



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00103372.7

[45] 授权公告日 2003 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1118532C

[22] 申请日 2000.3.2 [21] 申请号 00103372.7

[71] 专利权人 王 斌

地址 116023 辽宁省大连市大连高新技术产业园区高能街 38 号

共同专利权人 邓远来 王 锋

[72] 发明人 王 斌 王 锋

审查员 李 丽

权利要求书 3 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂

[57] 摘要

本发明涉及到高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂及其制备方法。其特征在于，本发明的高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂是一种由烯酸、烯酸的酯、烯基磺酸、烯基酰胺、烯基季铵盐和亚磷酸或次磷酸反应生成的聚合物及其制备方法，特别是由丙烯酸、丙烯酸-2-羟基丙酯、N-(4-磺酸基苯基)马来酰亚胺、丙烯基三甲基氯化铵和亚磷酸反应生成的聚合物及其制备方法。这种聚合物具有很高的抗高温、抗盐、抗高价离子特性，能高效调节钻井液的流变性和触变性，在钻探和开采石油、天然气、地热和地下水工业中用作钻井液流变性稳定剂、钻井液稀释剂和粘土页岩稳定剂。

1. 一种高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂其特征是由烯酸、烯酸的酯、含烯键的磺酸、含烯键的酰胺或亚酰胺、含烯键的季铵化合物与亚磷酸或次磷酸反应生成的共聚物，这里所说的烯酸是丙烯酸或甲基丙烯酸，烯酸的酯是丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯或甲基丙烯酸-2-羟基乙酯，含烯键的磺酸是丙烯酸-2-磺酸基丙酯、丙烯酸-2-磺酸基乙酯或N-(4-磺酸基苯基)马来酰亚胺，含烯键的酰胺或亚酰胺是丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，含烯键的季铵化合物是烯丙基三甲基氯化铵、烯丙基三甲基溴化铵、烯丙基三甲基碘化铵、烯丙基三甲基碳酸氢铵、二烯丙基二甲基氯化铵、二烯丙基二甲基溴化铵、二烯丙基二甲基碘化铵或二烯丙基二甲基碳酸氢铵，这里所说的亚磷酸或次磷酸指的是亚磷酸、亚磷酸钠、亚磷酸钾、亚磷酸铵、次磷酸、次磷酸钾、次磷酸钠或次磷酸铵，这个共聚物含有20到90个单体单元。

2. 按照权利要求1中所说的一种高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂其特征是由丙烯酸、丙烯酸-2-羟基丙酯、N-(4-磺酸基苯基)-马来酰亚胺、丙烯基三甲基氯化铵与亚磷酸化学反应生成的共聚物，分子中含有20—80个单体单元，以m、n、p、q和a分别代表分子中丙烯酸、丙烯酸-2-羟基丙酯、N-(4-磺酸基苯基)-马来酰亚胺、丙烯基三甲基氯化铵和亚磷酸的摩尔数，摩尔比 $m:n:p:q=(6-18):(3-10):(6-22):(3-20)$ ，摩尔比 $a:(m+n+p+q)=1:7$ ，

重量 平均分子量为 3,000—11,800。

3. 按照权利要求 1 中所说的一种高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或 钻井液稀释剂其特征是由丙烯酸、丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-2-磺酸基丙酯、 丙烯酰胺、二丙烯基二甲基氯化铵与亚磷酸化学反应生成的共聚物，共聚物分子中含有 26—90 个单体单元，以 m、n、s、t、r 和 b 分别代表共聚物中的丙烯酸、丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-2-磺酸基丙酯、丙烯酰胺、二丙烯基二甲基氯化铵和亚磷酸的摩尔数，摩尔比  $m:n:s:t:r=(8-21):(3-10):(8-20):(1-10):(6-22)$ ，摩尔比  $b:(m+n+s+t+r)=1:7$ ，重量平均分子量 2,600—11,000。

4. 一种制备本发明的高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂的方法，其特征是包括如下步骤：将烯酸、烯酸的酯、含烯键的磺酸、含烯键的酰胺或亚酰胺、含烯键的季铵化合物和亚磷酸或次磷酸加入装有溶剂的反应容器中，加聚合催化剂，加热反应容器内的材料，维持反应时间，加链终止剂，分出溶剂，用碱中和水相，将溶液喷雾干燥得到粉状产物，这里所说的烯酸是丙烯酸或甲基丙烯酸，烯酸的酯是丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯或甲基丙烯酸-2-羟基乙酯，含烯键的磺酸是丙烯酸-2-磺酸基丙酯、丙烯酸-2-磺酸基乙酯或 N-(4-磺酸基苯基)马来酰亚胺，含烯键的酰胺或亚酰胺是丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，含烯键的季铵化合物是烯丙基三甲基氯化铵、烯丙基三甲基溴化铵、烯丙基三甲基碘化铵、烯丙基三甲基碳酸氢铵、二烯丙基二甲基氯化铵、二烯丙基二甲基溴化铵、二烯丙基二甲基碘化铵或二烯丙基二甲基碳

