



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104789195 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201510064987. 8

(22) 申请日 2015. 02. 06

(73) 专利权人 中国石油大学(北京)

地址 102249 北京市昌平区府学路 18 号

专利权人 中国石油集团川庆钻探工程有限  
公司

(72) 发明人 蒋官澄 宣扬 伍贤柱 宋然然  
陈俊斌 王玺 欧阳伟 罗淘淘  
王兰

(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 李婉婉

(51) Int. Cl.

C09K 8/035(2006. 01)

C09K 8/24(2006. 01)

C08G 69/10(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2011150060 A1, 2011. 12. 01, 权利要求  
1-57、说明书第 50-88 段。

CN 101372515 A, 2009. 02. 25, 权利要求  
1-2.

CN 102674571 A, 2012. 09. 19, 权利要求  
1-11.

审查员 张滢静

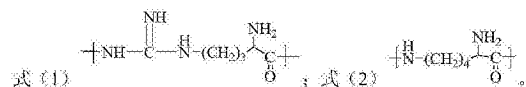
权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

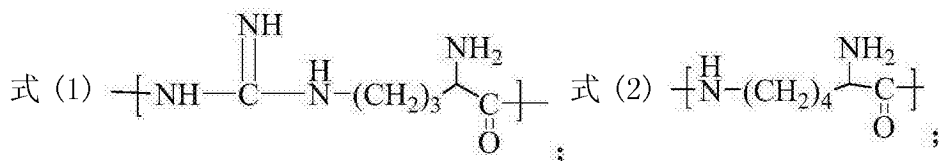
仿生页岩抑制剂及其制备方法和钻井液及其  
应用

(57) 摘要

本发明公开了一种仿生页岩抑制剂, 该仿  
生页岩抑制剂由式 (1) 所示的结构单元和式  
(2) 所示的结构单元构成, 其中, 式 (1) 所  
示的结构单元和式 (2) 所示的结构单元的摩  
尔比为 0. 2-6 : 1 ; 所述页岩抑制剂的重均分  
子量为 800-4000g/mol。本发明还提供了一  
种仿生页岩抑制剂的制备方法, 以及由该方  
法制得的仿生页岩抑制剂。本发明还提供含  
有上述仿生页岩抑制剂的钻井液及其应用。  
本发明的仿生页岩抑制剂对页岩抑制性能  
高且环保无污染。



1. 一种仿生页岩抑制剂,其特征在于,该仿生页岩抑制剂由式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元构成,



其中,式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元的摩尔比为0.2-6:1;并且,所述仿生页岩抑制剂的重均分子量为800-4000g/mol;该仿生页岩抑制剂的制备方法包括:在无机酸催化剂存在下,将精氨酸和赖氨酸进行缩合反应。

2. 根据权利要求1所述的仿生页岩抑制剂,其中,所述仿生页岩抑制剂的重均分子量为1550-4000g/mol。

3. 根据权利要求1所述的仿生页岩抑制剂,其中,所述仿生页岩抑制剂的分子量分布系数为1.5-3。

4. 一种权利要求1-3中任意一项所述的仿生页岩抑制剂的制备方法,其特征在于,该方法包括:在无机酸催化剂存在下,将精氨酸和赖氨酸进行缩合反应;所述精氨酸和赖氨酸的用量摩尔比为0.2-6:1;所述缩合反应条件使得到的聚合物的重均分子量为800-4000g/mol。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述精氨酸和赖氨酸的用量的摩尔比为2-4:1。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述缩合反应的条件包括:温度为180-230℃,时间为4-16h。

7. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述无机酸催化剂与精氨酸和赖氨酸的总量的摩尔比为1:0.3-3。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述无机酸催化剂为硫酸、硝酸、磷酸和盐酸中的一种或多种。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述无机酸催化剂为磷酸。

10. 根据权利要求4所述的方法,其中,该方法还包括:在所述缩合反应结束后,将缩合反应所得的混合物的pH调节至6-7。

11. 一种钻井液,其特征在于,该钻井液含有权利要求1-3中任意一项所述的仿生页岩抑制剂。

12. 根据权利要求11所述的钻井液,其中,所述仿生页岩抑制剂的含量为1-5重量%。

13. 根据权利要求11或12所述的钻井液在页岩井壁维稳中的应用。

## 仿生页岩抑制剂及其制备方法和钻井液及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及仿生页岩抑制剂及其制备方法和钻井液及其应用。

### 背景技术

[0002] 维持钻井井壁稳定的问题是钻井行业的一个世界性难题,该问题在世界上许多油田都存在,并一直没有能够得到很好解决。随着我国油气勘探开发目标进一步面向埋藏在地质条件十分复杂的深层油气资源以及煤层气、页岩气等非常规资源,在钻探过程中常遇到井壁稳定难题,这将导致复杂深井和页岩气水平井钻井速度慢、复杂事故多、钻井周期长、成本高,已严重影响我国油气资源重要接替区勘探开发进程。特别是我国西部油气田(例如川渝地区),地质条件异常复杂,高陡构造地层破碎、大斜度穿越或水平穿越泥页岩段时极易发生井壁垮塌、井漏、缩径卡钻、电测遇阻、固井质量低下等复杂事故,不但延误钻井周期,而且会造成大量的经济损失。

