



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111032818 A

(43)申请公布日 2020.04.17

(21)申请号 201880051440.6

约翰·阿德里安·霍尔

(22)申请日 2018.08.10

加桑·塞尔曼·阿拉贝迪

(30)优先权数据

(74)专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理

62/545,799 2017.08.15 US

事务所(普通合伙) 11435

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

代理人 胡少青 许媛媛

2020.02.07

(51)Int.Cl.

(86)PCT国际申请的申请数据

C09K 8/035(2006.01)

PCT/US2018/046226 2018.08.10

C09K 8/32(2006.01)

C11D 1/74(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/036290 EN 2019.02.21

(71)申请人 沙特阿拉伯石油公司

权利要求书2页 说明书15页 附图2页

地址 沙特阿拉伯达兰

申请人 杜伦大学

(72)发明人 莫纳·艾尔巴塔尔 安德鲁·怀廷

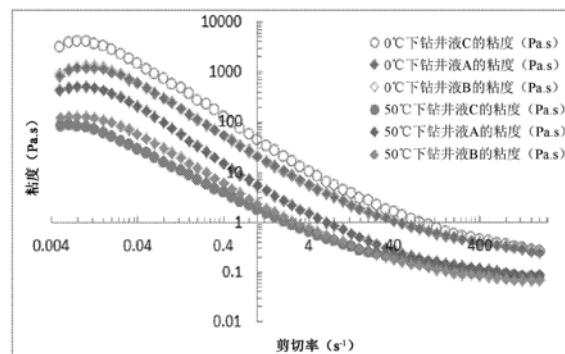
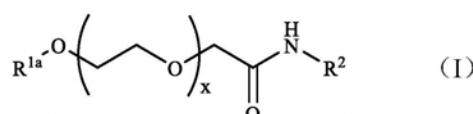
休·克里斯托弗·格林威尔

(54)发明名称

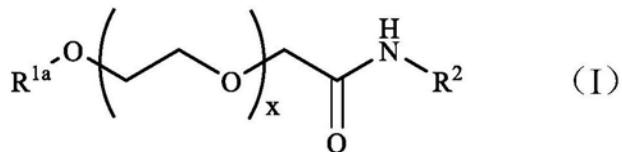
油基钻井液的热稳定表面活性剂

(57)摘要

实施例涉及一种式(I)的表面活性剂以及将一种或多种表面活性剂并入到钻井液中。所述表面活性剂具有以下结构：



1. 一种式(I)的表面活性剂：



其中

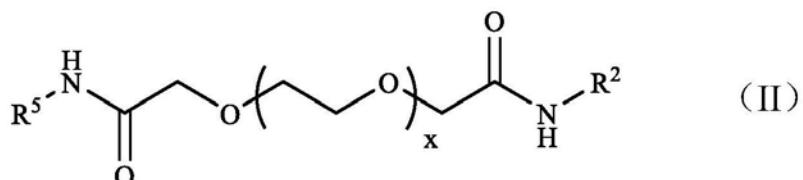
$\text{R}^{1a}$ 为-H、烷基或芳基；

x为21到453的整数；

$\text{R}^2$ 为烷基或芳基。

2. 根据权利要求1所述的表面活性剂，其中x选自30到100。

3. 根据权利要求1所述的表面活性剂，其中 $\text{R}^{1a}$ 为基团- $\text{CH}_2-\text{CO-NHR}^5$ ，并且所述表面活性剂具有根据式(II)的结构：



其中： $\text{R}^5$ 为烷基、芳基、经烷基取代的芳基或经芳基取代的烷基；并且 $\text{R}^2$ 和x在式(I)中定义。

4. 根据权利要求3所述的表面活性剂，其中：x介于30与40之间；并且 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^5$ 独立地为选自以下基团的( $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ )烃基：甲基、乙基、1-甲基乙基、丙基、正丁基、1,1-二甲基乙基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基。

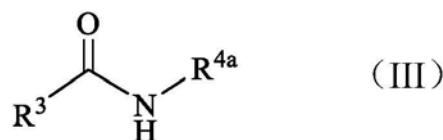
5. 根据权利要求3所述的表面活性剂，其中：x为32； $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^5$ 两者为正辛基。

6. 一种油基钻井液，其包括：

油相；

水相；

式(III)的至少一种表面活性剂：



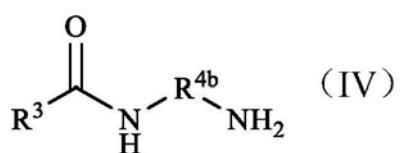
其中：

$\text{R}^3$ 为( $\text{C}_2-\text{C}_{500}$ )烷基或芳基；并且

$\text{R}^{4a}$ 为( $\text{C}_4-\text{C}_{500}$ )烷基或( $\text{C}_4-\text{C}_{500}$ )杂烃基。

7. 根据权利要求6所述的油基钻井液，其中 $\text{R}^3$ 为直链、非支链烷基，所述直链、非支链烷基具有15个碳；并且 $\text{R}^{4a}$ 为正丁基。

8. 根据权利要求6所述的油基钻井液，其中 $\text{R}^{4a}$ 为基团- $\text{R}^{4b}-\text{NH}_2$ ，并且所述表面活性剂具有根据式(IV)的结构：

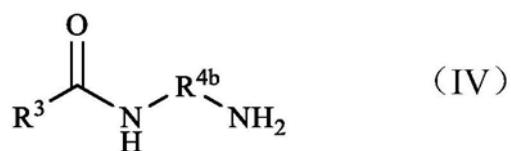


其中：

R<sup>3</sup>为(C<sub>2</sub>—C<sub>500</sub>)烷基或芳基；并且

R<sup>4b</sup>为(C<sub>4</sub>—C<sub>500</sub>)亚烷基或亚芳基。

9. 一种根据式(IV)的表面活性剂：



其中：

R<sup>3</sup>为(C<sub>2</sub>—C<sub>500</sub>)烷基或芳基；并且

R<sup>4</sup>为(C<sub>4</sub>—C<sub>500</sub>)亚烷基、亚芳基或其组合。

## 油基钻井液的热稳定表面活性剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年8月15日提交的美国临时申请序列号62/545,799的权益，所述美国临时申请通过引用并入本文。

### 技术领域

[0003] 本公开的实施例总体上涉及表面活性剂，并且具体地涉及将表面活性剂并入油基钻井液中。

### 背景技术

[0004] 合成表面活性剂是重要的有机化合物，所述有机化合物被广泛制造并且具有许多应用。世界上每年合成表面活性剂的产量总计为720万吨。合成表面活性剂可以是具有去污力和冲刷特性的润湿剂。润湿剂可适应于与其它类型的表面活性剂组合并且可以抵抗硬水条件。非离子表面活性剂代表全球表面活性剂总产量的约40%，并且用于商业应用和家庭应用。非离子合成表面活性剂不会离子化，使其成为许多混合物和商业产品的适合成分。

[0005] 对新井筒进行钻探以进行烃类提取的钻井操作例如包含在钻井操作期间使钻井液(可替代地，称为钻探泥浆)通过井筒连续循环的常规实践。钻井液被泵送到钻井管道，到达井孔底部，钻井液然后在井孔底部向上流动穿过井筒壁与钻井管道之间的环形空间，并且最后从井筒流动，钻井液在所述井筒处回收，用于二次处理。具体地，在使钻井液向后穿过井筒再循环之前，对钻井液进行机械或化学处理以从钻井液中去除捕获的固体和钻屑。

[0006] 考虑到钻井液的循环性质以及其在钻井操作期间捕获固体和屑的功能，钻井液必须以相对较低的粘度自由流动，以促进泵送同时具有用于保留和运输屑和其它固体以及使加重材料悬浮的充足的物质，从而在静态和循环条件期间保持泥浆柱在井筒中具有均匀密度。如果钻井液的循环停止以防止固体在井筒底部积聚，则钻井液还必须具有足以使固体和屑悬浮的凝胶强度。积聚在井筒底部的固体将潜在地导致钻阻塞以及对钻井液的流动路径的物理堵塞。

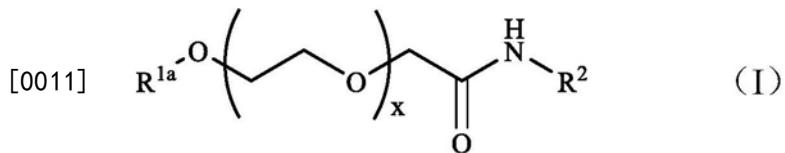
[0007] 深井的钻探由于地质条件而复杂化，所述地质条件涉及高压和高温(HPHT)。行业定义的对HPHT条件的定义通常包含大于300华氏度(°F)(149摄氏度(°C))的井筒温度和大于10,000磅每平方英寸(psi)(68.9兆帕(MPa))的井筒压力。

### 发明内容

[0008] 因此，对钻井液和在HPHT条件下是热稳定的并且具有合适的流变特性的钻井液的流变改性剂存在持续的需求。合成表面活性剂在添加到油基钻井液中时可以增强流变特性，如“易碎凝胶”特性和剪切减薄行为。

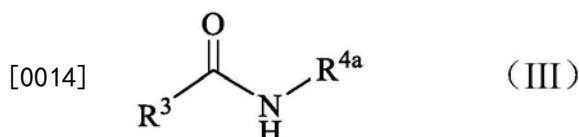
[0009] 当去除应力时，钻井液会胶凝化，从而支撑屑。但是，钻井液可以容易变形从而引发循环，并且在高温和高压下是稳定的，这可以降低地层破坏的风险，因为当钻井暂停后开始循环时“易碎凝胶”更容易破裂，从而降低压力激增。

[0010] 因此,本公开的一些实施例包含根据式(I)的表面活性剂:



[0012] 在式(I)中,R<sup>1a</sup>为-H、烷基或芳基;下标x为21到453的整数;并且R<sup>2</sup>为烷基或芳基。

[0013] 在本公开的一个或多个实施例中,油基钻井液包括:油相、水相和式(III)的至少一种表面活性剂:



[0015] 在式(II)中,R<sup>3</sup>为(C<sub>2</sub>-C<sub>500</sub>)烷基或芳基;并且R<sup>4a</sup>为(C<sub>4</sub>-C<sub>500</sub>)烷基或(C<sub>4</sub>-C<sub>500</sub>)杂烃基。

[0016] 所描述的实施例的另外的特征和优点将在随后的具体实施方式中阐述,并且部分地对于本领域的技术人员来说将从所述实施方式中变得显而易见,或者通过实践所描述的实施例而被认识到,包含下面的具体实施方式和权利要求。

## 附图说明

[0017] 图1是粘度的曲线图,所述粘度作为三种不同的钻井液在0℃和50℃下的剪切率的函数。钻井液为:钻井液A、钻井液B和如实例5中所述的对比钻井液C(参见下文)。

[0018] 图2是存储模量和损耗模量的曲线图,所述存储模量和损耗模量作为50℃下百分比应变的函数。钻井液为:钻井液A和如实例5中所述的对比钻井液C(参见下文)。

[0019] 图3是存储模量和损耗模量的曲线图,所述存储模量和损耗模量作为50℃下百分比应变的函数。钻井液为:钻井液B和如实例5中所述的对比钻井液C(参见下文)。

[0020] 图4是相角的曲线图,所述相角作为50℃下百分比应变的函数。钻井液为:钻井液A、钻井液B和如实例5中所述的对比钻井液C(参见下文)。

## 具体实施方式

[0021] 现在将描述表面活性剂和钻井液的具体实施例。应当理解,本公开的表面活性剂和钻井液可以以不同的形式体现并且不应该被解释为限于本公开所阐述的具体实施例。相反,提供实施例使得本公开将是完全且完整的,并且将向本领域的技术人员充分传达主题的范围。

[0022] 以下段落中列出了常见的缩写:

[0023] R和x:如后面段落所定义的;Me:甲基;Et:乙基;Ph:苯基;Bn:苄基;i-Pr:异丙基;t-Bu:叔丁基;THF:四氢呋喃;Et<sub>2</sub>O:二乙醚;CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>或DCM:二氯甲烷;CCl<sub>4</sub>:四氯化碳;EtOH:乙醇;CH<sub>3</sub>CN:乙腈;THF:四氢呋喃;CDCl<sub>3</sub>:氘代氯仿;Me<sub>4</sub>Si或TMS:四甲基硅烷;NaOH:氢氧化钠;NaHCO<sub>3</sub>:碳酸氢钠;Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:硫酸钠;MgSO<sub>4</sub>:硫酸镁;HCl:盐酸;N<sub>2</sub>:氮气;PhMe:甲苯;GC:气相色谱法;LC:液相色谱法;NMR:核磁共振;HRMS:高分辨率质谱;mol:摩尔;mmol:毫摩尔;mL:毫升;μL:微升;M:摩尔浓度;min:分钟;h:小时;d:天;g:克;g/mol:克每摩尔;wt.%:重

量百分比;nm:纳米; $\mu\text{m}$ :微米;mm:毫米; $\text{s}^{-1}$ :每秒;ppm:百万分之。

[0024] 当用于描述某些含碳原子的化学基团时,形式为“ $(\text{C}_x-\text{C}_y)$ ”的插入性表达意指化学基团的未经取代的形式具有x个碳原子到y个碳原子,包含x和y。例如, $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$  烷基是处于未经取代的形式的具有1个到40个碳原子的烷基基团。在一些实施例和一般结构中,某些化学基团可以被如 $\text{R}^{\text{S}}$ 等一个或多个取代基取代。使用插入性“ $(\text{C}_x-\text{C}_y)$ ”定义的化学基团的经 $\text{R}^{\text{S}}$ 取代的版本可以含有大于y个碳原子,这取决于任何基团 $\text{R}^{\text{S}}$ 的标识。例如,“用一个基团 $\text{R}^{\text{S}}$ 取代的其中 $\text{R}^{\text{S}}$ 是苯基( $-\text{C}_6\text{H}_5$ )的 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$  烷基”可以含有7个到46个碳原子。因此,当化学基团被一个或多个含碳原子的 $\text{R}^{\text{S}}$ 取代基取代时,通过将x和y分别与来自所有含碳原子的取代基 $\text{R}^{\text{S}}$ 的碳原子数量的组合总和相加来确定化学基团的碳原子的最小总数和最大总数。

[0025] 术语“-H”意指共价键合到另一个原子的氢原子或氢基团。“氢”和“-H”是可互换的,并且除非明确规定,否则意指相同的事物。

[0026] 术语“烷基”意指具有1个到500个碳原子的饱和直链或支链的经过取代的或未经取代的烃类基团。术语“ $(\text{C}_1-\text{C}_{100})$  烷基”和“ $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$  烷基”意指具有1个到100个或1个到40个碳原子的未经取代的或经一个或多个 $\text{R}^{\text{S}}$ 取代的烷基。未经取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$  烷基的实例为:未经取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$  烷基;未经取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$  烷基;未经取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_5)$  烷基;甲基;乙基;1-丙基;2-丙基(也称为异丙基和1-甲基乙基);1-丁基;2-丁基;2-甲基丙基;1,1-二甲基乙基(也称为叔丁基);1-戊基;1-己基;1-庚基;1-壬基;以及1-癸基。经过取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$  烷基的实例为经过取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$  烷基、经过取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$  烷基、和三氟甲基。

[0027] 术语“芳基”意指具有6个到500个碳原子的未经取代的或经过取代的单环、二环或三环芳香族烃类基团,其中至少6个到14个碳原子是芳香族环碳原子。术语“ $(\text{C}_6-\text{C}_{40})$  芳基”意指具有6个到40个或多于6个碳原子的未经取代的或经一个或多个 $\text{R}^{\text{S}}$ 取代的芳基。单环、双环或三环基团分别包括1个、2个或3个环;其中1个环是芳香族的并且2个或3个环独立地是稠合或非稠合的,并且2个或3个环中的至少一个环是芳香族的。

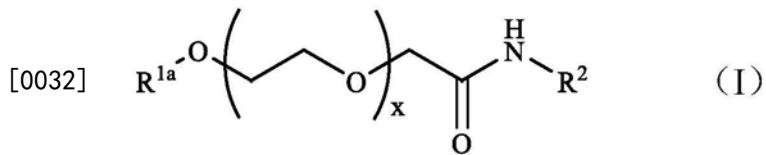
[0028] 术语“亚烷基”意指未经取代的或经一个或多个 $\text{R}^{\text{S}}$ 取代的具有1个到500个碳原子的饱和直链或支链自由基(即,所述自由基不在环原子上)。术语“ $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$  亚烷基”意指具有1个到40个碳原子的亚烷基。未经取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$  亚烷基的实例包含 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCH}_3$ 和 $-(\text{CH}_2)_4\text{C}^*(\text{H})(\text{CH}_3)$ ,其中“ $\text{C}^*$ ”表示从其中去除氢原予以形成仲或叔烷基自由基的碳原子。经过取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$  亚烷基的实例为经过取代的 $(\text{C}_1-\text{C}_{20})$  亚烷基、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 和 $-(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_5-$ (即,经过6,6-二甲基取代的正1,20-二十碳烯)。

[0029] 术语“亚芳基”意指具有6个或更多个碳原子的未经取代的或经(一个或多个 $\text{R}^{\text{S}}$ )取代的单环、双环或三环芳香族烃类双自由基,其中碳原子中的至少6个到14个碳原子是芳香环碳原子,并且单环、双环或三环双自由基分别包括1个、2个或3个环。当存在一个环时,所述一个环是芳香族的,而当存在2个或3个环时,所述2个或3个环独立地是稠合或非稠合的,并且所述2个或3个环中的至少一个环是芳香族的。两个自由基均位于一个或多个芳香环上。芳香族烃类双自由基的实例包含但不限于: $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4)-$ 和 $-\text{C}_{10}\text{H}_5-$ (例如,萘双自由基)。

[0030] 术语“杂原子”是指除了碳或氢之外的原子。术语“杂烃”是指分子,其中一个或多个碳原子被非氢原子或碳原子的一个或多个原子取代。术语“ $(\text{C}_1-\text{C}_{40})$  杂烃基”意指具有1个

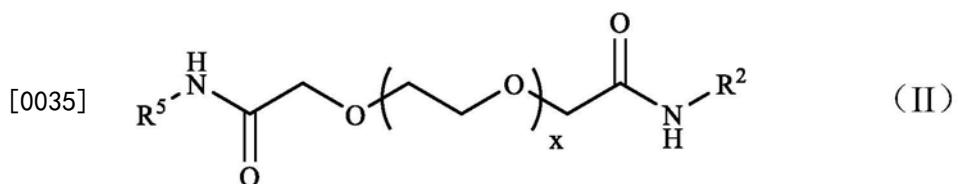
到40个碳原子的杂烃基团并且术语“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 亚杂烃基”意指具有1个到40个碳原子的杂烃双基团，并且每个杂烃基单独地具有一个或多个杂原子，例如，O、S、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、Si(R<sup>S</sup>)<sub>2</sub>、P(R<sup>S</sup>)、N(R<sup>S</sup>)，并且-N=C(R<sup>S</sup>)<sub>2</sub>。

[0031] 本公开的实施例包含根据式(I)的表面活性剂。



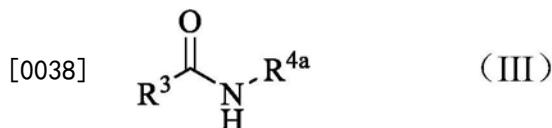
[0033] 在式(I)中，R<sup>1a</sup>为(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基或(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) 芳基；下标x为21到453的整数；R<sup>2</sup>为(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基或(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) 芳基。在其它实施例中，下标x的范围可以为21到200、21到100、21到50、25到100、30到50或30到40。

[0034] 在根据式(I)的表面活性剂的其它实施例中，R<sup>1a</sup>为基团-CH<sub>2</sub>-C(O)-NHR<sup>5</sup>并且表面活性剂具有根据式(II)的结构：



