



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106085383 B

(45)授权公告日 2017.07.04

(21)申请号 201610380561.8

E21B 21/00(2006.01)

(22)申请日 2016.06.01

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 102015958 A, 2011.04.13, 全文.

申请公布号 CN 106085383 A

CN 102199417 A, 2011.09.28, 全文.

(43)申请公布日 2016.11.09

CN 104531106 A, 2015.04.22, 全文.

(73)专利权人 中国石油大学(北京)

WO 2015147852 A1, 2015.10.01, 全文.

地址 102249 北京市昌平区府学路18号

审查员 王中良

(72)发明人 蒋官澄 彭双磊 贺垠博 李新亮  
邓正强

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 刘兵 严政

(51)Int.Cl.

C09K 8/035(2006.01)

C09K 8/34(2006.01)

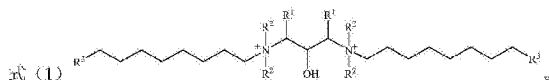
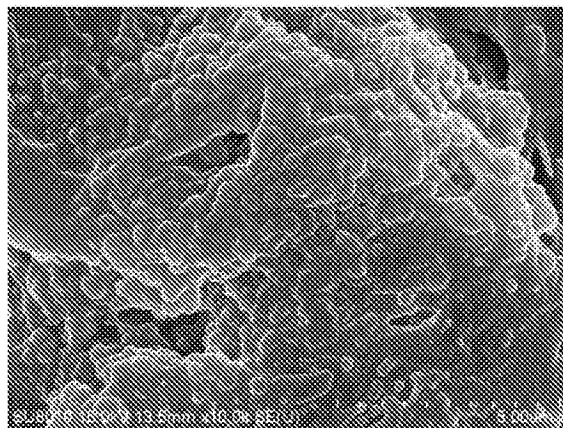
权利要求书4页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

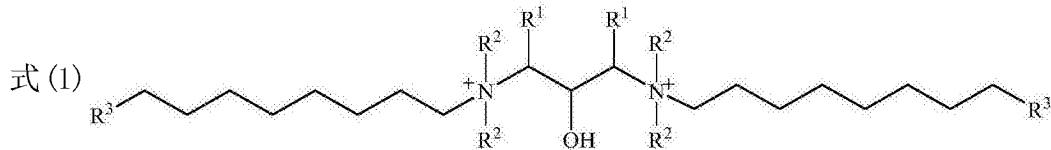
纳米杂化的润滑剂及其制备方法和应用以及油基钻井液及其应用

(57)摘要

本发明涉及石油工业的钻井领域,具体地,涉及一种纳米杂化的润滑剂,该润滑剂含有:氧化石墨和双季铵盐类化合物,所述双季铵盐类化合物的阳离子部分如式(1)所示。本发明还提供了一种纳米杂化的润滑剂的制备方法及其制得的润滑剂。本发明还提供了上述润滑剂在油气钻井中作为钻井液的处理剂的应用,以及提供了含有上述润滑剂的油基钻井液及其应用。本发明所提供的润滑剂,可以理解为一种纳米杂化的润滑剂,将本发明的润滑剂用于油基钻井液中可以大大地降低所得钻井液的润滑系数,提高所得钻井液的润滑性能,且对钻井液的流变性能影响不大;并且,本发明所得的润滑剂具有优良的热稳定性,适于高温作业。



1. 一种润滑剂,其特征在於,该润滑剂含有:氧化石墨和双季铵盐类化合物,所述双季铵盐类化合物的阳离子部分如式(1)所示:



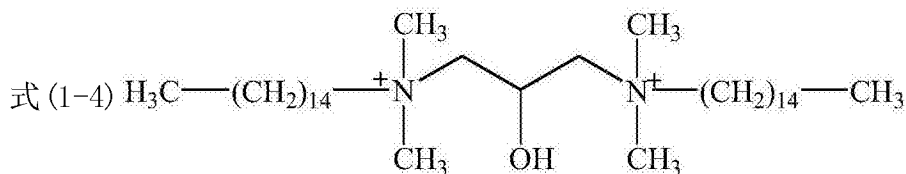
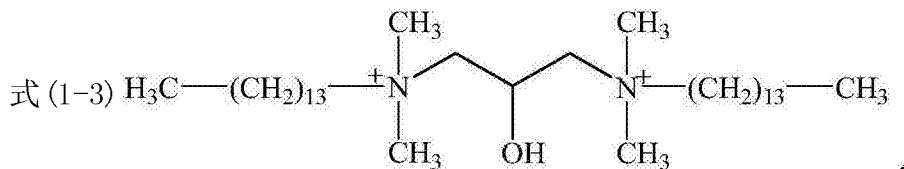
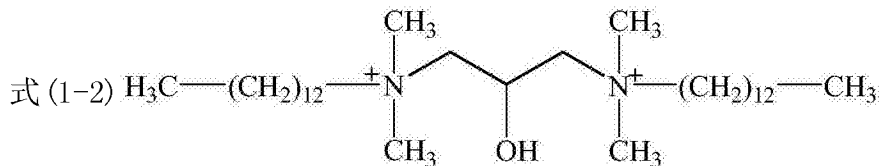
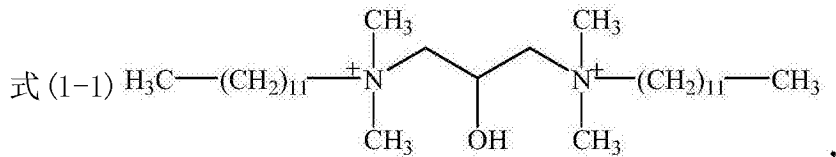
其中,各个 $R^1$ 各自独立地选自氢、羟基、卤素、C1-C6的烷基、C1-C6的烷氧基和C1-C6的羟烷基;各个 $R^2$ 各自独立地选自氢和C1-C6的烷基;各个 $R^3$ 各自独立地选自氢、C1-C20的烷基和C1-C20的羟烷基。

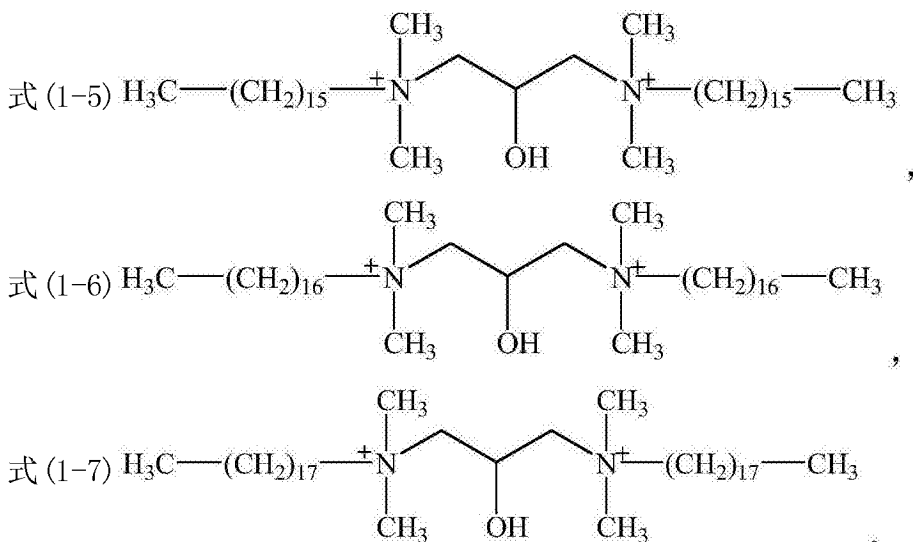
2. 根据权利要求1所述的润滑剂,其中,各个 $R^1$ 各自独立地选自氢、羟基、卤素、C1-C4的烷基、C1-C4的烷氧基和C1-C4的羟烷基;各个 $R^2$ 各自独立地选自氢和C1-C4的烷基;各个 $R^3$ 各自独立地选自氢、C1-C15的烷基和C1-C15的羟烷基。

3. 根据权利要求2所述的润滑剂,其中,各个 $R^1$ 各自独立地选自氢、羟基、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、羟甲基和羟乙基;各个 $R^2$ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基和正丁基;各个 $R^3$ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基和十二烷基。

4. 根据权利要求3所述的润滑剂,其中,各个 $R^1$ 各自独立地选自氢、甲基和乙基;各个 $R^2$ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基和正丁基;各个 $R^3$ 各自独立地选自乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基和正癸基。

5. 根据权利要求2-4中任意一项所述的润滑剂,其中,所述双季铵盐类化合物的阳离子部分选自下式所示的阳离子中的一种或多种:



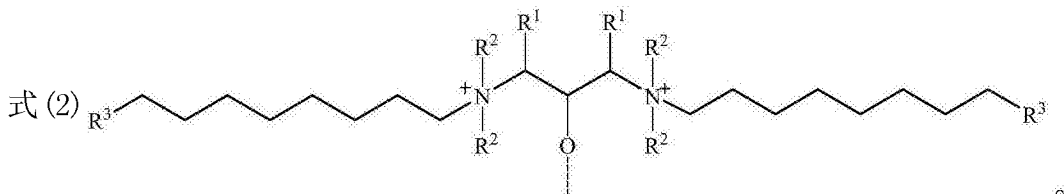


6. 根据权利要求1-4中任意一项所述的润滑剂, 其中, 所述双季铵盐类化合物的阴离子部分选自 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 和 $\text{I}^-$ 中的一种或多种。

7. 根据权利要求1-4中任意一项所述的润滑剂, 其中, 所述双季铵盐类化合物附着于所述氧化石墨的表面。

8. 根据权利要求7所述的润滑剂, 其中, 所述双季铵盐类化合物还附着于所述氧化石墨的层间。

9. 根据权利要求7所述的润滑剂, 其中, 所述双季铵盐类化合物部分以改性基团的形式与所述氧化石墨连接, 该改性基团的阳离子部分如式 (2) 所示:



10. 根据权利要求7所述的润滑剂, 其中, 所述双季铵盐类化合物形成的该改性基团连接在所述氧化石墨的外边缘。

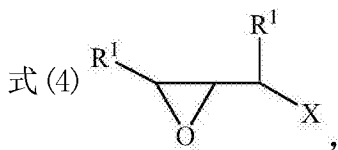
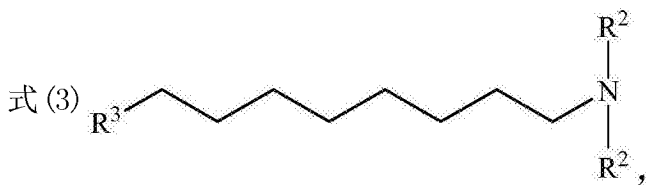
11. 根据权利要求1-4和8-10中任意一项所述的润滑剂, 其中, 所述氧化石墨和所述双季铵盐类化合物的重量比为1:30-300。

12. 根据权利要求11所述的润滑剂, 其中, 所述氧化石墨和所述双季铵盐类化合物的重量比为1:40-280。

13. 根据权利要求12所述的润滑剂, 其中, 所述氧化石墨和所述双季铵盐类化合物的重量比为1:48-250。

14. 根据权利要求13所述的润滑剂, 其中, 所述氧化石墨和所述双季铵盐类化合物的重量比为1:90-200。

15. 一种润滑剂的制备方法, 其特征在于, 该方法包括: 在酸存在下, 在溶剂中, 将式 (3) 所示的胺类化合物中的一种或多种、式 (4) 所示的环氧类化合物中的一种或多种和氧化石墨进行接触反应, 其中:



