

一种小阳离子有机胺页岩抑制剂的合成及性能研究

李 佳¹, 蒲晓林^{2*}, 戎克生³, 杨彦东³, 都伟超¹

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;

2. 西南石油大学. 石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500;

3. 新疆油田公司工程技术研究院, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要:以 *N*-甲基二乙醇胺和溴乙烷为原料合成了甲基乙基二羟乙基溴化铵小阳离子有机胺页岩抑制剂。采用单因素法考查了 *N*-甲基二乙醇胺和溴乙烷的摩尔比、反应温度和反应时间对产率的影响, 确立了最优反应条件: *N*-甲基二乙醇胺和溴乙烷摩尔比为 1:1.4, 反应温度为 50℃, 反应时间为 22 h。产物经红外光谱表征为目标产物。采用线性膨胀率实验、粒度分布实验、页岩滚动回收实验、X 射线衍射等方法对甲基乙基二羟乙基溴化铵进行了抑制性能评价, 结果表明其抑制性能良好。

关键词: 钻井液; 页岩抑制剂; 合成; 性能评价; 小阳离子

中图分类号: TE254.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0128-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.030

Synthesis and evaluation of a small cation organic amine shale inhibitor

LI Jia¹, PU Xiao-lin^{2*}, RONG Ke-sheng³, YANG Yan-dong³, DU Wei-chao¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2 College of Petroleum and Natural Gas Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500,

China; 3. Engineering Technology Research Institute, Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, China)

Abstract: Ethyl-bis-(2-hydroxy-ethyl)-methyl-ammonium bromide is synthesized as a small cationic organic amine shale inhibitor by using *N*-methyl-diethanolamine and the bromoethane as raw materials. The effects of molar ratio of *N*-methyl-diethanolamine and bromoethane, reaction temperature and reaction time on the yield are investigated by single-factor method. The optimum reaction conditions are determined as follows: 1:1.4 of the molar ratio of *N*-methyl-diethanolamine to bromoethane, 50℃ of the reaction temperature and 22 hours of the reaction time. The product was characterized by IR spectroscopy. The inhibition performance of ethyl-bis-(2-hydroxy-ethyl)-methyl-ammonium bromide is evaluated by linear expansion test, particle size distribution experiment, shale rolling recovery experiment and X-ray diffraction. The results show that the obtained cationic organic amine shale inhibitor has good inhibition performance.

Key words: drilling fluids; shale inhibitor; synthesis; performance evaluation; small cation

井壁失稳是钻井工程中常遇到的井下复杂情况, 其中一个重要原因是泥页岩的水化膨胀和分散, 这也是至今尚未完全解决的一大技术难题^[1]。最初, 钻井通常采用水基钻井液, 但在钻遇泥页岩地层时出现大面积垮塌。为解决泥页岩水化膨胀分散问题, 开始采用油基钻井液钻井, 但其废弃物不好处理, 环保性能差且成本高。因此, 研制抑制性能优良的水基钻井液用抑制剂具有重要意义^[2-5]。

大量研究表明, 高性能水基钻井液具有和油基钻井液相当的抑制性, 而其中起主要抑制作用的是聚胺抑制剂。聚胺抑制剂抑制效果良好, 但其抑制机理主要以包被为主, 对膨胀性泥页岩抑制效果一般。国内外早期研制的小分子质量胺类抑制剂如四甲基氯化铵、二甲基二烯丙基氯化铵、NH₄Cl 等主要

抑制膨胀性泥页岩, 其抑制机理主要以擦层为主, 但整体抑制效果不佳, 且易分解出有害气体 NH₃, 不能在油田上广泛使用。

笔者以 *N*-甲基二乙醇胺和溴乙烷为原料, 合成了甲基乙基二羟乙基溴化铵小阳离子有机胺类页岩抑制剂^[6-8], 并研究了其最佳合成条件。通过粒度分布实验、页岩滚动回收实验、线性膨胀实验、X 射线衍射等抑制性评价实验对其抑制性能进行了探究^[9]。

1 实验部分

1.1 药品及仪器

N-甲基二乙醇胺、溴乙烷、无水乙醇、乙酸乙酯、四苯硼钠、氯化胆碱, 均为分析纯, 成都科龙试剂

收稿日期: 2016-06-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2013CB228003)