酸氢铵，这里所说的亚磷酸或次磷酸指的是亚磷酸、亚磷酸钠、亚磷酸钾、亚磷酸铵、次磷酸、次磷酸钾、次磷酸钠或次磷酸铵，这里所说的溶剂指的是 1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、苯、甲苯、二甲苯、己烷、四氯化碳或水，这里所说的聚合催化剂指的是过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化氢、过硫酸钠或过硫酸铵，这里所说的链终止剂指的是硫醇、次苄基醇、苯甲醛或巯基乙酸，反应物含量是溶液总重量的 10—90wt%，催化剂加量是反应物总重量的 0.1—20wt%，这里所说的聚合反应温度为 10—200℃，这里所说的聚合反应时间为 5 分钟到 10 小时，这里所说的碱指的是氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铵，中和到 pH 为 6—13，这里所说的喷雾干燥，干燥塔入口温度为 200—300℃，出口温度为 60—100℃，这里所说的干燥产品粒度为 30—60 目。

## 高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂

### 发明领域

本发明涉及到钻井液助剂及其制备方法，特别是涉及到钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂及其制备方法。本发明的钻井液助剂在钻探和开采石油、天然气、地热和地下水工业中，广泛用作钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂和粘土页岩稳定剂。

### 发明背景

在钻探和开采石油、天然气、地热和地下水工业旋转钻井中，有一种流体通过泵泵入钻杆，由钻头喷嘴喷出，沿钻杆和井壁的缝隙流到地面，经离心分离、筛网过滤，调整性能后再泵入井中，周而复始循环，这种流体叫钻井液。钻井液的功能是：1、造成一定静水压，防止井喷；2、冷却和润滑钻头和钻杆；3、悬浮和携带岩屑，清洁井眼；4、保护井壁，防止塌方；5、防止外部水流入井中，防止钻井液流失井外。钻井液必须具有优秀的流变性和所需要的触变性，以完成上述功能。

钻井液的流变性用表观粘度、塑性粘度、屈服值和胶凝强度来表示。表观粘度或钻井液流动的阻力导致塑性粘度和屈服值二个代表不同阻碍流动源的性质，塑性粘度是涉及流体中固体浓度的性质，屈服值是涉及粒子间力的性质，胶凝强度是代表静止状态下泥浆的触变性。

多年来用褐煤衍生物、多磷酸盐、丹宁衍生物和木质素衍生物调节钻井液的流变性和触变性。然而，随着井深的增加，钻井液温度升高，或者污染物盐浓度增加，上述物质失去抗絮凝作用。聚丙烯酸盐展现出优秀的稀释性和温度稳定性，但是对盐例如钙盐敏感。

为了改进钻井液流变性稳定剂或稀释剂的抗盐性和抗高温性，在合成材料时引进亲水集团和抗盐性强的磺酸基 $[-SO_3H]$ 。U. S. Pat. No. 3730900 (Alphonse C. Perricone) 揭示磺化苯乙烯马来酸酐共聚物作钻井液胶体稳定剂；U. S. Pat. No. 4478727 (S. Richard Turner) 揭示出苯乙烯磺酸钠与 N-(4-磺酸基苯基) 马来酰亚胺共聚物调节钻井液的流变性；U. S. Pat. No. 4581147 (Homer Branch) 揭示出磺化苯乙烯马来酰亚胺共聚物是有效的分散剂；U. S. Pat. No. 4812244 (Horace F. Lawson) 揭示出磺化苯乙烯马来酰亚胺共聚物与丙烯酸和丙烯酸酯共聚物的掺合物改善钻井液流变性。

在钻井过程中由于岩屑的侵入和分散而又无法降低钻井液固相含量时，必须用钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂来调节钻井液的流变性。上述钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂都是阴离子型助剂，能拆散粘土颗粒在泥浆中所形成的网架结构，调节钻井液的流变性，但同时会削弱钻井液对粘土的抑制性，使屈服值增高，难以实现低固相。