其中,各个 $R^1$ 各自独立地选自氢、羟基、卤素、C1-C6的烷基、C1-C6的烷氧基和C1-C6的羟烷基;各个 $R^2$ 各自独立地选自氢和C1-C6的烷基; $R^3$ 选自氢、C1-C20的烷基和C1-C20的羟烷基;X为卤素。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中,X为Cl或Br;各个 $R^1$ 各自独立地选自氢、羟基、卤素、C1-C4的烷基、C1-C4的烷氧基和C1-C4的羟烷基;各个 $R^2$ 各自独立地选自氢和C1-C4的烷基; $R^3$ 选自氢、C1-C15的烷基和C1-C15的羟烷基。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中,各个 $R^1$ 各自独立地选自氢、羟基、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、羟甲基和羟乙基;各个 $R^2$ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基和正丁基; $R^3$ 选自氢、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基和十二烷基。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中,各个 $R^1$ 各自独立地选自氢、甲基和乙基;各个 $R^2$ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基和正丁基; $R^3$ 选自乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基和正癸基。

19. 根据权利要求15-18中任意一项所述的方法,其中,式(3)所示的胺类化合物选自N,N-二甲基十二胺、N,N-二甲基十三胺、N,N-二甲基十四胺、N,N-二甲基十五胺、N,N-二甲基十六胺、N,N-二甲基十七胺和N,N-二甲基十八胺中的一种或多种;

式(4)所示的环氧类化合物为环氧氯丙烷。

20. 根据权利要求15-18中任意一项所述的方法,其中,式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物的用量的摩尔比为1.5-5:1。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中,式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物的用量的摩尔比为2-3:1。

22. 根据权利要求20所述的方法,其中,所述氧化石墨的用量与式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物的总用量的重量比为1:30-350。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中,所述氧化石墨的用量与式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物的总用量的重量比为1:40-310。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述氧化石墨的用量与式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物的总用量的重量比为1:45-300。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中,所述氧化石墨的用量与式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物的总用量的重量比为1:65-280。

26. 根据权利要求15-18和21-25中任意一项所述的方法,其中,所述酸为盐酸、氢溴酸和氢碘酸中的一种或多种;

所述溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正己烷、液体石蜡和甲苯中的一种或多种。

27. 根据权利要求15-18和21-25中任意一项所述的方法,其中,所述接触反应的条件包括:温度为60-110℃;时间为12-24h。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中,所述接触反应的条件包括:温度为80-100℃;时间为20-24h。

29. 权利要求15-28中任意一项所述的方法制得的润滑剂。

30. 权利要求1-14和29中任意一项所述的润滑剂在油气钻井中作为钻井液的处理剂的应用。

31. 一种油基钻井液,该钻井液含有权利要求1-14和29中任意一项所述的润滑剂。

32. 根据权利要求31所述的钻井液,其中,相对于100重量份的所述钻井液中的油相,所述润滑剂的含量为5重量份以下。

33. 根据权利要求32所述的钻井液,其中,相对于100重量份的所述钻井液中的油相,所述润滑剂的含量为0.5-2重量份。

34. 权利要求31-33中任意一项所述的油基钻井液在油气钻井中的应用。

## 纳米杂化的润滑剂及其制备方法和应用以及油基钻井液及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石油工业的钻井领域,具体地,涉及一种纳米杂化的润滑剂及其制备方法和应用以及油基钻井液及其应用。

### 背景技术

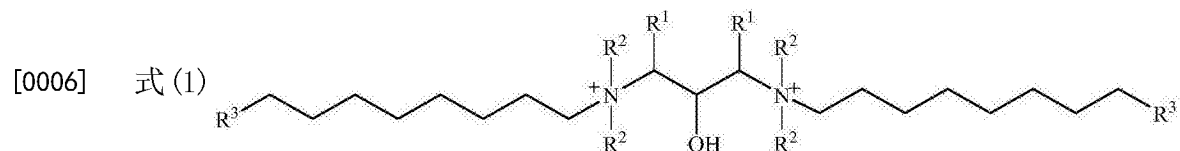
[0002] 在钻井过程中,旋转的钻柱不可避免地会与套管或岩石井壁发生接触,这必然会产生摩擦力,导致扭矩的增加、钻速的降低和钻具的磨损。当摩擦力过大时,甚至会导致起下钻困难、井壁坍塌或卡钻等井下复杂情况的发生。因此,在钻井时钻井液中经常需要加入润滑剂来改善体系的润滑性能,减少钻井过程中的摩擦阻力,防止卡钻等井下复杂情况的发生,保证安全、快速地钻井。

[0003] 目前水基钻井液润滑剂种类繁多且应用广泛,而油基钻井液由于其自身润滑性能优良的特点,一直鲜有针对油基钻井液润滑剂的研究和产品。但是随着钻井深度和难度的日益提高,特别是超深井、大位移井、水平井和丛式井越来越多的被钻探,即使是油基钻井液也无法很好地解决钻井过程产生的高扭矩和严重的磨损的问题,也会时常发生井壁坍塌、粘附卡钻等井下事故。

### 发明内容

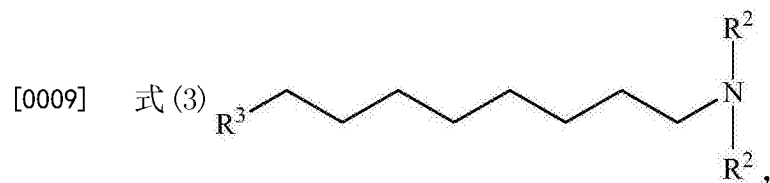
[0004] 本发明的目的提供一种适用于油基钻井液的具有优良润滑性能的润滑剂及其制备方法和应用以及油基钻井液及其应用。

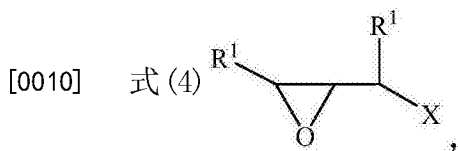
[0005] 为了实现上述目的,本发明提供一种润滑剂,该润滑剂含有:氧化石墨和双季铵盐类化合物,所述双季铵盐类化合物的阳离子部分如式(1)所示:



[0007] 其中,各个R<sup>1</sup>各自独立地选自氢、羟基、卤素、C1-C6的烷基、C1-C6的烷氧基和C1-C6的羟烷基;各个R<sup>2</sup>各自独立地选自氢和C1-C6的烷基;各个R<sup>3</sup>各自独立地选自氢、C1-C20的烷基和C1-C20的羟烷基。

[0008] 本发明还提供了一种润滑剂的制备方法,该方法包括:在酸存在下,在溶剂中,将式(3)所示的胺类化合物中的一种或多种、式(4)所示的环氧类化合物中的一种或多种和氧化石墨进行接触反应,其中:





[0011] 其中,各个 $R^1$ 各自独立地选自氢、羟基、卤素、C1-C6的烷基、C1-C6的烷氧基和C1-C6的羟烷基;各个 $R^2$ 各自独立地选自氢和C1-C6的烷基; $R^3$ 选自氢、C1-C20的烷基和C1-C20的羟烷基;X为卤素。

[0012] 本发明还提供了由上述方法制得的润滑剂。

[0013] 本发明还提供了上述润滑剂在在油气钻井中作为钻井液的处理剂的应用。

[0014] 本发明还提供了一种油基钻井液,该钻井液含有上述润滑剂。

[0015] 本发明还提供了上述油基钻井液在油气钻井中的应用。

[0016] 本发明所提供的润滑剂,可以理解为一种纳米杂化的润滑剂,将本发明的润滑剂用于油基钻井液中可以大大地降低所得钻井液的润滑系数,提高所得钻井液的润滑性能,且对钻井液的流变性能影响不大;并且,本发明所得的润滑剂具有优良的热稳定性,适于高温作业。

[0017] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

## 附图说明

[0018] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且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:

[0019] 图1是本发明的制备例所得的氧化石墨的500倍放大SEM图。

[0020] 图2是本发明的制备例所得的氧化石墨的10000倍放大SEM图。

[0021] 图3是本发明的实施例1所得的润滑剂的250倍放大SEM图。

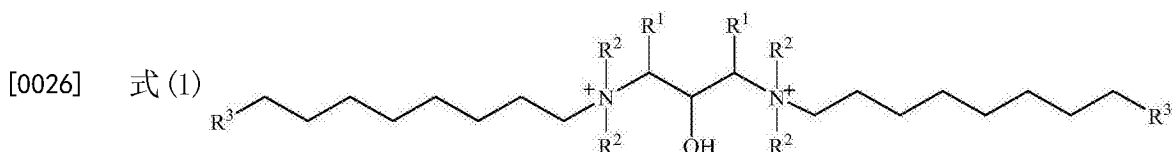
[0022] 图4是本发明的实施例1所得的润滑剂的10000倍放大SEM图。

## 具体实施方式

[0023] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0024] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0025] 本发明提供一种润滑剂,该润滑剂含有:氧化石墨和双季铵盐类化合物,所述双季铵盐类化合物的阳离子部分如式(1)所示:



[0027] 其中,各个 $R^1$ 各自独立地选自氢、羟基、卤素、C1-C6的烷基、C1-C6的烷氧基和C1-C6的羟烷基;各个 $R^2$ 各自独立地选自氢和C1-C6的烷基;各个 $R^3$ 各自独立地选自氢、C1-C20的

烷基和C1-C20的羟烷基。

[0028] 在本发明中,所述卤素例如包括:氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)、碘(I)等。

[0029] 所述C1-C6的烷基例如可以包括:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基等。

[0030] 所述C1-C6的烷氧基例如可以包括:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基等。

[0031] 所述C1-C6的羟烷基例如可以包括:羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、羟戊基、羟己基等。

[0032] 所述C1-C20的烷基例如可以包括:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基(即正十一烷基)、十二烷基(即正十二烷基)、十三烷基(即正十三烷基)、十四烷基(即正十四烷基)、十五烷基(即正十五烷基)、十六烷基(即正十六烷基)、十七烷基(即正十七烷基)、十八烷基(即正十八烷基)、十九烷基(即正十九烷基)、二十烷基(即正二十烷基)等。

[0033] 所述C1-C20的羟烷基例如可以包括:羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、羟戊基、羟己基、羟庚基、羟辛基、羟壬基、羟癸基、羟十一烷基、羟十二烷基、羟十三烷基、羟十四烷基、羟十五烷基、羟十六烷基、羟十七烷基、羟十八烷基、羟十九烷基、羟二十烷基等。