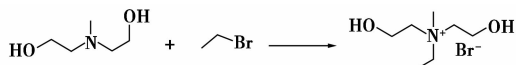
作者简介: 李佳(1991-), 女, 硕士生, 研究方向为钻完井液化学, lijia199110@163.com; 蒲晓林(1957-), 男, 本科, 教授, 研究方向为油气井工
作液及应用, 通讯联系人, puxiaolin@vip.sina.com。

厂生产。

WQF-520 FTIR 型傅里叶红外光谱仪,北京瑞利分析仪器公司生产;CPZ-2 型双通道常温常压膨胀仪,青岛同春石油仪器有限公司生产;BRGL-7 型滚子加热炉,青岛同春石油仪器有限公司生产;Mastersizer 2000 型激光散射粒度分布分析仪,日本 HORIBA 公司生产;X Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪,PANalytical B. V. 公司生产。

1.2 甲基乙基二羟乙基溴化铵的合成

取定量 *N*-甲基二乙醇胺于三口烧瓶中,通氮数分钟后升至所需温度。加入定量溴乙烷,冷凝回流反应数小时。冷却至室温后,用乙酸乙酯和无水乙醇按 4:1 的混合物重结晶产物后得白色沉淀,在真空干燥箱中烘干至恒重。取装有适量纯水的烧杯,将四苯硼钠溶于水,加入适量产物,观察到杯中出现白色沉淀,初步鉴定有季铵盐生成。反应方程式为:



1.3 红外光谱分析

产物经提纯干燥后用 KBr 压片,在 WQF-520 FTIR 型傅里叶红外光谱仪上测得红外谱图。

1.4 抑制性能研究

1.4.1 淡水基浆配置

取适量纯水于容器中,边搅拌边缓慢加入适量膨润土和纯碱,搅拌 2~3 h,室温下陈化 24 h 后待用。

1.4.2 粒度分析实验

在质量分数为 4% 的膨润土基浆中加入不同页岩抑制剂,充分搅拌后,测试页岩抑制剂对膨润土粒径的影响。

1.4.3 滚动回收率实验

称取 50.0 g 的 6~8 目岩屑于高温老化罐内,并加入 350 mL 左右所评价的不同页岩抑制剂溶液,105℃ 下热滚 16 h 后取出。岩屑颗粒经水淋洗后过 40 目筛子,(105±3)℃ 下烘干至恒重,称量,记为 *M*,回收率 *R* 计算式为:

$$R = (M/50) \times 100\%$$

1.4.4 线性膨胀实验

先测量测桶深度 L_1 ,然后取 10 g 于 105℃ 烘干的 100 目膨润土粉末并装于测桶中,在压力机上以 4 MPa 压力压 5 min,测量测桶深度 L_2 。加入不同质量分数的溶液,记录初始读数 R_1 和 0.5、1、2、3 h 及 16 h 后的读数,16 h 后的读数用 R_3 表示,膨胀率计

算式为:

$$S = [(R_3 - R_1)/(L_1 - L_2)] \times 100\%$$

1.4.5 X 射线衍射

在质量分数为 1% 的膨润土基浆中加入不同的抑制剂,搅拌 2 h 后再高速搅拌 30 min,离心,洗涤,抽滤后取湿样进行 X 射线衍射测试。

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

2.1.1 反应物物质的量的比优化

保持其他反应条件不变,反应物在 55℃ 下反应 22 h,反应物物质的量的比对产物产率的影响如图 1 所示。

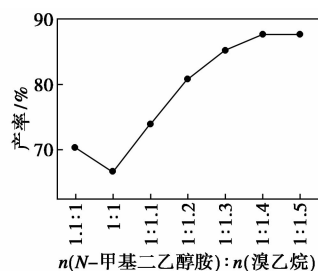


图 1 原料物质的量的比对产物产率的影响

由图 1 可知,随着溴乙烷物质的量的增加,产物产率逐渐增加。理论上溴乙烷和 *N*-甲基二乙醇胺应按物质的量的比为 1:1 反应,但因为溴乙烷沸点较低,容易挥发,所以实际反应中溴乙烷应过量。在 *N*-甲基二乙醇胺和溴乙烷的物质的量比为 1:1.4 时,产物产率最高,因此,*N*-甲基二乙醇胺和溴乙烷的最佳物质的量比为 1:1.4。

