

一种低分子量支化季铵盐制成的页岩插层抑制剂

技术领域

本发明属于油气田钻井技术领域，具体涉及一种低分子量支化季铵盐制成的页岩插层抑制剂。

背景技术

井壁不稳定经常导致井壁坍塌，缩径，卡钻等井下复杂事故，增加了钻井时间和钻井成本。75%的井壁不稳定主要发生在泥页岩地层，特别是水敏性地层。油基钻井液虽然在井壁稳定、润滑防卡、抑制页岩水化膨胀和地层造浆以及快速钻井等方面有明显的优势，但由于其对环境污染严重，不易处理、处理成本过高而渐渐使国内外研究者将目光聚焦在水基钻井液上，因此开发研究出效果与油基钻井液相当的水基钻井液来代替油基钻井液是当前钻井液技术发展的一种趋势。

页岩地层黏土矿物含量高，页岩气水平井水平段长，钻井液与地层接触的时间大大增加，页岩水化更严重，井壁失稳更加突出。为实现水基钻井液代替油基钻井液，必须首先做到水基钻井液能像油基钻井液那样完全抑制黏土矿物的水化。聚胺类高性能钻井液体系是符合钻井过程多方面要求并认为可替代油基钻井液的新型环保型钻井液，国内外研究表明，以胺类单体为主要原料的聚胺类抑制剂已经被广泛应用于水基钻井液体系，并且取得了较好的抑制效果。

但目前所研究和应用的聚胺类抑制剂多为线性结构，对于线性聚胺抑制剂而言，其在水中溶解后通常呈无规则得线性构型，当其用于页岩气钻井过程中时，在粘土上的缠绕、包被是不均匀的，容易造成重复吸附或者没有吸附。与此同时，作用基团一般存在于分子链的两端，使得一个分子链通常只含有两个作用基团，在这种情况下线性聚胺抑制剂的作用效果也往往存在一定的局限性。并且高分子量的聚胺化合物难以进入粘土层间，使得其抑制性能被限制。

发明内容

本发明的一个目的是针对上述现有技术中存在的缺陷和不足，一种低分子量支化季铵

说明书

盐制成的页岩插层抑制剂，以解决插层抑制黏土矿物表面水化问题，本发明具有高效无毒、正电荷密度高、抑制性能好、防泥包性能好等优点，同时提供了一种制备方法，该方法稳定可靠、产率高。

本发明通过以下技术方案来实现上述目的：

一种低分子量支化季铵盐制成的页岩插层抑制剂，由低分子量支化季铵盐与水按比例混合配制而成，其中低分子量支化季铵盐在页岩插层抑制剂中的重量比为 0.5~10%，所述低分子量支化季铵盐以多胺类化合物和含有烯键的季铵盐为原料、用分步合成法或一锅合成法合成，其步骤如下：

S11、将多胺类化合物和含烯键的季铵盐分别溶解在溶剂中，配制成溶液；

S12、在氮气气氛下，将含烯键的季铵盐的溶液滴加在多胺类化合物中；

S13、将 S12 所得混合溶液在 105℃进行回流反应；

S14、取 S13 产品进行减压蒸馏，再经洗涤、抽滤、烘干得到低分子量支化季铵盐。

进一步的，所述分步合成法具体步骤包括：

S21、准确称取等摩尔份的多胺类化合物和含有烯键的季铵盐类化合物，并将其分别溶解在等质量的溶剂中，其中多胺类化合物溶液的质量浓度为 50%，把多胺类化合物的溶液转移至三口烧瓶中，在氮气氛围的保护下，升温至 40-45℃，将含有烯键的季铵盐溶液匀速的滴入多胺类化合物的溶液中，边滴加边以 900r/min 的速度搅拌，滴加完后，升温至 105℃，加热回流反应 5-7h，反应完毕后，经减压蒸馏得到 G1 的粗产品，粗产品经洗涤、抽滤、烘干得到 G1 低分子量支化季铵盐；

S22、准确称取等摩尔份的 G1 和含有烯键的季铵盐类化合物，并将其分别溶解在等质量的溶剂中，其中 G1 溶液的质量浓度为 50%，再转移至 500mL 的三口烧瓶中，在氮气氛围的保护下，升温至 40-45℃，将含有烯键的季铵盐溶液匀速的滴入 G1 溶液中，边滴加边以 900r/min 的速度搅拌，滴加完后，升温至 105℃，加热回流反应 5-7h，反应完毕后经减压蒸馏得到 G2 的粗产品，粗产品经洗涤、抽滤、烘干得到 G2 低分子量支化季铵盐；

S23、准确称取等摩尔份的 G2 和含有烯键的季铵盐类化合物，按照步骤 S2 所述进行

操作：反应步骤的最大步数与多胺类化合物中胺基基团的氢原子的个数 m 相同，各步骤反应完成后，得到 $G1-Gm$ 低分子量支化季铵盐。

进一步的，所述一锅合成法的具体操作步骤如下：准确称取 1 摩尔份的多胺类化合物（胺基基团的氢原子数目为 m ）和 m 摩尔份含有烯键的季铵盐类化合物，并将其分别溶解在等质量的溶剂中，其中多胺类化合物溶液的质量浓度为 50%，把多胺类化合物的溶液转移至三口烧瓶中，升温至 40-45℃，在氮气气氛下，将含有烯键的季铵盐溶液匀速的滴入多胺类化合物的溶液中，边滴加边以 900r/min 的速度搅拌，滴加完后，升温至 105℃，加热回流反应 10-12h，反应完毕后，经减压蒸馏、洗涤、抽滤、烘干得到 Gm 低分子量支化季铵盐。

进一步的，所述多胺类化合物为烷基二胺、多乙烯多胺和低分子量叔胺，其中烷基二胺为己二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、庚二胺、壬二胺、癸二胺中的一种；多乙烯多胺为二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、五乙烯六胺中的一种；低分子量的叔胺为三（2-甲氨基乙基）胺；含烯键的季铵盐为三甲基乙烯铵、三乙基乙烯基铵、三甲基-1-戊烯基铵中的一种。

