

## 一种环保型抗温醚胺页岩抑制剂及其制成的水基钻井液

### 技术领域

本发明涉及一种环保型抗温醚胺页岩抑制剂及包含有该页岩抑制剂的水基钻井液，属于油田钻井技术领域。

### 背景技术

随着油气资源的需求量不断扩大，页岩气、页岩油等非常规油气资源的开发和利用逐渐受到重视。页岩气的开发主要使用水平井和多级分段压裂的方法。然而，页岩地层含有强水敏性黏土矿物，地层微裂缝发育，这使得钻井过程易发生钻头泥包、卡钻、井塌、缩径等复杂情况，使井壁稳定问题面临着更严苛的挑战。

通常情况下，使用油基钻井液可在一定程度上缓解井壁失稳现象。但随着环保意识的不断加强和经济开发效应的考虑，成本高、污染大、后处理费用高的油基钻井液的使用受到了一定程度的限制。开发与油基钻井液性能相当的水基钻井液成为钻井行业多年来的目标。泥目前大多数观点认为泥页岩井壁失稳的主要原因是黏土矿物的水化，因此作为水基钻井液的核心处理剂，页岩抑制剂的研发逐渐受到油田工作者们的重视。目前，市面上存在的页岩抑制剂，大多不能同时环保、抑制、抗温等多方面的性能要求，这也使水基钻井液的推广受到了一定程度的限制，因此，开发环保、经济、抑制性能优异、耐高温的水基钻井液抑制剂，将有助于水基钻井液的推广和使用。

### 发明内容

本发明的一个目的是克服水基钻井液抑制剂环保性能差、环保抑制剂抗温性较差的缺陷，提供一种水基钻井液环保型抗温抑制剂。本发明的另一个目的是提供一种采用本发明环保型抗温页岩抑制剂的水基钻井液，以明显降低页岩膨胀率，防止井壁坍塌、缩径、卡钻等复杂情况的发生。

为达到上述目的，本发明提供了一种环保型抗温醚胺页岩抑制剂，所述页岩抑制剂以卤代烷烃和含多个醚键的醚胺类化合物为原料制得，所述页岩抑制剂的具体制备步骤如下：

(1) 称取 2 摩尔份的醚胺类化合物，置于反应容器中，再向其中加入质量约为醚胺类化合物质量 10% 的三乙胺，在 25℃ 下将 2 摩尔份氯代甲酸苯甲酯以 3~5d/s 的速度滴加至反应容器中，并于 75~80℃ 回流 1h，反应结束后，在温度为 45~55℃ 的条件下旋转蒸发，除去三乙胺，得到被保护的中间产物 A；

(2) 称取 1.1 摩尔份的步骤 (1) 中得到的中间产物 A，溶于装有 50~100mL 乙腈的反应容器中，加入质量分别为中间产物 A 质量 10% 的 NaI 和 15% 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，于 25℃ 下搅拌 30min

## 说明书

后，称取 1 摩尔份的卤代烷烃，溶于 50~100mL 乙腈中，在 25℃并搅拌的情况下以 3~5d/s 的速度滴定至前述反应容器中，滴定完成后，升温至 60~80℃，直至卤代烷烃消耗完全，在本发明中，采用气相色谱每隔 8h 监测一次反应来监测卤代烷烃是否消耗完全，当然也可以采用其余方式监控。反应结束，减压抽滤，NaI 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，用石油醚洗涤产物，并于 55~60℃真空干燥，得到中间产物 B；

(3) 称取 0.05 摩尔份步骤 (2) 得到的中间产物 B，溶于 80~100mL 的 30% 的 HBr 乙酸溶液中，45~50℃下回流 2h，脱去保护基。反应结束后，减压抽滤，保留带有白色固体的滤饼，于 45~60℃真空干燥，得到最终产物 C。

进一步的，所述步骤 (1) 中的醚胺类化合物为乙二醇双 (3-胺丙基) 醚、1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷、4,8-二氧-十二烷-1,12-二胺、4,7,10-三氧-1,13-十三烷二胺、3,6,9-三氧杂十一烷-1,11-二胺中的一种；所述步骤 (2) 中的卤代烷烃为 1,2-二溴乙烷、1,2-二氯乙烷中的一种。