2.1.2 反应温度优化

保持其他反应条件不变,当 *N*-甲基二乙醇胺和溴乙烷物质的量比为 1:1.4,反应 22 h,反应温度对产物产率的影响如图 2 所示。

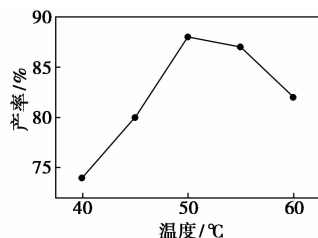


图 2 反应温度对产物产率的影响

由图 2 可知,随着反应温度的上升,产物产率增加,当反应温度升至 50℃ 左右产率最高。这是由于当反应温度上升时,反应物分子运动速度加快,碰撞几率增加,产率也相应增加;当反应温度

过高时,溴乙烷挥发较多,实际参与反应的量减少,所以反应温度升高产率反而下降。因此,反应最佳温度为 50℃。

2.1.3 反应时间优化

保持其他反应条件不变,当 *N*-甲基二乙醇胺和溴乙烷的物质的量比为 1:1.4,反应温度为 50℃ 时,反应时间对产物产率的影响如图 3 所示。

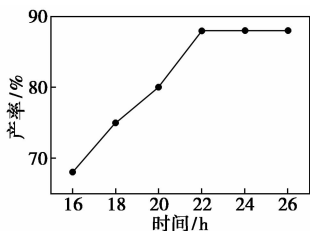


图 3 时间对产物产率的影响

由图 3 可知,随着反应时间的增加,产物产率不断增加,反应时间达 22 h 以后,产率几乎不变。这是因为随着反应时间的不断增加,反应物反应越来越彻底,产率也随之增加。因此,最佳反应时间为 20 h。

2.2 红外表征

用 WQF-520 FTIR 型傅里叶红外光谱仪对所得产物进行表征,结果如图 4 所示。

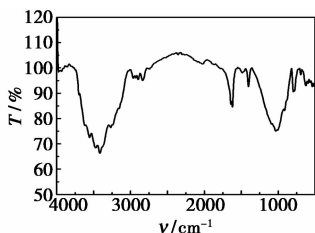


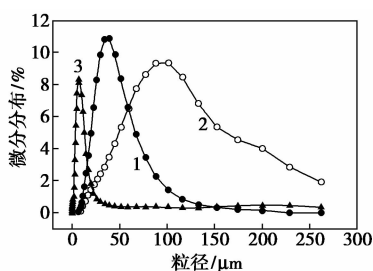
图 4 产物的红外光谱图

由图 4 可以看出,3 426 cm^{-1} 附近出现的 1 个强而宽的吸收峰是—OH 的伸缩振动吸收峰,说明产物中存在羟基;2 910 cm^{-1} 处为—CH₃ 中 C—H 键的伸缩振动吸收峰;2 866 cm^{-1} 处为—CH₂—的伸缩振动吸收峰;876 cm^{-1} 处为 C—N 伸缩振动,为季铵基的伸缩振动吸收峰。用四苯硼钠鉴定其为季铵盐。综合以上分析,可以表明合成产物为目标产物。

2.3 抑制性能评价

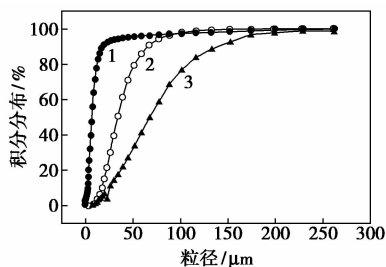
2.3.1 粒度分析实验

在 4% 膨润土基浆里加入 2% 氯化胆碱、2% 甲基乙基二羟乙基溴化铵后膨润土颗粒微分分布如图 5 所示,积分分布如图 6 所示。



1—膨润土;2—甲基乙基二羟乙基溴化铵;3—氯化胆碱

图 5 不同抑制剂对基浆粒度微分分布的影响



1—膨润土;2—氯化胆碱;3—甲基乙基二羟乙基溴化铵

图 6 不同抑制剂对基浆粒度积分分布的影响

由图 5 和图 6 可知,加入抑制剂之前,膨润土颗粒中径为 8.99 μm ,平均粒径 13.67 μm ,加入抑制剂后,膨润土颗粒粒径明显增加。加入 2% 氯化胆碱后,中径为 48.87 μm ,平均径为 55.25 μm 。而加入 2% 甲基乙基二羟乙基溴化铵后,黏土颗粒粒径增加更明显,中径为 67.83 μm ,平均径为 76.27 μm 。因为氯化胆碱和甲基乙基二羟乙基溴化铵均含有羟基和铵根离子,可通过氢键和静电作用力吸附在膨润土颗粒表面,起部分包裹作用,防止其过度分散。

