



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103012180 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201210575509. X

(22) 申请日 2012. 12. 26

(73) 专利权人 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 马运庆
李振杰 田增艳 马翠雪

(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

(51) Int. Cl.

C07C 231/02 (2006. 01)

C07C 233/38 (2006. 01)

C09K 8/035 (2006. 01)

C09K 8/32 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5536871 A, 1996. 07. 16,

CN 1162480 C, 2004. 08. 18,

CN 102027092 A, 2011. 04. 20,

CN 102093856 A, 2011. 06. 15,

审查员 温国永

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种全油基钻井液有机流变改进剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种全油基钻井液有机流变改进剂的制备方法,包括:1)在130℃~150℃下,多元脂肪酸或其酯与羟烷基取代胺发生反应,其投料比使得所述羟烷基取代胺与所述多元脂肪酸或其酯中半数的羧基或酯基反应;2)在150℃~170℃下,使步骤1)中的反应产物与多元有机胺反应,其投料使得所述多元有机胺与步骤1)中未酰胺化的羧基或其酯基完全反应。该方法制备的有机流变改进剂为具有一定强度的胶凝结构,能够有效地改善油基钻井液的悬浮性和触变性,形成更具剪切稀释性、动切力高以及快速的弱胶凝强度和低塑性粘度的钻井流体。

1. 一种全油基钻井液有机流变改进剂的制备方法,包括以下步骤:
 - 1) 在 130℃ ~150℃下,多元脂肪酸或其酯与羟烷基取代胺发生反应,其投料比使得所述羟烷基取代胺与所述多元脂肪酸或其酯中半数的羧酸基团或酯基反应;
 - 2) 在 150℃ ~170℃下,使步骤 1) 中的反应产物与多元有机胺反应,其投料使得所述多元有机胺与步骤 1) 中未酰胺化的羧基或其酯基完全反应。
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述多元脂肪酸为二元脂肪酸、三元脂肪酸或它们的混合物;所述的酯为二元脂肪酸甲酯、三元脂肪酸甲酯或它们的混合物。
3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述羟烷基取代有机胺为二羟乙基胺、二羟丙基胺、二羟异丙基胺、二羟丁基胺、羟乙基乙基胺、羟乙基丙基胺或羟丙基丁基胺。
4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于:所述羟烷基取代有机胺为二羟乙基胺或二羟丙基胺。
5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述多元有机胺为含 1~6 个碳原子的烷撑基多元胺且至少含有 2 个氮原子。
6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于:所述多元有机胺为乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、二乙烯三胺或三乙烯四胺。
7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:步骤 2) 所制备的有机流变改进剂由单一有机极性溶剂进行溶解,或由该单一有机极性溶剂与非极性溶剂按质量比 9:1 配制的复合溶剂进行溶解。
8. 根据权利要求 7 中所述的制备方法,其特征在于:所述极性溶剂为醇、酮、甘油酯、碳酸酯、胺或呋喃。
9. 根据权利要求 7 中所述的制备方法,其特征在于:所述非极性溶剂为煤油、石油醚、柴油或矿物油。
10. 根据权利要求 7 中所述的制备方法,其特征在于:所述的复合溶剂为煤油与碳酸丙烯酯的混合溶剂。

一种全油基钻井液有机流变改进剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种全油基钻井液,特别是涉及一种全油基钻井液的有机流变改进剂的制备方法。

背景技术

[0002] 油基钻井液是一类典型的触变性流体,在剪切条件下表现出较低的粘度,剪切停止则必须能够快速形成一定强度的胶凝结构,以悬浮钻屑和加重材料。目前油基钻井液主要是应用低粘度、低芳烃含量的基油,如矿物油、内烯烃、 α -烯烃、酯等。但大多数有机土在低粘度、低芳烃含量的基油中不能有效地分散或膨胀,需要提高温度和增加机械力,但是在现场难以达到这种配置条件。而且,由于在这类基油中较低的触变性质,往往需要更高浓度的有机土,但这样会增加油基钻井液的塑性粘度并降低剪切稀释性质。因此,在低粘度、低芳烃含量的油基/合成基钻井液中通常会使用大量的流型调节剂,以使其达到所需的悬浮性能和触变性。