进一步的，所述的溶剂为水、甲醇、乙醇、丙酮、苯或异丙醇中的一种。

进一步的，所述滴加操作的滴加速度为 1d/S，搅拌速度为 700-1000r/min。

进一步的，所述减压蒸馏温度 105℃，绝对真空度小于 3000Pa。

进一步的，所述步骤 S14 中洗涤用洗涤剂为四氢呋喃或乙醚中的一种。

进一步的，所述烘干温度为 80-90℃。

本发明的有益效果如下：

1、本发明提供的低分子量支化季铵盐的制备方法技术稳定可靠、产率较高、合成产品所需的原料易得，适用于工业化生产，且所用合成步骤少，合成方法简单，反应时间较短，产率较高，适合工业化生产。

2、采用本发明提供的方法合成的低分子量支化季铵盐高效无毒、正电荷密度高、水溶性良好、制成的页岩插层抑制剂的抑制性能相比于同类产品有明显提升，能完全满足各

种复杂井况的钻井需求，有效降低由于泥页岩水化分散发生井壁不稳定的问题；而且抗温能力达到260℃，特别适合超高温深井的钻井。

3、本发明提供的页岩抑制剂主要成分为带正电的季铵盐，除了可以增强水溶性外，还有一个优于其他抑制剂的特点：由于黏土表面带有负电荷，所以带正电荷的季铵基团可以吸附在黏土表面综合黏土表面的电性，削弱黏土之间的静电排斥作用，使得黏土更容易聚集絮凝，从而起到更好的抑制作用。

附图说明：

图 1、实施例 1 中分步法合成 G1 低分子量支化季铵盐的质谱图；

图 2、实施例 1 中分步法合成 G2 低分子量支化季铵盐的质谱图；

图 3、实施例 1 中分步法合成 G3 低分子量支化季铵盐的质谱图；

图 4、实施例 1 中分步法合成 G4 低分子量支化季铵盐的质谱图；

图 5、实施例 1 中分步法合成 G5 低分子量支化季铵盐的质谱图；

图 6、实施例 2 中一锅法合成的 G5 低分子量支化季铵盐的质谱图；

图 7、实施例 3 中分步法合成 G1 低分子量支化季铵盐的质谱图；

图 8、实施例 3 中分步法合成 G2 低分子量支化季铵盐的质谱图；

图 9、实施例 3 中分步法合成 G3 低分子量支化季铵盐的质谱图；

图 10、实施例 3 中分步法合成 G4 低分子量支化季铵盐的质谱图；

图11、实施例4中一锅法合成的G4低分子量支化季铵盐的质谱图；

图12、实施例5中分步法合成的G1低分子量支化季铵盐的质谱图；

图13、实施例5中分步法合成的G2低分子量支化季铵盐的质谱图；

图14、实施例5中分步法合成的G3低分子量支化季铵盐的质谱图；

图15、实施例5中分步法合成的G4低分子量支化季铵盐的质谱图；

图16、实施例5中分步法合成的G5低分子量支化季铵盐的质谱图；

图17、实施例5中分步法合成的G6低分子量支化季铵盐的质谱图；

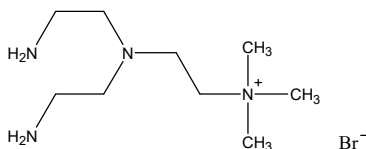
图18、实施例6中一锅法合成的G6低分子量支化季铵盐的质谱图。

具体实施方式

以下结合附图 1-18 及优选实施例对本发明进行进一步说明，应当理解，此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明，并不用于限定本发明。若未特别指出，实施例中涉及到的百分号“%”均为质量百分比。若未特别指出，实施例中涉及到的化学用品均为工业级用品，并可从常规手段获得。

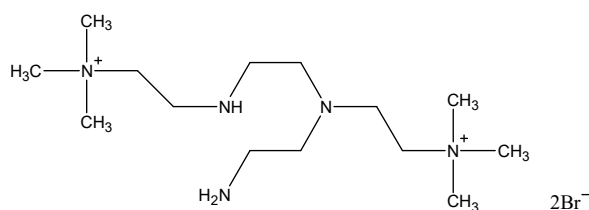
实施例 1，以二乙烯三胺和三甲基乙烯基铵作为原料，采用分步合成法制备低分子量支化季铵盐，具体步骤如下：

(1) G1 的合成：准确称取等摩尔份的二乙烯三胺和三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的丙酮中，其中二乙烯三胺的质量浓度为 50%，把二乙烯三胺的丙酮溶液转移至三口烧瓶中，升温至 40℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的丙酮溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 800r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升温至 105℃，加热回流反应 6h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去丙酮，得到 G1 的粗产品，再用乙醚洗涤 G1，抽滤，于 80℃的恒温干燥箱中烘干得到 G1 低分子量支化季铵盐。G1 低分子量支化季铵盐的分子式为： $C_9H_{25}N_4^+ \cdot Br^-$ ，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G1 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式： $C_9H_{25}N_4^+$ ，其精确分子量：189.207，摩尔质量：189.321。元素分析：C，57.10；H，13.31；N，29.59。如图 1 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 189.215，其分子量 189.215 与理论精确分子量 189.207 相符合，产率为 96.3%。G1 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：



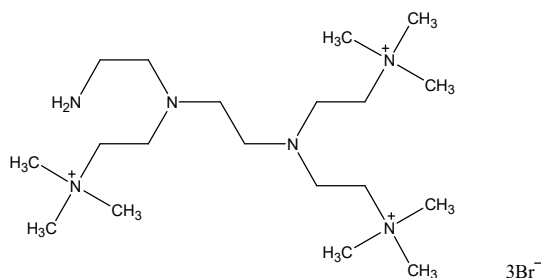
(2) G2 的合成：准确称取等摩尔份的 G1 和三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的丙酮中，其中 G1 的质量浓度为 50%，把 G1 的丙酮溶液转移至三口烧瓶中，升温至 40℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的丙酮溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 800r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升温至 105℃，加热回流反应 6h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去丙酮，得到

