



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103666411 B

(45)授权公告日 2016.12.21

(21)申请号 201210324545.9

(22)申请日 2012.09.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103666411 A

(43)申请公布日 2014.03.26

(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

(72)发明人 沈之芹 张卫东 李斌 杨一青

(51)Int.Cl.

C09K 8/035(2006.01)

C09K 8/36(2006.01)

(56)对比文件

CN 102140909 A, 2011.08.03,

US 2009183877 A1, 2009.07.23,

US 2003054961 A1, 2003.03.20,

CN 1778862 A, 2006.05.31,

US 4764307 A, 1988.08.16,

任翠翠等. 壬基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚磺酸盐的应用性能.《精细化工》.2012,第29卷(第8期),第738-741页.

余立平等. 乳化燃料油的稳定性研究.《华东理工大学(自然科学版)》.2006,第32卷(第5期),第540-543页.

审查员 勇雪

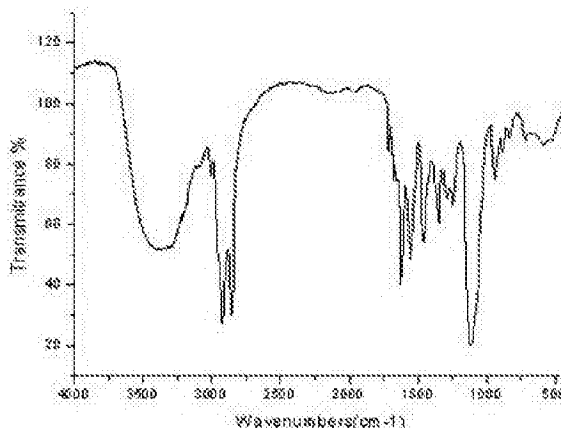
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂及其制备方法

(57)摘要

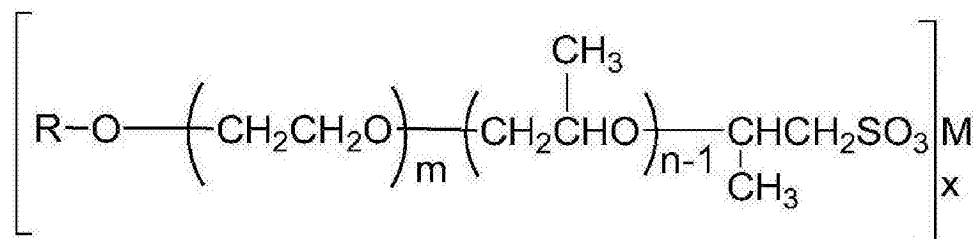
本发明涉及一种含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂及其制备方法,主要解决现有技术中油基钻井液乳液稳定性能差、不耐盐、不耐温的问题。本发明通过含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、油和水的复配油基乳化剂及其制备方法的技术方案,较好地解决了该问题,可用于强水敏、高温地层及需要钻大位移特殊井、海上水平井等特殊钻井作业中。



1. 一种含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂, 以质量份数计包括以下组份:

- (1) 0.5~6份的脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐;
- (2) 0.5~5份的非离子表面活性剂;
- (3) 0.1~3份的阴离子表面活性剂;
- (4) 5~50份的油;
- (5) 0.1~1份的水;

其中(1)组分的分子通式为:



式中:M为选自钙、镁、钡、锌、铝、或铁中的任意一种离子,R为C₈~C₃₀的烷基,m为乙氧基团EO的加合数,其取值范围为1~10中的任意一个整数,n为丙氧基团PO的加合数,其取值范围为1~40中的任意一个整数,x取值范围为2或3中任意一个整数。

2. 根据权利要求1所述的含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂,其特征在于所述离子为钙、镁或锌;R为C₈~C₂₀的烷基;m为1~6中的任意一个整数;n为3~35中的任意一个整数;x为2。

3. 根据权利要求1所述的含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂,其特征在于所述的非离子表面活性剂选自斯盘或吐温或长链脂肪酰胺;其中,长链脂肪酰胺选自月桂酰二乙醇胺、椰油酰二乙醇胺、肉豆蔻酰二乙醇胺、棕榈油酰二乙醇胺、油酰二乙醇胺或硬脂酰二乙醇胺中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂,其特征在于所述的斯盘系列表面活性剂选自斯盘20、斯盘40、斯盘60、斯盘80或斯盘85中的至少一种;吐温系列表面活性剂选自吐温20、吐温40、吐温60、吐温80或吐温85中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂,其特征在于所述的阴离子表面活性剂为长链烷基硫酸酯盐或长链烷基苯磺酸盐;其中,所述的长链烷基硫酸酯盐选自碳链长C₁₂~C₁₈的硫酸钠;长链烷基苯磺酸盐选自碳链长C₁₂~C₂₄的苯磺酸钠。

6. 根据权利要求5所述的含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂,其特征在于所述的油选自白油;所述的水选自去离子水。

7. 权利要求1所述的含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂的制备方法,包括以下步骤:

(a) 脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备:

将脂肪醇和环氧乙烷、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,钙钡双金属化合物为催化剂,反应得脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚;其中脂肪醇与环氧乙烷、环氧丙烷的摩尔比为1:1~15:1~50,催化剂用量为脂肪醇质量的

1.0~8.0%;

(b)氯代脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备:

将步骤(a)所合成的脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚按所需配比与二氯亚砷、吡啶按所需配比在70~100℃反应3~10小时,减压抽出过量的二氯亚砷,中和分层去无机盐,真空干燥得氯代脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚;其中,脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、二氯亚砷和吡啶的摩尔比为1:1~3:0.5~2.5;

(c)脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸的制备

将步骤(b)所合成的氯代脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚置于反应釜中,加入所需配比的溶剂1,3-丙二醇、磺化试剂及水,在90~150℃下反应3~9小时,再经蒸水、中和、去盐得脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸;其中,磺化试剂为亚硫酸钠或亚硫酸钠与亚硫酸氢钠的混合物,氯代脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚与磺化试剂的摩尔比为1:1.5~2.5,1,3-丙二醇用量为反应物质量的4~10%,水用量为反应物质量的5~20%;

(d)脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐的制备

将步骤(c)所合成的脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸按所需配比和水、M的氧化物或氢氧化物分别加入高压釜中,在反应温度为50~120℃,反应时间为0.5~5小时,于0.60MPa表压条件下,反应得脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐;其中脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺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60~90%,M的氧化物或氢氧化物的平均粒径大小为200nm~200μm;

(e)将所需量的脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、油和水依次加入反应瓶中,升温至30~80℃搅拌1~4小时,得到所需的复配油基乳化剂;以质量份数计,脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、油和水的配比为0.5~6份:0.5~5份:0.1~3份:5~50份:0.5~1份。

8.根据权利要求7所述的含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂的制备方法,其特征在于(a)步骤中的反应温度范围为120~160℃,压力范围为0.30~0.60MPa表压;脂肪醇与环氧乙烷、环氧丙烷的摩尔比为1:1~5:5~35,催化剂用量为脂肪醇质量的2.5~5.0%;(b)步骤中脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、二氯亚砷和吡啶的摩尔比为1:1.5~2.5:1~2,反应温度为75~90℃,反应时间为4~8小时;(c)步骤中氯代脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚与磺化试剂的摩尔比为1:1.5~2,1,3-丙二醇用量为反应物质量的5~8%,水用量为反应物质量的10~15%,反应温度为110~140℃,反应时间为4~8小时;(d)步骤中脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸与M的氧化物或氢氧化物的摩尔比为1.8~2.5:1,水占反应总物料的质量百分比为70~85%,M的氧化物或氢氧化物的平均粒径大小为400nm~100μm,反应温度为60~90℃,反应时间为1~3小时;(e)以质量份数计,脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐的用量范围为1~4份,非离子表面活性剂的用量范围为1~4份,阴离子表面活性剂的用量范围为0.5~1份,油的用量范围为10~40份,水的用量范围为0.5~0.7份,反应温度为40~70℃,搅拌时间为2~3小时。

含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂及其制备方法。

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酸酰胺、长碳链烷基苯磺酸盐、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US4485873、US4545912、CN100531884等报道了聚氧乙烯烷基酚醚乙酸盐、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,急需性能优良的制备油基钻井液用乳化剂,以解决现有油基钻井液乳液稳定性能差、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保障。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油基复配乳化剂的制备方法。

发明内容

[0006] 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液稳定性能差、不耐盐、不耐温的问题,提供一种新的含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂。以此含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂配制的油基钻井液具有耐温耐盐性能好、乳液稳定性能佳的优点。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含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂的制备方法。

[0007] 为了解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂,以质量份数计包括以下组份:

[0008] (1)0.5~6份的脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐;

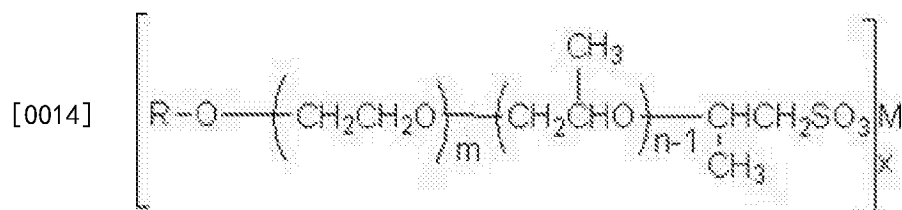
[0009] (2)0.5~5份的非离子表面活性剂;

[0010] (3)0.1~3份的阴离子表面活性剂;

[0011] (4)5~50份的油;

[0012] (5)0.1~1份的水;

[0013] 其中(1)组分的分子通式为:



[0015] 式中:M为选自氢、钙、镁、钡、锌、铝、或铁中的任意一种离子,R为C₈~C₃₀的烷基,m为乙氧基团EO的加合数,其取值范围为1~10中的任意一个整数,n为丙氧基团PO的加合数,其取值范围为1~40中的任意一个整数,x取值范围为1~3中任意一个整数。