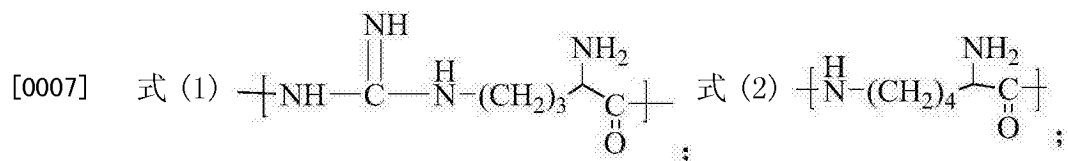
[0003] 钻井过程中 90% 的井壁失稳事故发生在泥页岩地层,泥页岩中粘土因水化膨胀而导致泥页岩分散、剥落是导致井壁失稳的最根本的因素。由于油不会造成粘土膨胀,因此在过去几十年中,油基钻井液一直都是解决井壁泥页岩失稳问题的理想选择,然而随着当前环保法规的日益严格,油基钻井液的使用因其对环境的严重损害而受到限制。因此,具有较强的页岩抑制性的水基钻井液重新成为了研究热点。

[0004] 水基钻井液的页岩抑制性强弱通常由其中的页岩抑制剂性能所决定。由于中和粘土表面的负电荷是抑制其水化分散的主要途径,因而目前国内外常用的水基钻井液页岩抑制剂均以阳离子聚合物为主,包括阳离子聚丙烯酰胺、聚胺(如聚二甲基二烯丙基氯化铵)和氨基聚醚类(如聚醚二胺)抑制剂等。然而,除了氨基聚醚类抑制剂外,多数阳离子聚合物抑制剂通常难以生物降解,对环境有一定危害。而氨基聚醚抑制剂所带正电荷密度较低,对于粘土的水化膨胀抑制程度较为有限。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有的钻井液的页岩抑制剂性能不够理想且其含有的页岩抑制剂具有环境危害性的缺陷,提供一种页岩抑制剂性能高且环保的仿生页岩抑制剂及其制备方法,以及含有该仿生页岩抑制剂的钻井液及其应用。

[0006] 为此,本发明提供一种仿生页岩抑制剂,其中,该仿生页岩抑制剂由式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元构成,



[0008] 其中,式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元的摩尔比为 0.2-6:1;并且,所述仿生页岩抑制剂的重均分子量为 800-4000g/mol。

[0009] 本发明还提供了一种仿生页岩抑制剂的制备方法,其中,该方法包括:在无机酸催化剂存在下,将精氨酸和赖氨酸进行缩合反应;所述精氨酸和赖氨酸的用量的摩尔比为 0.2-6:1;所述缩合反应条件使得到的聚合物的重均分子量为 800-4000g/mol。

[0010] 本发明还提供了由上述方法制得的仿生页岩抑制剂。

[0011] 本发明还提供了一种钻井液,其中,该钻井液含有上述仿生页岩抑制剂或上述方法制得的仿生页岩抑制剂。

[0012] 本发明还提供了上述钻井液在页岩井壁维稳中的应用。

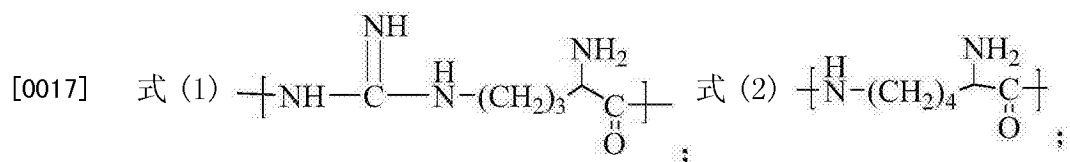
[0013] 本发明通过将由特定摩尔比的精氨酸和赖氨酸的结构单元构成的聚氨基酸,并选择在特定重均分子量范围内的该聚氨基酸作为本发明的仿生页岩抑制剂,从而使得含有该仿生页岩抑制剂的钻井液在用于页岩井壁维稳中时,该仿生页岩抑制剂在发挥有效的抑制页岩失稳后,能够较好地进行生物降解,具有良好的环保性能,是一种“仿生页岩抑制剂”;并且,本发明的仿生页岩抑制剂正电荷密度高且易于进入泥页岩纳米级孔隙并吸附在粘土矿物表面上,从而能够更好地压缩粘土表面双电层、降低粘土膨胀压,防止因粘土膨胀导致的井壁失稳。