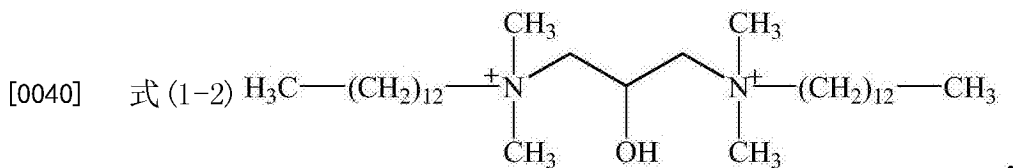
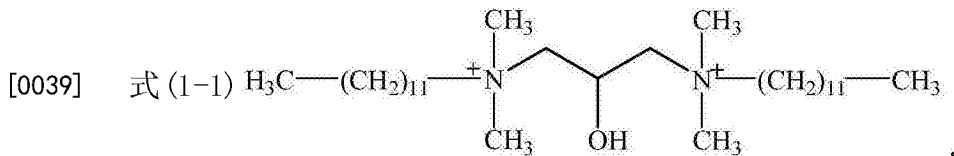
[0034] 根据本发明,为了能够获得具有更优异润滑性能,且对钻井液流变性能影响较小、热稳定性较好的润滑剂,优选情况下,式(1)中,各个R<sup>1</sup>各自独立地选自氢、羟基、卤素、C1-C4的烷基、C1-C4的烷氧基和C1-C4的羟烷基;各个R<sup>2</sup>各自独立地选自氢和C1-C4的烷基;各个R<sup>3</sup>各自独立地选自氢、C1-C15的烷基和C1-C15的羟烷基。

[0035] 更优选地,各个R<sup>1</sup>各自独立地选自氢、羟基、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、羟甲基和羟乙基;各个R<sup>2</sup>各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基和正丁基;各个R<sup>3</sup>各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、十一烷基和十二烷基。

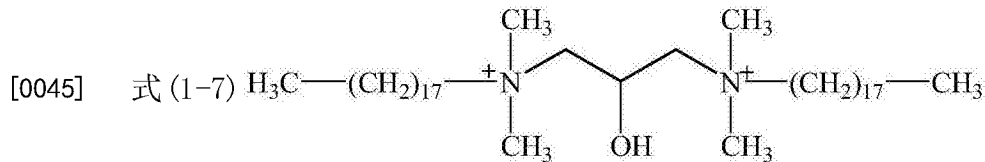
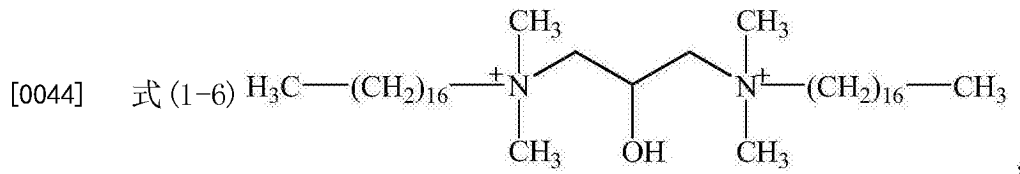
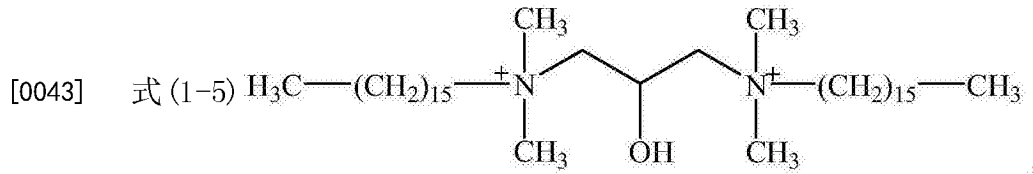
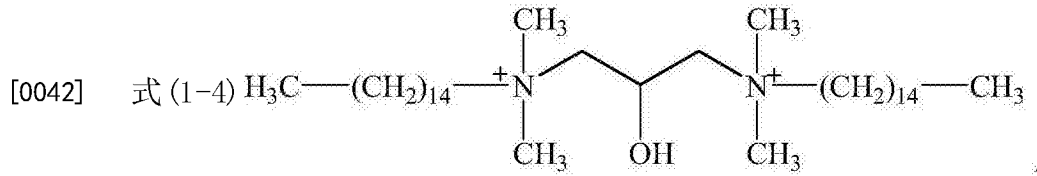
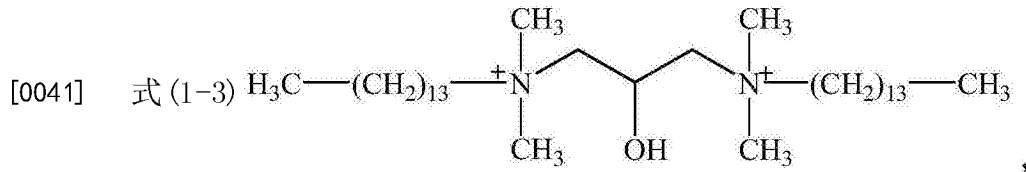
[0036] 更进一步优选地,各个R<sup>1</sup>各自独立地选自氢、甲基和乙基;各个R<sup>2</sup>各自独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基和正丁基;各个R<sup>3</sup>各自独立地选自乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基和正癸基。

[0037] 最优选地,各个R<sup>1</sup>为氢;各个R<sup>2</sup>各自独立地选自甲基和乙基;各个R<sup>3</sup>各自独立地选自乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基和正癸基。

[0038] 在本发明的一种优选的实施方式中,所述双季铵盐类化合物的阳离子部分选自下式所示的阳离子中的一种或多种:

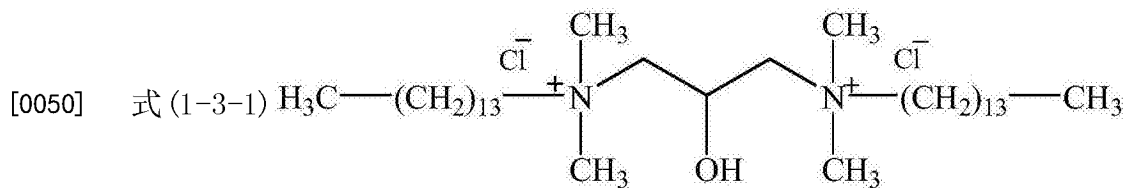
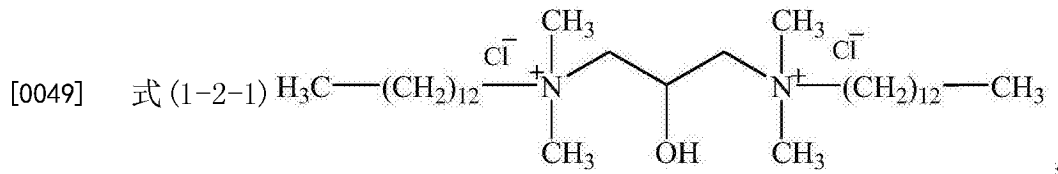
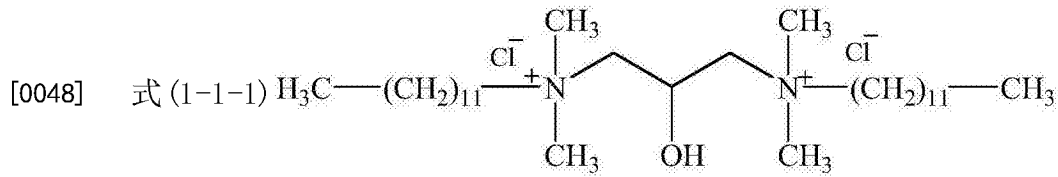


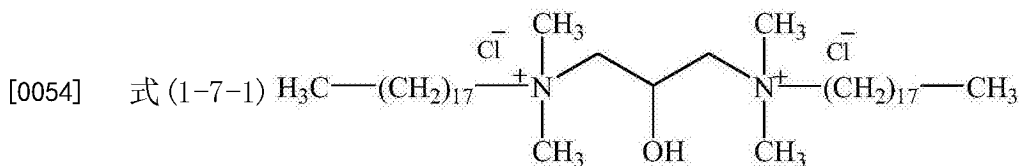
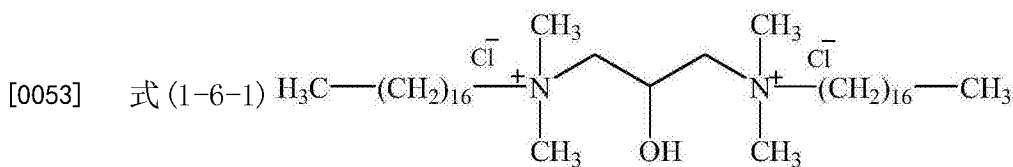
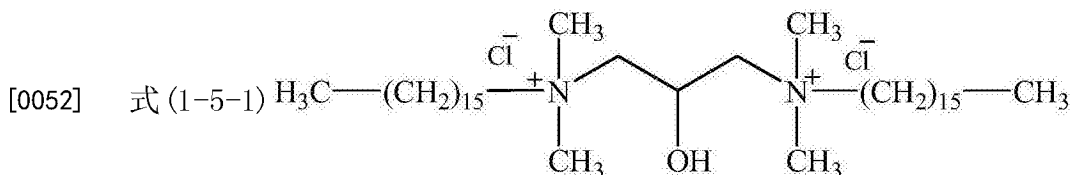
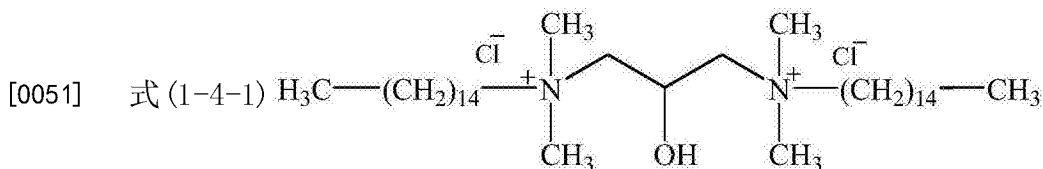




[0046] 尽管本发明对所述双季铵盐类化合物的阴离子部分并无特别的限定,可以为本领域常规的各种阴离子,优选地,所述双季铵盐类化合物的阴离子部分选自 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 和 $\text{I}^-$ 中的一种或多种,更优选为 $\text{Cl}^-$ 。

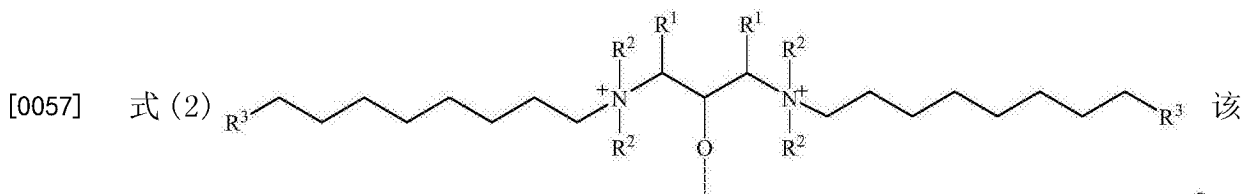
[0047] 在本发明的一种优选的实施方式中,所述双季铵盐类化合物选自以下式所示的化合物中的一种或多种:





[0055] 根据本发明,尽管所述润滑剂含有的氧化石墨和双季铵盐类化合物可以以任何相互形式的位置存在,既可以是分开存在,也可以是任意混合形式存在,但是为了能够获得润滑效果更好的润滑剂,优选情况下,所述双季铵盐类化合物附着于所述氧化石墨的表面,更优选地,所述双季铵盐类化合物还附着于所述氧化石墨的层间,从而表现出双季铵盐类化合物和氧化石墨形成有机-无机杂化材料的性质,从而可以认为所述润滑剂是一种纳米杂化的润滑剂。在这种情况下,无机的纳米的氧化石墨的表面包裹着一层有机的双季铵盐,即在氧化石墨的表面和层间都分布有所述双季铵盐类化合物,从而由所述双季铵盐类化合物提供的长链烷基链与油之间有很好的相容性,能使得所得的润滑剂很好地分散在油基钻井液中,而且该双季铵盐类化合物上带正电的双季铵盐部分又能很好地吸附在钻柱或井壁上;氧化石墨则由于其天然的层状薄片结构,在很小的剪切应力下就能发生层间的相互滑动,起到极好的润滑效果,且还可以填充在钻柱或井壁的不平整表面上,使得接触面完整光滑。因此,本发明提供的润滑剂通过其有机部分和无机部分的共同作用,从而能够很好地降低油基钻井液的摩擦系数(相当于润滑系数),减少钻具的磨损和卡钻等井下复杂情况,保证安全、快速的钻井。

[0056] 在本发明的一种特别优选的实施方式中,所述双季铵盐类化合物部分以改性基团的形式与所述氧化石墨连接,该改性基团的阳离子部分如式(2)所示:



式(2)中的基团如前文中所定义的。其中,可以看出中间的虚线连接O与氧化石墨的连接。

[0058] 更优选地,所述双季铵盐类化合物形成的该改性基团连接在所述氧化石墨的外边缘。这主要是由于在氧化石墨的外边缘具有更多更聚集的羧酸基团和羟基基团,适于与所

述双季铵盐类化合物上的羟基反应,得到连接有上述式(2)所示的阳离子的改性基团的氧化石墨。

[0059] 根据本发明,所述氧化石墨可以通过本领域常规的方法制备得到,优选情况下,所述氧化石墨的制备方法包括:

[0060] (a) 将石墨、高锰酸钾和浓硫酸进行第一氧化反应;

[0061] (b) 将所述接触反应的产物与过氧化氢进行第二氧化反应。

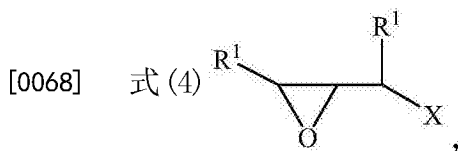
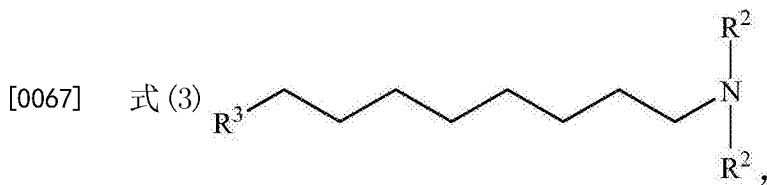
[0062] 其中,步骤(a)中,石墨、高锰酸钾和以 $H_2SO_4$ 计的浓硫酸的重量比例例如可以为100:250-300:400-450。所述石墨可以是商购的天然鳞片石墨。所述浓硫酸的浓度例如可以为98重量%以上。所述第一氧化反应的条件优选包括:温度为40-60°C,时间为10-15h。为了更好地控制所述第一氧化反应的进行,该步骤(a)中,在进行所述第一氧化反应之前将石墨和高锰酸钾混合,再引入浓硫酸进行所述第一氧化反应。

[0063] 其中,步骤(b)中,石墨和过氧化氢的用量的重量比优选为100:10-100。所述过氧化氢以其水溶液的形式提供,例如采用浓度为0.1-1重量%的过氧化氢水溶液。所述第二氧化反应的温度为-5°C到5°C,该反应过程较快,几乎是瞬间反应,悬浮液颜色由灰绿色变为金黄色。

[0064] 经过上述过程,即可获得氧化石墨。为了能够将所得的氧化石墨提取出来,该过程还可以包括将第二氧化反应的产物进行固液分离(例如过滤的方式)、洗涤固相并干燥(例如在80-100°C下,干燥8-16h)。

[0065] 根据本发明,尽管所述氧化石墨和所述双季铵盐类化合物的含量可以在较宽范围内变动,为了能够更好地发挥二者的协同作用,优选情况下,所述氧化石墨和所述双季铵盐类化合物的重量比为1:30-300,更优选为1:40-280,更优选为1:48-250,更优选为1:90-200,例如1:180。

[0066] 本发明还提供了一种润滑剂的制备方法,该方法包括:在酸存在下,在溶剂中,将式(3)所示的胺类化合物中的一种或多种、式(4)所示的环氧类化合物中的一种或多种和氧化石墨进行接触反应,其中:



[0069] 其中,各个 $R^1$ 各自独立地选自氢、羟基、卤素、C1-C6的烷基、C1-C6的烷氧基和C1-C6的羟烷基;各个 $R^2$ 各自独立地选自氢和C1-C6的烷基; $R^3$ 选自氢、C1-C20的烷基和C1-C20的羟烷基;X为卤素,优选为Cl或Br。

[0070] 根据本发明,上述式(3)和式(4)所示的化合物中的各个基团可以如上文中所描述的进行选择 and 优选,在此不再赘述。

[0071] 其中,在本发明的一种优选的实施方式中,式(3)所示的胺类化合物选自N,N-二甲

基十二胺、N,N-二甲基十三胺、N,N-二甲基十四胺、N,N-二甲基十五胺、N,N-二甲基十六胺、N,N-二甲基十七胺和N,N-二甲基十八胺中的一种或多种；式(4)所示的环氧类化合物为环氧氯丙烷。

[0072] 根据本发明,式(3)所示的胺类化合物、式(4)所示的环氧类化合物和氧化石墨进行接触反应,可以使得式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物发生反应得到上文中所描述的双季铵盐类化合物,而在氧化石墨存在下,则既可以使得氧化石墨与部分双季铵盐类化合物反应得到部分连接有双季铵盐类化合物提供的改性基团(具体参见上文中所描述的式(2)所示的基团)的氧化石墨,特别是该改性基团连接在氧化石墨的外边缘;更重要的是,氧化石墨的层间更易于分布有该双季铵盐类化合物,因为,作为原料的化合物式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物可以事先分布在氧化石墨的层间,从而直接在该层间进行反应得到双季铵盐类化合物,从而使得双季铵盐类化合物和氧化石墨二者的分散更为均匀。形成一种杂化纳米材料,因此所得的润滑剂可认为是一种纳米杂化的润滑剂,具有优异的润滑性能和耐热性能,且对油基钻井液的流变性能影响小。

[0073] 其中,所述氧化石墨的制备方法如上文中所描述的,在此不再赘述,如果可以,也可认为所述润滑剂的制备方法也包括所述氧化石墨的制备步骤。

[0074] 根据本发明,尽管所述式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物的用量可以在较宽范围内变动,优选情况下,式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物的用量的摩尔比为1.5-5:1,优选为2-3:1。

[0075] 其中,尽管所述氧化石墨的用量可以较宽范围内变动,但是为了获得氧化石墨和所述双季铵盐类化合物之间具有更优异协同作用的润滑剂,优选情况下,所述氧化石墨的用量与式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物的总用量的重量比为1:30-350,更优选为1:40-310,更优选为1:45-300,更优选为1:65-280,例如为1:100-250。

[0076] 根据本发明,所述酸不仅可以作为催化式(3)所示的胺类化合物和式(4)所示的环氧类化合物进行所述接触反应的催化剂,而且还可以为所得的双季铵盐类化合物提供阴离子,为此所述酸可以根据所需的阴离子进行适当地选择。优选地,所述酸为盐酸、氢溴酸和氢碘酸中的一种或多种,优选为盐酸。例如采用浓度为35重量%以上的盐酸,特别是37重量%以上的浓盐酸。对所述酸的用量并无特别的限定,例如式(3)所示的胺类化合物和所述酸的用量的摩尔比为0.5-4:1,更优选为1-3:1。

[0077] 根据本发明,所述溶剂可以采用本领域常规的各种溶剂,优选地,所述溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正己烷、液体石蜡和甲苯中的一种或多种。其中,对所述溶剂的用量并无特别的限定,只要足以分散原料促进所述接触反应进行即可,优选地,所述氧化石墨和所述溶剂的用量的重量比为1:50-800,更优选为1:100-600,更优选为1:200-500。

[0078] 根据本发明,优选情况下,所述接触反应的条件包括:温度为60-110℃(优选为80-100℃),时间为12-24h(优选为20-24h)。在进行所述接触反应之前,为了能够更为充分地反应且也为了使得氧化石墨能够形成纳米层状结构,先将上述物质进行混合(例如超声混合30-100min)。

[0079] 根据本发明,为了能够将所得的润滑剂从所述接触反应后的产物中提取出来,该方法还可以包括将上述接触反应后的产物中的溶剂除去,例如采用减压蒸馏的方式除去,然后在干燥即可获得所述润滑剂。

[0080] 本发明还提供了由上述方法制得的润滑剂。

[0081] 本发明还提供了上述润滑剂或上述方法制得的润滑剂在在油气钻井中作为钻井液的处理剂的应用。应当理解的是,在钻井液作为的处理剂也即是润滑剂。

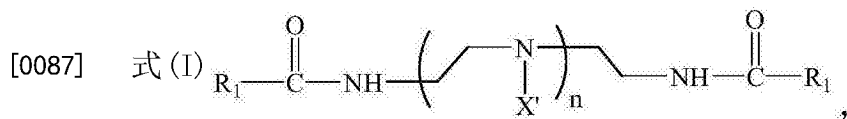
[0082] 本发明还提供了一种油基钻井液,该钻井液含有上述润滑剂。

[0083] 根据本发明,所述油基钻井液中含有本发明所述的润滑剂后,可以大大地降低所得钻井液的润滑系数,提高所得钻井液的润滑性能,且对钻井液的流变性能影响不大;并且,本发明所得的润滑剂具有优良的热稳定性,适于将高温作业。优选情况下,相对于100重量份的所述钻井液中的油相,所述润滑剂的含量为5重量份以下,优选为0.5-2重量份,例如为1重量份。

[0084] 根据本发明,所述钻井液中的油相可以为本领域常规的各种油相,例如柴油和白油(例如为3#白油(闪点为220℃,40℃运动粘度为3mm<sup>2</sup>/s,比重为0.85)、5#白油(闪点为220℃,40℃运动粘度为3.5mm<sup>2</sup>/s,比重为0.85)中的一种或多种。该油基钻井液中还添加有一定量的CaCl<sub>2</sub>的水溶液(优选采用CaCl<sub>2</sub>浓度为20-40重量%的CaCl<sub>2</sub>的水溶液),例如相对于100重量份的所述钻井液中的油相,该CaCl<sub>2</sub>的水溶液的用量为15-40重量份。

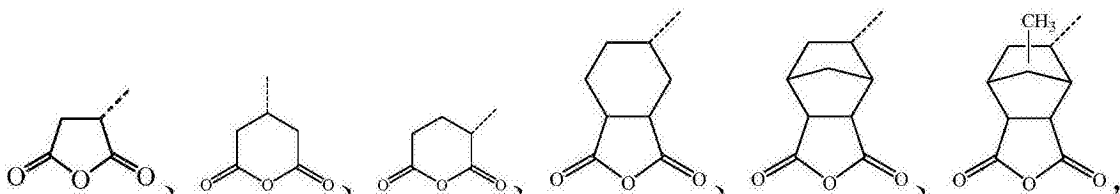
[0085] 根据本发明,所述油基钻井液还可以含有油基钻井液中的常规的添加剂,优选情况下,所述油基钻井液含有乳化剂、润湿剂、提切剂、降滤失剂、碱度调节剂和加重剂中的一种或多种。