G2 的粗产品，再用乙醚洗涤 G2，抽滤，于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 G2 低分子量支化季铵盐。G2 低分子量支化季铵盐的分子式为： $C_{14}H_{37}N_5^{2+} \cdot 2Br^-$ ，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G2 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式： $C_{14}H_{37}N_5^{2+}$ ，其精确分子量：275.304，摩尔质量：275.476，元素分析：C，61.04；H，13.54；N，25.42。如图 2 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 292.310，由于 G2 低分子量支化季铵盐得到一个氢氧根，扣除氢氧根的分子量后其分子量 275.310 与理论精确分子量 275.304 相符合，产率为 96.0%。G2 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：

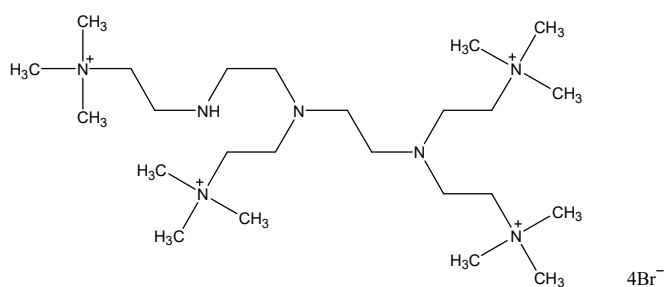


(3) G3 的合成：准确称取等摩尔份的 G2 和三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的丙酮中，其中 G2 的质量浓度为 50%，把 G2 的丙酮溶液转移至三口烧瓶中，升温至 40℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的丙酮溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 800r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升温至 105℃，加热回流反应 6h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去丙酮，得到 G3 的粗产品，再用乙醚洗涤 G3，抽滤，于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 G3 低分子量支化季铵盐。产率为 96.5%。G3 低分子量支化季铵盐的分子式为： $C_{19}H_{49}N_6^{3+} \cdot 3Br^-$ ，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G3 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式： $C_{19}H_{49}N_6^{3+}$ ，其精确分子量：361.400，摩尔质量：361.631。元素分析：C，63.10；H，13.66；N，23.24。如图 3 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 395.404，由于 G3 低分子量支化季铵盐得到两个氢氧根，扣除氢氧根的分子量后其分子量 361.404 与理论精确分子量 361.400 相符合。G3 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：

说明书



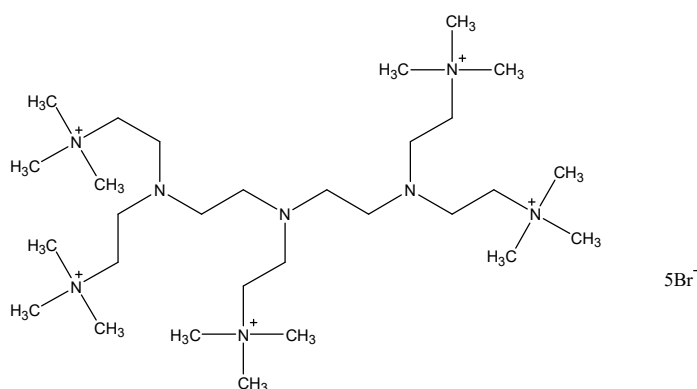
(4) G4 的合成：准确称取等摩尔份的 G3 和三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的丙酮中，其中 G3 的质量浓度为 50%，把 G3 的丙酮溶液转移至三口烧瓶中，升温至 40℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的丙酮溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 800r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升温至 105℃，加热回流反应 6h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去丙酮，得到 G4 的粗产品，再用乙醚洗涤 G4，抽滤，于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 G4 低分子量支化季铵盐。产率为 96.2%。G4 低分子量支化季铵盐的分子式为：C₂₄H₆₁N₇⁴⁺·4Br⁻，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G4 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式：C₂₄H₆₁N₇⁴⁺，其精确分子量：447.497，摩尔质量：447.786。元素分析：C，64.37；H，13.73；N，21.90。如图 4 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 498.506，由于 G4 低分子量支化季铵盐得到三个氢氧根，扣除氢氧根的分子量后其分子量 447.506 与理论精确分子量 447.497 相符合。G4 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：



(5) G5 的合成：准确称取等摩尔份的 G4 和三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的丙酮中，其中 G4 的质量浓度为 50%，把 G4 的丙酮溶液转移至三口烧瓶中，升温至 40℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的丙酮溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 800r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升温至 105℃，加热回流反应 6h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去丙酮，得到

说明书

G5 的粗产品，再用乙醚洗涤 G5，抽滤，于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 G5 低分子量支化季铵盐。产率为 96.7%。G5 低分子量支化季铵盐的分子式为： $C_{29}H_{73}N_8^{5+} \cdot 5Br^-$ ，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G5 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式： $C_{29}H_{73}N_8^{5+}$ ，其精确分子量：533.594，摩尔质量：533.941。元素分析：C，65.23；H，13.78；N，20.99。如图 5 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 601.603，由于 G5 低分子量支化季铵盐得到四个氢氧根，扣除氢氧根的分子量后其分子量 533.603 与理论精确分子量 533.594 相符合。G5 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：