[0014] 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。

### 具体实施方式

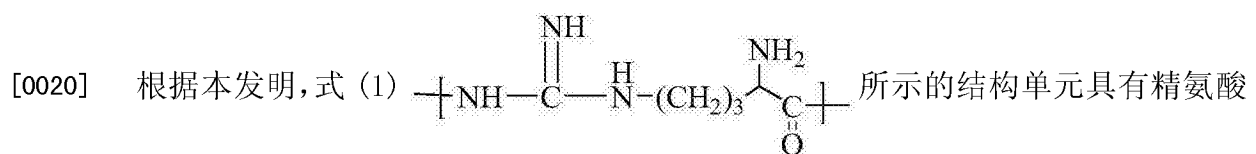
[0015] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0016] 本发明提供一种仿生页岩抑制剂,其中,该仿生页岩抑制剂由式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元构成,



[0018] 其中,式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元的摩尔比为 0.2-6:1;并且,所述仿生页岩抑制剂的重均分子量为 800-4000g/mol。

[0019] 在本发明中,所述仿生页岩抑制剂的重均分子量为 800-4000g/mol,优选为 1550-4000g/mol,更优选为 1600-3300g/mol。通过使本发明的仿生页岩抑制剂的重均分子量在上述范围内,能够使所述仿生页岩抑制剂很好地扩散进入埋藏深度大于 2000 米以上的页岩地层平均孔径在 4-10nm 范围之内的细孔内,且页岩抑制剂在泥页岩表面具有较高的吸附量和吸附强度面。另外,所述仿生页岩抑制剂的重均分子量为 4000g/mol 以上时,具有难以扩散进入埋藏深度大于 2000 米以上的页岩地层平均孔径在 4-10nm 范围之内的细孔内的问题。所述仿生页岩抑制剂的重均分子量为 800g/mol 以下时,其对泥页岩表面的吸附强度不充分。本发明中重均分子量的测定按照后述实施例中记载的方法进行。



的主体化学结构,式(2)  $\left[ \overset{\text{H}}{\text{N}} - (\text{CH}_2)_4 - \overset{\text{NH}_2}{\text{C}} \right]$  所示的结构单元具有赖氨酸的主体化学结构,

因此,实际上本发明的仿生页岩抑制剂是一种二元聚氨基酸(即精氨酸和赖氨酸的缩合肽)。本发明选用式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元来构成本发明的仿生页岩抑制剂,是因为一方面,式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元为氨基酸的结构,能够易于被微生物所降解,因此可以定义为一种“仿生页岩抑制剂”;另一方面,式(1)所示

的结构单元具有三个可以形成氮正离子的位点(如  $\left[ \overset{\text{NH}_2}{\text{NH}} - \overset{\text{NH}_2}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_3 - \overset{\text{NH}_3}{\text{C}} \right]$ ),

式(2)所示的结构单元具有一个可以形成氮正离子的位点(如  $\left[ \overset{\text{H}}{\text{N}} - (\text{CH}_2)_4 - \overset{\text{NH}_3}{\text{C}} \right]$ ),从而

通过将式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元的组合能够形成具有合适的阳离子量的优越的页岩抑制性能的本发明的仿生页岩抑制剂。本发明对上述式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元构成的聚合物的末端没有特别限定,可以为常规的基团,例如H、羟基或形成的盐等。

[0021] 根据本发明,尽管所述仿生页岩抑制剂只要具有的重均分子量在800-4000g/mol范围内,且由特定摩尔比的式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元构成即可,但是在保证所述仿生页岩抑制剂在更好地发挥页岩抑制性能下并在随后能够更好地被微生物所降解,优选地,式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元的摩尔比优选为0.3-5:1,优选为1-5:1,优选为1-4:1,更优选为2-4:1。选用该优选的摩尔比的式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元构成的仿生页岩抑制剂能够更好地使得所述仿生页岩抑制剂中的式(1)所示的结构单元和式(2)所示的结构单元协同地助于所述仿生页岩抑制剂挥发其页岩抑制性和生物可降解性,且具有相对较低的成本。

[0022] 本发明对该二元聚氨基酸的结构没有特别的限定,可以是有规则的嵌段共聚物、部分有规则的嵌段共聚物和无规共聚物,为了避免繁琐的生产工艺,本发明的仿生页岩抑制剂优选为无规共聚物。

[0023] 本发明还提供了一种仿生页岩抑制剂的制备方法,其中,该方法包括:在无机酸催化剂存在下,将精氨酸和赖氨酸进行缩合反应;所述精氨酸和赖氨酸的用量的摩尔比为0.2-6:1;所述缩合反应条件使得到的聚合物的重均分子量为800-4000g/mol。

[0024] 根据本发明,上述精氨酸可以为L型的、D型的或两种的混合物,上述赖氨酸可以为L型的、D型的或两种的混合物。优选采用L-精氨酸和L-赖氨酸。

[0025] 根据本发明,对所述精氨酸和赖氨酸的用量并没有特别的限定,只要能够使得所述缩合反应的产物的重均分子量为800-4000g/mol即可,优选地,所述精氨酸和赖氨酸的用量的摩尔比为0.3-0.5:1,优选为1-5:1,优选为1-4:1,更优选为2-4:1。