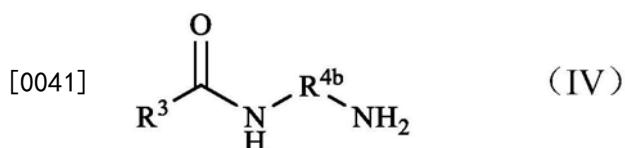
[0036] 在式(II)中，R<sup>5</sup>可以为烷基、芳基、经烷基取代的芳基或经芳基取代的烷基；并且R<sup>2</sup>为(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基或(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) 芳基，并且x为21到453。在根据式(II)的表面活性剂的一些实施例中，x介于30和40之间，并且R<sup>2</sup>和R<sup>5</sup>独立地为选自以下的(C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>) 烷基：甲基、乙基、1-甲基乙基、丙基、正丁基、1,1-二甲基乙基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基。在另外的实施例中，x为32并且R<sup>2</sup>和R<sup>5</sup>均为正辛基。

[0037] 本公开的一些实施例涉及根据式(III)的表面活性剂。



[0039] 在式(III)中，R<sup>3</sup>为烷基、芳基、经芳基取代的烷基或经烷基取代的芳基；并且R<sup>4a</sup>选自(C<sub>3</sub>-C<sub>50</sub>) 烷基、经过取代的烷基或(C<sub>4</sub>-C<sub>500</sub>) 杂烷基。在一些实施例中，R<sup>4a</sup>选自丙酰基、2-丙酰基、1-丁基、叔丁基(也称为1,1-二甲基乙基)、1-戊基、己基、庚基、辛基或壬基。在一些实施例中，R<sup>4a</sup>为经过取代的烷基，其中取代基R<sup>S</sup>为-NH<sub>2</sub>。在一个或多个实施例中，R<sup>3</sup>为选自以下的(C<sub>8</sub>-C<sub>50</sub>) 烷基：辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基或二十烷基。在一个实施例中，R<sup>3</sup>为十五烷基并且R<sup>4a</sup>为丁基。

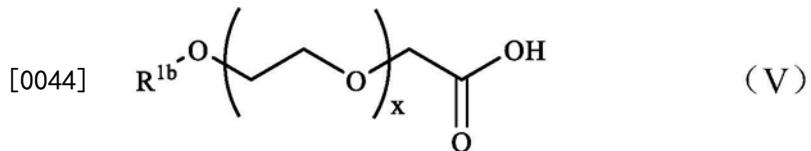
[0040] 在根据式(III)的表面活性剂的其它实施例中，R<sup>4a</sup>为基团-R<sup>4b</sup>-NH<sub>2</sub>，并且表面活性剂具有根据式(IV)的结构：



[0042] 在式(IV)中，R<sup>3</sup>为烷基、芳基、经芳基取代的烷基或经烷基取代的芳基，并且R<sup>4b</sup>为

(C<sub>4</sub>—C<sub>100</sub>) 亚烷基或亚芳基。在一个或多个实施例中, R<sup>4b</sup>选自-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>-。

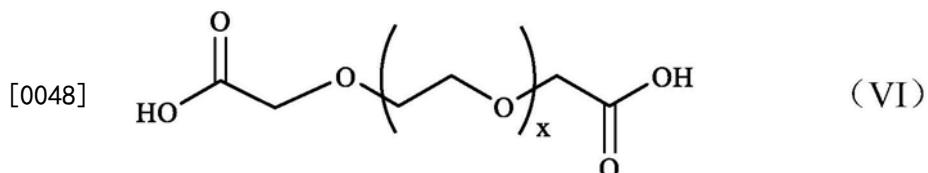
[0043] 因此,本公开的一些实施例包含根据式(V)的表面活性剂:



[0045] 在式(V)中,R<sup>1b</sup>为-H、(C<sub>1</sub>—C<sub>40</sub>) 烷基、(C<sub>6</sub>—C<sub>40</sub>) 芳基或(C<sub>1</sub>—C<sub>40</sub>) 杂碳基,并且下标x为21到453的整数。在一些实施例中,下标x可以为21到200、21到100、21到50、25到100、30到50或30到40。

[0046] 根据式(V)的表面活性剂的一些实施例包含以下实施例,其中R<sup>1b</sup>为选自以下的直链或支链(C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub>) 烷基:甲基、乙基、1-甲基乙基、丙基、丁基、1,1-二甲基乙基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基。

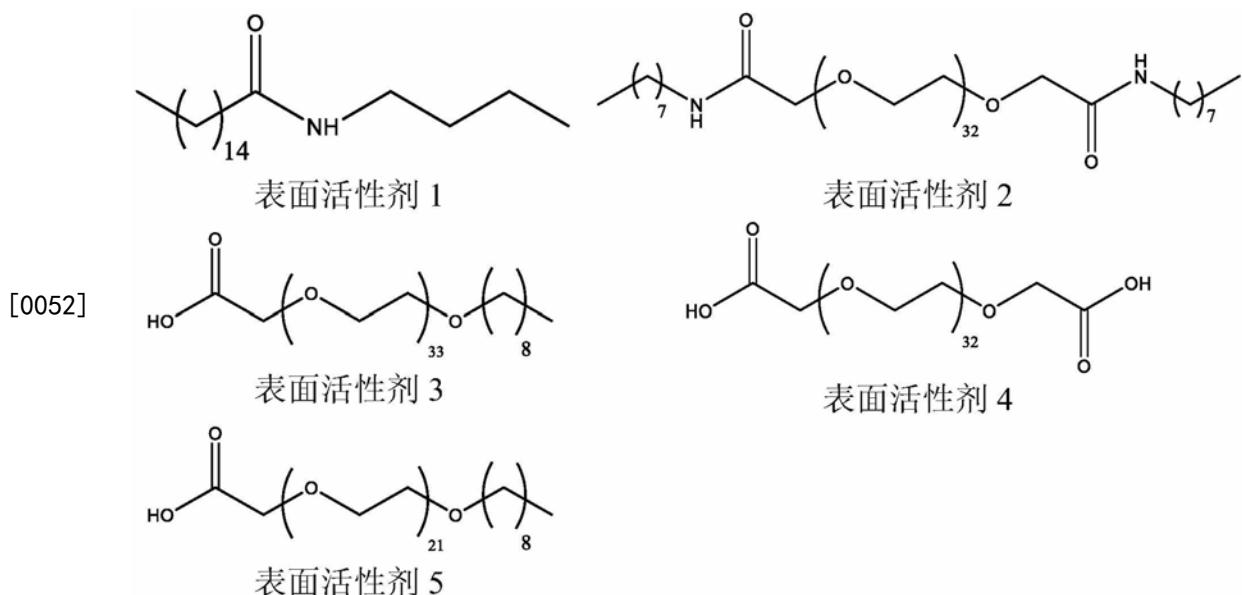
[0047] 在其它实施例中,根据式(V)的表面活性剂包含以下实施例,其中R<sup>1b</sup>为基团-CH<sub>2</sub>COOH,并且表面活性剂具有根据式(VI)的结构:



[0049] 在式(V)和(VI)中,下标x可以为21到453、21到200、21到100、21到50、25到200和30到200;在其它实施例中,下标x可以为25到100以及30到50;并且在另外的实施例中,下标x可以为30到40。

[0050] 在一些实施例中,根据式(I)、(II)、(III)、(IV)和(V)的表面活性剂的化学基团(如R<sup>1b</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4a</sup>、R<sup>4b</sup>和R<sup>5</sup>)中的每个化学基团可以是未经取代的,也就是说,只要满足上述条件,就可以不使用取代基R<sup>S</sup>来定义。在其它实施例中,根据式(I)的表面活性剂的化学基团中的至少一个化学基团独立地含有取代基R<sup>S</sup>中的一个或多个取代基R<sup>S</sup>。在根据式(I)的表面活性剂中,在大多数实施例中存在不多于20个R<sup>S</sup>,并且在其它实施例中不多于总计10个R<sup>S</sup>,并且在一些实施例中不多于5个R<sup>S</sup>。当表面活性剂含有两个或更多个取代基R<sup>S</sup>时,每个R<sup>S</sup>独立地键合到相同的或不同的经过取代的化学基团。当两个或更多个R<sup>S</sup>键合到相同的化学基团时,其独立地键合到相同的化学基团中的相同的或不同的碳原子或杂原子,所述相同的化学基团多达并且包含对所述化学基团的全取代。

[0051] 根据式(I)、(II)、(III)、(V)和(VI)的表面活性剂的具体实施例可以包含但不限于任何表面活性剂1-5的结构:



[0053] 本公开中描述的表面活性剂的实施例可以另外充当润湿剂。可以将润湿剂或表面活性剂添加到油基钻井液组合物中，从而增强混悬剂或乳剂的稳定性。

[0054] 钻井液包含钻井泥浆、封隔液、悬浮液和完井液。通常，钻井液用作多种功能，其中不同类型的流体专门用于一个或多个特定的功能。在一个或多个实施例中，油基钻井液使屑和加重材料悬浮，并且将屑与油基钻井液一起输送到井筒表面。另外地，油基钻井液可以吸收井筒中的气体，如二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、硫化氢(H<sub>2</sub>S)和甲烷(CH<sub>4</sub>)，并且将其输送到井筒表面，以进行释放、螯合或燃尽。油基钻井液另外可以为钻柱提供浮力，缓解钻柱上的随着井筒的长度增加的张力。在一个或多个实施例中，油基钻井液也提供冷却和润滑功能，用于对钻孔操作中利用的钻头和钻柱进行冷却和润滑。在其它实施例中，油基钻井液可以控制地下压力。具体地，油基钻井液可以在井筒中提供静水压力，从而为井筒的侧壁提供支撑并且防止侧壁在钻柱上坍塌和塌陷。另外地，油基钻井液可以在井筒中提供静水压力，以防止在钻井操作期间井下地层中的流体流入井筒中。