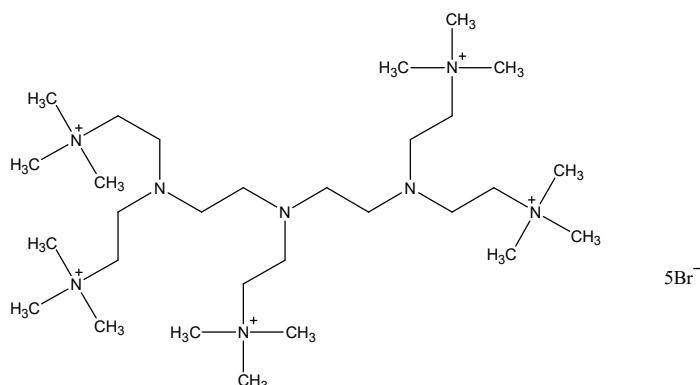
实施例 2

由二乙烯三胺和三甲基乙烯铵作为原料，采用一锅合成法制备低分子量支化季铵盐，具体步骤如下：

准确称取 1 摩尔份的二乙烯三胺和 5 摩尔份三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的丙酮中，其中二乙烯三胺的质量浓度为 50%，把二乙烯三胺的丙酮溶液转移至三口烧瓶中，升温至 40℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/s 的速度将三甲基乙烯铵的丙酮溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 800r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升温至 105℃，加热回流反应 10h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去丙酮，得到 G5 的粗产品，再用乙醚洗涤 G5，抽滤，于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 G5 低分子量支化季铵盐。产率为 95.2%。G5 低分子量支化季铵盐的分子式为： $C_{29}H_{73}N_8^{5+} \cdot 5Br^-$ ，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G5 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式： $C_{29}H_{73}N_8^{5+}$ ，其精确分子量：533.594，摩尔质量：533.941。元素分析：C，65.23；H，13.78；N，20.99。

说明书

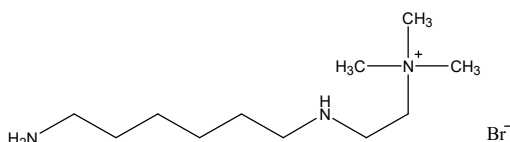
如图 6 所示, 通过 LC-MS 测得质荷比为 601.603, 由于 G5 低分子量支化季铵盐得到四个氢氧根, 扣除氢氧根的分子量后其分子量 533.603 与理论精确分子量 533.594 相符合。G5 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下:



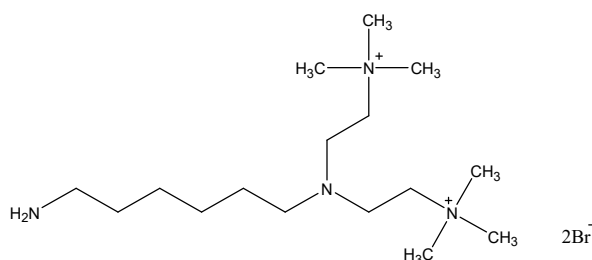
实施例 3

由己二胺和三甲基乙烯基铵作为原料, 采用分步合成法制备低分子量支化季铵盐, 具体步骤如下:

(1) **G1** 的合成: 准确称取等摩尔份的己二胺和三甲基乙烯基铵, 并将其分别溶解在等质量的乙醇中, 其中己二胺的质量浓度为 50%, 把己二胺的乙醇溶液转移至三口烧瓶中, 升温至 45℃, 在氮气气氛下, 使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的乙醇溶液匀速的滴入三口烧瓶中, 边滴加边以 900r/min 的速度搅拌, 滴加完后, 再升温至 105℃, 加热回流反应 6h, 反应完毕后, 在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去乙醇, 得到 **G1** 的粗产品, 再用四氢呋喃洗涤 **G1**, 抽滤, 于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 **G1** 低分子量支化季铵盐。产率为 96.0%。**G1** 低分子量支化季铵盐的分子式为: C₁₁H₂₈N₃⁺·Br⁻, 由于 LC-MS 不能测量出阴离子, 因此 **G1** 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式: C₁₁H₂₈N₃⁺, 其精确分子量: 202.228, 摩尔质量: 202.360。元素分析: C, 65.29; H, 13.95; N, 20.77。如图 7 所示, 通过 LC-MS 测得质荷比为 202.236, 其分子量 202.236 与理论精确分子量 202.228 相符合。**G1** 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下:



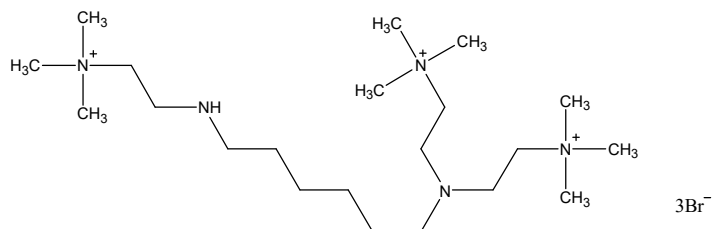
(2) **G2** 的合成: 准确称取等摩尔份的 **G1** 和三甲基乙烯基铵, 并将其分别溶解在等质量的乙醇中, 其中 **G1** 的质量浓度为 50%, 把 **G1** 的乙醇溶液转移至三口烧瓶中, 升温至 45℃, 在氮气气氛下, 使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的乙醇溶液匀速的滴入三口烧瓶中, 边滴加边以 900r/min 的速度搅拌, 滴加完后, 再升温至 105℃, 加热回流反应 6h, 反应完毕后, 在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去乙醇, 得到 **G2** 的粗产品, 再用四氢呋喃洗涤 **G2**, 抽滤, 于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 **G2** 低分子量支化季铵盐。产率为 96.5%。**G2** 低分子量支化季铵盐的分子式为: $C_{16}H_{40}N_4^{2+} \cdot 2Br^-$, 由于 LC-MS 不能测量出阴离子, 因此 **G2** 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式: $C_{16}H_{40}N_4^{2+}$, 其精确分子量: 288.325, 摩尔质量: 288.515。元素分析: C, 66.61; H, 13.97; N, 19.42。如图 8 所示, 通过 LC-MS 测得质荷比为 305.332, 由于 **G2** 低分子量支化季铵盐得到一个氢氧根, 扣除一个氢氧根后其分子量 288.332 与理论精确分子量 288.325 相符合。**G2** 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下:



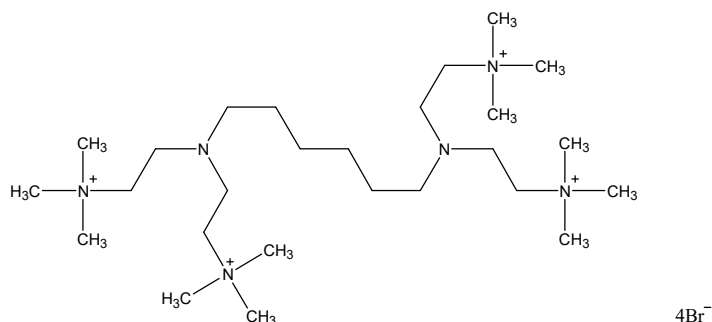
(3) **G3** 的合成: 准确称取等摩尔份的 **G2** 和三甲基乙烯基铵, 并将其分别溶解在等质量的乙醇中, 其中 **G2** 的质量浓度为 50%, 把 **G2** 的乙醇溶液转移至三口烧瓶中, 升温至 45℃, 在氮气气氛下, 使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的乙醇溶液匀速的滴入三口烧瓶中, 边滴加边以 900r/min 的速度搅拌, 滴加完后, 再升温至 105℃, 加热回流反应 6h, 反应完毕后, 在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去乙醇, 得到 **G3** 的粗产品, 再用四氢呋喃洗涤 **G3**, 抽滤, 于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 **G3** 低分子量支化季铵盐。产率为 95.8%。**G3** 低分子量支化季铵盐的分子式为: $C_{21}H_{52}N_5^{3+} \cdot 3Br^-$, 由于 LC-MS 不能测量出阴离子, 因此 **G3** 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式: $C_{21}H_{52}N_5^{3+}$, 其精确分子量: 374.421, 摩尔质量: 374.669。元素分析: C, 67.32; H, 13.99; N, 18.69。如图 9 所示,

说明书

通过 LC-MS 测得质荷比为 408.430，由于 G3 低分子量支化季铵盐得到两个氢氧根，扣除氢氧根的分子量后其分子量 374.430 与理论精确分子量 374.421 相符合。G3 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：



(4) G4 的合成：准确称取等摩尔份的 G3 和三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的乙醇中，其中 G3 的质量浓度为 50%，把 G3 的乙醇溶液转移至三口烧瓶中，升温至 45℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的乙醇溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 900r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升温至 105℃，加热回流反应 6h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去乙醇，得到 G4 的粗产品，再用四氢呋喃洗涤 G4，抽滤，于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 G4 低分子量支化季铵盐。产率为 96.2%。G4 低分子量支化季铵盐的分子式为：C₂₆H₆₄N₆⁴⁺·4Br⁻，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G4 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式：C₂₆H₆₄N₆⁴⁺，其精确分子量：460.516，摩尔质量：460.824。元素分析：C，67.77；H，14.00；N，18.24。如图 10 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 511.526，由于 G4 低分子量支化季铵盐得到三个氢氧根，扣除氢氧根的分子量后其分子量 460.526 与理论精确分子量 460.516 相符合。G4 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：

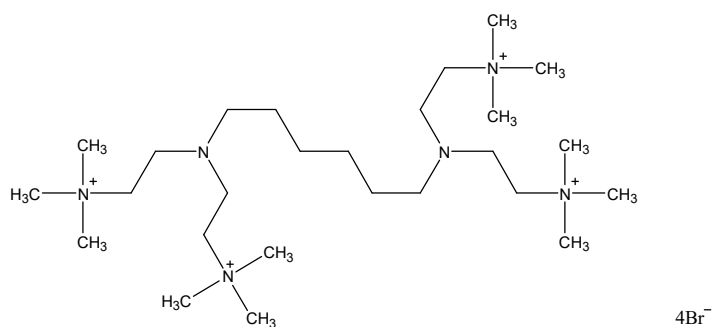


实施例 4

由己二胺和三甲基乙烯基铵作为原料，采用一锅合成法制备低分子量支化季铵盐，具体

步骤如下：

准确称取摩尔比为 1: 4 的己二胺和三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的乙醇中，其中己二胺的质量浓度为 50%，把己二胺的乙醇溶液转移至三口烧瓶中，升温至 45℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的乙醇溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 900r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升温至 105℃，加热回流反应 10h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去乙醇，得到 G4 的粗产品，再用四氢呋喃洗涤 G4，抽滤，于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 G4 低分子量支化季铵盐。产率为 95.1%。G4 低分子量支化季铵盐的分子式为： $C_{26}H_{64}N_6^{4+} \cdot 4Br^-$ ，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G4 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式： $C_{26}H_{64}N_6^{4+}$ ，其精确分子量：460.516，摩尔质量：460.824。元素分析：C，67.77；H，14.00；N，18.24。如图 11 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 511.526，由于 G4 低分子量支化季铵盐得到三个氢氧根，扣除氢氧根的分子量后其分子量 460.526 与理论精确分子量 460.516 相符合。G4 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：

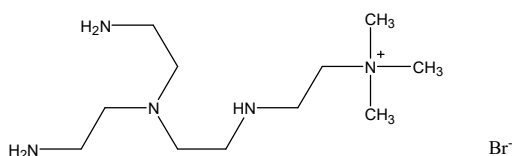


实施例 5

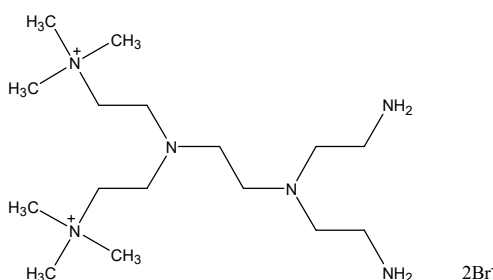
由三（2-氨乙基）胺和三甲基乙烯基铵作为原料，采用分步合成法制备低分子量支化季铵盐，具体步骤如下：

（1）G1 的合成：准确称取等摩尔份的三（2-氨乙基）胺和三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的水中，其中三（2-氨乙基）的质量浓度为 50%，把三（2-氨乙基）的水溶液转移至三口烧瓶中，升温至 45℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的水溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 900r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升

温至 105℃，加热回流反应 6h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去水，得到 G1 的粗产品，再用乙醚洗涤 G1，抽滤，于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 G1 低分子量支化季铵盐。产率为 96.0%。G1 低分子量支化季铵盐的分子式为： $C_{11}H_{30}N_5^+ \cdot Br^-$ ，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G1 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式： $C_{11}H_{30}N_5^+$ ，其精确分子量：232.250，摩尔质量：232.389。元素分析：C，56.85；H，13.01；N，30.14。如图 12 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 232.257，其分子量 232.257 与理论精确分子量 232.250 相符合。G1 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：

