

技术领域

本发明涉及油气田钻井技术领域，具体涉及一种低分子量支化聚醚氨页岩插层抑制剂。

背景技术

井壁不稳一直是钻井过程中需要克服的世界性难题。其经常导致井壁坍塌、缩径、卡钻等复杂事故，增加了钻井时间和钻井成本。据统计数据显示，75%的井壁不稳问题主要发生在泥页岩地层，尤其是水敏性地层，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长，页岩水化更严重，井壁失稳更加突出。油基钻井液虽具有能抗高温、抗盐钙侵、有利于井壁稳定、润滑性好和对油气层损害程度较小等优点，但是，油基钻井液的配制成本比水基钻井液高得多，使用时往往会对井场附近的生态环境造成严重影响，而且与使用水基钻井液相比机械钻速一般较低，以上缺点大大地限制了油基钻井液的推广应用。

近年来随着环保要求的逐渐提高，开发出效果与油基钻井液相当且符合环保要求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。为了克服现有抑制剂的缺点，研究者在抑制剂方面展开了大量实验研究，但真正被市场所接受的品种不多，尤其是适用于高温高密度且符合环保要求的水基钻井液尚待开发。近年来，醚类物质由于其生物无毒性，安全可降解等优点得到了众人的关注。

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的线性构型，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醚氨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

针对目前的页岩插层抑制剂的缺点，本发明鉴于上述问题而提供一种环保型支化聚醚氨制成的页岩插层抑制剂，该抑制剂响应了环保要求，且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，且合成工艺简单、环保，产率较高，生产成本低廉，适合工业化生产。

为实现上述目的，本发明的技术方案为：一种环保型支化聚醚氨作为页岩插层抑制剂，所述页岩插层抑制剂由低分子量支化聚醚氨与水混合配制而成，其中低分子量支化聚醚氨的

说明书

质量比为 0.5-3%，所述低分子量支化聚醚氨以带有氨基和醚键的酯类化合物，含烯键的醚类化合物为原料，通过一锅合成法或分布合成法合成。

所述一锅合成法的操作步骤如下：将 0.1 摩尔带有氨基和醚键的酯类化合物（其中所含氨基基团的数目为 m ）和 0.1 m 摩尔含烯键的醚类化合物分别溶解于 80-100ml 等量溶剂中，在温度为 25-35℃，氮气氛围搅拌的条件下将含烯键的醚类化合物溶液滴加到带有氨基和醚键的酯类化合物溶液中。待滴定完成，升高温度为 65-85℃，回流反应 4-10h，反应完毕后，旋转蒸发即得到 G3 低分子量支化聚醚氨。

所述分步合成法的操作步骤如下：

S1、将 0.1mol 带有氨基和醚键的酯类化合物和 0.1mol 含烯键的醚类化合物分别溶解于 80-100ml 等量溶剂中，在温度为 25-35℃，氮气氛围搅拌的条件下将含烯键的醚类化合物溶液滴加到带有氨基和醚键的酯类化合物溶液中。待滴定完成，升高温度为 65-85℃，回流反应 4-10h，反应完毕后，旋转蒸发即得到 G1 低分子量支化聚醚氨。

S2、将 S1 所得 G1 低分子量支化聚醚氨和 0.1mol 含烯键的醚类化合物分别溶解于 80-100ml 等量溶剂中，在温度为 25-35℃，氮气氛围搅拌的条件下将含烯键的醚类化合物溶液滴加到带有氨基和醚键的酯类化合物溶液中。待滴定完成，升高温度为 65-85℃，回流反应 4-10h，反应完毕后，旋转蒸发即得到 G2 低分子量支化聚醚氨。

S3、将 S2 所得 G2 低分子量支化聚醚氨按照 S2 步骤进行反应，其反应步骤的最大反应步数为带有氨基和醚键的酯类化合物中所含氨基基团的氢原子个数 m ，待各步骤反应完成后，即得到相应的 G1-G m 低分子量支化聚醚氨。