[0026] 根据本发明,所述缩合反应在无机酸催化剂存在下进行,本申请之所以采用无机酸催化剂而不是碱性化合物,一个目的是促进精氨酸和赖氨酸的缩合反应的进行,以更高收率地制得本发明的仿生页岩抑制剂,但同时又可以避免缩合反应所得聚合物的分子量过

大,另一个目的是为了使得所得聚合物更大程度上带有氮正离子,从而为仿生页岩抑制剂提供阳离子。所述无机酸浓度为 1-6mol/L 例如可以是硫酸、硝酸、磷酸和盐酸中的一种或多种,优选为磷酸(例如可以采用 85-98 重量%的浓磷酸)。当优选采用磷酸时,可以更高产率地制得本发明的仿生页岩抑制剂。

[0027] 根据本发明,优选情况下,所述无机酸催化剂与精氨酸和赖氨酸的总量的摩尔比为 1 :0.3-3,更优选为 1 :0.4-3。

[0028] 在本发明的一种特别优选的实施方式中,所述无机酸催化剂为磷酸,磷酸的用量与精氨酸和赖氨酸的总量的摩尔比为 1 :2-3。这样可以获得更为合适的重均分子量的所述仿生页岩抑制剂。

[0029] 根据本发明,对所述缩合反应的条件并没有特别限定,只要可以在本发明的精氨酸和赖氨酸的摩尔比下制得重均分子量为 800-4000g/mol 的仿生页岩抑制剂即可,可以采用本领域常规的合成氨基酸聚合物的条件,例如在精氨酸和赖氨酸熔化状态下进行缩合反应,优选情况下,所述缩合反应的条件包括:温度为 180-230℃,时间为 4-20h。更优选地,所述缩合反应的条件包括:温度为 195-215℃,时间为 8-16h。

[0030] 根据本发明,本发明的方法可以包括在所述缩合反应结束后,将缩合反应所得的混合物的 pH 调节至 6-7。在这种情况下,可以采用任何碱性化合物调节 pH,例如可以为碱金属氢氧化物(如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂)、碱金属氧化物(如氧化钠、氧化钾、氧化锂)、碱金属碳酸盐(如碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂)、碱金属碳酸氢盐(如碳酸氢钠、碳酸氢钾等)等中的一种或多种,可以采用所述碱性化合物的溶液的形式,也可以采用固体形式(例如粉末、颗粒等,例如氢氧化钠粉末)。优选地,所述碱性化合物可以采用所述碱性化合物的溶液的形式,优选地所述碱性化合物的溶液的浓度为 1-10mol/L。所述碱性化合物的溶液更优选为 3-5mol/L 的氢氧化钠的水溶液、3-5mol/L 的氢氧化钾的水溶液或饱和碳酸钠的水溶液。根据本发明,为了获得所述缩合反应所得的聚合物,上述方法还可以包括对调节 pH 值后的溶液进行浓缩、烘干和粉碎。

[0031] 根据本发明,该方法优选在反应完毕后,待温度降至 125℃以下时加入水进行溶解步骤,分离所得水溶液并烘干得到固体,将所得固体再溶于二甲亚砜中,将所得液体蒸干即得本发明的仿生页岩抑制剂。

[0032] 本发明还提供了上述方法制得的仿生页岩抑制剂。

[0033] 根据本发明,由上述方法制得的仿生页岩抑制剂是一种精氨酸和赖氨酸的共聚物的混合物,只是该精氨酸和赖氨酸的共聚物的重均分子量在 800-4000g/mol 的范围内。优选情况下,所述精氨酸和赖氨酸的共聚物的混合物中,分子量的分布指数  $M_w/M_n$  为 1.5-3。

[0034] 本发明还提供了一种钻井液,其中,该钻井液含有上述仿生页岩抑制剂或上述仿生页岩抑制剂的制备方法所制得的仿生页岩抑制剂。

[0035] 根据本发明,所述仿生页岩抑制剂可以使得钻井液在用于钻井时极大程度地提高井壁稳定性。优选情况下,所述仿生页岩抑制剂的含量为 1-5 重量%,更优选为 1-3 重量%。

[0036] 本发明对含有所述仿生页岩抑制剂的钻井液体系没有特别的限定,可以为本领域常规的各种钻井液体系,只要向这些常规的钻井液体系中添加本发明的仿生页岩抑制剂。作为这样的常规钻井液体系例如可以为氯化钾-聚合醇钻井液、有机硅钻井液和阳离子钻井液中的一种或多种。所述氯化钾-聚合醇钻井液可以为本领域技术人员所熟知的