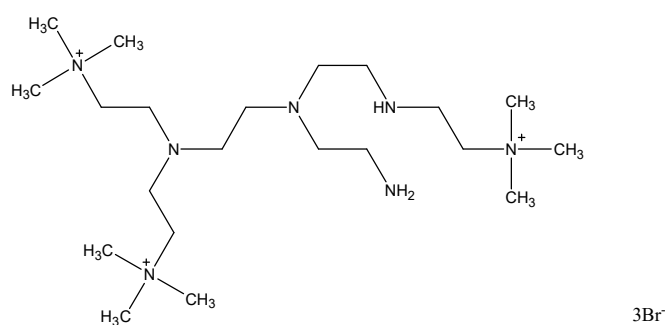


(2) G2 的合成：准确称取等摩尔份的 G1 和三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的水中，其中 G1 的质量浓度为 50%，把 G1 的水溶液转移至三口烧瓶中，升温至 45℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的水溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 900r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升温至 105℃，加热回流反应 6h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去水，得到 G2 的粗产品，再用乙醚洗涤 G2，抽滤，于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 G2 低分子量支化季铵盐。产率为 96.4%。G2 低分子量支化季铵盐的分子式为： $C_{16}H_{42}N_6^{2+} \cdot 2Br^-$ ，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G2 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式： $C_{16}H_{42}N_6^{2+}$ ，其精确分子量：318.346，摩尔质量：318.544。元素分析：C，60.33；H，13.29；N，26.38。如图 13 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 335.354，由于 G2 低分子量支化季铵盐得到一个氢氧根，扣除氢氧根的分子量后其分子量 318.354 与理论精确分子量 318.346 相符合。G2 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：



说明书

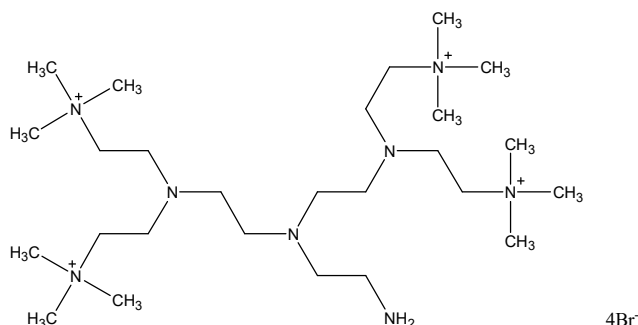
(3) **G3** 的合成: 准确称取等摩尔份的 **G2** 和三甲基乙烯基铵, 并将其分别溶解在等质量的水中, 其中 **G2** 的质量浓度为 50%, 把 **G2** 的水溶液转移至三口烧瓶中, 升温至 45℃, 在氮气气氛下, 使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的水溶液匀速的滴入三口烧瓶中, 边滴加边以 900r/min 的速度搅拌, 滴加完后, 再升温至 105℃, 加热回流反应 6h, 反应完毕后, 在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去水, 得到 **G3** 的粗产品, 再用乙醚洗涤 **G3**, 抽滤, 于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 **G3** 低分子量支化季铵盐。产率为 95.9%。**G3** 低分子量支化季铵盐的分子式为: $C_{21}H_{54}N_7^{3+} \cdot 3Br^-$, 由于 LC-MS 不能测量出阴离子, 因此 **G3** 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式: $C_{21}H_{54}N_7^{3+}$, 其精确分子量: 404.443, 摩尔质量: 404.699。元素分析: C, 62.32; H, 13.45; N, 24.23。如图 14 所示, 通过 LC-MS 测得质荷比为 438.451, 由于 **G3** 低分子量支化季铵盐得到两个氢氧根, 扣除氢氧根的分子量后其分子量 404.451 与理论精确分子量 404.443 相符合。**G3** 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下:



(4) **G4** 的合成: 准确称取等摩尔份的 **G3** 和三甲基乙烯基铵, 并将其分别溶解在等质量的水中, 其中 **G3** 的质量浓度为 50%, 把 **G3** 的水溶液转移至三口烧瓶中, 升温至 45℃, 在氮气气氛下, 使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的水溶液匀速的滴入三口烧瓶中, 边滴加边以 900r/min 的速度搅拌, 滴加完后, 再升温至 105℃, 加热回流反应 6h, 反应完毕后, 在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去水, 得到 **G4** 的粗产品, 再用乙醚洗涤 **G4**, 抽滤, 于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 **G4** 低分子量支化季铵盐。产率为 96.2%。**G4** 低分子量支化季铵盐的分子式为: $C_{26}H_{66}N_8^{4+} \cdot 4Br^-$, 由于 LC-MS 不能测量出阴离子, 因此 **G4** 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式: $C_{26}H_{66}N_8^{4+}$, 其精确分子量: 490.539,

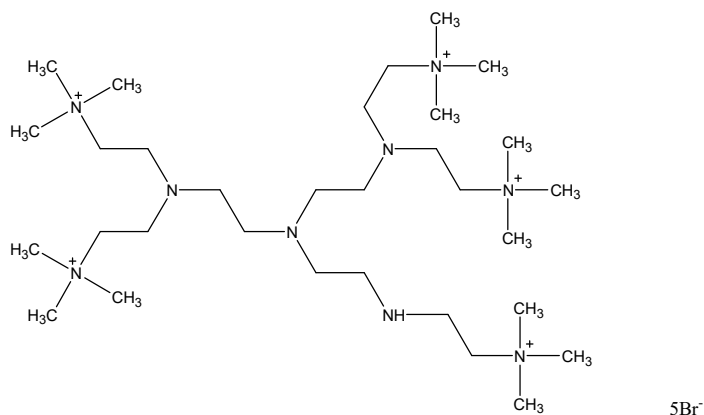
说明书

摩尔质量：490.854。元素分析：C，63.62；H，13.55；N，22.83。如图 15 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 541.548，由于 G4 低分子量支化季铵盐得到三个氢氧根，扣除氢氧根的分子量后其分子量 490.548 与理论精确分子量 490.539 相符合。G4 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：