所述带有氨基和醚键的酯类化合物为氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]甲酯，氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]乙酯，氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]-1-甲基乙基酯，氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]丙酯，氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]-2 甲基丙基酯，氨基甲酸 N-[2-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]甲酯，氨基甲酸 N-[2-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]甲基乙基乙氧基酯，5,8,11-三氧-2-氮杂癸酸-1,3-氨基-1,1-二甲基乙基酯，5,8,11,14-四氧-2-氮杂十六烷酸-16-氨基-1, 1-二甲基乙基酯，5,8,11,14,17-戊氧基-2 氮杂壬二酸-19-氨基-1,1-二甲基乙基酯中的一种，含醚键的烯类化合物为乙烯基正丁醚，乙烯基异丁醚，2-乙基己基乙烯基醚，2-甲氧基乙基乙烯基醚，2-[(2-甲氧基)乙氧基]乙醚中的一种。

所述滴加步骤的滴定时间控制在 25-35min。

所述旋转蒸发温度为 65℃，绝对真空度小于 3000Pa。

本发明有益效果如下：

1、本发明所设计的产品响应了环保要求，具有生物无毒性，安全易降解的优点，属于环

境友好型抑制剂；

2、本发明的合成方法技术稳定可靠、产率较高、合成产品所需的原料价格低廉，适宜工业化生产；

3、本发明提供的页岩抑制剂为低分子量支化聚醚氨页岩插层抑制剂，其性能稳定，适应性强，且抑制性能相比于同类产品有明显提升，能满足各种复杂井况的钻井要求。

附图说明

图 1 为实施例 1 中 G3 低分子量支化聚醚氨分子量分布图；

图 2 为实施例 2 中 G1 低分子量支化聚醚氨分子量分布图；

图 3 为实施例 2 中 G2 低分子量支化聚醚氨分子量分布图；

图 4 为实施例 2 中 G3 低分子量支化聚醚氨分子量分布图；

图 5 为实施例 3 中 G1 低分子量支化聚醚氨分子量分布图；

图 6 为实施例 3 中 G2 低分子量支化聚醚氨分子量分布图；

图 7 为实施例 3 中 G3 低分子量支化聚醚氨分子量分布图。

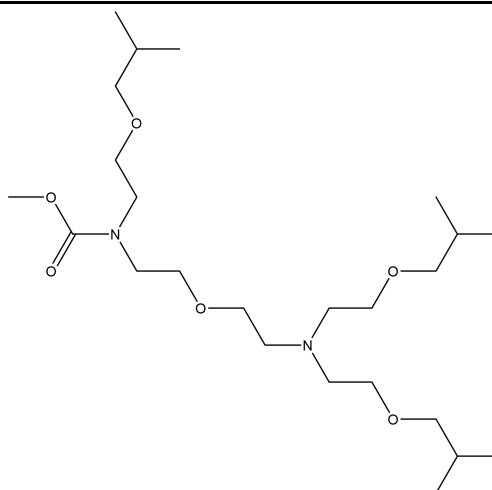
具体实施方式

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。

实施例 1：

以氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]甲酯，乙烯基异丁醚为原料采用一锅法制备低分子量支化聚醚氨，其具体操作步骤如下：

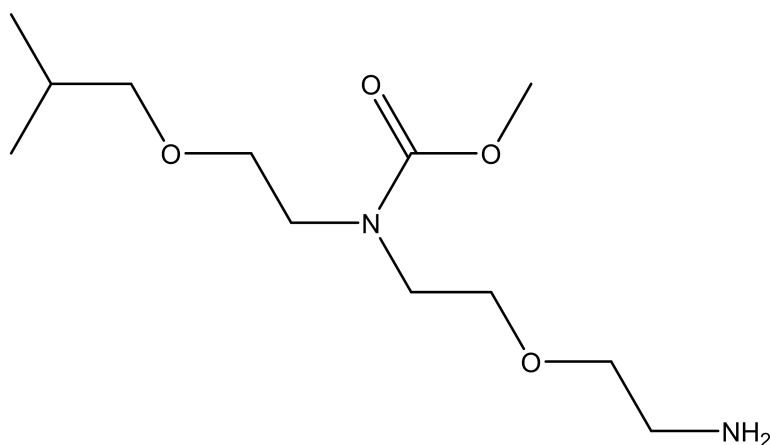
准确称取 0.1mol 氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]甲酯，0.3mol 乙烯基异丁醚并将其分别溶解于 100ml 无水甲醇中。将氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]甲酯置于三口烧瓶中，在温度为 30℃，氮气氛围并搅拌的条件下，将乙烯基异丁醚置于分液漏斗中并逐滴滴加进三口烧瓶中。滴加完成后，升高温度为 80℃，回流反应 8h。反应完成后，将产品在 65℃，绝对真空度小于 3000Pa 的条件下旋转蒸发即得到 G3 低分子量支化聚醚氨。其分子结构式为：