[0003] 油基钻井液流变改进剂是目前国外油包水钻井液和全油基钻井液中提高悬浮性和触变性的核心处理剂,而国内该类产品的研发和应用几乎是空白,难以解决有机土在低粘度、低芳烃基油中不易形成胶凝结构的难题。低粘度、低芳烃基油全油基钻井液的悬浮性能和触变性差,严重制约了我国油基钻井液技术的发展和應用。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种适用于低粘度、低芳烃含量矿物油全油基钻井液的有机流变改进剂的制备方法,以解决全油基钻井液动切力低、低剪切速率低粘度低的问题。

[0005] 为此,本发明的技术方案如下:

[0006] 一种全油基钻井液有机流变改进剂的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 在 $130^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 下,多元脂肪酸或其酯与羟烷基取代胺发生反应,其投料比使得所述羟烷基取代胺与所述多元脂肪酸或其酯中半数的羧基团或酯基反应;

[0008] 2) 在 $150^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 下,使步骤 1) 中的反应产物与多元有机胺反应,其投料使得所述多元有机胺与步骤 1) 中未酰胺化的羧基或其酯基完全反应。

[0009] 所述多元脂肪酸为二元脂肪酸、三元脂肪酸或它们的混合物;所述的酯为二元脂肪酸甲酯、三元脂肪酸甲酯或它们的混合物。混合比例为任意比。

[0010] 优选的是,所述羟烷基取代有机胺为二羟乙基胺、二羟丙基胺、二羟异丙基胺、二羟丁基胺、羟乙基乙基胺、羟乙基丙基胺或羟丙基丁基胺。

[0011] 更优选的是,所述羟烷基取代有机胺为二羟乙基胺或二羟丙基胺。

[0012] 优选的是,所述多元有机胺为含 $1 \sim 6$ 个碳原子的烷撑基多元胺且至少含有 2 个氮原子,所述多元有机胺可以是乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、二乙烯三胺或三乙烯四胺。

[0013] 使用前,步骤 2) 所制备的有机流变改进剂由单一有机极性溶剂进行溶解,或由该单一有机极性溶剂与非极性溶剂按质量比 9:1 配制的复合溶剂进行溶解。

[0014] 其中所述极性溶剂为醇、酮、甘油酯、碳酸酯、胺或呋喃；所述非极性溶剂为煤油、石油醚、柴油或矿物油。

[0015] 优选的是，所述的复合溶剂为煤油与碳酸丙烯酯的混合溶剂。

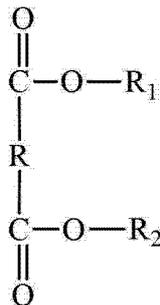
[0016] 本发明的方法通过结构合适的二元、三元脂肪酸或其甲酯、羟烷基取代胺和多元有机胺制备出低聚酰胺类有机流变改进剂。所制得的产品能够充分溶解或分散在油相中；同时其分子中的酰胺基、酯基、羟基和烷氧基通过分子间力、氢键等弱相互作用与有机土协同作用，形成具有一定强度的弱胶凝结构，能够有效地改善油基钻井液的悬浮性和触变性，形成更具剪切稀释性、动切力高以及快速的弱胶凝强度和低塑性粘度的流体。

具体实施方式

[0017] 本发明的改进剂通过多元脂肪酸或其酯与羟烷基取代有机胺和多元有机胺反应而成。

[0018] 多元脂肪酸或其酯是一种通过不饱和脂肪酸或其酯生产的工业化产品，其主要分子特征是含有两个或两个以上的羧基或酯基，其多元羧酸的多数分子的碳原子数在 22~60 之间，工业产品中碳原子数为 36 的产品为主要组分，其次为碳原子数为 54 及以上的组分，极少量的为碳原子数小于 20 的组分，其主要组分的分子结构如下：