[0016] 上述技术方案中,所述离子优选方案为氢、钙、镁或锌;R优选方案为C₈~C₂₀的烷基;m优选方案为1~6中的任意一个整数;n优选方案为3~35中的任意一个整数;x优选方案为1或2。所述的非离子表面活性剂优选方案选自斯盘或吐温或长链脂肪酰胺。所述的斯盘系列表面活性剂优选方案选自斯盘20、斯盘40、斯盘60、斯盘80或斯盘85中的至少一种;吐温系列表面活性剂优选方案选自吐温20、吐温40、吐温60、吐温80或吐温85中的至少一种;长链脂肪酰胺系列表面活性剂优选方案选自月桂酰二乙醇胺、椰油酰二乙醇胺、肉豆蔻酰二乙醇胺、棕榈油酰二乙醇胺、油酰二乙醇胺或硬酰二乙醇胺中的至少一种。所述的阴离子表面活性剂优选方案为长链烷基硫酸酯盐或长链烷基苯磺酸盐。所述的长链烷基硫酸酯盐优选方案选自碳链长C₁₂~C₁₈的硫酸钠;长链烷基苯磺酸盐选自碳链长C₁₂~C₂₄的苯磺酸钠;所述的油优选方案选自白油或液体石蜡;所述的水优选方案选自去离子水。

[0017] 为解决上述技术问题之二,本发明采用的技术方案如下:一种含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0018] (a)脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备:

[0019] 将脂肪醇和环氧乙烷、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,钙钡双金属化合物为催化剂,反应得脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚;其中脂肪醇与环氧乙烷、环氧丙烷的摩尔比为1:1~15:1~50,催化剂用量为脂肪醇质量的

1.0~8.0 %;

[0020] (b)氯代脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备:

[0021] 将步骤(a)所合成的脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚按所需配比与二氯亚砷、吡啶按所需配比在70~100℃反应3~10小时,减压抽出过量的二氯亚砷,中和分层去无机盐,真空干燥得氯代脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚;其中,脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、二氯亚砷和吡啶的摩尔比为1:1~3:0.5~2.5;

[0022] (c)脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸(x=1)的制备

[0023] 将步骤(b)所合成的氯代脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚置于反应釜中,加入所需配比的溶剂1,3-丙二醇、磺化剂亚硫酸钠或亚硫酸钠与亚硫酸氢钠的混合物及水,在90~150℃下反应3~9小时,再经蒸水、中和、去盐得脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸(x=1)。其中,磺化试剂为亚硫酸钠或亚硫酸钠与亚硫酸氢钠的混合物,氯代脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚与磺化试剂的摩尔比为1:1.5~2.5,1,3-丙二醇用量为反应物质量的4~10%,水用量为反应物质量的5~20%;

[0024] (d)脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐(x=2或3)的制备

[0025] 将步骤(c)所合成的脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸按所需配比和水、 $M(OH)_x$ 或 $MO(M_2O_3)$ 分别加入高压釜中,在反应温度为50~120℃,反应时间为0.5~5小时,于0.60MPa表压条件下,反应得脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐;其中脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺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60~90%, $M(OH)_x$ 或 $MO(M_2O_3)$ 的平均粒径大小为200nm~200μm;

[0026] (e)将所需量的脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、基础油和水依次加入反应瓶中,升温至30~80℃搅拌1~4小时,得到所需的复配油基乳化剂。以质量份数计,脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐、非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、油和水的配比为0.5~6份:0.5~5份:0.1~3份:5~50份:0.5~3份。

[0027] 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;脂肪醇与环氧乙烷、环氧丙烷的摩尔优选比为1:1~5:5~35,催化剂用量优选为脂肪醇质量的2.5~5.0%;(b)步骤中脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚、二氯亚砷和吡啶的摩尔比优选为1:1.5~2.5:1~2,反应温度优选为75~90℃,反应时间优选为4~8小时;(c)步骤中氯代脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚与磺化试剂的摩尔比优选为1:1.5~2,1,3-丙二醇用量优选为反应物质量的5~8%,水用量优选为反应物质量的10~15%,反应温度优选为110~140℃,反应时间优选为4~8小时;(d)步骤中脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸与 $M(OH)_x$ 或 $MO(M_2O_3)$ 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70~85%, $M(OH)_x$ 或 $MO(M_2O_3)$ 的平均粒径大小优选为400nm~100μm,反应温度优选为60~90℃,反应时间优选为1~3小时;(e)以质量份数计,脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐的用量优选范围为1~4份,非离子表面活性剂的用量优选范围为1~4份,阴离子表面活性剂的用量优选范围为0.5~1份,油的用量优选范围为10~40份,水的用量优选范围为0.3~0.7份,反应温度优选为40~70℃,搅拌时间优选为2~3小时。

[0028] 本发明制备的含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂,由于脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐分子结构中同时含有聚氧乙烯、聚氧丙烯非离子基团和磺酸根阴离子基团,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,同