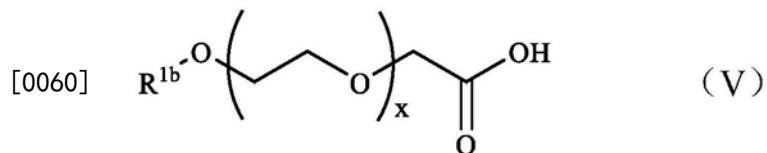
[0055] 在高压和高温(HPHT)操作中利用的钻井液可以经历高于300°F(149°C)的井筒温度和高于10,000psi(68.9MPa)的井筒压力，所述井筒温度和井筒压力是行业定义的对HPHT条件的定义。在HPHT条件下，钻井液可以分解或经历流变学的不期望的变化。描述了根据本说明书中各个实施例的油基流体，所述油基流体在350°F和500psi的压力下具有流变特性、热轧后的电稳定性、胶凝强度和减少的流体损失特性，所述特性使得油基钻井液适合于在井筒操作中的HPHT的条件中使用。油基流体含有作为润湿剂的聚乙二醇羧酸化合物。因此，制备油基流体的方法包含在混合程序期间添加聚乙二醇羧酸化合物。在高压高温条件下在地下地层中钻井的方法包含使用油基钻井液，所述油基钻井液含有聚乙二醇羧酸化合物润湿剂。

[0056] 根据各个实施例的油基钻井液可以含有基础油相、水相、至少一种乳化剂和至少一种润湿剂，其中至少一种润湿剂包括聚乙二醇羧酸，所述聚乙二醇羧酸具有10个或更多个乙二醇重复单元或11个或更多个乙二醇重复单元。表面活性剂中的10个或更多个乙二醇重复单元使高温下的表面活性剂稳定，并且可以将在高温下热稳定的表面活性剂添加到钻井泥浆中，用于高温高压应用。

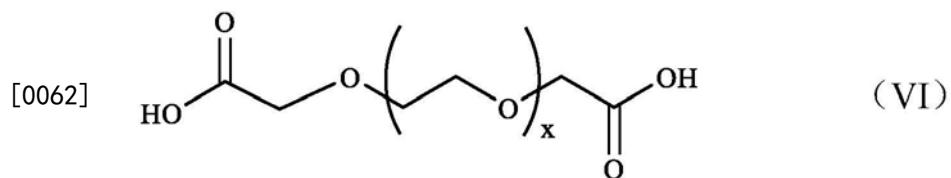
[0057] 术语“乙二醇重复单元”意指 $-\text{CHR}^{\text{S}}\text{CHR}^{\text{S}}\text{O}-$ 或 $-\text{OCHR}^{\text{S}}\text{CHR}^{\text{S}}-$ , 其中 $\text{R}^{\text{S}}$ 是先前所定义的或者是 $-\text{H}$ 。在式(I)–(VI)中, 乙二醇重复被示出为 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-$ 或 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x-$ , 其中下标 $x$ 是先前所定义的并且乙二醇重复单元的数量可以通过 $x$ 定义。

[0058] 油基钻井液的油相可以包含合成油或天然石油产品。合成油可以包括酯或烯烃。天然石油衍生的产品包含油, 如柴油或矿物油。合成油或天然石油产品可以由烃类构成, 如正-链烷烃、异-链烷烃、环状烷烃、支链烷烃或其混合物。油基钻井液可以含有按油基钻井液的总重量计约10.0wt.%到20.0wt.%的基础油。在另外的实施例中, 油基钻井液可以含有按油基钻井液的总重量计约13.0wt.%到17.0wt.%的基础油。

[0059] 如前所述, 润湿剂包含具有聚乙二醇羧酸的表面活性剂, 所述聚乙二醇羧酸具有: 10个或多于10个乙二醇重复单元; 或11个或多于11个乙二醇重复单元。在一些实施例中, 润湿剂可以包括根据式(V)的聚乙二醇羧酸表面活性剂:

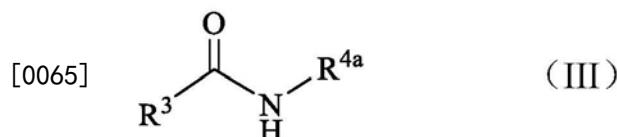


[0061] 在式(IV)中,  $\text{R}^{1\text{b}}$ 可以为 $-\text{H}$ 、烷基、芳基、经烷基取代的芳基或经芳基取代的烷基; 并且 $x$ 为10到453的整数。在其它实施例中, 下标 $x$ 可以为11到453、15到453、20到400、25到300、30到250或33到100。在一些实施例中, 乙二醇重复单元的数量通过 $x$ 定义。在一些实施例中,  $\text{R}^{1\text{b}}$ 为基团 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 并且表面活性剂具有根据式(VI)的结构:



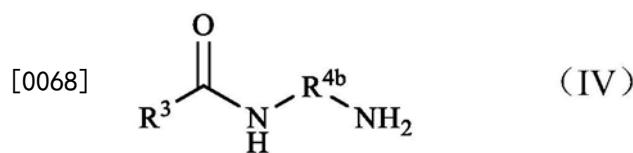
[0063] 在式(VI)中,  $x$ 可以为21到200、25到200、27到150、29到100或30到75。在一个实施例中,  $x$ 为32。

[0064] 另外地, 润湿剂可以包含式(III)的表面活性剂:



[0066] 在式(III)中,  $\text{R}^3$ 为( $\text{C}_2\text{--C}_{500}$ )烷基或芳基; 并且 $\text{R}^{4\text{a}}$ 为( $\text{C}_4\text{--C}_{500}$ )烃基或( $\text{C}_4\text{--C}_{500}$ )杂烃基。在一些实施例中,  $\text{R}^3$ 为直链、非支链烷基, 所述直链、非支链烷基具有15个碳; 并且 $\text{R}^{4\text{a}}$ 为正丁基。

[0067] 在一个或多个实施例中, 油基钻井液的润湿剂可以包含式(III)的表面活性剂, 其中 $\text{R}^{4\text{a}}$ 为基团 $-\text{R}^{4\text{b}}-\text{NH}_2$ 并且表面活性剂具有根据式(IV)的结构:



[0069] 在式(IV)中,  $\text{R}^3$ 为( $\text{C}_2\text{--C}_{500}$ )烷基或芳基; 并且 $\text{R}^4$ 为( $\text{C}_4\text{--C}_{500}$ )亚烷基或亚芳基。在一个或多个实施例中,  $\text{R}^{4\text{b}}$ 选自 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)$

$\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2-$ 。

[0070] 油基钻井液任选地可以包含一种或多种乳化剂，所述乳化剂促进乳化的形成并且降低油基钻井液的基础油相与油基钻井液的水相之间的界面张力。乳化剂的实例包含表面活性剂、去污剂、木质素磺酸盐和木质素化合物。另外的示例乳化剂包含反相乳化剂和油润湿剂，所述反相乳化剂和油润湿剂用于合成基钻井液系统，如可从哈里伯顿能源服务公司(Halliburton Energy Services, Inc.)商购的LE SUPERMUL™以及可从M-I SWACO商购的MUL XT。

[0071] 油基钻井液的水相可以是任何适合的流体，如水或含有水的和在水中溶解的或者以其它方式可与水完全混溶的一种或多种有机或无机化合物两者的溶液。在一些实施例中，例如，水相可以由盐水构成，所述盐水由水和盐组成，所述盐选自氯化钙、溴化钙、氯化钠、溴化钠及其组合。油基钻井液可以含有按油基钻井液的总重量计约3.0wt.%到约6.0wt.%的水相。油基钻井液组合物的油水比是体积比，所述体积比计算为：油：水=基础油+一种或多种表面活性剂+一种或多种乳化剂+一种或多种润湿剂：水。其中“水”包含所添加的所有盐水的水部分加上存在于其它添加剂中的任何水。

[0072] 油基钻井液任选地可以包含流体损失控制，所述流体损失控制减少了从钻井液损失到地下地层中的滤液的量。流体损失控制剂的实例包含亲有机物质的(例如，经胺处理的)褐煤、膨润土、制造的聚合物和减薄剂或抗絮凝剂。流体损失控制剂的另外的实例包含：可全部从美国得克萨斯州休斯敦的MI SWACO商购的VERSATROL™、VERSALIG™、ECOTROL™RD、ONETROL™HT、EMI 789和NOVATECH™F；以及可从哈里伯顿能源服务公司商购的ADAPTA®。在一些实施例中，油基钻井液任选地可以包含ONETROL™HT和ECOTROL™RD两者。在一些实施例中，当油基钻井液中包含流体损失控制剂时，流体损失控制剂的总量可以为油基钻井液的按钻井液的总重量计约0.5wt.%到约3.0wt.%。在其它实施例中，油基钻井液可以包含0.9wt.%到2.0wt.%或1.0wt.%到1.5wt.%。

[0073] 制定油基钻井液组合物的实施例是为了提供改善的流变性。可以将悬浮剂任选地添加到油基钻井液中，所述悬浮剂调节钻井液的粘度以使低剪切速率下的屈服点足以使钻井液组分中的所有钻井液组分悬浮，从而可以避免钻井液的组分沉降。低剪切速率可以被定义为10秒<sup>-1</sup>以下，而高剪切速率可被定义为大于100秒<sup>-1</sup>。低剪切速率下的较大粘度使油基钻井液组合物能够在钻井操作停止时有效地保持屑并使加重材料悬浮。悬浮剂的实例包含脂肪酸和纤维材料。当使用悬浮剂时，所述悬浮液可以构成油基钻井液的按钻井液的总重量计约0.0wt.%到约1.0wt.%或0.01wt.%到0.5wt.%。

[0074] 在一些实施例中，油基钻井液任选地可以包含增加油基钻井液的重量、密度或两者的加重材料或密度调节剂。重量调节剂可用于控制地层压力，并且帮助对抗可能在受力区域遇到的脱落或隆起的页岩的影响。比水更稠密并且不会不利地影响钻井液其它特性的任何物质都可以用作加重材料。重量调节剂或密度调节剂的实例包含重晶石(BaSO<sub>4</sub>)、方铅矿(PbS)、赤铁矿(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、制造的氧化铁、钛铁矿(FeO·TiO<sub>2</sub>)、菱铁矿(FeCO<sub>3</sub>)、天青石(SrSO<sub>4</sub>)、白云石(CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>)和方解石(CaCO<sub>3</sub>)。在一些实施例中，油基钻井液组合物可以包含按油基钻井液组合物的总重量计1wt.%到75wt.%、20wt.%到80wt.%、20wt.%到75wt.%、50wt.%到80wt.%、50wt.%到75wt.%、60wt.%到80wt.%、60wt.%到75wt.%、65wt.%到80wt.%或70wt.%到80wt.%的加重添加剂。在一些实施例