为了抑制粘土分散和膨胀,出现了有机阳离子聚合物粘土稳定剂。U. S. Pat. No. 4366072(Homer C. HcLaughlin)揭示出聚二丙烯基二甲基氯化铵作粘土稳定剂, U. S. Pat. No. 5160642(John A Schield)揭示出聚马来酰亚胺季铵盐作粘土稳定剂。上述季铵盐能抑制粘土页岩分散和水化膨胀,但没有降粘作用。

为了提高钙容量 U. S. Pat. No. 4207405(William F. Masler)揭示出聚马来酸酐与亚磷酸聚合物, U. S. Pat. No. 4239648(Alan Marshall)揭示出丙烯酸与次磷酸聚合物。这些聚合物具有很高的抗盐性,但不能降低钻井液的粘度。

本发明的目的是提供一个高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂及其制备方法,这种钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂可以在深井遇到的高温高压和高矿化度下高效调节钻井液的流变性,显著地降低钻井液粘度,稳定粘土和页岩,更有效地提高钻井速度。

### 发明概要

本发明的一个目的是提供一种水基钻井液助剂或钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂;本发明的另一个目的是提供一个在深井遇到的高温高压下能够维持钻井液高效性和稳定性的钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂;本发明的另一个目的是提供一个高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂。本发明的另一个目的是提供一个制备高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂的工艺方法。

为了完成本发明的这些目的,按照本发明的目的提供一种高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或稀释剂是由烯酸、烯酸的酯、含有不饱和烯键的酰胺或亚酰胺、含有不饱和烯键的磺酸、含有不饱和烯键的季铵盐和亚磷酸或次磷酸化学反应生成的聚合物。

在本发明的一个例子中,本发明提供一个高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂是由丙烯酸、丙烯酸-2-羟基丙酯、N-(4-磺酸基苯基)马来酰亚胺、丙烯基三甲基氯化铵和亚磷酸化学反应生成的聚合物,这个聚合物分子含有 25—80 个单体单元,它们具有重量平均分子量 3,000—11,800,最佳分子量 3,400—6,000。

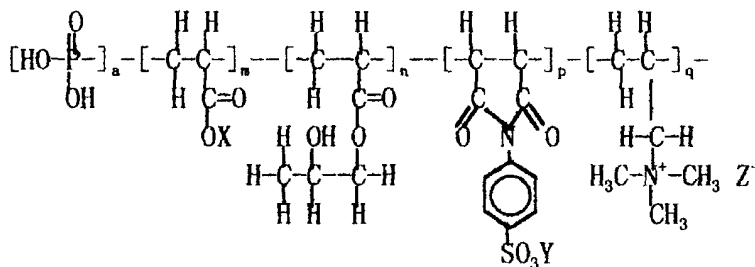
在本发明的另一个例子中,本发明提供一个高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂是由丙烯酸、丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酰胺、丙烯酸-2-磺酸基丙酯、二丙烯基二甲基氯化铵和亚磷酸化学反应生成的聚合物,这个聚合物含有 29—90 个单体单元,重量平均分子量 2,600—11,000,最佳分子量 5,200—8,000

本发明也提供制备本发明的高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂的方法,包括步骤是:将烯酸、烯酸的酯、含有烯键磺酸、含有烯键季铵盐、含有烯键酰胺或亚酰胺和亚磷酸或次磷酸加入含有溶剂的反应釜中,加入聚合催化剂,加热溶剂中的反应物引发聚合反应,维持反应时间,加入链终止剂,分离溶剂,用碱中和,喷雾干燥得到本发明的产品。

### 发明详细说明

本发明提供一个高温高压高矿化度水基钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂是由烯酸、烯酸的酯、含有烯键的酰胺、含有烯键的磺酸、含有烯键的季铵盐和亚磷酸或次磷酸发生化学反应生成的聚合物。这里烯酸指的是丙烯酸、甲基丙烯酸；烯酸的酯指的是丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯；含有烯键的酰胺或亚酰胺指的是丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺；含有烯键的磺酸指的是丙烯酸-2-磺酸基丙酯、丙烯酸-2-磺酸基乙酯、N-(4-磺酸基苯基)马来酰亚胺；含有烯键的季铵盐指的是丙烯基三甲基氯化铵、丙烯基三甲基溴化铵、丙烯基三甲基碘化铵、丙烯基三甲基碳酸氢铵、二丙烯基二甲基氯化铵、二丙烯基二甲基溴化铵、二丙烯基二甲基碘化铵、二丙烯基二甲基碳酸氢铵；这里说的亚磷酸、次磷酸指的是亚磷酸、亚磷酸钠、亚磷酸钾、亚磷酸铵、次磷酸、次磷酸钠、次磷酸钾、次磷酸铵。这个聚合物分子有20—90个单体单元。