时各表面活性剂之间具有很好的协同乳化效应,是一种适宜于高温高盐地层的油基钻井液用复配油基乳化剂。

[0029] 采用本发明制备的含脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐复配油基乳化剂的油基钻井液,其主要组成包括如下组分:基础油70~90份、水10~30份、乳化剂1~5份、有机土2~5份、降滤失剂0.5~3份、pH调节剂0.5~3份。该油基钻井液耐温达180℃、API滤失量 $\leq$ 3ml、高温老化前后破乳电压 $\geq$ 800V,是一种耐温耐盐性能优良、滤失量小、乳液稳定性好的油基钻井液体系,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0030] 图1为脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸($x=1$)的红外光谱图。

[0031] 图2为脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸盐($x=2$ 或3)的红外光谱图。

[0032] 本发明制备的脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚磺酸及盐可通过以下方法表征:将合成物提纯后,应用美国 Nicolet-380 FT-IR光谱仪,采用溴化钾压片或液膜法进行红外光谱分析(扫描范围4000~400 cm^{-1}),确定被测样品的化学结构,以达到对本发明所述化合物的红外表征。

[0033] 由图1可知,波数2921 cm^{-1} 、2851 cm^{-1} 为烷基链上甲基与亚甲基C-H伸缩特征峰,在波数725 cm^{-1} 出现长链烷基C-H面内摇摆的特征峰;波数1713 cm^{-1} 为羧酸的特征吸收峰;1350 cm^{-1} 左右的峰为磺酸盐的特征峰,是由于S=O的反对称伸缩振动和骨架碳振动造成的;波数1115 cm^{-1} 为C-O-C键的吸收峰。

[0034] 由图2可知,波数2915 cm^{-1} 、2860 cm^{-1} 为烷基链上甲基与亚甲基C-H伸缩特征峰,在波数725 cm^{-1} 出现长链烷基C-H面内摇摆的特征峰;波数1616 cm^{-1} 为羧酸盐的特征吸收峰;1352 cm^{-1} 左右峰为磺酸盐的特征峰,是由于S=O的反对称伸缩振动和骨架碳振动造成的;波数1110 cm^{-1} 为C-O-C键的吸收峰。

[0035] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0036] 【实施例1】

[0037] (a) 十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=15$)的合成

[0038] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入186克(1摩尔)十二醇、3.0克氧化钙和2.6克氧化钡,边通氮气边加热至135℃时,加入20克水,搅拌反应1小时。脱除水分后,降温至80℃,慢慢滴加中和催化剂理论量的硫酸(20wt%)制得高活性、高选择性的钙钡双金属催化剂反应液体系,将体系温度加热至80~90℃,开启真空系统,在高真空下脱水2小时,然后用氮气吹扫3~4次,将体系反应温度调至150℃缓缓通入132克(3摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq$ 0.40MPa,待环氧乙烷反应结束后,在150℃缓缓通入870克(15摩尔)环氧丙烷,控制压力 $\leq$ 0.50MPa。反应结束后,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=15$)1141.7克,摩尔收率96.1%。

[0039] (b) 氯代十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=15$)的合成

[0040] 将步骤(a)所合成的十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=15$)1141.7克(0.961摩尔)、75.9克(0.961摩尔)吡啶置于装有回流、搅拌、气体吸收装置的2000毫升三口烧瓶内,

在搅拌下缓缓滴加氯化亚砷171.5克(1.442摩尔),在80℃反应6小时,反应结束后减压蒸去过量的亚硫酸氯,剩余物冷却、静置分层,上层用30%的氢氧化钠溶液中和至中性,分去无机盐,有机层再用水洗涤3~4次,真空干燥得氯代十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=15$)1035.4克,摩尔收率89.3%。

[0041] (c) 十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=3, n=15$)的合成

[0042] 将步骤(b)所合成的氯代十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=15$)1035.4克(0.858摩尔)置于高压反应釜中,加入62.1克1,3-丙二醇、124.3克水、156.3克亚硫酸钠(1.240摩尔)及31.7克亚硫酸氢钠(0.305摩尔),在120℃温度下反应6小时,反应结束后减压蒸馏蒸去大部分水分,混合物中加入适量异丙醇静置过夜,滤除沉淀出来的无机盐,减压去除溶剂,冷却,中和,再加入适量二氯甲烷进一步滤除无机盐,得十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=3, n=15$)914.2克,摩尔收率为85.1%。

[0043] (d) 十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸钙($m=3, n=15$)的合成

[0044] 向配有机械搅拌的高压反应器中分别加入步骤(c)所合成的十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=3, n=15$)914.2克(0.730摩尔)、20.4克(0.365摩尔)CaO(平均粒径大小为40 μm)和3738.4克水,加热至70℃,通氮气使体系压力为0.60MPa表压条件下反应2.5小时,反应结束后,冷却,分去水层,产品烘干,得十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸钙($m=3, n=15$)909.4克。

[0045] 对合成的十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸钙($m=3, n=15$),应用美国Nicolet-5700红外光谱仪,采用压片法进行红外光谱分析(扫描范围4000~400 cm^{-1}),具有图2所示的特征峰。