中,油基钻井液组合物可以包含按油基钻井液组合物的总重量计64wt.%到85.3wt.%的加重材料。通常,油基钻井液中的任选的加重材料的量大到以得到期望的油基钻井液的密度,并且小到足以避免油基钻井液不能通过井筒循环。

[0075] 在一些实施例中,油基钻井液可以包含具有微粒状固体的加重材料,所述微粒状固体的比重(SG)足以在不添加过多的加重材料的情况下使钻井液组合物的密度增加一定的量,使得钻井液组合物不能通过井筒循环。加重材料的比重可以为2到6。在其它实施例中,钻井液的比重可以为0.9到2.3或1.5到2.2。

[0076] 先前已经描述了根据各个实施例的油基钻井液,现在将描述制备油基钻井液的说明性方法。在一个或多个实施例中,用于制备油基钻井液的方法包含将油相、任选地至少一种乳化剂和至少一种润湿剂或表面活性剂混合以形成油基混合物。所述至少一种表面活性剂包括具有10个或更多个乙二醇重复单元的羧酸。任选地,可以添加一种或多种流变改性剂。

[0077] 任选地,用于制备油基钻井液的方法可以包含向油基混合物添加至少一种流体损失控制添加剂。可以以提供最终的油基钻井液的量将至少一种流体损失控制添加剂添加到油基混合物中,所述最终的油基钻井液含有约0.5wt.%到约3.0wt.%的油基钻井液或者按油基钻井液的总重量计0.9wt.%到2.0wt.%或者1.0wt.%到1.5wt.%的流体损失控制添加剂。

[0078] 在一些实施例中,用于制备油基钻井液的方法可以包含将盐水溶液添加到油基混合物中以形成第二种混合物。可以以提供最终的油基钻井液的量将盐水溶液添加到油基混合物中,所述最终的油基钻井液含有按油基钻井液的总重量计约1.0wt.%到约10.0wt.%的盐水。

[0079] 在一个或多个实施例中,用于制备油基钻井液的方法可以包含将加重材料添加到第二种混合物中以形成油基钻井液。可以以提供最终的油基钻井液的量将加重材料添加到第四种混合物中,所述最终的油基钻井液含有按油基钻井液的总重量计1wt.%到75wt.%、20wt.%到80wt.%、20wt.%到75wt.%、50wt.%到80wt.%、50wt.%到75wt.%、60wt.%到80wt.%、60wt.%到75wt.%、65wt.%到80wt.%或70wt.%到80wt.%的加重材料。

[0080] 先前所描述的包含根据本公开中的用于制备油基钻井液的方法的实施例制备的油基钻井液以及根据本公开的实施例的但通过普通技术人员所理解的其它行业可接收的技术制备的油基钻井液的油基钻井液可以很好地适用于地下地层中的钻井操作中、特别是用于在井筒压力大于10,000psi并且井筒温度大于300°F(149°C)的HPHT条件下执行的钻井操作中。因此,在高压高温条件下在地下地层中钻井的方法的实施例可以包含使用油基钻井液在地下地层中进行井筒钻探。

[0081] 在在地下地层中钻井的方法中,油基钻井液包含作为润湿剂的表面活性剂—所述表面活性剂包含具有10个或更多个重复乙二醇单元的聚乙二醇羧酸。在包含250°F(120°C)到400°F(205°C)的温度和10,000磅力每平方英寸(psi)到20,000psi的压力的高压高温条件下,油基钻井液的粘度可以低于相同条件下对比钻井液的粘度。如本文所用,“对比钻井液”是具有在重量比例上与油基钻井液彼此相同的成分的钻井液,所述重量比例与油基钻井液中的相同的成分的加重材料比例彼此相同,但以下情况除外:(1)对比钻井液缺乏表面活性剂;以及(2)对对比钻井液中的基础油的量或加重剂的量中的一种或两种进行调整,使

得对比钻井液的比重与油基钻井液的比重相匹配并且油水比与油基钻井液的油水比相匹配。

[0082] 实例

[0083] 以下实例展示了先前描述的本公开的一个或多个另外的特征。应当理解，这些实例不旨在以任何方式限制本公开或所附权利要求书的范围。

[0084] 实验程序：

[0085] 化学品在无需进一步纯化的情况下使用，除非另有说明。使用前将四氢呋喃(THF)蒸馏。将核磁共振(NMR)波谱记录在瓦里安汞(Varien-Mercury)500MHz波谱仪上，在环境探针温度下操作。以百万分之一(ppm)给出化学位移 $\delta$ ，并参考外部标准四甲基硅烷(TMS)。

[0086] 实例1：根据式(IV)制备聚乙二醇酰胺的一般程序：

[0087] 方法A<sub>1</sub>。向装配有Dean-Stark分水器(顶部具有回流冷凝器)的烧瓶中添加棕榈酸(5g、19.49mmol)、硼酸(0.06g、0.97mmol)和甲苯(57mL)。向经过搅拌的反应混合物中，添加一份正丁胺(2.10mL、21.44mmol)。将反应混合物加热，在回流下过夜。允许将混合物冷却到室温，并且之后通过搅拌将其倒入己烷中，使得固体立即沉淀，所述固体被滤出并用己烷洗涤，以提供所期望的酰胺(4.92g、15.79mmol、81%)。

[0088] 方法B<sub>1</sub>。将乙二酰氯(3.59mL)添加到含棕榈酸(0.50g、1.94mmol)的甲苯(14mL)溶液中，并使混合物回流4小时。去除溶剂，并且使残留物溶于甲苯(10mL)。添加三乙胺(3.5mL、25mmol)和正-丁胺(0.57mL、5.82mmol)并且将混合物在室温下搅拌12小时。去除溶剂，并且使残留物溶于含10%的水的HCl中。用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>对水层进行提取，并且对有机层进行干燥(MgSO<sub>4</sub>)、过滤和浓缩，以提供酰胺(0.43g、1.38mmol、70%)。

[0089] <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 5.38(s, 1H, NH), 3.25(td, 2H, J = 7.1, 5.8Hz, NHCH<sub>2</sub>) , 2.17-2.12(m, 2H, CH<sub>2</sub>CO) , 1.61(p, 2H, J = 7.4Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO) , 1.51-1.44(m, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 1.37-1.21(m, 26H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>) , 0.92(t, 3H, J = 7.3Hz, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) , 0.89-0.85(m, 3H, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>) . <sup>13</sup>C NMR(100MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 173.09(CO) , 39.21(NHCH<sub>2</sub>) , 36.96(COCH<sub>2</sub>) , 31.95(CH<sub>2</sub>) , 31.81(CH<sub>2</sub>) , 29.71(CH<sub>2</sub>) , 29.71(CH<sub>2</sub>) , 29.71(CH<sub>2</sub>) , 29.71(CH<sub>2</sub>) , 29.67(CH<sub>2</sub>) , 29.63(CH<sub>2</sub>) , 29.51(CH<sub>2</sub>) , 29.38(CH<sub>2</sub>) , 29.33(CH<sub>2</sub>) , 25.88(CH<sub>2</sub>) , 22.71(CH<sub>2</sub>) , 20.09(CH<sub>2</sub>) , 14.16(CH<sub>3</sub>) , 13.77(CH<sub>3</sub>) .

[0090] 实例2：根据式(I)和(II)制备聚乙二醇酰胺的一般程序：

[0091] 如针对根据式(IV)(方法B<sub>1</sub>)的酰胺所描述的，使用乙二酰氯(0.48mL、2.87mmol)和三乙胺(0.55mL、3.92mmol)从聚乙二醇羧酸(0.2g、0.13mmol)和正-辛胺(0.04mL、0.26mmol)中制备聚乙二醇正-辛基酰胺。以73%的产率(0.16g、0.09mmol)获得聚乙二醇正-辛基酰胺。

[0092] <sup>1</sup>H NMR(400MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 8.06(br, 2H, 2NH) , 4.18(s, 4H, 2CH<sub>2</sub>CO) , 3.67-3.65(m, 128H, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>32</sub>) , 2.99-2.95(m, 4H, 2CH<sub>2</sub>NH) , 1.78-1.74(m, 4H, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH) , 1.34-1.22(m, 20H, 2(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) , 0.90-0.85(m, 6H, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) . <sup>13</sup>C NMR(100MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  = 172.30(CO) , 71.20(COCH<sub>2</sub>) , 70.61(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) , 40.16(CH<sub>2</sub>NH) , 31.75(CH<sub>2</sub>) , 29.08(CH<sub>2</sub>) , 29.01(CH<sub>2</sub>) , 27.67(CH<sub>2</sub>) , 26.60(CH<sub>2</sub>) , 22.61(CH<sub>2</sub>) , 14.10(CH<sub>3</sub>) .

[0093] 实例3：制备聚乙二醇壬基醚的一般程序

[0094] 将氢化钠(NaH)(0.062g、2.6mmol)添加到含聚乙二醇(3g、2mmol、1500g/mol)的

THF (20mL) 溶液中。在室温下搅拌30分钟之后,缓慢添加壬基溴 (0.45mL、2.4mmol),并且在室温下将混合物搅拌过夜。添加甲醇,并且在减小的压力下去除溶剂,并且之后使残留物溶于CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中。用水对有机层进行洗涤,用硫酸镁 (MgSO<sub>4</sub>) 对其进行干燥、过滤并在真空下浓缩,并且使残留物溶于最小量的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中,并且在搅拌下添加己烷。通过过滤回收沉淀物,并用己烷对其进行洗涤,提供聚乙二醇壬基醚 (2.82g、1.74mmol、87%)。

[0095] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 3.80–3.55 (m, 13H, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>34</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) , 3.50–3.35 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>OH) , 2.59–2.56 (m, 1H, OH) , 1.57–1.32 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) , 1.28–1.24 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) , 0.88–0.84 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) .