[0019]



[0020] 其中，R 的碳原子数为 22~60； R_1 、 R_2 相同，为 H 或碳原子数为 1~3 的烷基。

[0021] 羟烷基取代有机胺包括碳链为 1~6 个碳原子的羟烷基取代胺，较为合适的碳原子数为 2~4 个，一般采用二羟乙基胺、二羟丙基胺、二羟异丙基胺、二羟丁基胺、羟乙基乙基胺、羟乙基丙基胺和羟丙基丁基胺中的一种，其中二羟乙基胺和二羟丙基胺较为常用。

[0022] 多元有机胺主要包括含 1~6 个碳原子的烷撑基多元胺，其中至少含有 2 个氮原子。通常选用乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺或其它多乙烯多胺。

[0023] 在第一步反应中，主要由多元脂肪酸或其酯与羟烷基取代胺反应，其投料比要求羟烷基取代胺与半数的羧基或酯基反应，其反应温度为 130℃~150℃。第二步反应中，由第一步的反应产物与多元有机胺反应，其投料比要求多元有机胺与未酰胺化的羧基或酯基完全反应，其反应温度为 150℃~170℃。

[0024] 上述反应中，主要是由羧酸酰胺化或酯的氨解两类反应，生成的官能团主要是酰胺，反应过程中，生成水或低碳醇。但在多元脂肪酸或其酯与羟烷基取代有机胺和多元有机胺的反应过程中，羟烷基取代有机胺中羟基可与羧基或酯基发生酯化反应和酯交换反应，反应过程中，生成水或低碳醇。

[0025] 因此，上述反应产物中主要含有按计量比例生成的低聚有机酰胺，并伴有部分的分子量较高的交联产物。

[0026] 由于反应物的这种特性,无论是第一步的酯化反应还是第二步的酰胺化反应,如果混合物在高温条件下加热时间过长,都会有部分的交联反应发生。部分交联产物虽不是目标产物,但其也有一定的优点。但过度交联的产物不能溶解和分散,难以处理和应用。因此反应过程中利用生成的水或甲醇的质量或体积对反应程度进行控制。

[0027] 反应生成的低聚酰胺类有机流变改进剂为粘度较高的液体或半固态物,在使用过程中通常加入单一有机极性溶剂或其与非极性溶剂的复合溶剂,形成溶液或分散体。其中极性溶剂为醇、酮、甘油酯、碳酸酯、胺和呋喃中的一种;非极性溶剂为煤油、石油醚、柴油或矿物油。常用的一种复合溶剂为煤油与碳酸丙烯酯的混合溶剂,二者的混合质量比例为9:1。

[0028] 实施例 1

[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 4mol 碳原子数为 36 的二元脂肪酸甲酯、4mol 二羟丙基胺,用导热油加热至 150℃,接收器中收集的甲醇约 2mol 时,降温至 120℃,以降低三乙烯四胺的挥发,然后加入 1mol 的三乙烯四胺,然后升温至 170℃,当接收器中收集的甲醇约 4mol 时终止反应。降温后,加入按质量比 9:1 配制的煤油与碳酸丙烯酯的混和溶剂,混合溶剂与反应产物的质量比为 1:1,搅拌均匀,即制得产品 ORM-1。

[0030] 实施例 2

[0031] 在带有搅拌器、温度计、通氮气装置和 Dean-Stark 接收器的四口反应器中加入 4mol 碳原子数为 36 的二元脂肪酸、4mol 丙基羟丙基胺,导热油加热至 150℃,接收器中收集的水约 2mol 时,降温至 120℃,加入 1mol 的三乙烯四胺,然后升温至 170℃,当接收器中收集的水约 4mol 时终止反应。降温后,加入按质量比 9:1 配制的 5# 白油与碳酸丙烯酯的混和溶剂,混合溶剂与反应产物的质量比为 1:1,搅拌均匀,即成产品 ORM-2。