[0046] (e) 以质量百分比计,取合成的十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸钙($m=3, n=15$)3份、斯盘85 1份、十二烷基硫酸钠0.5份、水0.5份和30份液体石蜡依次加入反应瓶中,升温至60℃搅拌3小时,得到所需的复配油基乳化剂油溶液,其中复配乳化剂含量以质量百分比计为12.9%。

[0047] 【实施例2】

[0048] (a) 十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=2, n=6$)的合成

[0049] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入242克(1摩尔)十六醇、4.5克氧化钙和3.0克氧化钡,边通氮气边加热至135℃时,加入20克水,搅拌反应1小时。脱除水份后,降温至80℃,慢慢滴加中和催化剂理论量的硫酸(20wt%)制得高活性、高选择性的复配型钙钡双金属催化剂反应液体系,将体系温度加热至80~90℃,开启真空系统,在高真空下脱水2小时,然后用氮气吹扫3~4次,将体系反应温度调至140℃缓缓通入88克(2摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.40\text{MPa}$,待环氧乙烷反应结束后,在160℃缓缓通入348克(6摩尔)环氧丙烷,控制压力 $\leq 0.60\text{MPa}$ 。反应结束后,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=2, n=6$)659.0 克,摩尔收率97.2 %。

[0050] (b) 氯代十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=2, n=6$)的合成

[0051] 将步骤(a)所合成的十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=2, n=6$)659.0 克 (0.972摩尔)、115.2克(1.458摩尔)吡啶置于装有回流、搅拌、气体吸收装置的2000毫升三口烧瓶内,在搅拌下缓缓滴加氯化亚砷231.3克(1.944摩尔),在75℃反应8小时,反应结束后处理同【实施例1】(b),得氯代十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=2, n=6$)586.3克,摩尔收率86.6%。

[0052] (c) 十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=2, n=6$)的合成

[0053] 将步骤(b)所合成的氯代十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=2, n=6$)586.3克(0.842摩尔)置于高压反应釜中,加入46.9克1,3-丙二醇、87.9克水、170.1克亚硫酸钠(1.350摩尔)及34.5克亚硫酸氢钠(0.332摩尔),在130℃温度下反应7小时,其余操作同【实施例1】(c),得十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=2, n=6$)529.8克,摩尔收率为84.8%。

[0054] (d) 十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸锌($m=2, n=6$)的合成

[0055] 向配有机械搅拌的高压反应器中分别加入步骤(c)所合成的十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=2, n=6$)529.8克(0.714摩尔)、32.3克(0.397摩尔)CaO(平均粒径大小为500nm)和3185.2克水,加热至65℃,通氮气使体系压力为0.60MPa表压条件下反应3小时,反应结束后,冷却,分去水层,产品烘干,得十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸锌($m=2, n=6$)542.6克。

[0056] 对合成的十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸锌($m=2, n=6$),应用美国Nicolet-5700红外光谱仪,采用压片法进行红外光谱分析(扫描范围4000~400 cm^{-1}),具有图2所示的特征峰。

[0057] (e) 以质量百分比计,取合成的十六醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸锌($m=2, n=6$)3份、吐温40 0.5份、十六烷基苯磺酸钠0.5份、水0.3份和30份液体石蜡依次加入反应瓶中,升温至70℃搅拌2小时,得到所需的复配油基乳化剂油溶液,其中复配乳化剂含量以质量百分比计为11.7%。

[0058] 【实施例3】

[0059] (a) 辛醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=1, n=35$)的合成

[0060] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入130克(1摩尔)辛醇、3.7克氧化钙和3.0克氧化钡,边通氮气边加热至135℃时,加入25克水,搅拌反应1小时。脱除水份后,降温至80℃,慢慢滴加中和催化剂理论量的硫酸(20wt%)制得高活性、高选择性的钙钡双金属催化剂反应液体系,将体系温度加热至80~90℃,开启真空系统,在高真空下脱水2小时,然后用氮气吹扫3~4次,将体系反应温度调至120℃缓缓通入44克(1摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.40\text{MPa}$,待环氧乙烷反应结束后,在150℃缓缓通入2030克(35摩尔)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,得辛醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=1, n=35$)2126.9克,摩尔收率96.5%。

[0061] (b) 氯代辛醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=1, n=35$)的合成

[0062] 将步骤(a)所合成的辛醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=1, n=35$)1102.0克(0.5摩尔)、71.1克(0.9摩尔)吡啶置于装有回流、搅拌、气体吸收装置的2000毫升三口烧瓶内,在搅拌下缓缓滴加氯化亚砷119.0克(1.0摩尔),在85℃反应4小时,反应结束后处理同【实施例1】(b),得氯代辛醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=1, n=35$)891.2克,摩尔收率80.2%。

[0063] (c) 辛醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=1, n=35$)的合成

[0064] 将步骤(b)所合成的氯代辛醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=1, n=35$)891.2克(0.4摩尔)置于高压反应釜中,加入44.6克1,3-丙二醇、89.1克水、60.6克亚硫酸钠(0.481摩尔)及12.3克亚硫酸氢钠(0.118摩尔),在140℃温度下反应4小时,其余操作同【实施例1】(c),得辛醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=1, n=35$)730.3克,摩尔收率为80.5%。