实施例 2:

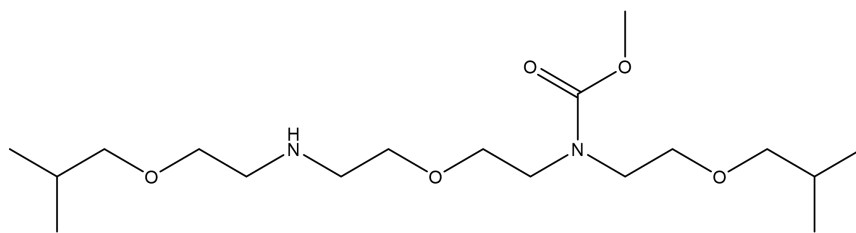
以氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]甲酯，乙烯基异丁醚为原料采用分步合成法制备低分子量支化聚醚氨，其具体操作步骤如下：

准确称取 0.1mol 氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]甲酯，0.1mol 乙烯基异丁醚并将其分别溶解于 100ml 无水甲醇中。将氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]甲酯置于三口烧瓶中，在温度为 30℃，氮气氛围并搅拌的条件下，将乙烯基异丁醚置于分液漏斗中并逐滴滴加进三口烧瓶中。滴加完成后，升高温度为 80℃，回流反应 8h。反应完成后，将产品在 65℃，绝对真空度小于 3000Pa 的条件下旋转蒸发即得到 G1 低分子量支化聚醚氨。其分子结构式为

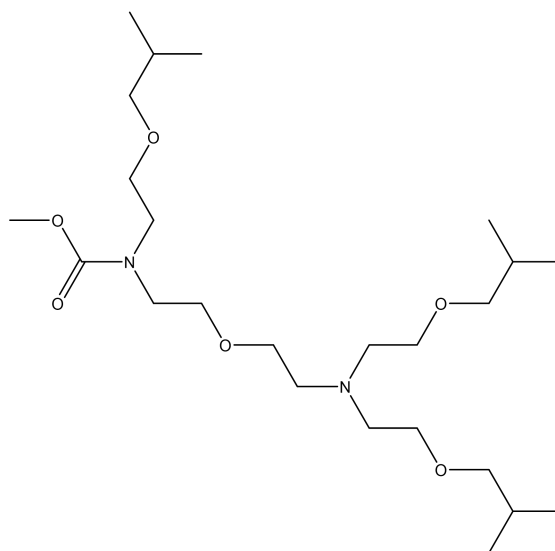


准确称取 0.1mol G1 低分子量支化聚醚氨，0.1mol 乙烯基异丁醚并将其分别溶解于 100ml 无水甲醇中。将氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]甲酯置于三口烧瓶中，在温度为 30℃，氮气氛围并搅拌的条件下，将乙烯基异丁醚置于分液漏斗中并逐滴滴加进三口烧瓶中。滴加完成后，升高温度为 80，回流反应 8h。反应完成后，将产品在 65℃，绝对真空度小于 3000Pa 的条件下旋转蒸发即得到 G2 低分子量支化聚醚氨。其分子结构式为