[0096] 方法A<sub>2</sub>.使四丁基溴化铵 (0.29g、0.92mmol)、聚乙二醇壬基醚 (2.78g、1.71mmol、1626g/mol) 和高锰酸钾 (2.16g、13.69mmol) 在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (95mL)、乙酸 (3.8mL) 和水 (56L) 的混合物中回流,持续24个小时。使溶液冷却,并且添加1M HCl (95mL),之后添加亚硫酸钠 (2.43g)。用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>对水相进行提取。对经过组合的有机提取物经MgSO<sub>4</sub>进行干燥、过滤并且去除溶剂。使残留物溶于最小量的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中,并且在搅拌下添加己烷。通过过滤回收沉淀物,并用己烷对其进行洗涤,提供根据式(V)的表面活性剂 (2.60g、1.58mmol、93%)。

[0097] 方法B<sub>2</sub>.在氧气气氛下,将聚乙二醇壬基醚 (0.75g、0.46mmol、1626g/mol)、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (0.014g、0.09mmol) 和硝酸 (0.018mL、70%) 在40℃下在二氯甲烷 (3.5mL) 中加热12小时。添加水,并且用二氯甲烷对水层进行提取。使有机提取物经MgSO<sub>4</sub>进行干燥、过滤并且去除溶剂,以提供根据式(V)的表面活性剂 (0.73g、0.44mmol、97%)。

[0098] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 4.16 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CO) , 3.67–3.64 (m, 132H, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>33</sub>) , 3.46–3.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O) , 1.62–1.53 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) , 1.36–1.20 (m, 10H, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) , 0.89–0.85 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) . <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 171.56 (CO) , 71.35 (COCH<sub>2</sub>) , 70.58 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) , 69.04 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 31.90 (CH<sub>2</sub>) , 29.66 (CH<sub>2</sub>) , 29.58 (CH<sub>2</sub>) , 29.51 (CH<sub>2</sub>) , 29.30 (CH<sub>2</sub>) , 26.11 (CH<sub>2</sub>) , 22.70 (CH<sub>2</sub>) , 14.14 (CH<sub>3</sub>) .

[0099] 实例4:合成聚乙二醇二羧酸(一种根据式(VI)的表面活性剂) :

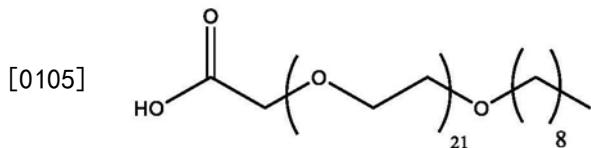
[0100] 方法A<sub>3</sub>如针对根据式(V) (方法A<sub>1</sub>) 的表面活性剂所描述的,从聚乙二醇 (27g、18mmol、1500g/mol) 中,在四丁基溴化铵 (3.13g、9.70mmol) 和高锰酸钾 (17.06g、108mmol) 的存在下,在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1001mL)、乙酸 (39.90mL) 和水 (600mL) 的混合物中制备根据式(VI) 的表面活性剂。以77%的产率 (21.17g、13.86mmol) 获得二羧酸。

[0101] 方法B<sub>3</sub>.如针对根据式(V) (方法B<sub>2</sub>) 的表面活性剂所描述的,从聚乙二醇 (2g、1.33mmol、1500g/mol) 中,在2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (0.08g、0.53mmol) 和硝酸 (0.1mL, 70%) 的存在下,在二氯甲烷 (10mL) 中制备根据式(VI) 的表面活性剂。以92%的产率 (1.87g、1.22mmol) 获得二羧酸。

[0102] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 4.16 (s, 4H, 2COCH<sub>2</sub>) , 3.69–3.64 (m, 128H, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>32</sub>) . <sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 171.40 (CO) , 71.30 (CH<sub>2</sub>COOH) , 70.56 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) .

[0103] 实例5

[0104] 为了将含有聚乙二醇羧酸 (“PEG酸”) 化合物的钻井液的物理特性和流变特性与含有行业标准润湿剂的钻井液的那些物理特性和流变特性进行比较,制备了三种钻井液。PEG酸具有以下结构:



[0106] 三种钻井液均基于M-I SWACO RHADIANT™系统,所述系统包含三种专有乳化剂与为油基流体调配物特别定制的流体损失控制剂的共混物。通过用PEG酸取替SUREWET®并且减少SUREMUL®的量来制备钻井液A。通过用PEG酸取替SUREWET®并且减少钻井液中的SUREMUL®的量来制备第二钻井液(即钻井液B)。钻井液B的PEG酸与钻井液A相比多20%,并且还包含铝碳酸镁(MgAlCO<sub>3</sub>)。使用作为润湿剂的SUREWET®和作为乳化剂的SUREMUL®来制备对比钻井液(即钻井液C)。

[0107] 使用以下成分配制三种钻井液:Saraline 185V,一种合成油钻井基础流体,可从壳牌公司(Shell)获得;SUREMUL®,一种酰胺基胺乳化剂,可从M-I SWACO,LLC(美国德克萨斯州休斯顿)获得;SUREWET®,一种润湿剂,可从M-I SWACO,LLC(美国德克萨斯州休斯顿)获得;MUL XT,一种用于非水流体系统的乳化剂,可从M-I SWACO,LLC(美国德克萨斯州休斯顿)获得;VERSAGEL HT,一种用于辅助滤饼形成和过滤控制的锂蒙脱石粘土增粘剂,可从M-I SWACO,LLC(美国德克萨斯州休斯顿)获得;ONE-TROL™HT,一种被设计用于油和合成基钻井系统的经胺处理的单宁过滤控制添加剂,可从M-I SWACO,LLC(美国德克萨斯州休斯顿)获得;ECOTROL RD,一种用于油和合成基钻井系统的过滤控制添加剂,可从M-I SWACO,LLC(美国德克萨斯州休斯顿)获得;以及重晶石( $BaSO_4$ )加重剂,可从M-I SWACO,LLC(美国德克萨斯州休斯顿)获得。

[0108] 参考表1,如下,使用磁力搅拌棒制备三种钻井液,数量为30.8g、25.6g和25.7g。表1中提供了三种钻井液的调配物和其它成分的量。为了制备钻井液,首先在阶段1期间将基础油、乳化剂和润湿剂一起混合持续10分钟,并且然后在阶段2期间添加粘度改性剂和流变改性剂并混合,持续20分钟。接下来,在阶段3中,添加流体损失控制添加剂并混合,持续20分钟,之后在阶段4中添加盐水和淡水,并且在阶段5中添加重晶石,将其分别混合并持续30分钟和40分钟。在阶段2期间,将MgAlCO<sub>3</sub>作为减薄剂添加到钻井液B中。所使用的基础油和重晶石的数量对于PEG酸调配物而言略有不同,以提供2.20的比重和90.0的油/水比,这与对比钻井液的相应的特性相同。

[0109] 表1:HPHT油基钻井液的配制和混合程序

成分	功能	具有 PEG 酸的流体 (钻井液 A) (g)	具有 PEG 酸的流体 (钻井液 B) (g)	对比(钻井液 C) (g)	混合顺序和时间
Saraline 185V	基础油	4.0767	4.0567	4.8800	阶段 1(10 分钟)
SUREMUL	乳化剂	0.3333	0.3333	0.4000	
SUREWET	润湿剂	0	0	0.1600	
PEG 酸	润湿剂	0.080	0.1000	0	
MUL XT	乳化剂	0.1333	0.1333	0.1600	
VERSAGEL HT	增粘剂	0.0917	0.0917	0.1100	阶段 2(20 分钟)

[0111]	Bentone 42	流变改性剂	0.0917	0.0917	0.1100	
	MgAlCO <sub>3</sub>	流变改性剂	0	0.0917	0	
	石灰	碱度控制	0.2000	0.2000	0.2400	
	ONE-TROL HT	流体损失控制	0.2667	0.2667	0.3200	阶段 3(20 分钟)
	ECOTROL RD	流体损失控制	0.0267	0.0267	0.0320	
	CaCl <sub>2</sub> 盐水	内部相	0.9600	0.9600	1.1400	阶段 4(30 分钟)
	淡水	内部相	0.2000	0.2000	0.2360	
	重晶石	加重材料	19.2267	19.2267	23.0880	阶段 5(40 分钟)
	总计		25.6068	25.7785	30.8760	30.8760
比重			2.20	2.20	2.20	
油/水比 (体积)			90.0	90.0	90.0	

[0112] 在混合持续17小时后,使钻井液保持静止,并且然后在流变学测量之前针对流挂和流体分离进行检查。对流体分离和流挂进行视觉检查,同时还通过将微型刮铲插入泥浆中对下垂进行检查,以检查泥浆从上到下是否具有类似的质地(硬或软),以及是否存在固体分离和沉降。如果存在固体分离和沉降,则泥浆在顶部会显得柔软而在底部会变得较硬。

[0113] 使用应力和应变控制的发现流变仪对钻井液的粘度进行测试。由于样品中存在重晶石,因此所使用的几何结构为25mm的粗糙不锈钢平行板。间隙设定为300μm。作为剪切速率的函数的粘度测量在0°C和50°C下从0.004到2000s<sup>-1</sup>执行,除非另有说明(参见图1)。在不施加力时,三种钻井液就会胶凝化并且足够强,以固持钻井固体和如重晶石等加重材料。剪切速率实验提供流体的有用的粘度信息,以及流体是否具有零剪切或是剪切减薄的。剪切速率实验还指示钻井液变形时的剪切速率。

[0114] 表2-4中提供了粘度测试、%应变、流挂和流体分离测试的结果。

[0115] 表2:HPHT油基钻井液:0°C下的粘度

[0116]	0°C下的油基钻井液	剪切速率为10.22s <sup>-1</sup> 下的粘度	剪切速率为170s <sup>-1</sup> 下的粘度
	钻井液A	2660	516
	钻井液B	2537	551
	对比C	4280	626