[0065] 对合成的辛醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=1, n=35$),应用美国Nicolet-5700

红外光谱仪,采用液膜法进行红外光谱分析(扫描范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$),具有图1所示的特征峰。

[0066] (e) 以质量百分比计,取合成的辛醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=1, n=35$)1份、斯盘40 4份、十二烷基硫酸钠0.5份、水0.5份和10份液体石蜡依次加入反应瓶中,升温至 50°C 搅拌2小时,得到所需的复配油基乳化剂油溶液,其中复配乳化剂含量以质量百分比计为34.4%。

[0067] 【实施例4】

[0068] (a) 十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=5, n=8$)的合成

[0069] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入270克(1摩尔)十八醇、5.0克氧化钙和3.1克氧化钡,边通氮气边加热至 135°C 时,加入25克水,搅拌反应1小时。脱除水份后,降温至 80°C ,慢慢滴加中和催化剂理论量的硫酸(20wt%)制得高活性、高选择性的钙钡双金属催化剂反应液体系,将体系温度加热至 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$,开启真空系统,在高真空下脱水2小时,然后用氮气吹扫3~4次,将体系反应温度调至 130°C 缓缓通入220克(5摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.40\text{MPa}$,待环氧乙烷反应结束后,在 150°C 缓缓通入464克(8摩尔)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,得十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=5, n=8$)937.8克,摩尔收率98.3%。

[0070] (b) 氯代十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=5, n=8$)的合成

[0071] 将步骤(a)所合成的十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=5, n=8$)937.8克(0.983摩尔)、93.2克(1.180摩尔)吡啶置于装有回流、搅拌、气体吸收装置的2000毫升三口烧瓶内,在搅拌下缓缓滴加氯化亚砷175.5克(1.475摩尔),在 90°C 反应5小时,反应结束后处理同【实施例1】(b),得氯代十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=5, n=8$)865.2克,摩尔收率90.5%。

[0072] (c) 十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=5, n=8$)的合成

[0073] 将步骤(b)所合成的氯代十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=5, n=8$)865.2克(0.890摩尔)置于高压反应釜中,加入69.2克1,3-丙二醇、121.1克水、143.9克亚硫酸钠(1.143摩尔)及29.2克亚硫酸氢钠(0.281摩尔),在 110°C 温度下反应8小时,其余操作同【实施例1】(c),得十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=5, n=8$)760.2克,摩尔收率为83.9%。

[0074] (d) 十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸钙($m=5, n=8$)的合成

[0075] 向配有机械搅拌的高压反应器中分别加入步骤(c)所合成的十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=5, n=8$)760.2克(0.747摩尔)、24.1克(0.325摩尔) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (平均粒径大小为 $80\mu\text{m}$)和1830.0克水,加热至 85°C ,通氮气使体系压力为 0.60MPa 表压条件下反应1.5小时,反应结束后,冷却,分去水层,产品烘干,得十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸钙($m=5, n=8$)762.9克。

[0076] 对合成的十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸钙($m=5, n=8$),应用美国Nicolet-5700红外光谱仪,采用压片法进行红外光谱分析(扫描范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$),具有图2所示的特征峰。

[0077] (e) 以质量百分比计,取合成的十八醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸钙($m=5, n=8$)1份、斯盘60 3份、十二烷基硫酸钠1份、水0.8份和40份液体石蜡依次加入反应瓶中,升温至 60°C 搅拌3小时,得到所需的复配油基乳化剂油溶液,其中复配乳化剂含量以质量百分比计为10.9%。

[0078] 【实施例5】

[0079] (a)十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=30$)的合成

[0080] 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入186克(1摩尔)十二醇、5.7克氧化钙和3.6克氧化钡,边通氮气边加热至135℃时,加入30克水,搅拌反应1小时。脱除水份后,降温至80℃,慢慢滴加中和催化剂理论量的硫酸(20wt%)制得高活性、高选择性的钙钡双金属催化剂反应液体系,将体系温度加热至80~90℃,开启真空系统,在高真空下脱水2小时,然后用氮气吹扫3~4次,将体系反应温度调至130℃缓缓通入132克(3摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.40\text{MPa}$,待环氧乙烷反应结束后,在160℃缓缓通入1740克(30摩尔)环氧丙烷,控制压力 $\leq 0.60\text{MPa}$ 。反应结束后,用氮气吹扫体系,冷却后中和、脱水,得十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=30$)1938.6克,摩尔收率94.2%。

[0081] (b)氯代十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=30$)的合成

[0082] 将步骤(a)所合成的十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=30$)1029.0克(0.5摩尔)、79.0克(1.0摩尔)吡啶置于装有回流、搅拌、气体吸收装置的2000毫升三口烧瓶内,在搅拌下缓缓滴加氯化亚砷148.8克(1.25摩尔),在75℃反应7小时,反应结束后处理同【实施例1】(b),得氯代十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=30$)850.3克,摩尔收率81.9%。