各种氯化钾-聚合醇钻井液,例如可以为氯化钾-聚乙二醇钻井液、氯化钾-聚丙二醇钻井液、氯化钾-乙二醇/丙二醇共聚物钻井液、氯化钾-聚丙三醇钻井液和氯化钾-聚乙烯乙二醇钻井液中的一种或多种;所述有机硅钻井液可以为本领域技术人员所熟知的各种有机硅钻井液,所述有机硅钻井液中的有机硅可以为选自甲基硅醇钠、甲基硅醇钾和有机硅腐植酸钾中的一种或多种。所述阳离子钻井液可以为本领域技术人员所熟知的各种阳离子钻井液,所述阳离子钻井液中的阳离子可以为选自 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和阳离子聚丙烯酰胺中的一种或多种。

[0037] 根据本发明,所述钻井液优选为水基钻井液,即以水为主要基质并添加各种添加剂所组成的多相分散体系。进一步地,本发明优选为一种阳离子钻井液,且仅以本发明的仿生页岩抑制剂提供阳离子(而不是通常的以 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵或阳离子聚丙烯酰胺等提供阳离子)。

[0038] 上述以本发明的仿生页岩抑制剂为提供阳离子的阳离子钻井液可以含有作为阳离子钻井液的其他添加剂,优选情况下,本发明的钻井液含有膨润土、增粘剂、防塌剂、降滤失剂、润滑剂、氯化钾、碳酸钙、硫酸钡和碱金属氢氧化物中的一种或多种。

[0039] 其中,所述膨润土是指以蒙脱石为主要矿物成分的粘土,其具有赋予钻井液粘切力和滤失造壁性的作用,例如可以为钠基膨润土和/或钙基膨润土,优选为钠基膨润土。更优选地,所述膨润土的含量为 2-4 重量%,更优选为 3-4 重量%。

[0040] 其中,所述增粘剂能够提高钻井液粘切力,例如可以为聚丙烯酰胺钾盐(KPAM)、聚阴离子纤维素(例如 PAC141)和丙烯酰胺与丙烯酸钠的共聚物(例如牌号为 80A51)中的一种或多种,优选为聚丙烯酰胺钾盐。更优选地,所述增粘剂的含量为 0.2-0.5 重量%,更优选为 0.3-0.5 重量%。

[0041] 其中,所述防塌剂能够辅助仿生页岩抑制剂以防止井壁垮塌、提高井壁稳定性,例如可以为腐殖酸钾(KHM)、有机硅(例如牌号为 GF-1)和磺化沥青(例如牌号为 FT-1A)中的一种或多种,优选为腐殖酸钾。更优选地,所述防塌剂的含量为 2-4 重量%。

[0042] 其中,所述降滤失剂能够提高钻井液滤失造壁性,例如可以为磺甲基酚醛树脂(例如牌号为 SMP-I、SMP-II)、磺甲基褐煤树脂(例如牌号为 SPNH)和两性离子聚合物 JT-888 中的一种或多种,优选为 SMP-II 和/或 SPNH。更优选地,所述降滤失剂的含量为 1-8 重量%,更优选为 2-6 重量%。

[0043] 其中,所述润滑剂能够提高钻井液润滑性能,防止卡钻等井下复杂状况,例如可以为磺化油脚(例如牌号为 FK-10)、柴油与表面活性剂混合物(如牌号为 FRH)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 FK-10。更优选地,所述润滑剂的含量为 2-4 重量%。

[0044] 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。

[0045] 在本发明的钻井液中,优选情况下,氯化钾的含量为 3-5 重量%。优选地,碳酸钙的含量为 3-5 重量%。优选地,重晶石的含量为 10-20 重量%(例如可以为硫酸钡含量在 90 重量%以上的重晶石)。优选地,碱金属氢氧化物的含量为 0.1-0.4 重量%,更优选为 0.1-0.2 重量%(在作为钻井液的成分,这里的碱金属氢氧化物具有提高膨润土造浆性能的作用,可以为氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂中的一种或多种,优选为氢氧化钠)。

[0046] 在本发明的一种优选的实施方式中,提供了一种所述钻井液,该钻井液含有 1-3 重量%的所述仿生页岩抑制剂,3-4 重量%的膨润土,0.3-0.5 重量%的聚丙烯酰胺钾盐,2-4 重量%的腐殖酸钾,2-4 重量%的 SMP-II,2-4 重量%的 SPNH,2-4 重量%的 FK-10,3-5 重量%的氯化钾,3-5 重量%的碳酸钙,10-20 重量%的重晶石,0.1-0.2 重量%的氢氧化钠,余量为水。

[0047] 本发明还提供了上述钻井液在页岩井壁维稳中的应用。

[0048] 上述钻井液在用于页岩井壁维稳中时,能够通过抑制泥页岩中粘土的水化膨胀以及降低泥页岩孔隙内相邻粘土的双电层斥力,起到有效维持井壁稳定的作用。

[0049] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0050] 以下例子中,重均分子量是采用 GPC 凝胶色谱(实验仪器为美国 waters 公司的凝胶色谱仪,型号为 E2695)进行测量;分子量分布指数是采用 GPC 凝胶色谱测量所得的重均分子量和数均分子量的比值。

