、吐哈、四川等盆地,其资源量的73%埋藏在深层,且地下条件异常复杂,因此深井和超深井油气钻探及配套的开发技术已成为制约油气资源开发的关键因素。随着地层深度的增加,深井、超深井的地层温度也会越来越高,地层的高温环境给钻井液能否维持稳定的性能带来了极大的挑战。

[0003] 钻井液作为钻井工程的重要组成部分,其性能直接关系到深井、超深井的钻井质量、钻井成本和钻井周期。相对于水基钻井液,油基钻井液具有较强的防塌抑制性、润滑性和良好的储层保护性能,尤其可满足强水敏及高温、超高温地层,或者需要钻大位移特殊井及海上水平井等特殊转钻井需要。油基钻井液,又称油包水钻井液,是由油、水、乳化剂、降滤失剂、活度平衡剂、流型调节剂等组成。通常使用的油包水钻井液含水量在5~30%之间(含水量在5%以内的一般叫做全油基钻井液,不称为油包水钻井液),但抗高温达180℃以上的油包水钻井液中水的含量一般在5~10%,很少超过15%。水的含量增大,携屑性、降滤失性和悬浮性、流变性都变好,但热稳定性和电稳定性都变差,如CN1660958报道了一种合成基钻井液,使用的主乳化剂为脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸铵和壬基酚聚氧乙烯醚的混合物,尽管在150℃老化16小时后仍有良好的流变性和破乳电压,水含量最高为25%,但更高温度和水含量下的性能未见报道。油基钻井液由于基液以油为主,因此价格昂贵,成本高,全油基钻井液更是如此,如CN101215461报道了一种全油合成基钻井液,使用的乳化剂为长碳链脂肪酰胺、长碳链烷基苯磺酸钙、聚烯烃羧酸酯中的一种或多种的混合物,尽管具有低毒、环保、对储层伤害小等优点,但其制备成本高,限制了其推广使用。

[0004] 目前市场上提供用作油基钻井液乳化剂的品种较少,而报道用于强化采油用的乳化剂品种相对较多,如US4545912、CN100531884等报道了双尾链聚氧乙烯磺酸盐、烷基芳基聚氧乙烯醚阴离子表面活性剂在强化采油方面的应用,但未涉及到其在钻井液乳化剂方面的用途。

[0005] 油基钻井液由于受到成本、环保要求的限制一直发展比较缓慢,应用的区块也较少,随着现有油田储量日益下降,并且新探区的开采会遇到各种复杂地层及环境,急需进行满足制备稳定高效油基钻井液用乳化剂的研究,以解决油基钻井液乳化剂品种少,乳化性能差,不耐盐、不耐温的问题,通过提高油基钻井液中水的比例达到降低油基钻井液的成本问题,为广泛应用油基钻井液作业提供技术支撑。

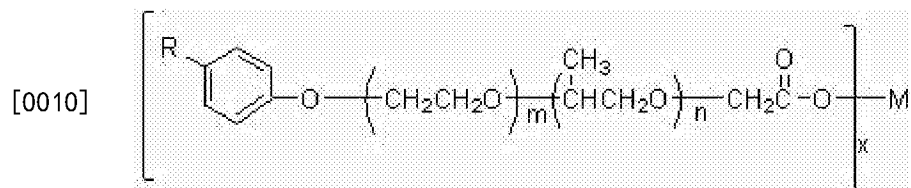
[0006] 发明所述的正是这种高含水量情况下,适合于制备稳定高效油基钻井液用的乳化剂及其制备方法。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中油基钻井液乳化剂品种少,乳化性能差,不耐盐、不耐温的问题,提供一种新的烷基酚醚羧酸盐。该烷基酚醚羧酸盐具有油溶性好、乳化性好、抗温抗盐、制备简单等优点。

[0008] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一相对应的烷基酚醚羧酸盐的制备方法。

[0009] 为了解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种烷基酚醚羧酸盐,其分子通式为:



[0011] 其中: M为选自钙、镁、钡、锌、铝、或铁中的任意一种离子, R为C₈~C₂₀的烷基, m为乙氧基团EO的加合数,其取值范围为0~10中的任意整数, n为丙氧基团PO的加合数,其取值范围为0~30中的任意整数, x取值范围为1~3中任意整数。

[0012] 上述技术方案中, M优选方案为钙、镁、锌或铝, 更优选方案为选自钙或锌; R优选方案为C₈~C₁₆的烷基, m为乙氧基团EO的加合数,其取值优选范围为1~5中的任意整数, n为丙氧基团PO的加合数,其取值优选范围为5~25中的任意整数, x优选方案为1或2。

[0013] 为解决上述技术问题之二,本发明所采用的技术方案如下:一种烷基酚醚羧酸盐的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (a) 烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备:

[0015] 将烷基酚和环氧乙烷、环氧丙烷按所需配比在反应温度为85~160℃,压力小于0.80MPa表压条件下,碱性化合物为催化剂,反应得烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚;其中碱性化合物为氧化钙、氢氧化钙、氧化镁等,烷基酚与环氧乙烷、环氧丙烷的摩尔比为1:1~30:1~50,催化剂用量为烷基酚质量的1.0~8.0 %;

[0016] (b) 烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚羧酸的制备:

[0017] 将步骤(a)所合成的烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚按所需配比与氯乙酸钠、碱性化合物混合,以甲苯或苯为溶剂,在反应温度60~120℃,反应3~15小时,反应结束后经后处理得烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚羧酸。其中,碱性化合物为氢氧化钠、氢氧化钾等,烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚、氯乙酸钠和碱性化合物的摩尔比为1:1~4:1~5;

[0018] (c) 烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚羧酸盐的制备

[0019] 将步骤(b)所合成的烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚羧酸按所需配比和水、乙醇、碱性化合物分别加入反应釜中,在反应温度为50~120℃,反应时间为0.5~5小时,反应得烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚羧酸盐;其中碱性化合物为氢氧化钙、氧化钙等,烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚羧酸与氢氧化物或氧化物的摩尔比为1.5~3:1,水占反应总物料的质量百分比为30~80%,乙醇占反应总物料的质量百分比为20~60%。

[0020] 上述技术方案中, (a) 步骤中的反应温度优选范围为120~160℃,压力优选范围为0.30~0.60MPa表压;烷基酚与环氧乙烷、环氧丙烷的摩尔优选比为1:1~5:5~35,催化剂用

量优选为烷基酚质量的2.5~5.0%；(b)步骤中烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚、氯乙酸钠、碱性化合物的摩尔比优选为1:1~3:1~4,反应温度优选范围为70~110℃,反应时间优选为5~12小时；(c)步骤中烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚羧酸与碱性化合物的摩尔比优选为1.8~2.5:1,水占反应总物料的质量百分比优选为50~70%,乙醇占反应总物料的质量百分比优选为20~50%,反应温度优选为60~90℃,反应时间优选为1~3小时。

[0021] 步骤a)中烷基酚与环氧乙烷、环氧丙烷的摩尔比优选范围为1:1~20:1~30,催化剂用量为烷基酚质量的1.0~5.0%。步骤b)中烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚、氯乙酸钠和碱性化合物的摩尔比优选范围为1:2~3:2~4。步骤c)中烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚羧酸与氢氧化物或氧化物的摩尔比优选范围为2~3:1,水占反应总物料的质量百分比为40~60%,乙醇占反应总物料的质量百分比优选范围为30~50%。

[0022] 本发明制备的烷基酚醚羧酸盐,由于其分子结构中同时含有聚氧乙烯、聚氧丙烯非离子基团和羧酸根阴离子基团,使其兼具阴离子表面活性剂的耐温性能和非离子表面活性剂的耐盐优点,作为高温高盐地层的油基钻井液用乳化剂,取得了较好的技术效果。