[0083] (c)十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=3, n=30$)的合成

[0084] 将步骤(b)所合成的氯代十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚($m=3, n=30$)850.3克(0.409摩尔)置于高压反应釜中,加入59.5克1,3-丙二醇、127.5克水、74.4克亚硫酸钠(0.591摩尔)及15.1克亚硫酸氢钠(0.145摩尔),在120℃温度下反应7小时,其余操作同【实施例1】(c),得十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=3, n=30$)683.0克,摩尔收率为78.7%。

[0085] 对合成的十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=3, n=30$),应用美国Nicolet-5700红外光谱仪,采用液膜法进行红外光谱分析(扫描范围4000~400 cm^{-1}),具有图1所示的特征峰。

[0086] (d)以质量百分比计,取合成的十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸($m=3, n=30$)4份、月桂酰二乙醇胺0.5份、十六烷基硫酸钠0.5份、水0.3份和10份液体石蜡依次加入反应瓶中,升温至40℃搅拌2小时,得到所需的复配油基乳化剂油溶液,其中复配乳化剂含量以质量百分比计为32.7%。

[0087] 【实施例6】

[0088] 同【实施例1】,不同之处以1份硬酰二乙醇胺替代1份斯盘85,其余相同,得到所需的复配油基乳化剂油溶液。

[0089] 【实施例7】

[0090] 同【实施例1】,十二醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚异丙磺酸钙($m=3, n=15$)的使用量为4份,不同之处以0.5份吐温85替代1份斯盘85,其余相同,得到所需的复配油基乳化剂油溶液。

[0091] 【实施例8~14】

[0092] 以【实施例1~7】合成的复配油基乳化剂配制油基钻井液体系,采用的油水比为70:30,基本配方为210mL油+90mL 20wt% CaCl_2 水溶液+3wt %复合乳化剂+3 wt %有机土+1wt %有机胺改性腐植酸+1 wt %顺丁橡胶+1 wt % CaO 粉末。其中,白油总量包含复配乳化剂油溶液内的白油量,复配乳化剂的加入量以复配乳化剂油溶液的质量百分比折算。

[0093] 准确称取一定量的白油与3 wt %乳化剂混合(白油的总量为210mL),高速搅拌10min,再依次加入3 wt %有机土、1wt %有机胺改性腐植酸、1 wt %乙丙橡胶及1 wt % CaO粉末,继续高速搅拌20min,最后加入90mL 20wt%CaCl₂水溶液,再高速搅拌10min,得到稳定的油包水型钻井液体系。分别测定该油包水型钻井液体系的流变参数、破乳电压和API滤失量。其中流变参数采用青岛海通达专用仪器厂的ZNN-D6型六速旋转粘度计测定,并根据公式(1)和(2)计算出表观粘度(μ_a)和塑性粘度(μ_p),破乳电压由青岛通达专用仪器厂的DWY-2型钻井液电稳定性测定仪测定,API滤失量由SD型多联滤失仪测定,并根据公式(3)计算出滤失量(FL)。

[0094] 公式(1) $\mu_a = \theta_{600}/2$ (mPa.s)

[0095] 公式(2) $\mu_p = \theta_{600} - \theta_{300}$ (mPa.s)

[0096] 公式(3) $FL = 2 \times (FL_{1.5min} - FL_{1min})$ (mL)

[0097] 将上述配制好的油包水型钻井液放入XGRL-4型高温滚子加热炉中,180℃高温老化24小时,分别测定该油包水型钻井液体系的流变参数、破乳电压和API滤失量,所用仪器及过程同老化前,结果如表1、2所示。

[0098] 表1 室温老化前油基钻井液体系性能

[0099]

序号	μ_a /mPa.s	μ_p /mPa.s	τ_0 /Pa	ES /V	FL /mL
8	65	44	21	1335	0.2
9	67.5	45.5	22	1160	0.3
10	56	37.5	18.5	1267	0.2
11	60.5	41.5	19	1124	0.4
12	54.5	36	18.5	1113	0.3
13	67.5	45.5	22	1368	0.2
14	63.5	42.5	21	1320	0.2

[0100] 表2 180℃老化24小时后油基钻井液体系性能

[0101]

序号	μ_a /mPa.s	μ_p /mPa.s	τ_0 /Pa	ES /V	FL /mL
8	79	54	25	1236	0.4
9	85.5	57.5	28	1032	0.5
10	75.5	54.5	21	1124	0.4
11	81.5	60	21.5	1031	0.5
12	79	57.5	21.5	993	0.5
13	82.5	56.5	26	1254	0.4
14	81	57.5	23.5	1197	0.4

[0102] 【比较例1】

[0103] 同【实施例8】，不同之处使用3 wt %硬脂酸钙替代【实施例1】制备的3 wt %复配油基乳化剂为乳化剂，其余相同，测定了油包水型钻井液体体系的流变参数、破乳电压和API滤失量，结果如表3所示。

[0104] 表3

[0105]

实验条件	μ_a /mPas	μ_p /mPas	τ_0 /Pa	ES /V	FL /mL
室温老化前	55	38	17	679	0.4
180? 老化 24 小时后	45	32	13	457	