[0032] 应用例 1:配制矿物油全油基钻井液

[0033] 配方组成:

[0034] 5# 白油:全油基钻井液基油;

[0035] 有机膨润土:增粘剂;

[0036] 氧化钙:碱度控制剂;

[0037] GSL-II:沥青类降滤失剂;

[0038] ORM:本发明制备的有机流变改进剂;

[0039] SPAN-80:润湿剂;

[0040] 石灰石粉:加重材料;

[0041] 重晶石:加重材料;

[0042] 配置过程:将 SPAN-80、有机流变改进剂 ORM 加入到白油中,高速搅拌 5~10min,然后加入有机膨润土、氧化钙,搅拌 30~40min;加入石灰石粉和重晶石,搅拌 40~60min。

[0043] 添加本发明制备的有机流变改进剂的全油基钻井液的配方下表:

[0044]

组分	配方-1	配方-2	配方-3	配方-4	配方-5	配方-6
5# 白油, mL	400	400	400	400	400	400

SPAN-80, g	8	8	8	8	8	8
ORM-1, g	--	6	3.2	--	--	--
ORM-2, g	--	--	--	--	6	3.2
有机土, g	18	18	18	14	14	14
氧化钙, g	10	10	10	10	10	10
GSL-II, g	16	16	16	16	16	16
石灰石粉, g	170	170	170	170	170	170
重晶石, g	150	150	150	650	650	650

[0045] 按上述配方制得的全油基钻井液的性能见表 2 和表 3。

[0046] 表 2

[0047]

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}	84	73	83	68	68	65
Φ_{300}	51	42	52	41	40	39
Φ_{200}	38	30	40	30	30	29
Φ_{100}	25	20	28	21	20	19
Φ_6	9	6	14	13	10	9
Φ_3	8	5	13	13	9	9
AV, mPa·s	42	36.5	41.5	34	34	32.5
PV, mPa·s	33	31	31.0	27	28	26
YP, Pa	9	5.5	10.5	7	6	6.5
Gel _{10s} , Pa	4	4	7.0	13	8	8
Gel _{10min} , Pa	8	6.5	9.0	17	14	15
FL _{HHP} , mL		8.2		4.8		5.6

[0048] 注：①流变参数测试温度为 50℃；

[0049] ②老化条件为 150℃ × 16h；

[0050] ③高温高压滤失 FL_{HHP} 条件为 150℃，压差为 3.5MPa。

[0051] 表 3

[0052]

参数	配方-4		配方-5		配方-6	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
Φ_{600}	109	116	109	107	106	113
Φ_{300}	62	66	65	65	63	64
Φ_{200}	45	49	49	48	48	48
Φ_{100}	25	30	33	32	33	31
Φ_6	7	8	13	14	15	11
Φ_3	5	7	12	14	14	14
AV, mPa·s	54.5	58	54.5	53.5	53	56.5
PV, mPa·s	47	50	44	44	43	49
YP, Pa	7.5	8	10.5	9.5	10	7.5

[0053]

Gel _{10s} , Pa	3	4	7.5	10	10.5	8.5
Gel _{10min} , Pa	4.5	6	11.5	14	18	16
FL _{HHP} , mL		6.4		6.4		7.2

[0054] 注：①流变参数测试温度为 50℃；

[0055] ②老化条件为 150℃ × 16h；

[0056] ③高温高压滤失 FL_{HHP} 条件为 150℃，压差为 3.5MPa。

[0057] 以上结果表明，加入有机流变改进剂后，全油基钻井液体系的动切力(YP)、低剪切速率粘度(Φ_6 和 Φ_3)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，增强了全油基钻井液的悬浮能力和触变性，形成了更具剪切稀释性、动切力高以及快速的弱胶凝强度性质和低塑性粘度的钻井流体。