[0086] 根据本发明,优选情况下,所述乳化剂为下式(I)所示的化合物中的一种或多种:



[0088] 式(I)中,两个R<sub>1</sub>各自独立地选自任选被基团Y取代的C14-C30的烷基和任选被基团Y取代的具有碳碳双键的C14-C30的不饱和烷基,基团Y各自独立选自以下式所示的基团:

[0089]



[0090] n为1-8的整数;

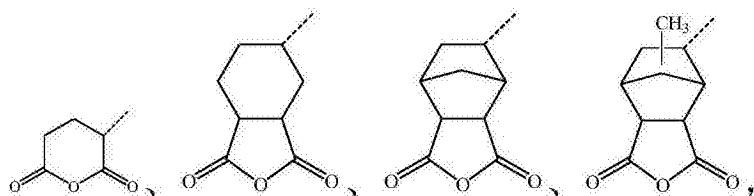
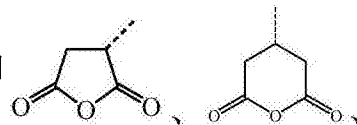
[0091] n个X'各自独立地选自H和-C(O)-R<sub>2</sub>,且至少有一个X'为-C(O)-R<sub>2</sub>,R<sub>2</sub>选自羧基、C1-C6的烷基、C3-C8的环烷基、被羧基取代的C1-C6的烷基、被羧基取代的C3-C8的环烷基、被羧基和C1-C4的烷基取代的C3-C8的环烷基、具有碳碳双键的C2-C6的不饱和烷基、具有碳碳双键的C3-C8的不饱和环烷基、被羧基取代的且具有碳碳双键的C2-C6的不饱和烷基、以及被羧基和C1-C4的烷基取代的且具有碳碳双键的C3-C8的不饱和环烷基。

[0092] 根据本发明,所述乳化剂为上述式(I)所示的化合物中的一种或多种。式(I)所示的化合物为两端具有长链饱和的和/或不饱和烷基长链且中间具有短烷基链的梳形结构的化合物。这样的梳形结构的化合物能够通过增大乳化界面膜强度的作用,并与所述提切剂和本发明所得的润滑剂进行配合以稳定钻井液,且使得钻井液获得适当的切力和密度,从而获得悬浮能力,并在这种情况下来实现提高钻井液的抗温性能的目的。

[0093] 其中,优选情况下,式(I)中,两个R<sub>1</sub>各自独立地选自任选被基团Y取代的C14-C20的烷基和任选被基团Y取代的具有碳碳双键(优选为5个以下,例如可以为1个、2个或3个碳碳双键)的C14-C20的不饱和烷基;n为1-6的整数;R<sub>2</sub>选自羧基、C1-C4的烷基、C4-C6的环烷基、被羧基取代的C1-C4的烷基、被羧基取代的C4-C6的环烷基、被羧基和甲基取代的C4-C6的环烷基、具有碳碳双键(优选为1-3个碳碳双键,例如可以为1个、2个或3个碳碳双键)的C2-C4的不饱和烷基、具有碳碳双键(优选为5个以下,例如可以为1个、2个或3个碳碳双键)的C4-C6的不饱和环烷基、被羧基取代的且具有碳碳双键(优选为1-3个碳碳双键,例如可以为1个、2个或3个碳碳双键)的C2-C4的不饱和烷基、以及被羧基和甲基取代的且具有碳碳双键(优选为5个以下,例如可以为1个、2个或3个碳碳双键)的C4-C7的不饱和环烷基。

[0094] 更优选地,式(I)中,两个R<sub>1</sub>各自独立地选自任选被基团Y取代的C15-C18的烷基和任选被基团Y取代的具有碳碳双键的C15-C18的不饱和烷基;n为1-4的整数,例如1、2、3或4。

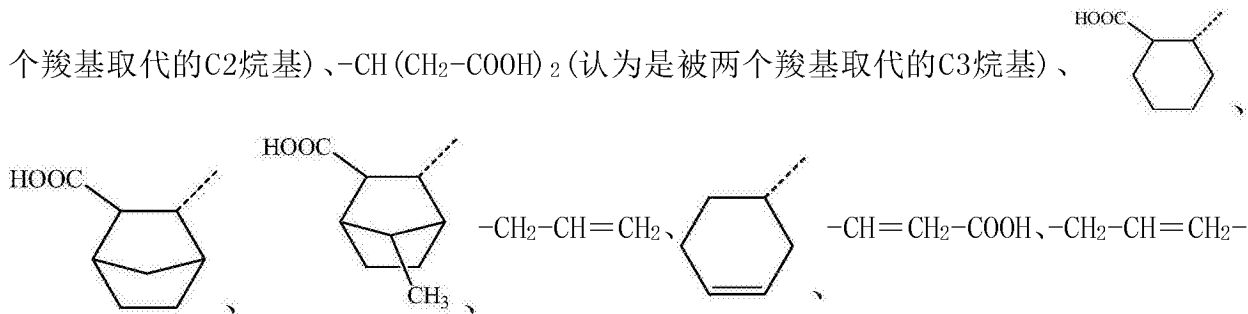
[0095] 根据本发明,两个R<sub>1</sub>各自独立地进行选择,可以相同也可以不同,其中,作为R<sub>1</sub>的具体实例例如可以包括以下基团:  
 $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$ 、 $-(CH_2)_8-CH(Y)-(CH_2)_7-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH(Y)-(CH_2)_8-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH(Y)-CH(Y)-(CH_2)_7-CH_3$ 、 $-(CH_2)_{16}-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH_2-CH(Y)-(CH_2)_4-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH(Y)-(CH_2)_5-CH_3$ 、 $-(CH_2)_8-CH(Y)-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH(Y)-CH_2-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-CH(Y)-CH(Y)-(CH_2)_4-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH(Y)-CH(Y)-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH(Y)-CH(Y)-CH_2-CH(Y)-(CH_2)_5-CH_3$ 、 $-(CH_2)_8-CH(Y)-CH_2-CH(Y)-CH(Y)-(CH_2)_4-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH(Y)-CH_2-CH_2-CH(Y)-CH(Y)-(CH_2)_4-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH(Y)-CH(Y)-CH_2-CH_2-CH(Y)-(CH_2)_4-CH_3$ 、 $-(CH_2)_7-CH(Y)-CH(Y)-CH_2-CH(Y)-CH(Y)-(CH_2)_4-CH_3$ 、 $-(CH_2)_{14}-CH_3$ 、 $-(CH_2)_{13}-CH_3$ 。其中,基团Y如上文所述的,选自

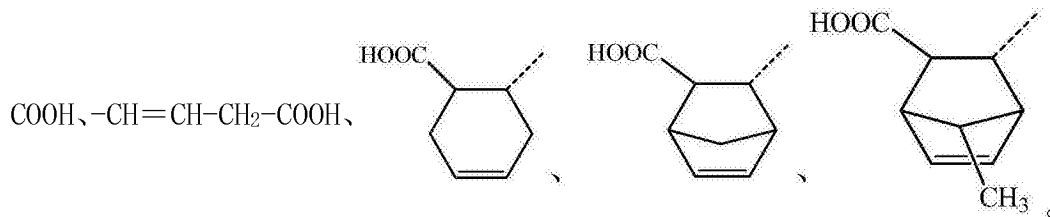


这些基团上连接的虚线表示连接R<sup>1</sup>

上的碳原子的连接位点。

[0096] 根据本发明,其中,作为基团R<sub>2</sub>的具体实例例如可以包括:羧基、甲基、乙基、丙基、环戊基、环己基、 $-CH_2-COOH$ (认为是被一个羧基取代的C1烷基)、 $-(CH_2)_2-COOH$ (认为是被一个羧基取代的C2烷基)、 $-CH(CH_2-COOH)_2$ (认为是被两个羧基取代的C3烷基)、





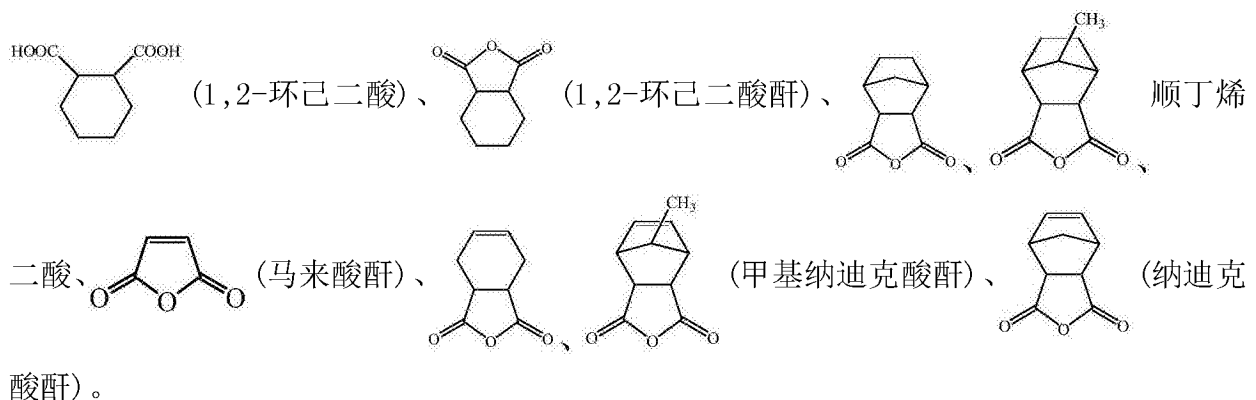
[0097] 根据本发明,上述乳化剂可以为市售品,也可以通过本领域常规的方法制得,优选情况下,所述乳化剂的制备方法包括:将式(II)所示的多胺化合物与式 $\text{R}_1'-\text{COOH}$ 所示的羧酸中的一种或多种进行酰胺化反应,将反应后的产物与 $\text{R}_2-\text{COOH}$ 所示的羧酸及其酸酐中的一种或多种进行接触反应;

[0098] 式(II)  $\text{NH}_2-\left(\text{CH}_2\right)_n-\text{NH}_2$  其中, $\text{R}_2$ 和 $n$ 为上文中所描述的,这不再赘述。

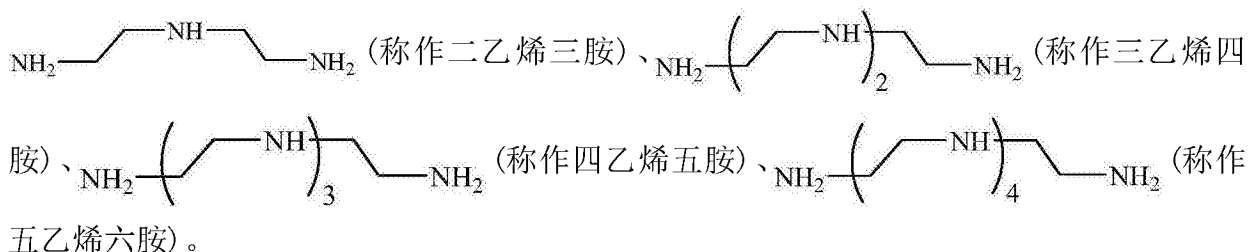
[0099] 而 $\text{R}_1'$ 选自 $\text{C}_{14}-\text{C}_{30}$ 的烷基和具有碳碳双键的 $\text{C}_{14}-\text{C}_{30}$ 的不饱和烷基。