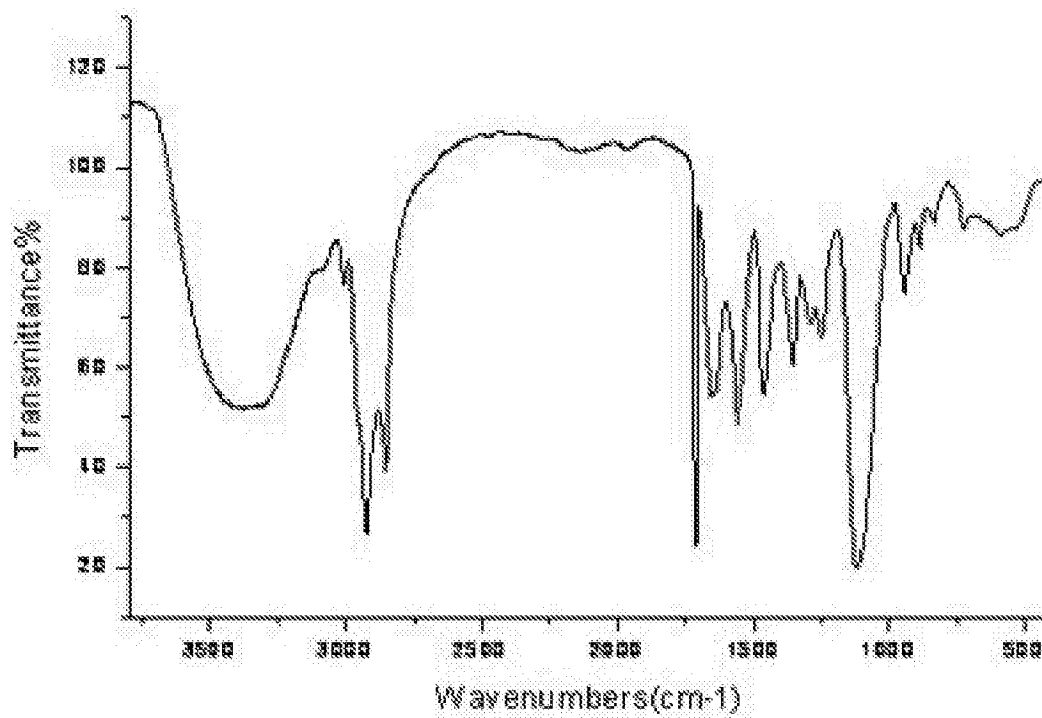


图1

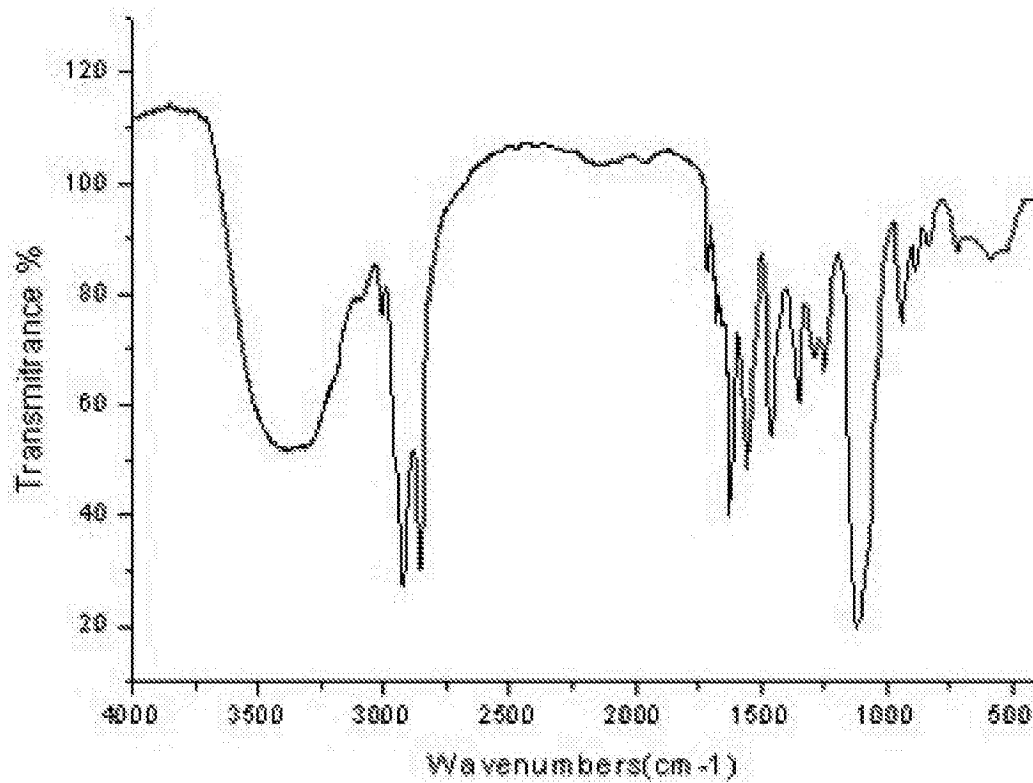


图2