[0117] 表3:HPHT油基钻井液:50°C下的粘度

[0118]	50°C下的油基钻井液	剪切速率为10.22s <sup>-1</sup> 下的粘度	剪切速率为170s <sup>-1</sup> 下的粘度
	钻井液A	695	145
	钻井液B	390	101
	对比C	358	128

[0119] 在表2中,钻井液A和B保留其在0°C下的粘弹性行为,并且在与对比钻井液C相比较低和较高的剪切速率下具有较低粘度。因此,钻井液A和B还将被认为适合于低温钻井操作,并且相较于对比钻井液C是更好的钻井液,因为在低温下具有较高的粘度将要求在启动钻井时以及在钻井期间具有过多的功率。

[0120] 在图1中,钻井液A、B和对比钻井液C不论其调配物和测试温度如何均展示出剪切减薄行为。然而,在50°C下,钻井液A和B在低剪切速率10.22s<sup>-1</sup>下具有更大的粘度,因此允许

钻井液与对比钻井液C相比在静止时更好地固持固体。另外地，钻井液A和B在与钻井液C相比约一半的应变下变形。钻井液A和B显示出易碎胶体的特性，要求使较少的能量被扰动。表3中的结果与图1的相关之处在于，在剪切速率 $10.22\text{s}^{-1}$ 下，钻井液A和B显示出与钻井液C相比更高的粘度。在 $170\text{s}^{-1}$ 下，钻井液B与钻井液C相比具有较低的粘度，而钻井液A具有略高的粘度。

[0121] 在表3中，粘度反映了流体的流挂潜力。更高的粘度提供更好的凝胶比。钻井液A在剪切速率 $170\text{s}^{-1}$ 下与对比钻井液C相比具有略高的粘度，而在低剪切率下与对比钻井液C和钻井液B两者相比具有较高的粘度。钻井液A的粘度也随着增加的剪切速率而更快降低，使得其在高剪切速率下接近对比钻井液C，并且在与钻井液B几乎相同的应变下变形。

[0122] 表4：油基钻井液：%应变和分离

	油基钻井液	%应变 50°C下	流挂	流体分离
[0123]	钻井液 A	0.201	无	无
	钻井液 B	0.200	无	痕量
	对比 C	0.399	无	痕量

[0124] 在制备后静置17小时之后，钻井液A和B未显示出流挂，并且钻井液A未显示出流体分离。钻井液A和B两者在钻井液C所需的应变的一半应变下变形，如表4和图2-3所示。因此，需要较少的功率来引发循环。另外地，如图3所示，钻井液B在与钻井液C相比较低的应变下变得更具流动性( $G'' > G'$ )，从而在循环期间需要较少的功率。在图4中，钻井液A和钻井液B的相角也证实了这些钻井液在与钻井液C相比更低的应变下变得更具流动性。

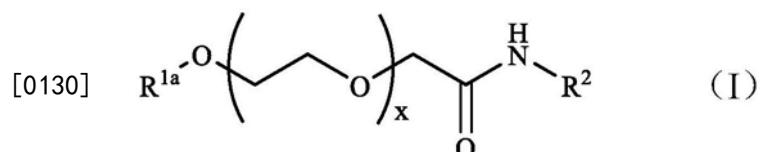
[0125] 这些初始测试结果显示，钻井液A和B在静止时能用与高温下的对比钻井液C相比在低剪切速率下较高的粘度但高剪切速率下较低的粘度更好地固持固体。钻井液A和B与钻井液C相比在低温下较低的粘度使得这些钻井液也适合于低温钻井操作，因为这些钻井液与钻井液C相比在引发循环时和循环期间将需要更小的功率。

[0126] 在图2-4中，以 $1\text{rad s}^{-1}$ 的恒定频率以及 $0^\circ\text{C}$ 和 $50^\circ\text{C}$ 的温度从0.01到10000的%应变对作为%应变的函数的存储模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )和相角进行监测，以标识线性粘弹性区域。所述测试涉及对泥浆施加较小的增量振荡(顺时针旋转然后逆时针旋转)应力，并且监测其产生的应变(或变形)响应。这些测量结果还可用于标识分散结构的强度(沉降稳定性)和回弹力。

[0127] 应当注意，钻井液A中存在较少润湿剂，使其成为更绿色的钻井液。另外地，钻井液A与钻井液C和钻井液B相比当在高温下静止时更粘，从而允许钻井液A与其它钻井液相比能更好地固持屑和其它颗粒物质。

[0128] 应当理解，描述了油基流体组合物的各个方面、其制备方法以及利用所述油基流体组合物对地下井进行钻探的方法，并且这些方面可以与各种其它方面结合使用。

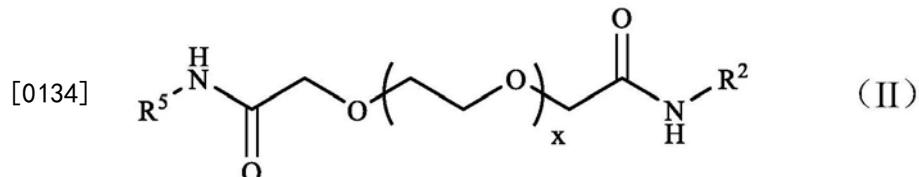
[0129] 在第一方面，本公开内容提供了式(I)的表面活性剂：



[0131] 在式(I)中, R<sup>1a</sup>为-H、烷基或芳基;所述下标x为21到453的整数;并且R<sup>2</sup>为烷基或芳基。

[0132] 在第二方面,本公开提供了第一方面的表面活性剂,其中下标x选自30到100。

[0133] 在第三方面,本公开提供了第一方面或第二方面的表面活性剂,其中R<sup>1a</sup>为基团-CH<sub>2</sub>-CO-NHR<sup>5</sup>并且表面活性剂具有根据式(II)的结构:

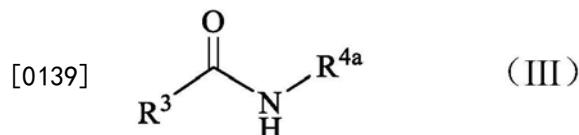


[0135] 在第三方面,在式(II)中,R<sup>5</sup>为烷基、芳基、经烷基取代的芳基或经芳基取代的烷基;并且R<sup>2</sup>和x在式(I)中定义。

[0136] 在第四方面,本公开提供了根据第三方面的表面活性剂,其中下标x介于30与40之间;并且R<sup>2</sup>和R<sup>5</sup>独立地为选自以下基团的(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烃基:甲基、乙基、1-甲基乙基、丙基、正丁基、1,1-二甲基乙基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基。

[0137] 在第五方面,本公开提供了根据第三方面的表面活性剂,其中下标x为32;并且R<sup>2</sup>和R<sup>5</sup>均为正辛基。

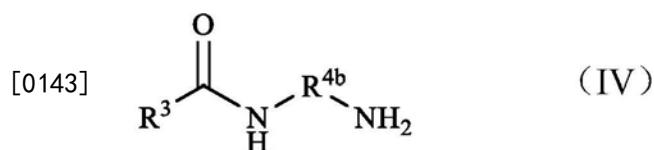
[0138] 在第六方面,本公开提供了油基钻井液。所述油基钻井液包含油相;水相;以及式(III)的至少一种表面活性剂。



[0140] 在第六方面,在式(III)中,R<sup>3</sup>为(C<sub>2</sub>-C<sub>500</sub>)烷基或芳基;并且R<sup>4a</sup>为(C<sub>4</sub>-C<sub>500</sub>)烷基或(C<sub>4</sub>-C<sub>500</sub>)杂烃基。

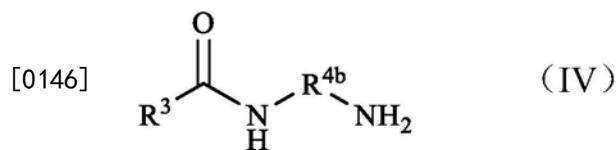
[0141] 在第七方面,本公开提供了根据第六方面的油基钻井液,其中R<sup>3</sup>为直链、非支链烷基,所述直链、非支链烷基具有15个碳;并且R<sup>4a</sup>为正丁基。

[0142] 在第八方面,本公开提供了根据第六方面的油基钻井液,其中R<sup>4a</sup>为基团-R<sup>4b</sup>-NH<sub>2</sub>并且表面活性剂具有根据式(IV)的结构:



[0144] 在第八方面,在式(IV)中,R<sup>3</sup>为(C<sub>2</sub>-C<sub>500</sub>)烷基或芳基;并且R<sup>4b</sup>为(C<sub>4</sub>-C<sub>500</sub>)亚烷基或亚芳基。

[0145] 在第九方面,本公开内容提供了表面活性剂。根据式(IV)的表面活性剂:



[0147] 在式(IV)中,R<sup>3</sup>为(C<sub>2</sub>-C<sub>500</sub>)烷基或芳基;并且R<sup>4</sup>为(C<sub>4</sub>-C<sub>500</sub>)亚烷基、亚芳基或其组合。