本发明还公开了一种水基钻井液，以重量份计，水基钻井液的组分及含量如下：

膨润土， 5

纯碱，0.25~0.5

增粘剂，0.25~1

降粘剂，0.5~5

润滑剂，0.5~5

降滤失剂，0.5~5

加重剂，50~300

环保型抗温醚胺页岩抑制剂，1~3

水，100

进一步的，所述增粘剂为 XCD、PMHC、PHMP 中的一种；所述润滑剂为 RH-3、2R-110、RT-001、RT-003、LZ-1 中的一种；所述降粘剂为 FCLS、SMT、XY-27、PAC-145 中的一种；所述降滤失剂为 SPNH、SMP、CMC 中的一种；所述加重剂为重晶石粉。

本发明有益效果如下：

1、本发明提供的页岩抑制剂抑制性能相比于同类产品有明显提升，合成的抗温醚胺抑制剂能够有效抑制泥页岩的水化膨胀，同时本发明的抑制剂用量少，节约成本。

2、本发明提供的页岩抑制剂分子中含有多个醚键，由于醚键为低毒官能管，在抑制剂中引入多个醚键，显著性降低了抑制剂的毒性，同时本发明易于降解，还具有良好的环保性能；

3、本发明抑制剂的合成合成方法简单，合成的醚胺性能稳定，方法技术稳定可靠，适用于大规模工业化生产。

## 附图说明

附图是用来提供对本发明的进一步理解，并构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。在附图中：

图 1 为实施例 1 合成的环保型抗温醚胺的分子量分布图；

图 2 为实施例 2 合成的环保型抗温醚胺的分子量分布图；

图 3 为本发明耐盐性测试图。

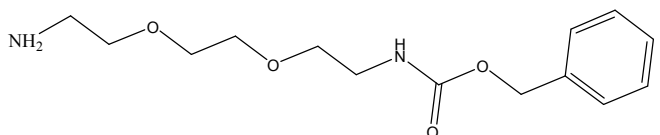
## 具体实施方式

下面将结合本发明实施例，对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

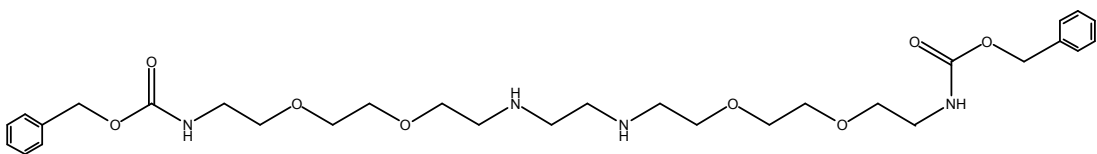
### 一、环保型抗温醚胺抑制剂的合成

#### 实施例 1：

(1) 称取 29.64g 1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷，置于 250mL 圆底烧瓶中，再向其中加入 2.9640g 三乙胺，在 25℃ 下将 34.12g 氯代甲酸苯甲酯以 3~5d/s 的速度滴加至圆底烧瓶中，并于 80℃ 回流 1h，反应结束后，在温度为 55℃ 的条件下旋转蒸发，除去三乙胺，得到被保护的中间产物 A1。A1 的分子结构式如下图：



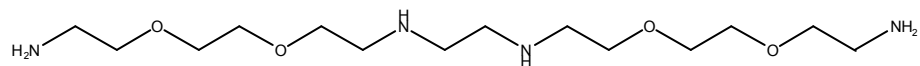
(2) 称取 31.04g 步骤 (1) 中得到的醚胺化合物 A1，溶于装有 100mL 乙腈的 250mL 圆底烧瓶中，分别加入 3.104g NaI 和 4.656g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，于 25℃ 下搅拌 30min 后，再称取 18.79g 的 1,2-二溴乙烷，溶于 50mL 乙腈中，在 25℃ 并搅拌的情况下以 3~5d/s 的速度滴定至圆底烧瓶中，滴定完成后，升温至 80℃，采用气相色谱每隔 8h 监测一次反应，反应到 48h 时，卤代烷烃消耗完全。反应结束，减压抽滤，除去多余的 NaI 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，用石油醚洗涤产物，并于 60℃ 真空干燥，得到中间产物 B1。B1 的分子结构如下图：