[0100] 其中,作为式 $\text{R}_1'-\text{COOH}$ 所示的羧酸的具体实例例如可以包括: $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ (也称作油酸)、 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ (也称作亚油酸)、 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$ (也称作十八烷酸)、 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$ (也称作十六烷酸或棕榈酸)、 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_3$ (也称作十五烷酸)。

[0101] 其中,作为式 $\text{R}_2-\text{COOH}$ 所示的羧酸及其酸酐的具体实例例如可以包括: $\text{HOOC}-\text{COOH}$ (草酸)、 $\text{CH}_3-\text{COOH}$ (乙酸)、 $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (乙酸酐)、 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (丙二酸)、 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (丁二酸)、 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (丙三酸)、



[0102] 根据本发明,式(II)所示的多胺化合物的具体实例例如可以包括:



[0103] 根据本发明,上述式(II)所示的多胺化合物与式 $\text{R}_1'-\text{COOH}$ 所示的羧酸进行的酰胺化反应主要是指式(II)所示的多胺化合物的伯胺与式 $\text{R}_1'-\text{COOH}$ 所示的羧酸的羧酸基之间的

酰胺化反应,脱去水分子形成酰胺键,从而得到式(I')

$$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\left(\text{CH}_2\right)_n-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$$

所示的这样的链中部的仲氨还未被取代的化合物中的一种或多种。优选情况下,式(II)所示的多胺化合物与式 $\text{R}_1'-\text{COOH}$ 所示的羧酸的用量摩尔比为1:1.8-3,优选为1:1.8-2.2。

[0104] 根据本发明,优选情况下,所述酰胺化反应的条件包括:温度为220-230°C,pH值为7-9,时间为3-5小时。为了能够使得酰胺化反应更为充分,该方法还可以包括:先将式(II)所示的多胺化合物与式 $\text{R}_1'-\text{COOH}$ 所示的羧酸中的一种或多种在80-300r/min的搅拌速度下进行混合10-30min后再在80-300r/min的搅拌速度下进行酰胺化反应,并且,在酰胺化反应过程中采用分水器分水。

[0105] 根据本发明,将所述酰胺化反应后的产物与式 $\text{R}_2-\text{COOH}$ 所示的羧酸及其酸酐中的一种或多种进行接触反应,即可获得本发明的乳化剂。其中,所述酰胺化反应后的产物可以进行提纯获得

$$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\left(\text{CH}_2\right)_n-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_1$$

所示的化合物,但是也可以无需提纯,

直接将酰胺化反应后的产物与式 $\text{R}_2-\text{COOH}$ 所示的羧酸及其酸酐中的一种或多种进行接触反应,以便在两个酰胺键之间的仲氨上连接上 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}_2$ 取代基,从而形成具有梳形结构的式(I)所示的化合物。优选情况下,式(II)所示的多胺化合物与 $\text{R}_2-\text{COOH}$ 所示的羧酸及其酸酐的用量摩尔比为1:0.5-20,例如,式(II)所示的多胺化合物与 $\text{R}_2-\text{COOH}$ 所示的羧酸及其酸酐的用量摩尔比为1:1.8-2.2、1:3.6-4.4、1:5.4-6.6、1:7.2-8.8、1:9-11、1:10.8-13.2。

[0106] 根据本发明,当 $\text{R}_1'-\text{COOH}$ 所示的羧酸为具有碳碳双键的不饱和羧酸时,且在所述接触反应过程中采用的式 $\text{R}_2-\text{COOH}$ 所示的羧酸及其酸酐也存在碳碳双键,那么在所述接触反应过程中,还可能发生式 $\text{R}_2-\text{COOH}$ 所示的羧酸及其酸酐的碳碳双键与所述酰胺化反应的产物中的具有的碳碳双键进行的加成反应,从而获得式(1)所示的 $\text{R}_1$ 被基团Y所取代的化合物。尽管本发明对此并无特别的限定,但是这种情况所得到的化合物也包括与本发明所述的乳化剂中。

[0107] 根据本发明,优选情况下,所述接触反应的条件包括:温度为75-90°C,pH值为7-9,时间为6-10小时。为了能够使得酰胺化反应更为充分,该方法还可以包括:先将酰胺化反应所得产物与式 $\text{R}_2-\text{COOH}$ 所示的羧酸及其酸酐中的一种或多种200-500r/min下搅拌进行接触反应,并且,在接触反应过程中采用分水器分水。

[0108] 根据本发明,需要说明的是,本发明的乳化剂既可以是式(I)所示的化合物中的一种,如果通过上述制备方法制备的话,那么所述乳化剂就可以是将上述制备方法所制得的产物进行提纯分离后的所得的式(I)所示的化合物中的一种。但是,更为高效的操作是,本发明的乳化剂既可以是式(I)所示的化合物中的多种,即如果通过上述制备方法制备的话,那么所述乳化剂就可以是将上述制备方法直接所得的产物,无需经过提纯即可使用,换句话说,也可以认为,本发明的乳化剂为上述方法在不进行提纯下所制得的产物。

[0109] 更优选地,相对于100重量份的所述钻井液中的油相,所述乳化剂的用量为1-5重量份。

[0110] 根据本发明,所述提切剂优选为二聚酸-有机胺共聚物,该共聚物包括来自二聚酸的结构单元、来自烷基胺的结构单元以及来自芳香胺的结构单元,其中,所述二聚酸为油酸和亚油酸的二聚体,所述烷基胺为C10-C20的烷基伯胺中的一种或多种,所述芳香胺为苯胺



和苯环上被C1-C3的烷基单点取代的或多点取代的苯胺中的一种或多种所述提切剂优选为二聚酸-有机胺共聚物。其中,所述二聚酸是含有2个羧酸基团的二聚脂肪酸,其为油酸( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ )和亚油酸( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ )的二聚体。这样的二聚酸可以通过本发明常规的方法获得,例如文献“张树林,二聚酸的合成与应用,《精细石油化工》,1995”中记载的方法,也可以是市售品(优选采用纯度在98重量%以上的)。优选地,所述烷基胺为十二烷基伯胺、十三烷基伯胺、十四烷基伯胺、十五烷基伯胺、十六烷基伯胺、十七烷基伯胺和十八烷基伯胺中的一种或多种,更优选为十二烷基伯胺和/或十八烷基伯胺。优选地,所述芳香胺为苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、2-乙基苯胺、3-乙基苯胺、4-乙基苯胺、2-丙基苯胺、3-丙基苯胺和4-丙基苯胺中的一种或多种,更优选为苯胺、2-甲基苯胺、3-甲基苯胺和4-甲基苯胺中的一种或多种。

[0111] 在本发明的一种优选的实施方式中,所述二聚酸为油酸和亚油酸的二聚体,所述烷基胺为十二烷基伯胺或十八烷基伯胺,所述芳香胺为苯胺或3-甲基苯胺。

[0112] 根据本发明,优选地,所述来自二聚酸的结构单元、来自烷基胺的结构单元以及来自芳香胺的结构单元的摩尔比为1:0.3-1:0.2-1,更优选为1:0.3-0.8:0.2-0.7,更进一步优选为1:0.4-0.7:0.3-0.6。

[0113] 优选情况下,所述二聚酸-有机胺共聚物的重均分子量为2200-9000g/mol,绝对粘度为20000-150000cp。从获得更适合于提高油基钻井液的悬浮能力和抗温性能的组合物上考虑,更优选地,所述二聚酸-有机胺共聚物的重均分子量为4000-9000g/mol,绝对粘度为100000-150000cp。更优选地,所述二聚酸-有机胺共聚物的重均分子量为5000-9000g/mol,绝对粘度为100000-150000cp。在本发明中,重均分子量是采用GPC凝胶色谱进行测量的重均分子量,绝对粘度为通过布氏粘度计进行测量的绝对粘度。

[0114] 根据本发明,作为提切剂的所述二聚酸-有机胺共聚物可以采用本领域常规的方法制得,例如所述二聚酸-有机胺共聚物的制备方法包括:将二聚酸、烷基胺和芳香胺进行共聚合反应,其中,所述二聚酸为油酸和亚油酸的二聚体,所述烷基胺为C10-C20的烷基伯胺中的一种或多种,所述芳香胺为苯胺和苯环上被C1-C3的烷基单点取代的或多点取代的苯胺中的一种或多种。在该方法中,所述二聚酸、烷基胺和芳香胺如上文中所描述的,在此不再赘述。

[0115] 根据本发明,上述二聚酸、烷基胺和芳香胺之间进行共聚合反应主要是羧酸和胺基之间的脱水缩合反应。尽管只要采用本发明的二聚酸、烷基胺和芳香胺进行共聚合就可以获得具有优良性质的二聚酸-有机胺共聚物以作为油基钻井液中的提切剂,但是为了获得绝对粘度和分子量更加适于全油基钻井液用的提切剂,所述二聚酸、烷基胺和芳香胺的摩尔用量比为1:0.3-1:0.2-1,更优选为1:0.3-0.8:0.2-0.7,更进一步优选为1:0.4-0.7:0.3-0.6。

[0116] 根据本发明,所述共聚合反应可以采用本领域的常规的方式进行,只要能够获得可作为提切剂用的二聚酸-有机胺共聚物即可,优选地,将二聚酸、烷基胺和芳香胺进行共聚合反应之前先将所述二聚酸、烷基胺和芳香胺混合,得到单体混合物;再在浓硫酸存在下,所得的单体混合物进行共聚合反应。

[0117] 根据本发明,如果先将所述二聚酸、烷基胺和芳香胺混合,得到单体混合物,可以使得单体在其后的聚合反应中更为充分接触反应,由于上述单体混合物的较粘,优选在较

高的温度下进行混合,特别优选采用的混合的条件包括:温度为100-130℃,时间为20-30min。

[0118] 根据本发明,上述浓硫酸作为本发明的共聚合反应的催化剂,对其用量并没有特别的限定,只要能够催化本发明的共聚合反应进行即可,优选地,相对于所述二聚酸、烷基胺和芳香胺的总重量,所述浓硫酸的用量为0.3-1重量%。所述浓硫酸可以是硫酸的浓度为95重量%以上的硫酸溶液(优选为98重量%)。

[0119] 根据本发明,优选情况下,所述共聚合反应的条件包括:温度为150-180℃,时间为2-6h。更优选地,所述共聚合反应的条件包括:温度为155-175℃,时间为2-6h。进一步优选地,所述共聚合反应的条件包括:温度为160-170℃,时间为2-6h。

[0120] 为了能够促进所述共聚合反应的进行,可以将共聚合反应所产生的副产物水从反应体系中除去,该除去副产物水的方式为本领域的常规方法,在此不再赘述。

[0121] 当采用上述方法制得的二聚酸-有机胺共聚物时,这样的提切剂既可以是上述方法制得了二聚酸-有机胺共聚物,可以是在上述方法制得了二聚酸-有机胺共聚物后,直接采用稀释剂将其稀释至50-70重量%的浓度(即相对于稀释后的二聚酸-有机胺共聚物溶液的总重量,其中二聚酸-有机胺共聚物的含量为50-70重量%),或者本领域公知的其他方式制得含有所述二聚酸-有机胺共聚物的本发明的提切剂。