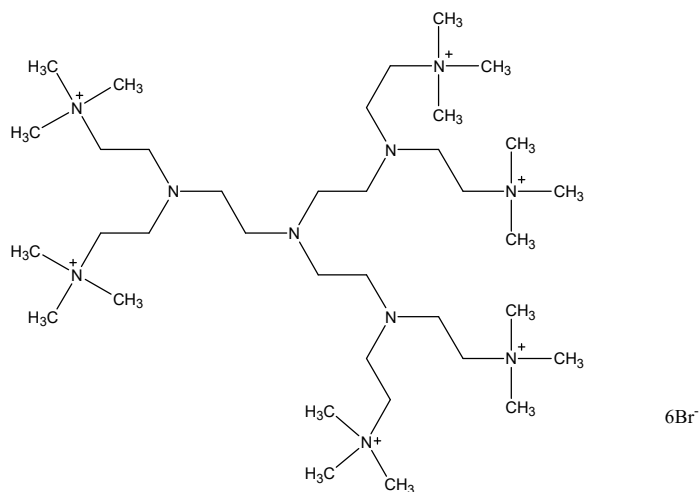


(5) G5 的合成：准确称取等摩尔份的 G4 和三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的水中，其中 G4 的质量浓度为 50%，把 G4 的水溶液转移至三口烧瓶中，升温至 45℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的水溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 900r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升温至 105℃，加热回流反应 6h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去水，得到 G5 的粗产品，再用乙醚洗涤 G5，抽滤，于 80℃的恒温干燥箱中烘干得到 G5 低分子量支化季铵盐。产率为 95.9%。G5 低分子量支化季铵盐的分子式为：C₃₁H₇₈N₉⁵⁺·5Br⁻，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G5 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式：C₃₁H₇₈N₉⁵⁺，其精确分子量：576.636，摩尔质量：577.009。元素分析：C，64.53；H，13.63；N，21.85。如图 16 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 644.645，由于 G5 低分子量支化季铵盐得到四个氢氧根，扣除氢氧根后其分子量 576.645 与理论精确分子量 576.636 相符合。G5 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：

说明书



(6) G6 的合成: 准确称取等摩尔份的 G5 和三甲基乙烯基铵, 并将其分别溶解在等质量的水中, 其中 G5 的质量浓度为 50%, 把 G5 的水溶液转移至三口烧瓶中, 升温至 45℃, 在氮气气氛下, 使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的水溶液匀速的滴入三口烧瓶中, 边滴加边以 900r/min 的速度搅拌, 滴加完后, 再升温至 105℃, 加热回流反应 6h, 反应完毕后, 在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去水, 得到 G6 的粗产品, 再用乙醚洗涤 G6, 抽滤, 于 80℃的恒温干燥箱中烘干得到 G6 低分子量支化季铵盐。产率为 95.9%。G6 低分子量支化季铵盐的分子式为: C₃₆H₉₀N₁₀⁶⁺·6Br⁻, 由于 LC-MS 不能测量出阴离子, 因此 G6 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式: C₃₆H₉₀N₁₀⁶⁺, 其精确分子量: 662.732, 摩尔质量: 663.164。元素分析: C, 65.20; H, 13.68; N, 21.12。如图 17 所示, 通过 LC-MS 测得质荷比为 747.742, 由于低分子量支化季铵盐得到五个氢氧根, 扣除氢氧根的分子量后其分子量 662.742 与理论精确分子量 662.732 相符合。G6 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下:

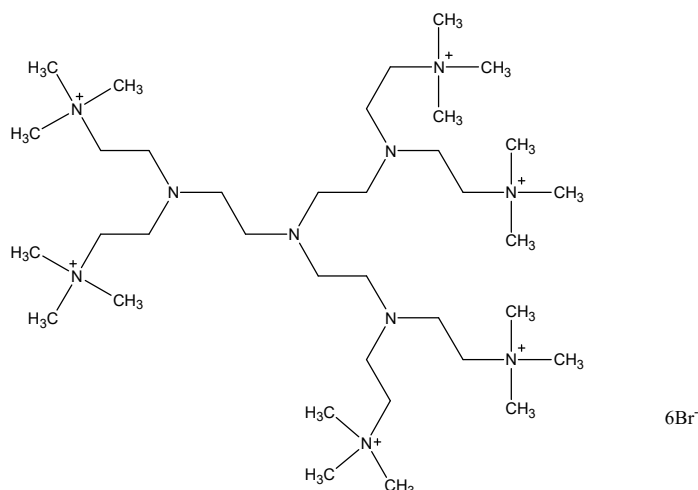


说明书

实施例 6

以三（2-氨乙基）胺和三甲基乙烯基铵作为原料，采用一锅合成法制备低分子量支化季铵盐，具体步骤如下：

准确称取摩尔比为 1: 6 的三（2-氨乙基）胺和三甲基乙烯基铵，并将其分别溶解在等质量的水中，其中三（2-氨乙基）胺的质量浓度为 50%，把三（2-氨乙基）胺的水溶液转移至三口烧瓶中，升温至 45℃，在氮气气氛下，使用蠕动泵以 1d/S 的速度将三甲基乙烯基铵的水溶液匀速的滴入三口烧瓶中，边滴加边以 900r/min 的速度搅拌，滴加完后，再升温至 105℃，加热回流反应 10h，反应完毕后，在 105℃、绝对真空度小于 3000Pa 的条件下减压蒸馏除去水，得到 G6 的粗产品，再用乙醚洗涤 G6，抽滤，于 80℃ 的恒温干燥箱中烘干得到 G6 低分子量支化季铵盐。产率为 95.0%。G6 低分子量支化季铵盐的分子式为： $C_{36}H_{90}N_{10}^{6+} \cdot 6Br^{-}$ ，由于 LC-MS 不能测量出阴离子，因此 G6 低分子量支化季铵盐阳离子的分子式： $C_{36}H_{90}N_{10}^{6+}$ ，其精确分子量：662.732，摩尔质量：663.164。元素分析：C，65.20；H，13.68；N，21.12。如图 18 所示，通过 LC-MS 测得质荷比为 747.742，由于低分子量支化季铵盐得到五个氢氧根，其分子量 662.742 与理论精确分子量 662.732 相符合。G6 低分子量支化季铵盐的分子结构式如下：