(3) 称取 29.52g 步骤 (2) 得到的中间产物 B1，溶于 80mL 30% 的 HBr 乙酸溶液中，50℃ 下回流 2h，脱去保护基。反应结束后，反应结束后，减压抽滤，保留带有白色固体的滤饼，于 45℃ 真空干燥，得到最终产物 C1。C1 的分子式为：C<sub>14</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>，精确分子量：322.26。

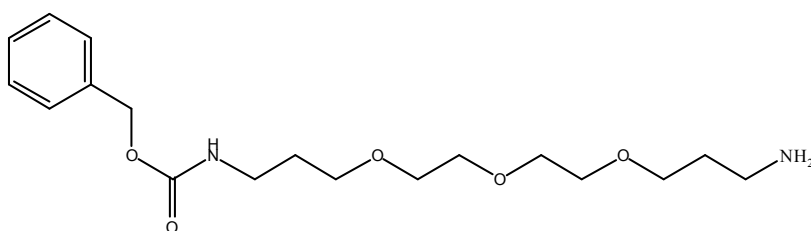
## 说明书

如图 1 所示, 通过 LC-MS 测得质荷比为 323.408, 由于环保型抗温醚胺得到一个质子, 其分子量 322.408 与理论精确分子量 322.26 相符合, C1 的分子结构如下图:

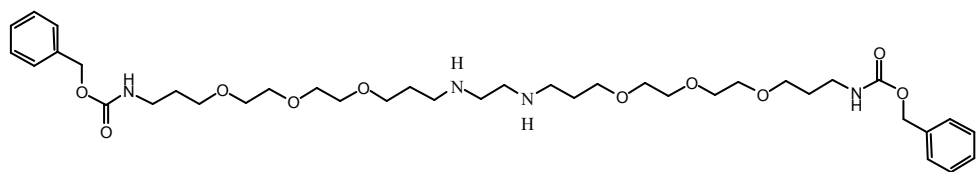


### 实施例 2:

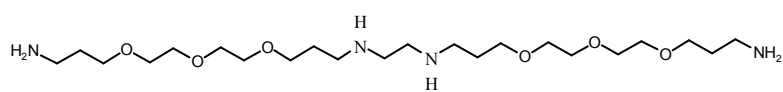
(1) 称取 44.06g 4,7,10-三氧-1,13-十三烷二胺, 置于 250mL 圆底烧瓶中, 再向其中加入 4.406g 三乙胺, 在 25℃ 下将 34.12g 氯代甲酸苯甲酯以 3~5d/s 的速度滴加至圆底烧瓶中, 并于 75℃ 回流 1h, 反应结束后, 在温度为 45℃ 的条件下旋转蒸发, 除去三乙胺, 得到被保护的中间产物 A2。A2 的分子结构式如下图:



(2) 称取 38.96g 步骤 (1) 中得到的醚胺化合物 A2, 溶于装有 100mL 乙腈的 250mL 圆底烧瓶中, 分别加入 3.8960g NaI 和 5.844g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 于 25℃ 下搅拌 30min 后, 再称取 18.79g 的 1,2-二溴乙烷, 溶于 50mL 乙腈中, 在 25℃ 并搅拌的情况下以 3~5d/s 的速度滴定至圆底烧瓶中, 滴定完成后, 升温至 60℃, 采用气相色谱每隔 8h 监测一次反应, 反应到 48h 时, 卤代烷烃消耗完全。反应结束, 减压抽滤, 除去多余的 NaI 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 用石油醚洗涤产物, 并于 55℃ 真空干燥, 得到中间产物 B2。B2 的分子结构如下图:



(3) 称取 36.72g 步骤 (2) 得到的中间产物 B2, 溶于 100mL 30% 的 HBr 乙酸溶液中, 45℃ 下回流 2h, 脱去保护基。反应结束后, 反应结束后, 减压抽滤, 保留带有白色固体的滤饼, 于 60℃ 真空干燥, 得到最终产物 C2。C2 的分子式为: C<sub>22</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, 精确分子量: 466.37。如图 2 所示, 通过 LC-MS 测得质荷比为 447.506, 由于环保型抗温醚胺得到一个质子, 其分子量 446.506 与理论精确分子量 446.37 相符合, C2 的分子结构如下图:



## 二、钻井液的配制

本发明主要通过以下具体配方对环保型抗温醚胺抑制剂的应用方式进行说明。以 100 重

## 说明书

量份的水为基准，具体配方为：100 重量份水+5 重量份膨润土+0.25 重量份纯碱+2 重量份降粘剂+2 增粘剂重量份+3 重量份润滑剂+5 重量份降滤失剂+1-3 重量份环保型抗温醚胺页岩抑制剂+50 重量份加重剂。

其中，增粘剂为 XCD，润滑剂为 RH-3，降粘剂为 XY-27，降滤失剂为 CMC，加重剂为重晶石粉。

### 1) 膨润土浆的预水化

取自来水 5L，在搅拌作用下加入 250g 膨润土，再加入 125g 纯碱，在转速为 1500r/min 的情况下搅拌 30min，密封静置 24h，即得预水化膨润土浆。

2) 将步骤 1) 制备的预水化膨润土浆，搅拌分散 15min，在 1000r/min 的转速下，依次加入 100g XY-27，100g XCD，150g RH-3，250g CMC，2.5kg 重晶石。每加入一种物质后需搅拌分散均匀后再加另一种物质，制得钻井液 D。

3) 取 10 份相同量步骤 2) 中制备的钻井液 D 于 10 个搪瓷杯中，在 2500r/min 中的转速下分别加入 1%、2%、3%的 KCl，1%、2%、3%的 C1，1%、2%、3%的 C2，另一份不加其他物质，以作比较。

## 三、性能测试

### 1) 抑制性能评价

依据中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5613-2016 钻井液测试《泥页岩理化性能测试方法》，进行泥页岩分散实验，并以此评价抑制剂的抑制性能。

#### (1) 滚动回收率

加入不同量的美国亨斯迈公司生产的聚醚胺页岩抑制剂 D400、C1、C2 进行岩屑滚动回收实验，并与清水作比较，从而评价其抑制性能。一般而言，滚动回收率越高，抑制性能越好；滚动回收率越低，抑制性能越差。结果记录在表 1 中。

表 1 不同抑制剂加量下的滚动回收率

溶液类型	一次回收率/%	二次回收率/%
清水	39.8	37.7
1%D400	43.5	43.2
2% D400	44.5	43.5
3% D400	48.5	46.7
1%C1	93.6	92.5
2%C1	96.8	95.8

## 说 明 书

3%C1	96.7	96.0
1%C2	93.8	92.9
2%C2	96.8	96.0
3%C2	96.5	95.8

注：热滚温度为 50℃。

由表 1 所示的结果可以看出，与 D400 相比，C1、和 C2 的效果更加明显，且 C1、C2 滚动回收率相差不大。随着抑制剂加量的增加，岩屑回收率逐渐增加，当页岩抑制剂加量达到 2%时，页岩滚动回收率大于 95.0%，说明实施例 1 和实施例 2 制备的环保型抗温醚胺页岩抑制剂对于泥页岩的分散造浆具有良好的抑制效果。

### （2）线性膨胀率

加入不同量的 D400、C1、C2 进行线性膨胀实验，并与清水作比较，从而评价其抑制性能。一般而言，线性膨胀率越高，抑制性能越差；线性膨胀率越低，抑制性能越好。实验结果记录在表 2 中。

表 3 不同抑制剂加量下岩样线性膨胀实验结果

溶液类型	线性膨胀率/%	
	2h	16h
清水	28.80	36.28
1% D400	18.68	20.64
2% D400	16.98	18.68
3% D400	14.05	16.50
1%C1	10.68	11.24
2%C1	6.23	7.65
3%C1	6.25	7.64
1%C2	10.58	11.02
2%C2	6.24	7.64
3%C2	6.24	7.65

由表 2 所示的结果可以看出，加入 D400、C1、C2 后，线性膨胀率明显降低。与 D400 相比，实施例制备的 C1、C2 抑制膨胀效果更好，C1、C2 抑制线性膨胀效果相当，当抑制剂加量增加时，线性膨胀率进一步降低，说明实施例 1 和实施例 2 制备的环保抗温醚胺页岩抑制剂 C1、C2 对泥页岩的水化膨胀有良好的抑制性能，且加入少量就能达到较好的抑制效果。

### 2) 抗温性能评价

## 说 明 书

为考察抑制剂的抗温性能，在高速搅拌下加入 2.0%的抑制剂，搅拌 20min 后，回收至老化罐中，分别在 120℃、150℃下热滚 16h，测试热滚前后钻井液流变性能变化。结果记录在表 3 中。