[0122] 本领域技术人员应当理解的是,作为共聚合反应的产物一般都不经过分离,而是认为所采用的单体基本完全反应,并且也是直接将共聚合反应的产物直接作为共聚物进行使用,因此方便起见,所述稀释剂可以在上述二聚酸-有机胺共聚物的制备方法中的共聚合反应完成后直接加入到所述共聚合反应的反应产物中,而无需将其中的二聚酸-有机胺共聚物进行纯化分离。通常意义上,本发明中所指的二聚酸-有机胺共聚物也是共聚合反应后并未进行纯化分离的产物,或者仅是如上文所述的将副产物水除去后的共聚合反应的产物。

[0123] 所述稀释剂例如可以为本领域常规采用的稀释剂,如妥尔油和/或妥尔油脂肪酸。

[0124] 更优选地,相对于100重量份的所述钻井液中的油相,所述提切剂的用量为1-5重量份。

[0125] 其中,所述润湿剂能够提高钻井液润湿性能,防止卡钻等井下复杂状况,例如可以为改性磷脂(例如购自上海佑创实业有限公司FHGT-G牌号的改性磷脂)和脂肪酸甘油酯与表面活性剂混合物(如牌号为FK-1)中的一种或多种,优选为FHGT-G改性磷脂。更优选地,相对于100重量份的所述钻井液中的油相,所述润湿剂的用量为0.5-2重量份。

[0126] 其中,所述降滤失剂能够提高钻井液滤失造壁性,例如可以为氧化沥青、改性腐殖酸和聚合物类油基降滤失剂(例如磺化聚苯乙烯、购自四川泓华公司的HFLO型油基降滤失剂)中的一种或多种,优选为改性腐殖酸和/或聚合物油基降滤失剂。优选地,相对于100重量份的所述钻井液中的油相,所述降滤失剂的用量为1-3重量份。

[0127] 其中,所述碱度调节剂具有稳定乳液、提高破乳电压的作用,例如可以为CaO。优选地,相对于100重量份的所述钻井液中的油相,所述碱度调节剂的用量为2-5重量份。

[0128] 其中,所述加重剂的作用为调节钻井液的密度达到所需密度,例如可以为重晶石(例如可以为硫酸钡含量在90重量%以上的重晶石)等。优选地,相对于100重量份的所述钻井液中的油相,所述加重剂的用量为400-500重量份。

[0129] 上述添加剂为的各种物质可以是市售品,也可以根据本领域常规的方法制得,这里不再赘述。

[0130] 根据本发明,通过添加本发明所得的润滑剂,可以使得所得的密度达到 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的油基钻井液在 $200^\circ\text{C}$ 热滚后,润滑系数大大降低,优选润滑系数降低率达到40%以上,特别优选达到55%以上,更优选达到60%以上。

[0131] 本发明还提供了上述油基钻井液在油气钻井中的应用。

[0132] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0133] 以下实施例和对比例中:

[0134] 红外图谱是采用SpectraLab Scientific公司MAGNA-IR 560型号的傅里叶变换红外光谱仪进行测量的。

[0135] 核磁共振氢谱和碳谱是采用Bruker公司AVANCE 400型号的核磁共振仪测量的。

[0136] SEM图谱采用日本日立公司SU-8010型号的扫描电镜仪进行测量的。

[0137] TEM图谱是采用日本JEOL公司JEM-2100型号的透射电子显微镜仪进行测量的。

[0138] 氧化石墨制备例1

[0139] 在室温下(约 $25^\circ\text{C}$ )下将423g的浓硫酸(浓度为98重量%)加入10g石墨(购自青岛三同石墨有限公司的325目天然鳞片石墨)和30g高锰酸钾的混合物中,并搅拌升温于 $50^\circ\text{C}$ 下搅拌反应12h;将反应产物冷却至室温(约 $25^\circ\text{C}$ ),将该反应产物倒入至400g的0.4重量%的过氧化氢水溶液(为冰水溶液,温度为 $0^\circ\text{C}$ )中,此时混合液从灰绿色变为金黄色。过滤、洗涤至滤液为中性后,在 $100^\circ\text{C}$ 下干燥约10h,制得10g的氧化石墨,其500倍放大SEM图如图1所示,10000倍放大SEM图如图2所示。

[0140] 乳化剂制备例1

[0141] (1)将反应物按摩尔比四乙烯五胺:亚油酸=1:2.2(即以伯胺基团计的四乙烯五胺的用量与亚油酸的用量的摩尔比为1:1.1)混合,并在250r/min下搅拌40min,然后将得到的混合物的pH值调节至9,接着在 $230^\circ\text{C}$ 下反应3小时,同时采用分水器分水,而后冷却至室温;

[0142] (2)将步骤(1)的反应产物与丙二酸混合(四乙烯五胺的用量与丙二酸的用量的摩尔比为1:0.6),然后将得到的混合物的pH值调节至8,接着在 $90^\circ\text{C}$ 下,并在400r/min的速度下搅拌反应6h,得到乳化剂A1。经红外、核磁共振氢谱和碳谱分析检测,乳化剂A1中含有酰胺基团、不饱和双键和羧基,且具有梳形结构。

[0143] 提切剂制备例1

[0144] (1)将摩尔比为1:0.5:0.5的二聚酸(上海和氏璧化工有限公司牌号Pripol 1013,以下同)、十二烷基伯胺和苯胺加入到反应容器中,在 $120\pm 2^\circ\text{C}$ 下搅拌30min,得到混合均匀的单体混合物;

[0145] (2)向上述单体混合物中滴加入浓硫酸(浓度为98重量%,加入量为单体混合物的量的0.5重量%)(约2min加完),在配置有冷凝排水装置下,在 $160\pm 5^\circ\text{C}$ 下反应2h,所得反应产物为二聚酸-有机胺共聚物,其重均分子量为 $6500\text{g}/\text{mol}$ ,绝对粘度为125000cp。

[0146] 向二聚酸-有机胺共聚物中加入稀释剂妥尔油(购自济南金泉化工有限公司,牌号F1,以下同),将二聚酸-有机胺共聚物稀释至50重量%的浓度,得到本发明的提切剂B1,该液体为橙色液体。

[0147] 实施例1

[0148] 本实施例用于说明本发明的润滑剂及其制备方法。

[0149] 将17.1g (80mmol) N,N-二甲基十二胺、4g浓盐酸(浓度为37重量%)、3.4g (36.4mmol) 环氧氯丙烷和0.1g氧化石墨加入到50g乙醇中,并超声混合1h,然后将混合均匀的溶液在80℃下回流反应24h,然后减压蒸馏除去溶剂,冷却并干燥得到18g润滑剂L1,其中,氧化石墨和双季铵盐类化合物的重量比为1:180。

[0150] 经红外、核磁和质谱鉴定,该润滑剂L1中具有式(1-1-1)所示的双季铵盐类化合物且以式(2)所示的基团( $R^1$ 为氢, $R^2$ 为甲基, $R^3$ 为正丁基)与氧化石墨化学键合;通过SEM和TEM鉴定,该润滑剂L1中,氧化石墨的表面和层间都附着有双季铵盐类化合物,其中,其250倍放大SEM图如图3所示,10000倍放大SEM图如图4所示。

[0151] 实施例2

[0152] 本实施例用于说明本发明的润滑剂及其制备方法。

[0153] 根据实施例1所述的方法,不同的是,采用19.3g (80mmol) N,N-二甲基十四胺代替N,N-二甲基十二胺,从而冷却并干燥得到20g润滑剂L2,其中,氧化石墨和双季铵盐类化合物的重量比为1:200。

[0154] 经红外、核磁和质谱鉴定,该润滑剂L2中具有式(1-3-1)所示的双季铵盐类化合物且以式(2)所示的基团( $R^1$ 为氢, $R^2$ 为甲基, $R^3$ 为正己基)与氧化石墨化学键合;通过SEM和TEM鉴定,该润滑剂L2中,氧化石墨的表面和层间都附着有双季铵盐类化合物。

[0155] 实施例3

[0156] 本实施例用于说明本发明的润滑剂及其制备方法。

[0157] 根据实施例1所述的方法,不同的是,采用21.6g (80mmol) N,N-二甲基十六胺代替N,N-二甲基十二胺,从而冷却并干燥得到22g润滑剂L3,其中,氧化石墨和双季铵盐类化合物的重量比为1:220。

[0158] 经红外、核磁和质谱鉴定,该润滑剂L3中具有式(1-5-1)所示的双季铵盐类化合物且以式(2)所示的基团( $R^1$ 为氢, $R^2$ 为甲基, $R^3$ 为正辛基)与氧化石墨化学键合;通过SEM和TEM鉴定,该润滑剂L3中,氧化石墨的表面和层间都附着有双季铵盐类化合物。

[0159] 实施例4

[0160] 本实施例用于说明本发明的润滑剂及其制备方法。

[0161] 根据实施例1所述的方法,不同的是,采用23.8g (80mmol) N,N-二甲基十八胺代替N,N-二甲基十二胺,从而冷却并干燥得到24g润滑剂L4-1,其中,氧化石墨和双季铵盐类化合物的重量比为1:240。

[0162] 经红外、核磁和质谱鉴定,该润滑剂L4-1中具有式(1-7-1)所示的双季铵盐类化合物且以式(2)所示的基团( $R^1$ 为氢, $R^2$ 为甲基, $R^3$ 为正癸基)与氧化石墨化学键合;通过SEM和TEM鉴定,该润滑剂L4-1中,氧化石墨的表面和层间都附着有双季铵盐类化合物。

[0163] 实施例5

[0164] 本实施例用于说明本发明的润滑剂及其制备方法。

[0165] 将23.8g (80mmol) N,N-二甲基十八胺、5.4g浓盐酸(浓度为37重量%)、2.5g (26.7mmol) 环氧氯丙烷和0.2g氧化石墨加入到50g乙醇中,并超声混合40min,然后将混合均匀的溶液在85℃下回流反应22h,然后减压蒸馏除去溶剂,冷却并干燥得到18g润滑剂L4-

2,其中,氧化石墨和双季铵盐类化合物的重量比为1:90。

[0166] 经红外、核磁和质谱鉴定,该润滑剂L4-2中具有式(1-7-1)所示的双季铵盐类化合物且以式(2)所示的基团( $R^1$ 为氢, $R^2$ 为甲基, $R^3$ 为正癸基)与氧化石墨化学键合;通过SEM和TEM鉴定,该润滑剂L4-2中,氧化石墨的表面和层间都附着有双季铵盐类化合物。

[0167] 实施例6

[0168] 本实施例用于说明本发明的润滑剂及其制备方法。

[0169] 将23.8g(80mmol)N,N-二甲基十八胺、2.7g浓盐酸(浓度为37重量%)、3.7g(40mmol)环氧氯丙烷和0.4g氧化石墨加入到80g乙醇中,并超声混合40min,然后将混合均匀的溶液在90℃下回流反应20h,然后减压蒸馏除去溶剂,冷却并干燥得到24g润滑剂L4-3,其中,氧化石墨和双季铵盐类化合物的重量比为1:60。