说明书



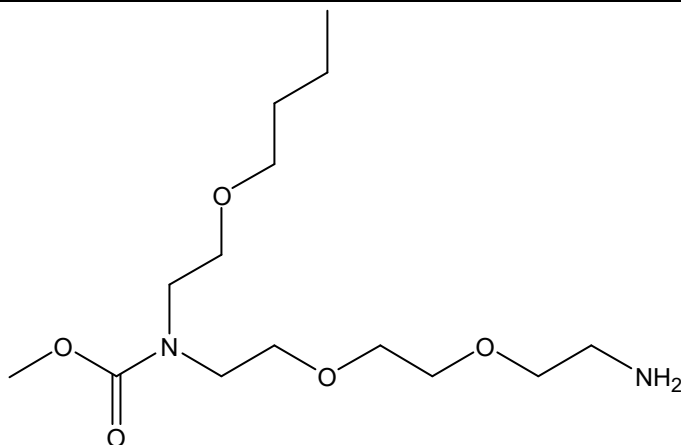
准确称取 0.1mol G2 低分子量支化聚醚氨，0.1mol 乙烯基异丁醚并将其分别溶解于 100ml 无水甲醇中。将氨基甲酸 N-[2-(2-氨基乙氧基)乙基]甲酯置于三口烧瓶中，在温度为 30℃，氮气氛围并搅拌的条件下，将乙烯基异丁醚置于分液漏斗中并逐滴滴加进三口烧瓶中。滴加完成后，升高温度为 80℃，回流反应 8h。反应完成后，将产品在 65℃，绝对真空度小于 3000Pa 的条件下旋转蒸发即得到 G3 低分子量支化聚醚氨。其分子结构式为



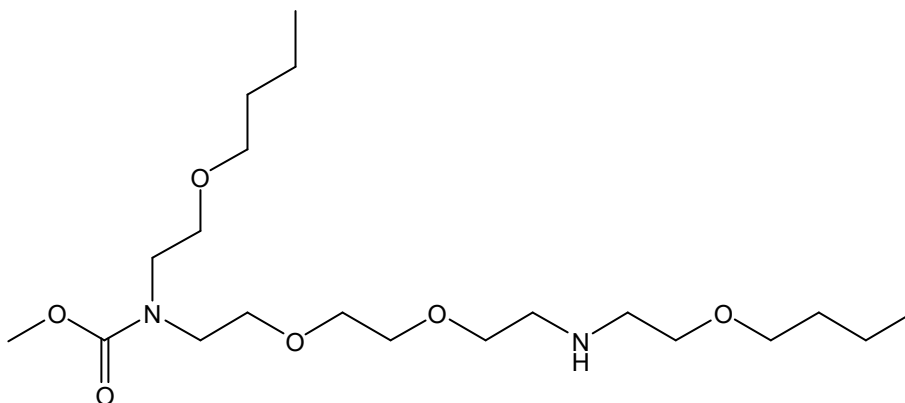
实施例 3:

以氨基甲酸 N-[2-[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基]乙基]甲酯，乙烯基正丁醚为原料采用分步合成法制备低分子量支化聚醚氨，其具体操作步骤如下：

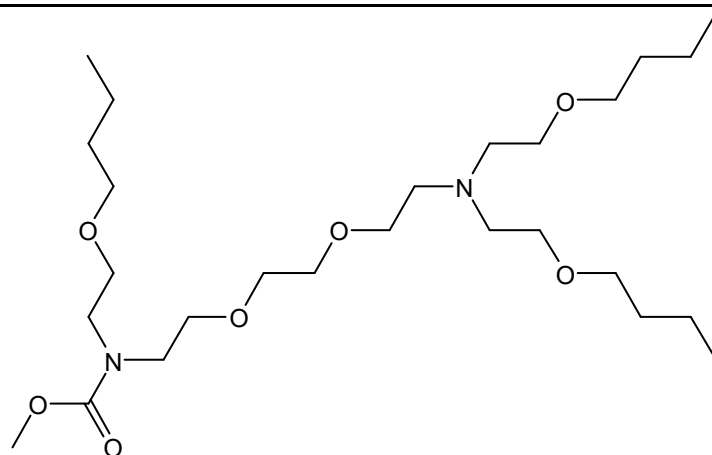
准确称取 0.1mol 氨基甲酸 N-[2-[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基]乙基]甲酯，0.1mol 乙烯基正丁醚并将其分别溶解于 100ml 无水甲醇中。将氨基甲酸 N-[2-[2-(2-氨基乙氧基)乙氧基]乙基]甲酯置于三口烧瓶中，在温度为 30℃，氮气氛围并搅拌的条件下，将乙烯基正丁醚置于分液漏斗中并逐滴滴加进三口烧瓶中。滴加完成后，升高温度为 80℃，回流反应 8h。反应完成后，将产品在 65℃，绝对真空度小于 3000Pa 的条件下旋转蒸发即得到 G1 低分子量支化聚醚氨。其分子结构式为