[0023] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0024] 【实施例1】

[0025] (a) 壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚(m=2,n=10)的合成

[0026] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入110克壬基酚和1.5克的氧化钙催化剂,边通氮气边加热至135℃时,加入壬基酚重量10%的水,搅拌反应1小时。然后先常压蒸水,后减压在20毫米汞柱真空下,于140℃抽真空20分钟蒸除水分,将该溶液降温至80℃,慢慢滴加中和催化剂理论酸量20%的浓硫酸,将体系温度加热至85~90℃,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,用氮气吹扫3~4次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至150℃缓缓通入45克环氧乙烷进行烷氧化反应;待环氧乙烷反应结束后,在于150℃缓缓通入290克环氧丙烷,控制压力 $\leq 0.50\text{MPa}$ 。反应结束后,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚(m=2,n=10)。

[0027] (b) 壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸(m=2,n=10)的合成

[0028] 将步骤(a)所合成的壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚(m=2,n=10)350克、50克氢氧化钠、120克氯乙酸钠、1500毫升甲苯混合于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的三口烧瓶内,加热至90℃反应7小时。冷却,酸化,分水及无机盐,得壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸(m=2,n=10)。

[0029] (c) 壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙(m=2,n=10)的合成

[0030] 向高压反应器中分别加入步骤(b)所合成的壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸(m=2,n=10)360克、15克 Ca(OH)_2 、1200毫升水和380毫升乙醇,加热至80℃反应2小时,反应结束后,冷却,分去水层,产品烘干,得壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙。

[0031] 【实施例2】

[0032] (a) 壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚(m=2,n=5)的合成

[0033] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入100克壬基酚和1.5克的氧化钙催化剂,边通氮气边加热至135℃时,加入壬基酚重量10%的水,搅拌反应1小时。然

后先常压蒸水,后减压在20毫米汞柱真空下,于140℃抽真空20分钟蒸除水分,将该溶液降温至80℃,慢慢滴加中和催化剂理论酸量20%的浓硫酸,将体系温度加热至85~90℃,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,用氮气吹扫3~4次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至130℃缓缓通入42克环氧乙烷进行烷氧基化反应;待环氧乙烷反应结束后,在于130℃缓缓通入140克环氧丙烷,控制压力 $\leq 0.50\text{MPa}$ 。反应结束后,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=2, n=5$)。

[0034] (b) 壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸($m=2, n=5$)的合成

[0035] 将步骤(a)所合成的壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=2, n=5$) 250克、40克氢氧化钠、100克氯乙酸钠、1200毫升甲苯混合于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的三口烧瓶内,加热至85℃反应10小时。冷却,酸化,分水及无机盐,得壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸($m=2, n=5$)。

[0036] (c) 壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙($m=2, n=5$)的合成

[0037] 向高压反应器中分别加入步骤(b)所合成的壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸($m=2, n=5$) 258克、14克 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、1000毫升水和500毫升乙醇,加热至70℃反应3小时,反应结束后,冷却,分去水层,产品烘干,得壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙($m=2, n=5$)。

[0038] 【实施例3】

[0039] (a) 辛基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=4, n=10$)的合成

[0040] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入100克辛基酚和1.4克的氧化钙催化剂,边通氮气边加热至135℃时,加入辛基酚重量10%的水,搅拌反应1小时。然后先常压蒸水,后减压在20毫米汞柱真空下,于140℃抽真空20分钟蒸除水分,将该溶液降温至80℃,慢慢滴加中和催化剂理论酸量20(重量)%的浓硫酸,将体系温度加热至85~90℃,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,用氮气吹扫3~4次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至160℃缓缓通入88克环氧乙烷进行烷氧基化反应;待环氧乙烷反应结束后,在于160℃缓缓通入290克环氧丙烷,控制压力 $\leq 0.50\text{MPa}$ 。反应结束后,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得辛基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=4, n=10$)。

[0041] (b) 辛基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸($m=4, n=10$)的合成

[0042] 将步骤(a)所合成的辛基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=4, n=10$) 430克与52克氢氧化钠、140克氯乙酸钠、1500毫升甲苯混合于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的三口烧瓶内,加热至100℃反应6小时。冷却,酸化,分水及无机盐,得辛基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸($m=4, n=10$)。