在本发明的一个例子中，本发明提供一个高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂是由丙烯酸、丙烯酸-2-羟基丙酯、N-(4-磺酸基苯基)马来酰亚胺、丙烯基三甲基氯化铵和亚磷酸化学反应生成的聚合物，这个聚合物分子有20—80个单体单元，其结构式如下：



式中：X和Y代表H, K, Na, NH<sub>4</sub>

Z代表Cl, Br, I, HCO<sub>3</sub>

m=6—18, 最佳m=8—12

n=3—10, 最佳n=2—6

p=6—22, 最佳p=8—12

q=3—20, 最佳q=4—6

摩尔比 m:n:p:q=(6-18):(3-10):(6-22):(3-20), 最佳(8-12):(2-6):(8-12):(4-6); a:(m+n+p+q)=1:7, 最佳1:6; 重量平均分子量为3,000—11,800, 最佳分子量为3,400—6,000。

在本发明的另一个例子中，本发明提供一个高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂是由丙烯酸、丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酰胺、丙烯酸-2-磺酸基丙酯、二丙烯基二甲基氯化铵和亚磷酸化学反应生成的共聚物，这个共聚物具有26—90个单体单元，其结构式如下：





干燥，收 278g 粉末产品。

例 2. 向装有搅拌器、回流冷凝器、温度计和加热装置的反应容器中，加 H<sub>2</sub>O 1600 份，丙烯酸 36 份，丙烯酸-2-羟基丙酯 65 份，丙烯酸-2-磺酸基丙酯 131 份，丙烯酰胺 35 份，二丙烯基二甲基氯化铵 81 份，亚磷酸 33 份，在不断搅拌下加热至 50℃，加 7 份过氧化氢，反应 2 小时，加 7 份苯甲醛，用 30% NaOH 水溶液中和至 pH=8，将溶液喷雾干燥，收 427 份粉末产品。

例 3. 流变性评价

测试钻井液流变性用仪器：

Fann<sup>®</sup> Model 35SA Viscometer (Fann Instrument Co., U.S.A.)

Roller Oven (Fann Instrument Co., U.S.A.)

Multi-Mixer (Fann Instrument Co., U.S.A.)

Aging Cell (Fann Instrument Co., U.S.A.)

测试方法：采用 API Recommended Practice Standard Procedure for Field Testing Drilling Fluids (API RP 13B Eleventh Edition May 1, 1985)

1. 在淡水泥浆中测试

制备基浆：向多头混合器杯中加 H<sub>2</sub>O 458g，在不断搅拌下加无水碳酸钠 1.38g，加膨润土 41g，搅拌 20 分钟，放置过夜，即为基浆。

测试泥浆的制备：将 0.5g 样品和 500g 基浆加入多头混合器的不锈钢杯中，在不断搅拌下用氢氧化钠调 pH=10.0-10.5，搅拌 20 分钟，在室温下放置过夜，确保化学平衡。测室温泥浆的流变性。含样品的泥浆放入老化罐中，充氮气，在滚动老化炉中维持 240℃ 滚动 16 小时，用氢氧化钠调冷泥浆的 pH=10.0-10.5，搅拌 20 分钟，用 35SA 型粘度计测流变性。

表 1. 在淡水泥浆中测试

助剂	助剂加量 (wt%)	室温					240℃ 滚动老化 16 小时				
		AV	PV	YP	Gels	pH	AV	PV	YP	Gels	pH
基浆		40.5	10.0	35.0	68.0/96.0	10.0	太稠无法测				
例 1 样	0.1	6.0	5.0	1.0	0/0	10.0	7.0	6.0	1.0	0.5/0.5	9.8
例 2 样	0.1	6.2	5.5	0.75	0/0	10.0	7.5	7.0	0.5	0.5/0.5	9.8
FeCrLs	1.0	11.0	5.0	6.0	7.0/10.0	10.0	太稠无法测				
SSM	1.0	11.5	10.5	1.0	1.0/8.0	10.0	24.5	12.0	12.0	28.0/38.0	9.6