[0051] 实施例 1

[0052] 本实施例用于说明本发明的仿生页岩抑制剂及其制备方法。

[0053] 在 195℃ 下,将 0.5mol (87.1g) 的 L-精氨酸和 0.2mol (29.2g) 的 L-赖氨酸搅拌混合,并加入 1.75mol (171.5g) 的磷酸(85 重量%的磷酸水溶液),并在 195℃ 下反应 16h。反应完毕后待温度降至 120℃ 左右时向其中加入 200g 水,继续搅拌 20 分钟至产物完全溶解于水中。然后,将反应产物水溶液取出并于 120℃ 左右烘干得到固体,将固体溶于二甲基亚砜中,通过抽滤将不溶物与溶液分离。然后通过旋转蒸发将溶液蒸干,即得到本发明的仿生页岩抑制剂 91.8g。通过凝胶渗透色谱测得其重均分子量  $M_w$  为 1551g/mol,分子量的分布指数为 1.465。通过其核磁共振氢谱、碳谱分析可知所得聚合物中式 (1) 所示的结构单元和式 (2) 所示的结构单元的摩尔比为 2.47 :1。

[0054] 实施例 2

[0055] 本实施例用于说明本发明的仿生页岩抑制剂及其制备方法。

[0056] 在 200℃ 下,将 0.8mol (139.4g) 的 L-精氨酸和 0.2mol (29.2g) 的 L-赖氨酸搅拌混合,并加入 0.35mol (34.3g) 的磷酸(85 重量%的磷酸水溶液),并在 200℃ 下反应 8.5h。反应完毕后待温度降至 120℃ 左右时向其中加入 200g 水,继续搅拌 20 分钟至产物完全溶解于水中。然后,将反应产物水溶液取出并于 120℃ 左右烘干得到固体,将固体溶于二甲基亚砜中,通过抽滤将不溶物与溶液分离。然后通过旋转蒸发将溶液蒸干,即得到本发明的仿生页岩抑制剂 145.8g。通过凝胶渗透色谱测得其重均分子量  $M_w$  为 3248g/mol,分子量的分布指数为 2.651。通过其核磁共振氢谱、碳谱分析可知所得聚合物中式 (1) 所示的结构单元和式 (2) 所示的结构单元的摩尔比为 3.96 :1。

[0057] 实施例 3

[0058] 本实施例用于说明本发明的仿生页岩抑制剂及其制备方法。

[0059] 在 215℃ 下,将 0.8mol (139.4g) 的 L-精氨酸和 0.3mol (43.9g) 的 L-赖氨酸搅拌混合,并加入 0.45mol (44.1g) 的磷酸(85 重量%的磷酸水溶液),并在 215℃ 下反应 9h。200g 水,继续搅拌 20 分钟至产物完全溶解于水中。然后,将反应产物水溶液取出并于 120℃ 左右烘干得到固体,将固体溶于二甲基亚砜中,通过抽滤将不溶物与溶液分离。然后通过旋转蒸发将溶液蒸干,即得到本发明的仿生页岩抑制剂 158.4g。通过凝胶渗透色谱测得其重均分



子量  $M_w$  为 2480g/mol, 分子量的分布指数为 2.441。通过其核磁共振氢谱、碳谱分析可知所得聚合物中式 (1) 所示的结构单元和式 (2) 所示的结构单元的摩尔比为 2.55 : 1。

[0060] 实施例 4

[0061] 本实施例用于说明本发明的仿生页岩抑制剂及其制备方法。

[0062] 在 210℃ 下, 将 0.15mol (26.1g) 的 L-精氨酸和 0.5mol (73.1g) 的 L-赖氨酸搅拌混合, 并加入 1.5mol (147g) 的硫酸 (65 重量%的硫酸水溶液), 并在 210℃ 下反应 12h。200g 水, 继续搅拌 20 分钟至产物完全溶解于水中。然后, 将反应产物水溶液取出并于 120℃ 左右烘干得到固体, 将固体溶于二甲基亚砷中, 通过抽滤将不溶物与溶液分离。然后通过旋转蒸发将溶液蒸干, 即得到本发明的仿生页岩抑制剂 84.3g。通过凝胶渗透色谱测得其重均分子量  $M_w$  为 1950g/mol, 分子量的分布指数为 1.65。通过其核磁共振氢谱、碳谱分析可知所得聚合物中式 (1) 所示的结构单元和式 (2) 所示的结构单元的摩尔比为 0.32 : 1。