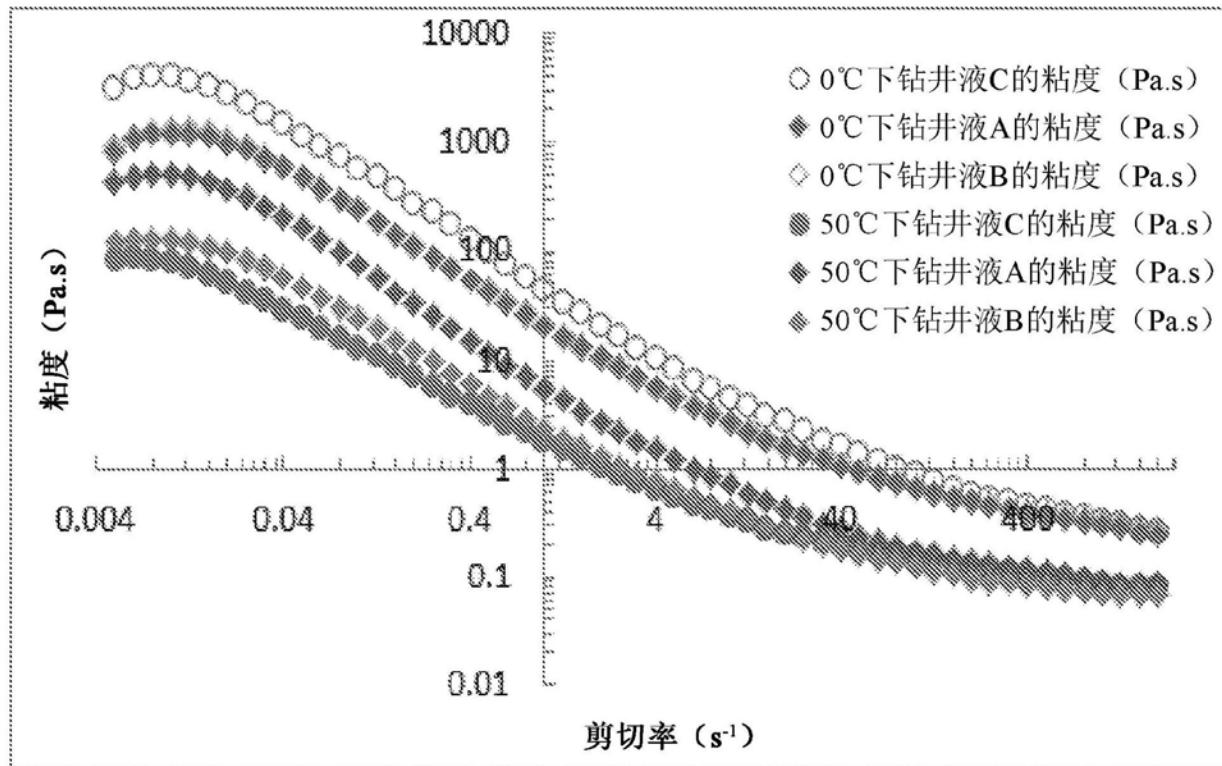


图1

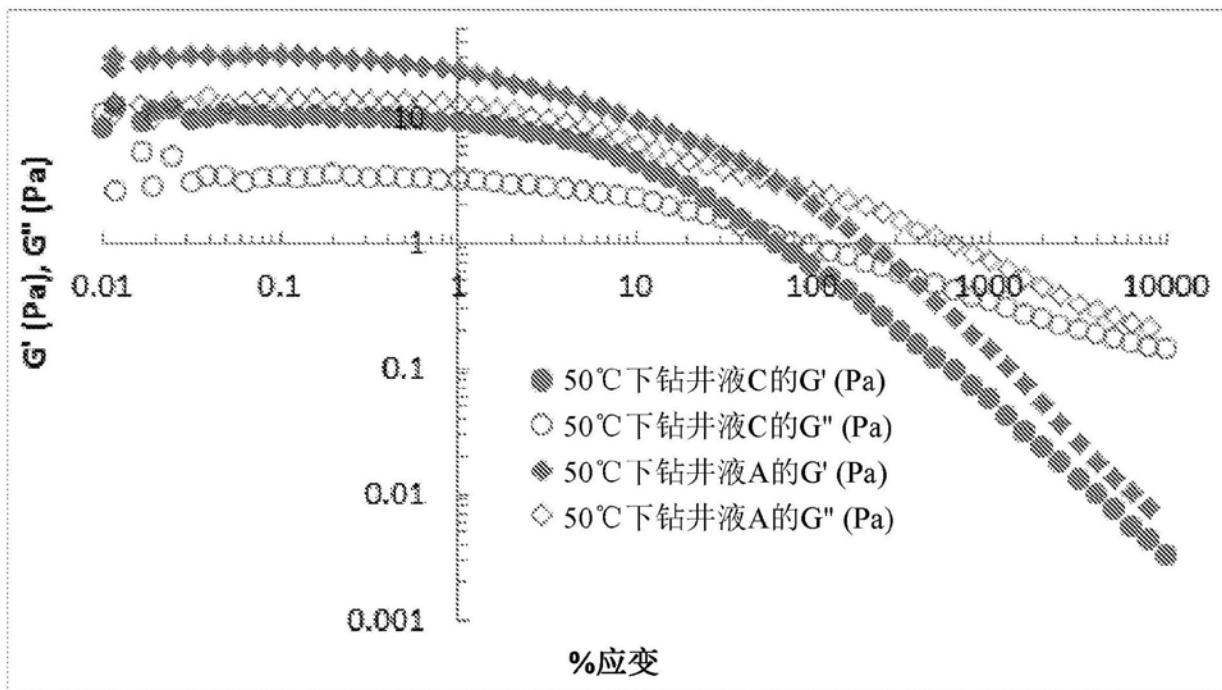


图2

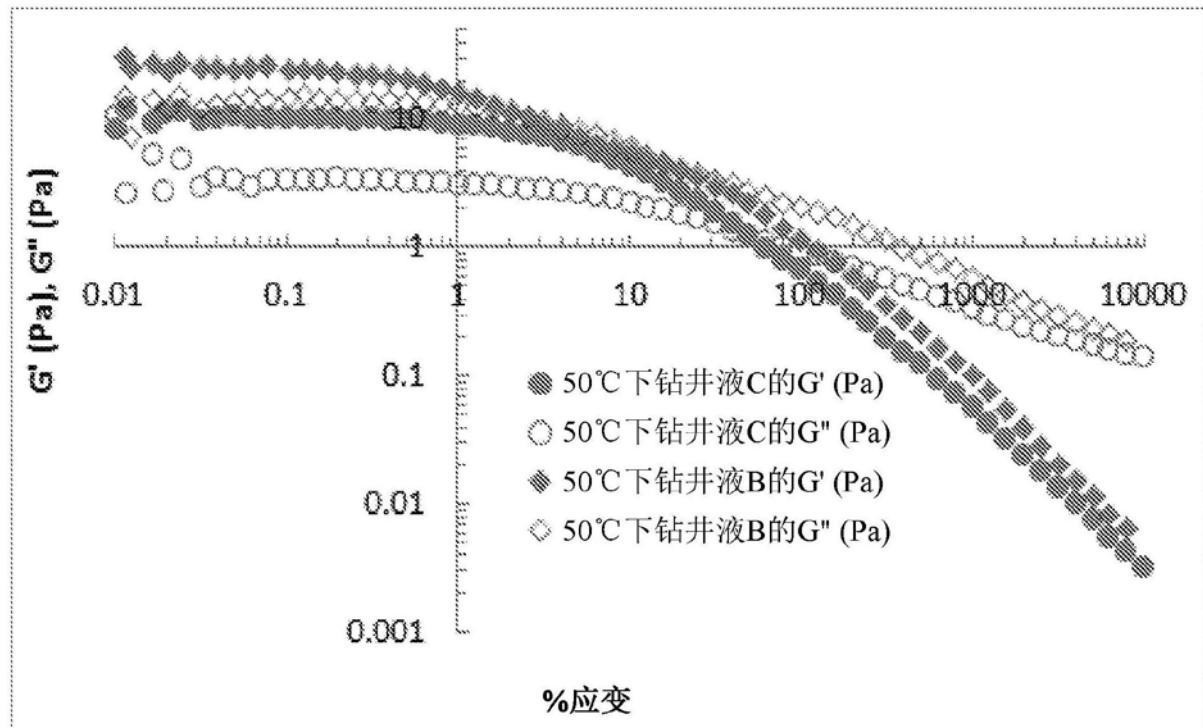


图3

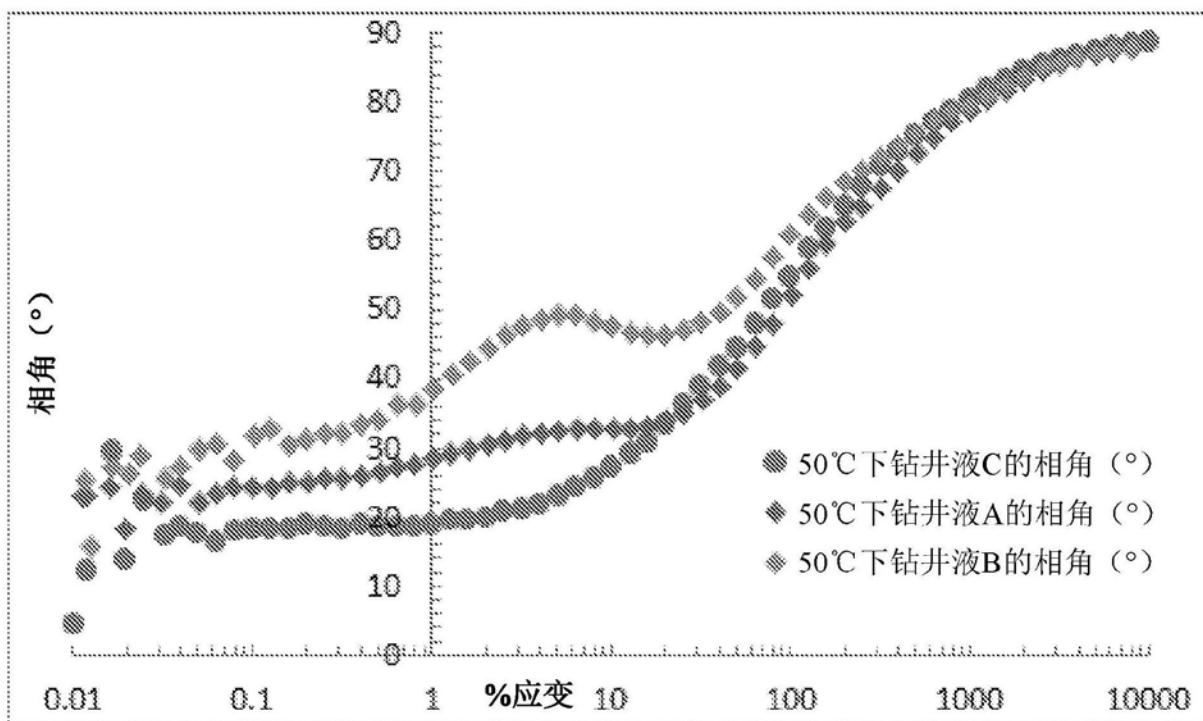


图4