准确称取 0.1mol G1 低分子量支化聚醚氨，0.1mol 乙烯基正丁醚并将其分别溶解于 100ml 无水甲醇中。将 G1 低分子量支化聚醚氨置于三口烧瓶中，在温度为 30℃，氮气氛围并搅拌的条件下，将乙烯基正丁醚置于分液漏斗中并逐滴滴加进三口烧瓶中。滴加完成后，升高温度为 80℃，回流反应 8h。反应完成后，将产品在 65℃，绝对真空度小于 3000Pa 的条件下旋转蒸发即得到 G2 低分子量支化聚醚氨。其分子结构式为



准确称取 0.1mol G2 低分子量支化聚醚氨，0.1mol 乙烯基正丁醚并将其分别溶解于 100ml 无水甲醇中。将 G2 低分子量支化聚醚氨置于三口烧瓶中，在温度为 30℃，氮气氛围并搅拌的条件下，将乙烯基正丁醚置于分液漏斗中并逐滴滴加进三口烧瓶中。滴加完成后，升高温度为 80℃，回流反应 8h。反应完成后，将产品在 65℃，绝对真空度小于 3000Pa 的条件下旋转蒸发即得到 G3 低分子量支化聚醚氨。其分子结构式为



1、分子量测试

采用 TOF-LC/MS 对实施例中所包含的超支化聚脲基酸进行分子量测试，测试结果见图 1 及图 2。根据聚合物质谱测试结果以实施例 1 所得 G3 低分子量支化聚醚氨为例，其分别在 366.396, 367.241, 368.024, 369.712 等位置出峰，与理论值相吻合，对于实施例 2 所得 G2 低分子量支化聚醚氨，其分别在 307.326, 308.021, 309.413, 310.502 等位置出峰，与理论计算值相吻合。因此证明低分子量支化聚醚氨合成成功。

2、线性膨胀率测试

将实施例 1-2 所得的低分子量支化聚醚氨与清水按比例（低分子量支化聚醚氨质量比为 1%，2%，3%）配置成页岩抑制剂与常规的页岩抑制剂（选用常规的聚胺类抑制剂与己二胺类抑制剂）进行对比实验，清水作为参照。采用线性膨胀率来评价上述实施例制备的抑制性能，其具体操作步骤参照石油天然气行业标准 SY/T6335-1997《钻井液用页岩抑制剂评价方法》。线性膨胀率越低，说明抑制剂的抑制性能越好。实验结果如下表所示。

表 1 不同插层抑制剂对线性膨胀率影响

组分	线性膨胀率	
	2h	16h
清水	281.37	293.89
1%己二胺	122.94	179.99
1%聚胺	102.17	143.51
1%实施例 1 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	77.44	83.97
1%实施例 2 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	82.27	91.06
1%实施例 2 所得 G2 低分子量支化聚醚氨	80.22	89.41
1%实施例 2 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	77.53	84.11
1%实施例 3 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	81.49	90.52
1%实施例 3 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	79.85	88.72
1%实施例 3 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	77.24	83.57