[0063] 实施例 5

[0064] 本实施例用于说明本发明的仿生页岩抑制剂及其制备方法。

[0065] 根据实施例 1 所述的方法, 所不同的是, 在 190℃ 下反应 8h。得到本发明的仿生页岩抑制剂 100.5g, 通过凝胶渗透色谱测得其重均分子量  $M_w$  为 845g/mol, 分子量的分布指数为 1.232。通过其核磁共振氢谱、碳谱分析可知所得聚合物中式 (1) 所示的结构单元和式 (2) 所示的结构单元的摩尔比为 2.5 : 1。

[0066] 对比例 1

[0067] 根据实施例 1 所述的方法, 所不同的是, 再加入 0.5mol 的 L-赖氨酸代替 L-精氨酸, 从而得到页岩抑制剂聚赖氨酸 100.2g, 通过凝胶渗透色谱测得其重均分子量  $M_w$  为 1720g/mol, 分子量的分布指数为 1.45。

[0068] 对比例 2

[0069] 在 195℃ 下, 将 0.5mol (87.1g) 的 L-精氨酸和 0.2mol (29.2g) 的 L-赖氨酸搅拌混合, 并加入 3mol (294g) 的磷酸 (85 重量%的磷酸水溶液), 并在 195℃ 下反应 2h。反应完毕后待温度降至 120℃ 左右时向其中加入 200g 水, 继续搅拌 20 分钟至产物完全溶解于水中。然后, 将反应产物水溶液取出并于 120℃ 左右烘干得到固体, 将固体溶于二甲基亚砷中, 通过抽滤将不溶物与溶液分离。然后通过旋转蒸发将溶液蒸干, 即得到本发明的页岩抑制剂 78.6g。通过凝胶渗透色谱测得其重均分子量  $M_w$  为 553g/mol, 分子量的分布指数为 1.76。通过其核磁共振氢谱、碳谱分析可知所得聚合物中式 (1) 所示的结构单元和式 (2) 所示的结构单元的摩尔比为 2.61 : 1。

[0070] 对比例 3

[0071] 在 195℃ 下, 将 0.5mol (87.1g) 的 L-精氨酸和 0.2mol (29.2g) 的 L-赖氨酸搅拌混合, 并加入 0.15mol (14.7g) 的磷酸 (85 重量%的磷酸水溶液), 并在 195℃ 下反应 20h。反应完毕后待温度降至 120℃ 左右时向其中加入 200g 水, 继续搅拌 20 分钟至产物完全溶解于水中。然后, 将反应产物水溶液取出并于 120℃ 左右烘干得到固体, 将固体溶于二甲基亚砷中, 通过抽滤将不溶物与溶液分离。然后通过旋转蒸发将溶液蒸干, 即得到本发明的页岩抑制剂 91.5g。通过凝胶渗透色谱测得其重均分子量  $M_w$  为 5273g/mol, 分子量的分布指数为 3.45。通过其核磁共振氢谱、碳谱分析可知所得聚合物中式 (1) 所示的结构单元和式 (2) 所示的结构单元的摩尔比为 2.41 : 1。

## [0072] 应用实施例 1-5

[0073] 按照以下配方配置水基钻井液:3 重量%的钠基膨润土(购自山东潍坊华潍膨润土公司),0.2 重量%的 NaOH,0.5 重量%的 KPAM(购自江西萍乡市五联化工厂,牌号和联/K-PAM,以下相同),4 重量%的 KHM(购自江西萍乡市博新实业有限公司,以下相同),4 重量%的 SMP-II(购自江西萍乡市恒昌化工新材料有限公司,以下相同),2 重量%的 SPNH(购自任丘市高科化工物资有限公司,以下相同),4 重量%的 FK-10(购自湖南中成科技发展有限公司,以下相同),3 重量%的氯化钾,3 重量%的碳酸钙,10 重量%的重晶石(该重晶石的硫酸钡含量为 93 重量%,购自山东灵寿县兴旺矿产品加工厂,以下相同),以及分别加入 1 重量%的实施例 1-5 的仿生页岩抑制剂,余量为水,从而得到钻井液 A1-A5。

## [0074] 应用实施例 6

[0075] 按照以下配方配置水基钻井液:3 重量%的钠基膨润土,0.2 重量%的 NaOH,0.5 重量%的 KPAM,4 重量%的 KHM,4 重量%的 SMP-II,2 重量%的 SPNH,4 重量%的 FK-10,3 重量%的氯化钾,3 重量%的碳酸钙,10 重量%的重晶石,以及加入 3 重量%的实施例 1 的仿生页岩抑制剂,余量为水,从而得到钻井液 A6。

## [0076] 应用对比例 1-5

[0077] 根据应用实施例 1 所述的配方,所不同的是,分别加入 1 重量%对比例 1-3 制得的页岩抑制剂、1 重量%的 ULTRAHIB(购自中国南海麦克巴泥浆有限公司的聚胺页岩抑制剂)或 1 重量%的 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(购自山东鲁岳化工有限公司)代替实施例 1 的仿生页岩抑制剂,从而制得钻井液 DA1-DA5。