[0043] (c) 辛基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙($m=4, n=10$)的合成

[0044] 向高压反应器中分别加入步骤(b)所合成的辛基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸($m=4, n=10$) 440克、18克 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、1500克水和400克乙醇,加热至90℃反应2小时,反应结束后,冷却,分去水层,产品烘干,得辛基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙($m=4, n=10$)。

[0045] 【实施例4】

[0046] (a) 十二烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=4, n=25$)的合成

[0047] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入100克十二烷基酚和1.6克的氧化钙催化剂,边通氮气边加热至135℃时,加入辛基酚重量10%的水,搅拌反应1小时。然后先常压蒸水,后减压在20毫米汞柱真空下,于140℃抽真空20分钟蒸除水分,将该溶

液降温至80℃,慢慢滴加中和催化剂理论酸量20(重量)%的浓硫酸,将体系温度加热至85~90℃,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,用氮气吹扫3~4次以除去体系中的空气,然后将体系反应温度调至150℃缓缓通入70克环氧乙烷进行烷氧基化反应;待环氧乙烷反应结束后,在150℃缓缓通入580克环氧丙烷,控制压力 $\leq 0.50\text{MPa}$ 。反应结束后,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得十二烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=4, n=25$)。

[0048] (b) 十二烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸($m=4, n=25$)的合成

[0049] 将步骤(a)所合成的十二烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=4, n=25$)680克与45克氢氧化钠、150克氯乙酸钠、1500毫升甲苯混合于配有机机械搅拌、温度计和回流冷凝管的三口烧瓶内,加热至75℃反应12小时。冷却,酸化,分水及无机盐,得十二烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸($m=4, n=25$)。

[0050] (c) 十二烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙($m=4, n=25$)的合成

[0051] 向反应釜中分别加入步骤(b)所合成的十二烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸($m=4, n=25$)695克、20克 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、1800克水和600克乙醇,加热至65℃反应2小时,反应结束后,冷却,分去水层,产品烘干,得十二烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙($m=4, n=25$)。

[0052] 【实施例5】

[0053] 以【实施例1】合成的壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙($m=2, n=10$)为主乳化剂,配制油基钻井液体系,采用的基本配方为270mL 5#白油+30mL 20wt% CaCl_2 水溶液+4wt%壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙+1wt% 十二烷基苯磺酸钠+3wt% 有机土+3wt% 氧化沥青+3 wt% CaO 粉末。

[0054] 具体实验过程为:准确量取270mL 5#白油,然后加入4wt% 壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙,于转速为11000r/min条件下搅拌20min,再依次加入1wt% 十二烷基苯磺酸钠、3wt% 有机土、3wt% 氧化沥青及3wt% CaO 粉末,继续于转速为11000r/min条件下搅拌30min,最后加入30mL 20wt% CaCl_2 水溶液,于转速为11000r/min条件下再搅拌10min,得到稳定的油包水型钻井液体系。分别测定高温老化前后该油包水型钻井液体系的流变参数、破乳电压和API滤失量,结果如表1所示。

[0055] 表1

实验条件	μ_a /mPa·s	μ_p /mPa·s	τ_0 /Pa	ES /V	FL /mL
室温	34	28	6	1080	<1
180℃/16h	27.5	25	2.5	950	

[0057] 【实施例6】

[0058] 以【实施例1】合成的壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙($m=2, n=10$)为主乳化剂,配制油基钻井液体系,采用的基本配方为270mL 5#白油+30mL 20wt% CaCl_2 水溶液+7wt%壬基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚乙酸钙+2wt% 司盘80+4wt% 有机土+3wt% 氧化沥青+3wt% CaO 粉末。

[0059] 具体实验过程为同【实施例5】。分别测定高温老化前后该油包水型钻井液体系的流变参数、破乳电压和API滤失量,结果如表2所示。

[0060] 表2

[0061]

实验条件	μ_s /mPa.s	μ_p /mPa.s	η /Pa	ES /V	FL /mL
室温	42	31	11	1260	<1
180℃/16h	39	29	10	1020	