[0170] 经红外、核磁和质谱鉴定,该润滑剂L4-3中具有式(1-7-1)所示的双季铵盐类化合物且以式(2)所示的基团( $R^1$ 为氢, $R^2$ 为甲基, $R^3$ 为正癸基)与氧化石墨化学键合;通过SEM和TEM鉴定,该润滑剂L4-3中,氧化石墨的表面和层间都附着有双季铵盐类化合物。

[0171] 实施例7

[0172] 本实施例用于说明本发明的润滑剂及其制备方法。

[0173] 根据实施例4所述的方法,不同的是,采用的N,N-二甲基十八胺为26.8g(90mmol),环氧氯丙烷为3.8g(41mmol);从而制得28g润滑剂L4-4,其中,氧化石墨和双季铵盐类化合物的重量比为1:280。

[0174] 实施例8

[0175] 本实施例用于说明本发明的润滑剂及其制备方法。

[0176] 根据实施例4所述的方法,不同的是,采用的氧化石墨为0.6g;从而制得24g润滑剂L4-4,其中,氧化石墨和双季铵盐类化合物的重量比为1:40。

[0177] 钻井液实施例1

[0178] 本实施例用于说明本发明的钻井液。

[0179] 配方为:100重量份的柴油(购自北京金宝利公司0#柴油,以下相同),20重量份的CaCl<sub>2</sub>的水溶液(该溶液中CaCl<sub>2</sub>浓度为30重量%),1重量份的润滑剂L1,3重量份的乳化剂A1,2重量份的提切剂B1,1重量份的润湿剂改性磷脂(例如购自上海佑创实业有限公司FHGT-G牌号的改性磷脂,以下相同),2重量份的聚合物油基降滤失剂(购自四川泓华公司的HFL0型油基降滤失剂),3重量份的CaO,450重量份的重晶石(购自四川正蓉公司,以下相同);从而制得钻井液X1,密度为2.6g/cm<sup>3</sup>。

[0180] 钻井液实施例2-8

[0181] 本实施例用于说明本发明的钻井液。

[0182] 根据钻井液实施例1所述的配方,不同的是,分别采用润滑剂L2-L3以及L4-1至L4-4代替L1,从而得到钻井液X2-X8,它们的密度为2.6g/cm<sup>3</sup>。

[0183] 对比例1

[0184] 根据钻井液实施例1所述的配方,不同的是,不加入润滑剂L1,从而制得钻井液DX1。

[0185] 对比例2

[0186] 根据钻井液实施例1所述的配方,不同的是,采用制备例1得到的氧化石墨代替润

滑剂L1,从而制得钻井液DX2。

[0187] 测试例

[0188] 分别将上述钻井液X1-X8和DX1-DX2在未进行热滚处理的情况下和在200℃热滚16h处理后的情况下,室温下测试塑性粘度(PV)、表观粘度(AV)、动切力(YP)和润滑系数(K),并计算润滑系数降低率( $R_k$ ),结果如表1所示,其中:

[0189] 塑性粘度(PV)是采用范式六速粘度计根据国家标准GB/T29170-2012中规定的方法进行测量的,单位为 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ,  $PV = \theta_{600} - \theta_{300}$ 。

[0190] 表观粘度(AV)是采用范式六速粘度计根据国家标准GB/T29170-2012中规定的方法进行测量的,单位为 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ,  $AV = \frac{1}{2} \theta_{600}$ 。

[0191] 动切力(YP)是采用范式六速粘度计根据国家标准GB/T29170-2012中规定的方法进行测量的,  $YP = 0.5(2\theta_{300} - \theta_{600})$ ,单位为Pa。

[0192] 润滑系数K是指两个摩擦面之间的摩擦力与法向载荷的比值,是通过E-P极压润滑仪根据石油标准SY/T 6094-1994中的方法测量的。

[0193] 润滑系数降低率 $R_k$ 是指加入润滑剂后的钻井液润滑系数相对于未加润滑剂钻井液的润滑系数的降低率,其计算公式为:

[0194]  $R_k = [(K_0 - K) / K_0] \times 100\%$ ,其中, $R_k$ —润滑系数降低率,%; $K_0$ —未加润滑剂钻井液的润滑系数(即DX1的润滑系数); $K$ —加入杂化纳米润滑剂钻井液的润滑系数。

[0195] 表1

[0196]

钻井液	条件	AV mPa.s	PV mPa.s	YP Pa	K	$R_k$ %
X1	热滚前	84	76	8	0.102	42.7%
	热滚后	80	71	9	0.111	41.9%
X2	热滚前	88	79	9	0.090	49.4%
	热滚后	82	72	10	0.096	49.7%
X3	热滚前	95	84	11	0.074	58.4%
	热滚后	85	75	10	0.082	57.1%
X4	热滚前	106	99	7	0.068	61.8%
	热滚后	96	90	6	0.073	61.8%
X5	热滚前	104	96	8	0.076	57.3%
	热滚后	92	84	8	0.079	58.6%
X6	热滚前	98	89	9	0.081	54.5%
	热滚后	90	81	9	0.085	55.5%
X7	热滚前	96	88	8	0.111	37.6%
	热滚后	92	83	9	0.123	35.6%
X8	热滚前	108	98	10	0.115	35.4%
	热滚后	104	93	11	0.126	34%
DX1	热滚前	100	92	8	0.178	/
	热滚后	87	80	7	0.191	/
DX2	热滚前	102	93	9	0.121	32.0%
	热滚后	92	81	11	0.132	30.1%

[0197] 注：“/”表示无数据。

[0198] 通过表1的数据可以看出,本发明提供的润滑剂能够有效地改善所得钻井液的润滑性能,所得的钻井液的润滑系数大大降低,优选润滑系数降低率达到40%以上,特别优选达到55%以上,更优选达到60%以上。特别是在200℃热滚前后,上述润滑效果并无特别的差异,从而说明本发明的润滑剂具有较好的抗温性能,适于高温作业。此外,与DX1(空白样)热滚前后的钻井液的流变性能(即塑性粘度(PV)、表观粘度(AV)、动切力(YP))相比,并未有太大的差异,说明本发明的润滑剂对油基钻井液的流变性能影响较小。

[0199] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0200] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0201] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

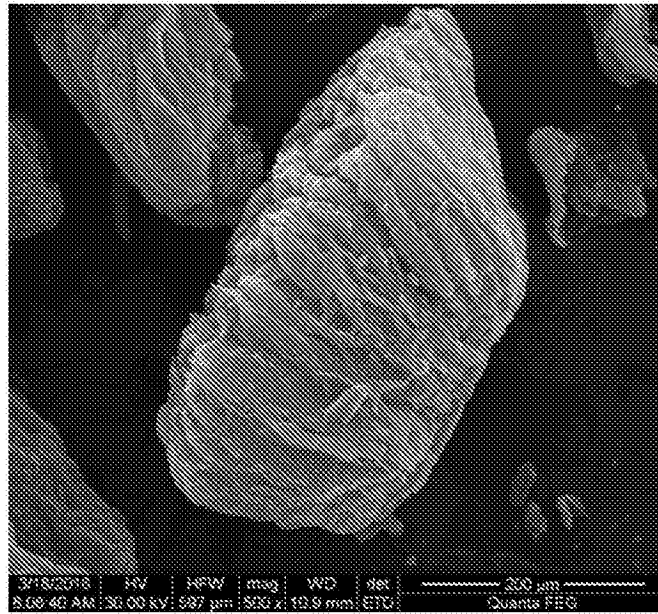


图1

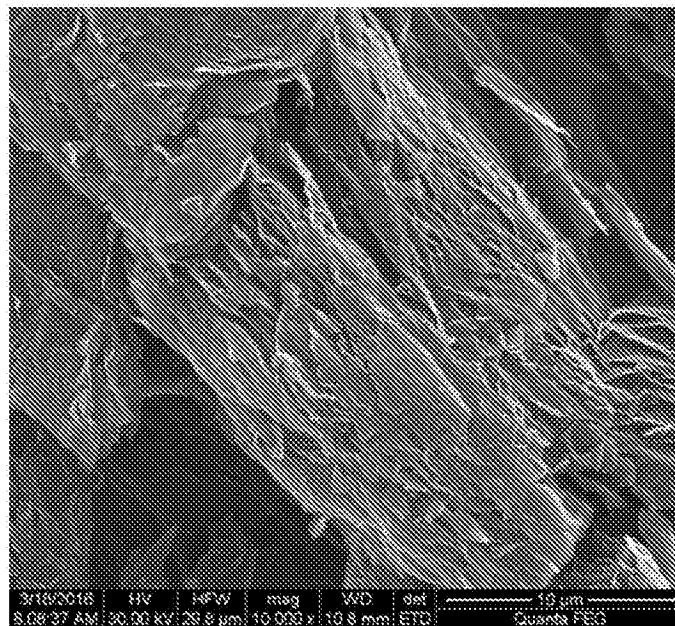


图2



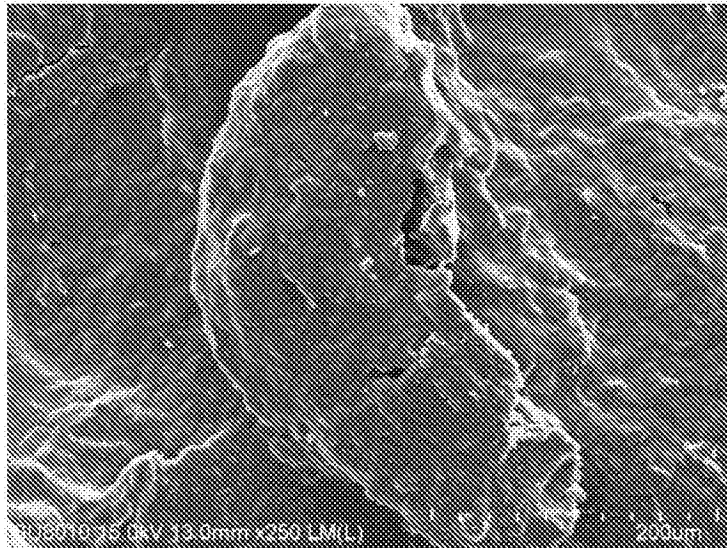


图3

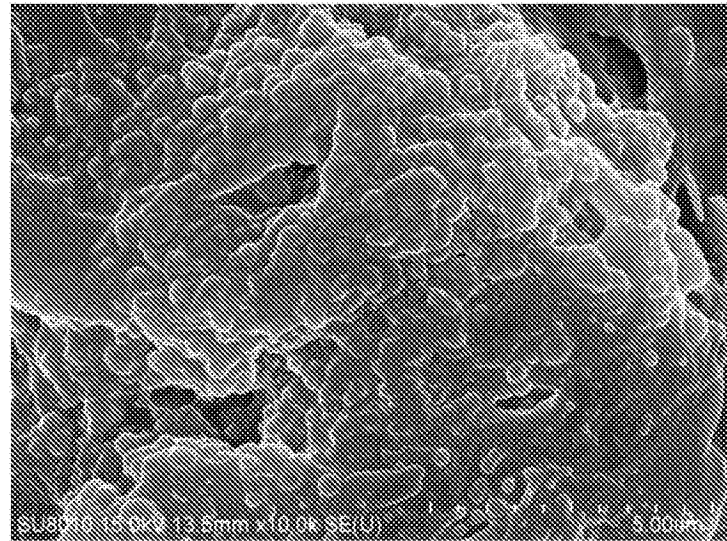


图4