表 2 插层抑制剂加量对线性膨胀率影响

说明书

组分	线性膨胀率	
	2h	16h
清水	281.37	293.89
1%己二胺	122.94	179.99
1%聚胺	102.17	143.51
1%实施例 1 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	77.44	83.97
2%实施例 1 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	73.02	80.11
3%实施例 1 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	68.98	74.82
4%实施例 1 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	61.05	63.27
5%实施例 1 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	64.20	68.55
1%实施例 2 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	82.27	91.06
2%实施例 2 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	77.14	85.55
3%实施例 2 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	72.01	78.26
4%实施例 2 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	68.43	73.31
5%实施例 2 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	70.09	76.45
1%实施例 2 所得 G2 低分子量支化聚醚氨	80.22	89.41
2%实施例 2 所得 G2 低分子量支化聚醚氨	77.05	85.30
3%实施例 2 所得 G2 低分子量支化聚醚氨	71.63	77.52
4%实施例 2 所得 G2 低分子量支化聚醚氨	64.11	68.69
5%实施例 2 所得 G2 低分子量支化聚醚氨	68.57	72.34
1%实施例 2 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	77.53	84.11
2%实施例 2 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	73.14	80.25
3%实施例 2 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	69.43	75.03
4%实施例 2 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	61.08	63.47
5%实施例 2 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	64.22	68.73
1%实施例 3 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	81.49	90.52
2%实施例 3 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	76.68	84.97
3%实施例 3 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	70.53	77.42
4%实施例 3 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	67.29	72.98
5%实施例 3 所得 G1 低分子量支化聚醚氨	69.84	75.44
1%实施例 3 所得 G2 低分子量支化聚醚氨	79.85	88.72
2%实施例 3 所得 G2 低分子量支化聚醚氨	76.94	84.56
3%实施例 3 所得 G2 低分子量支化聚醚氨	70.92	76.49
4%实施例 3 所得 G2 低分子量支化聚醚氨	63.22	67.29
5%实施例 3 所得 G2 低分子量支化聚醚氨	68.03	71.64
1%实施例 3 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	77.24	83.57
2%实施例 3 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	72.68	79.39
3%实施例 3 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	69.02	74.88
4%实施例 3 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	60.87	63.04
5%实施例 3 所得 G3 低分子量支化聚醚氨	63.96	68.02

由表 1 不同插层抑制剂对线性膨胀率影响结果表明，当乙二胺，聚胺，以及不同实施例所得低分子量支化聚醚氨在相同比例条件下，低分子量支化聚醚氨的抑制性能明显高于己二胺和聚胺类等常规页岩抑制剂。说明低分子量支化聚醚氨类页岩抑制剂的抑制效果明显高于

常规的页岩抑制剂。通过抑制剂含量对线性膨胀率的影响可知，随着抑制剂加量的增加，线性膨胀率降低，抑制性能更好，当抑制剂加量达到 4% 时，抑制效果达到峰值。

3、环保性测试

低分子量支化聚醚氨作为页岩插层抑制剂其抑制性能优异，生产工艺简单，且具有易于生物降解的优点。国际经济合作与发展组织（OECD）发布了一系列有关化学品可生物降解性的标准，这些标准已成为化学品环境危害评估和风险评估的重要基础，其中 OECD301 系列标准规定了 6 种化学快速生物降解测试方法，根据该标准的测试方法可认为是可生物降解的物质。根据密封瓶法（301D）的测试标准，当化学药品的生物降解率（BOD/COD）为 28 天时生物降解率 BOD/COD 不少于 60%，可以认为易于生物降解。

本文采用生化性(BOD₅/COD_{cr})表示生物降解率，通过接种与稀释法测定 BOD₅（参考标准 HJ/T505-2009），重铬酸钾法测定 COD_{cr}（参考标准 YJ/T377-2007），分别对实施例 1 中的 G3 低分子量支化聚醚氨、实施例 2 中的 G1 低分子量支化聚醚氨、实施例 2 中的 G2、实施例 2 中的 G3、实施例 3G1、实施例 3G2、实施例 3G3 进行 BOD₅/COD_{cr} 测试，最终测得的结果分别为 61.2%、64.8%、63.2%、61.4%、64.3%、62.7%、60.9%，由此可见本产品达到 OECD 环保标准，易于降解，而对比与本领域常用的抑制剂己二胺，其 BOD₅/COD_{cr} 比值为 1%，远低于正常指标，表明其可生化性差。表明本产品是一种环境友好型的页岩抑制剂，且环保性能相比于常规抑制剂有明显提升。

综上所述，本发明所提供的低分子量支化聚醚氨的制备方法技术稳定可靠、产率较高、适用于工业化生产；合成的低分子量支化聚醚氨产品无毒无害、水溶性良好、制成的页岩插层抑制剂其抑制性能相比于同类产品有明显提升，能满足各种复杂井况的钻井要求，有效降低页岩水化分散发生井壁不稳的发生概率。

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。