二、性能测试

将实施例 1~6 所制得的低分子量支化季铵盐与清水按比列混合，配制为抑制剂，并与常规的页岩抑制剂（选用己二胺类抑制剂与聚胺类抑制剂）进行对比实验，采用滚动回

说明书

收率来评价上述实施例制备的抑制剂性能，其具体操作步骤参照石油天然气行业标准 SY/T6335-1997《钻井液用抑制剂评价方法》。页岩滚动回收率实验的具体实验过程为：取含膨润土 7%的基浆 350mL 于高搅杯中，加入一定量抑制剂后高速搅拌 15min，使处理剂充分分散均匀，然后将其倾倒至老化罐中，再加入 40g 粉碎的泥土碎屑搅拌均匀，在 260℃ 滚子炉中滚动 16h，用 40 目筛过滤出未分散的钻屑，干燥称重，滚动回收率结果记录于表 1-2 中。其中，线性膨胀率越低，说明抑制剂的抑制性能越好；滚动回收率越高，说明抑制剂的抑制性能越好。

表 1 滚动回收率（滚动温度为 260℃）

组分	回收率（%）
清水	19.58
1%己二胺	28.26
1%聚胺	44.58
1%实施例 1 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	69.61
1%实施例 1 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	72.68
1%实施例 1 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	75.72
1%实施例 1 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	79.48
1%实施例 1 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	84.56
1%实施例 2 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	83.86
1%实施例 3 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	66.26
1%实施例 3 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	68.88
1%实施例 3 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	72.57
1%实施例 3 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	73.42
1%实施例 4 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	74.85
1%实施例 5 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	70.63
1%实施例 5 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	72.70
1%实施例 5 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	75.74
1%实施例 5 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	79.43

说明书

1%实施例 5 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	84.36
1%实施例 5 所制得 G6 低分子量支化季铵盐	85.84
1%实施例 6 所制得 G6 低分子量支化季铵盐	84.75

表 2 抑制剂加量对回收率的影响（滚动温度为 260℃）

组分	回收率（%）
1%实施例 1 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	69.61
2%实施例 1 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	70.13
3%实施例 1 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	72.35
1%实施例 1 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	72.68
2%实施例 1 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	73.77
3%实施例 1 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	74.36
1%实施例 1 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	75.72
2%实施例 1 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	76.87
3%实施例 1 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	78.15
1%实施例 1 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	79.45
2%实施例 1 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	81.17
3%实施例 1 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	82.94
1%实施例 1 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	84.56
2%实施例 1 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	85.35
3%实施例 1 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	86.85
1%实施例 2 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	83.86
2%实施例 2 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	84.89
3%实施例 2 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	85.13
1%实施例 3 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	66.26
2%实施例 3 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	68.77
3%实施例 3 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	69.72
1%实施例 3 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	68.88
2%实施例 3 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	70.19
3%实施例 3 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	71.54
1%实施例 3 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	72.57
2%实施例 3 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	74.89
3%实施例 3 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	75.83
1%实施例 3 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	73.42

说明书

2%实施例 3 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	75.31
3%实施例 3 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	77.98
1%实施例 4 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	74.87
2%实施例 4 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	75.85
3%实施例 4 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	77.65
1%实施例 5 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	70.63
2%实施例 5 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	72.19
3%实施例 5 所制得 G1 低分子量支化季铵盐	74.35
1%实施例 5 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	72.70
2%实施例 5 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	73.87
3%实施例 5 所制得 G2 低分子量支化季铵盐	74.97
1%实施例 5 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	75.74
2%实施例 5 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	76.99
3%实施例 5 所制得 G3 低分子量支化季铵盐	78.32
1%实施例 5 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	79.43
2%实施例 5 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	81.32
3%实施例 5 所制得 G4 低分子量支化季铵盐	83.08
1%实施例 5 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	84.36
2%实施例 5 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	85.53
3%实施例 5 所制得 G5 低分子量支化季铵盐	86.89
1%实施例 5 所制得 G6 低分子量支化季铵盐	85.84
2%实施例 5 所制得 G6 低分子量支化季铵盐	87.82
3%实施例 5 所制得 G6 低分子量支化季铵盐	88.15
1%实施例 6 所制得 G6 低分子量支化季铵盐	84.75
2%实施例 6 所制得 G6 低分子量支化季铵盐	86.19
3%实施例 6 所制得 G6 低分子量支化季铵盐	87.89

由表 1 可以看出，不同类型的低分子量支化季铵盐的滚动回收率比己二胺和聚胺的滚动回收率都高，说明不同类型的低分子量支化季铵盐具有较好的抑制性能，而且随着胺基团数量的增加，也使抑制性能进一步提高。一锅法合成的低分子量支化季铵盐的抑制性与分步法合成的低分子量支化季铵盐的抑制性能相当。

由表 2 可以看出，当抑制剂的类型相同时，随着抑制剂加量的增加，滚动回收率也相应增加，其抑制性能更好；而且随着胺基团数量的增加，也使抑制性能进一步提高。

表 1 和表 2 的实验结果表明, 本发明所提供的抑制剂在高温状态下表现优异, 具有极好的抗高温性能, 抗温能力达到 260℃ 以上。

综上所述, 本发明的低分子量支化季铵盐的制备方法技术稳定可靠、产率较高、合成产品所需的原料价格低廉, 适用于工业化生产; 分步合成法和一锅合成法各有其优缺点; 合成的低分子量支化季铵盐产品无毒无害、水溶性良好、制成的页岩插层抑制剂的抑制性能相比于同类产品有明显提升, 能完全满足各种复杂井况的钻井需求, 有效降低由于泥页岩水化分散发生井壁不稳定的问题; 而且抗温能力达到 260℃, 特别适合超高温深井的钻井。

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。