## [0078] 应用对比例 6

[0079] 根据应用实施例 1 所述的配方,所不同的是,再加入 6 重量%的氯化钾代替实施例 1 的仿生页岩抑制剂,从而制得钻井液 DA6。

## [0080] 测试例 1

[0081] 按照国标 GB/T7488-87(水质五日生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)的测定)测定实施例 1-5 和对比例 1-3 制备的页岩抑制剂(购自中国南海麦克巴泥浆有限公司的聚胺页岩抑制剂)的 BOD<sub>5</sub>值,按照国标 GB/T11914-89(水质化学需氧量的测定重铬酸钾法)测定它们的 COD<sub>Cr</sub>值,并通过计算得到 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>值,结果如表 1 所示。

## [0082] 表 1

## [0083]

页岩抑制剂	BOD <sub>5</sub> /mg. L <sup>-1</sup>	COD <sub>Cr</sub> /mg. L <sup>-1</sup>	BOD <sub>5</sub> /COD <sub>Cr</sub>
实施例 1	113	153	0.738
实施例 2	124	170	0.729
实施例 3	109	166	0.656
实施例 4	131	168	0.779
实施例 5	122	155	0.786

对比例 1	107	144	0.743
对比例 2	105	133	0.789
对比例 3	104	151	0.691

[0084] 测试例 2

[0085] 分别对钻井液 A1-A6 和 DA1-DA6 的塑性粘度、动切力、API 滤失量、HTHP 滤失量、热滚回收率按照 GB/T 16783.1-2006 石油天然气工业钻井液现场测试第 1 部分：水基钻井液中记载的方法进行测定。

[0086] 热滚回收率的测量方法包括：各取 300mL 上述钻井液于高温罐内，然后将 50g 的 6~10 目的层段泥页岩岩屑加入其中，在 130℃ 下进行热滚 16h，然后将其过 40 目筛，并在自来水下冲洗 2min 左右，将筛余物放在 105±3℃ 下进行烘干至恒重，然后称重并计算热滚回收率  $R = \text{烘干后的质量} / \text{实验前的干重}$ 。回收率越大，则处理剂抑制性越强，反之抑制性越差。

[0087] 测量结果如表 2 中所示。

[0088] 表 2

[0089]

	塑性粘度 /mPa.s	动切力 /Pa	API 滤失 量/mL	HTHP 滤 失量/mL	热滚回收 率/%
A1	28	11.5	5.2	12.8	97.2
A2	28	13.5	5.8	15.6	95.6
A3	27	13	5.8	15.2	95.8
A4	27	12	5.8	15.1	96.3
A5	26	12.5	6.2	16.4	98.1
A6	30	17.5	7.2	17.4	98.8
DA1	29	9	4.8	12.6	89.5
DA2	28	12	6	15.4	77.5
DA3	32	14	5	12.6	81.5
DA4	23	8.5	4	9.5	85.4
DA5	25	11	5.2	14.4	78.2
DA6	32	14.5	8.2	17.8	83.2

[0090] 通过表 1 的数据可以看出，实施例 1-5 和对比例 1-3 提供的聚合物实际上都属于聚氨基酸类抑制剂，并且其  $BOD_5/COD_{Cr}$  值都在 0.65 以上，属于易生物降解范围，从而将其用于钻井液中对油气开采储层进行保护后，可以通过生物降解而分解，具有优异的环保性能，不会对生态环境造成长久的损害。

[0091] 通过表 2 的数据可以看出，采用本申请的仿生页岩抑制剂的钻井液 A1-A6 的塑性粘度能够达到 25-35mPa. s，特别优选能够达到 28-30mPa. s；动切力能够达到 10-20Pa，特别

优选能够达到 11-18Pa, 这表明这些钻井液具有良好的流变性和携屑性能; API 滤失量能够达到 5-8mL, 特别优选能够达到 5-6mL; HTHP 滤失量能够达到 12-18mL, 特别优选能够达到 12-16mL, 这表明这些钻井液具有良好的滤失造壁性能; 热滚回收率能够达到 95-99%, 特别优选能够达到 96-99%, 从而表明这些钻井液具有优异的抑制泥页岩分散、维持井壁稳定的性能。而未采用本申请的页岩抑制剂的钻井液 DA1-DA6 却各自具有不同的缺陷, 其中, 对于钻井液 DA1 来说, 其热滚回收率参数可以看出, 其在页岩抑制方面性能相对较差; 对于钻井液 DA2 和 DA3 来说, 采用重均分子量和结构单元摩尔比不在本发明范围内的酪氨酸和精氨酸的聚合物作为页岩抑制剂时, 其热滚回收率参数可以看出, 其在页岩抑制方面的性能较差; 对于钻井液 DA4、DA5 和 DA6 来说, 尽管其同样具有良好的流变性能, 但是通过热滚回收率参数可以看出, 其在页岩抑制方面性能较差。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。