注：FeCrLs—铁铬木质素磺酸盐

SSM—磺化苯乙烯马来酸酐共聚物

表 1 显示出与 FeCrLs 和 SSM 比较的测试结果，本发明大大地改善钻井液流变性。

## 2. 在饱和 NaCl 水泥浆中测试

饱和 NaCl 水基浆配方：膨润土 172g，无水碳酸钠 5.8g，饱和 NaCl 水溶液 2610g，基浆和泥浆配制方法如例 3 中 1 所述。泥浆性能如表 2 所示。

表 2. 在饱和 NaCl 水泥浆中测试

助剂	助剂加量 (wt%)	室温					240℃滚动老化 16 小时				
		AV	PV	YP	Gels	pH	AV	PV	YP	Gels	pH
例 1 样	0.1	5.5	4.5	1.0	2.0/3.0	10.0	6.5	6.0	0.5	2.5/3.5	9.8
例 2 样	0.1	6.0	5.5	0.5	2.0/3.5	10.0	6.7	6.7	0.25	3.0/3.5	9.8

## 3. 在饱和石膏泥浆中测试

饱和石膏水基浆配方：膨润土 172g，无水碳酸钠 5.8g，纯水 1920g，石膏 3.84g。

表 3. 在饱和石膏泥浆中测试

助剂	助剂加量 (wt%)	室温					240℃滚动老化 16 小时				
		AV	PV	YP	Gels	pH	AV	PV	YP	Gels	pH
例 1 样	0.1	6.0	5.0	1.0	0.5/0.5	10.0	6.3	5.6	0.7	0.5/0.5	10.0
例 2 样	0.1	6.6	5.7	0.9	0.5/0.5	10.5	7.2	6.5	0.75	0.5/1.0	9.8

## 4. 在饱和 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 及重晶石泥浆中测试

基浆配方：饱和 NaCl 水溶液 136kg，饱和 CaCl<sub>2</sub> 水溶液 62kg，STF 1.5kg，STV 1.5kg，膨润土 8.67kg，重晶石 96.39kg。

表 4. 在饱和 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 及重晶石泥浆中测试

助剂	助剂加量 (wt%)	室温					240℃滚动老化 16 小时				
		AV	PV	YP	Gels	pH	AV	PV	YP	Gels	pH
基浆		160	24	136	210/280	10.0	太稠无法测				
例 1 样	0.1	14.5	13.0	1.5	2.0/4.0	10.0	15.5	13.0	2.5	2.5/4.6	9.8
例 2 样	0.1	15.0	13.0	2.0	2.5/4.6	10.0	16.5	13.0	3.5	3.0/6.0	9.6
SSM	3.0	23.0	16.0	7.0	26.0/36.0	10.0	22.5	16.0	6.5	32.0/46.0	9.6

从 1 到 4 测试结果说明，本发明的流变性稳定剂或稀释剂大大地改善钻井液的流变性，特别是在高温高压高矿化度钻井具有优秀的特性。

### 例 4. 粘土页岩膨胀抑制率测试

将在 105±2℃下烘 4 小时的膨润土 10.00g，装入页岩膨胀仪测筒中，在压力机上加 2.86MPa 压力保持 5 分钟，制得试验岩芯。把装有岩芯的测筒安装在页岩膨胀测试仪上，将浓度为 5%的试样溶液注入测筒，测 7 小时的线膨胀量。同时用蒸馏水做空白实验。

相对膨胀抑制率= $(\Delta H_1 - \Delta H_2) / \Delta H_1 \times 100\%$

式中： $\Delta H_1$ —蒸馏水岩芯线膨胀量

$\Delta H_2$ —5%试样溶液岩芯线膨胀量

表 5. 抑制粘土页岩吸水膨胀抑制率

助剂	粘土页岩膨胀抑制率
例 1 样品	86%
例 2 样品	82%

显然，本发明的聚合物具有很好的稳定粘土和页岩吸水膨胀功能。

本发明的高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂或钻井液稀释剂是一种两性离子聚合物，具有很强的络合能力，可通过阴离子基团羧基 $[-COOH]$ 、磺酸基 $[-SO_3H]$ 和季铵阳离子基团，以及羟基 $[-OH]$ 、酰胺基、酯基吸附在粘土带正电荷的端面和带负电荷的平面，拆散粘土间形成的卡片房子结构，对粘土包覆。本发明的聚合物是一种高温高压高矿化度钻井液流变性稳定剂、钻井液稀释剂、粘土页岩稳定剂。