表 3 不同热滚温度下钻井液体系流变参数变化

体系	AV/( mPa·s)		PV/( mPa·s)		YP/Pa		API 滤失量 /mL	
	120℃	150℃	120℃	150℃	120℃	150℃	120℃	150℃
1%C1	30.0	31.8	21.0	21.5	10.5	10.8	3.2	3.6
2%C1	30.0	30.5	21.5	22.0	10.8	11.0	3.1	3.4
3%C1	30.5	31.0	21.5	22.0	10.8	11.0	3.0	3.4
1%C2	31.0	31.0	21.5	21.5	10.8	10.8	3.3	3.8
2%C2	30.5	30.5	21.0	27.1	10.5	10.5	3.1	3.3
3%C2	31.0	31.5	21.5	22.0	10.8	11.0	3.1	3.4
基浆老化前，AV 为 29.0 mPa·s；PV 为 18.5 mPa·s；YP 为 9.2Pa；API 滤失量为 2.4mL。								

注：热滚时间为 16h，测试条件为 50℃。

由表 3 可以看出，当加入不同浓度 C1、C2，且分别在温度为 120℃和 150℃下热滚后，钻井液的粘度、切力及失水量仅发生细微的变化，所以可以看出，C1 和 C2 具有良好的抗温性能。

### 3) 抗盐性能评价

评价抑制剂分子的不同盐浓度下的性能，测试方法如下：

(1) 配制质量分数分别为 1%、2%、3%、4%、5%的 NaCl 溶液；

(2) 分别取 10mL 上述 NaCl 溶液各三份于离心管中，分别加入质量分数为 3%的己二胺和本发明合成的 C1、C2，混合均匀后，再加入 0.5g 干燥后的膨润土，充分混合均匀后，配制成一系列的样品溶液，于 2000r/min 下离心 15min 后，计算防膨率。结果记录在下图 3 所示。

从图中可以看出，与己二胺的溶液相比，加入 C1 和 C2 抑制剂溶液的抑制效果较好，且随着 NaCl 浓度的增加，己二胺的盐溶液的防膨率明显增加趋势，且当 NaCl 浓度超过 3%时，防膨率表现出更明显的增长趋势；对于添加环保型耐醚胺页岩抑制剂的盐溶液而言，其防膨率明显高于己二胺的盐溶液，且 C1 和 C2 防膨率相差不大。此外，防膨率并未随着 NaCl 浓度的增加而降低，反而有小幅度的增加，说明溶液中无机盐的存在，并不影响环保型抗温醚

## 说明书

胺页岩抑制剂 C1 和 C2 的抑制性能, 说明环保型抗温醚胺页岩抑制剂 C1 和 C2 具有一定的抗盐性能。

### 4) 环保性能测试

按 SY/T 6788-2010 《水溶性油田化学剂环境保护技术评价方法》检测实施例 1 和实施例 2 制备的环保型抗温醚胺页岩抑制剂的环保性能, 结果记录在表 4 中。

表 4 不同实施例制备的页岩抑制剂的环保性能测试结果

项目	环保指标	实施例 1	实施例 2	D400	环保指标要求
生物毒性	发光细菌 $EC_{50}$	46980	45868	40000	>20000
	毒性分级	无毒	无毒	无毒	——
生物降解性	$BOD_5/COD_{Cr}$	0.62	0.63	0.35	$\geq 0.05$
	生物降解性评价	易生物降解	易生物降解	易生物降解	——

由表 4 所示的结果可以看出, C1、C2 的发光细菌  $EC_{50}$  和  $BOD_5/COD_{Cr}$  的检测结果均满足环保指标要求, 说明 C1、C2 具有良好的环保性能, 易生物降解。

综上所述, 本发明的制备方法技术稳定可靠, 适用于工业化生产; 环保型醚胺页岩抑制剂具有较好的抑制性能、配伍性能, 同时能满足环保指标要求, 是一种环保型水基钻井液抑制剂。

以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上, 然而并非用以限定本发明, 任何熟悉本专业的技术人员, 在不脱离本发明技术方案范围内, 当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例, 但凡是未脱离本发明技术方案的内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明技术方案的范围内。