2.3.2 滚动回收率实验

分别称取 50.0 g 的 6~8 目岩屑于高温老化罐内,分别加入 350 mL 自来水、2% 氯化胆碱和 2% 甲基乙基二羟乙基溴化铵溶液。105℃ 下热滚 16 h 后取出。红土颗粒经水淋洗并过 40 目筛子,(105 ± 3)℃ 下烘干 24 h 至恒重,称量,结果如表 1 所示。

表 1 不同抑制剂对岩屑回收率的影响

	纯水	2% 氯化胆碱	2% 甲基乙基二羟乙基溴化铵
回收质量/g	5.3	12.15	14.62
回收率/%	15.6	25.3	30.1

由表 1 可知,加入抑制剂之前,岩屑的回收率仅有 15.6%,加入 2% 氯化胆碱和 2% 甲基乙基二羟乙基溴化铵溶液后,岩屑的回收率明显提高,分别可达 25.3% 和 30.1%。因为氯化胆碱和甲基乙基二

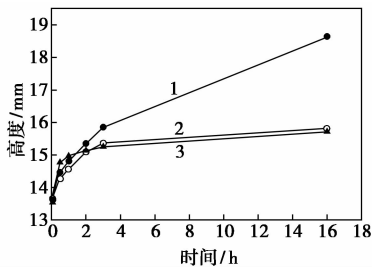
羟乙基溴化铵均含有羟基和铵根离子,可通过氢键和静电作用力吸附在膨润土颗粒表面,防止其过度分散。甲基乙基二羟乙基溴化铵比氯化胆碱含有的羟基多,吸附能力更强,岩屑的回收率也较高。

2.3.3 线性膨胀实验

将膨润土过100目筛子后制样,进行线性膨胀实验,结果如表2所示,膨胀过程如图7所示。

表2 不同抑制剂的线性膨胀评价

实验号	测试溶液	样心 厚度/ mm	膨胀 差值/ mm	膨润土 16 h 线性 膨胀率/%
1	纯水	10.84	5.15	47.51
2	2% 甲基乙基二羟乙基溴化铵	10.90	2.91	26.72
3	2% 氯化胆碱	10.88	3.22	29.60



1—膨润土;2—氯化胆碱;3—甲基乙基二羟乙基溴化铵

图7 不同抑制剂作用下膨润土膨胀过程

由表2可知,加抑制剂之前,膨润土的线性膨胀率高达47.51%,加入2%氯化胆碱和2%甲基乙基二羟乙基溴化铵溶液后,膨润土的线性膨胀率显著减少,仅26.72%。由图7可知,加入纯水,膨润土的膨胀高度随着时间的增加而持续增加。加入2%氯化胆碱和甲基乙基二羟乙基溴化铵溶液,膨润土的膨胀高度在前3h明显增加,而3h后膨胀高度增加非常缓慢,且增加量小。因为氯化胆碱和甲基乙基二羟乙基溴化铵分子质量小,且能游离出铵根离子,进入晶层之间,利用氢键作用力拉紧晶层,从而降低膨润土的膨胀率。

2.3.4 X射线衍射

采用不同抑制剂处理后的膨润土进行XRD分析。结果表明,湿态膨润土的晶层间距为1.94 nm,经不同抑制剂处理后,膨润土的晶层间距变小。经氯化胆碱处理后,膨润土间距为1.57 nm,而经甲基乙基二羟乙基溴化铵处理后,膨润土间距仅为1.38 nm。由此可知,两者均可进入膨润土晶层之

间,吸附在内表面上,拉紧晶层,促使晶层间脱水并且阻止水进入晶层,能有效阻止膨润土膨胀。

3 结论

(1)合成甲基乙基二羟乙基溴化铵的最佳条件:*N*-甲基二乙醇胺和溴乙烷物质的量的比为1:1.4,反应温度为55℃,反应时间为20 h。该反应原理简单,反应条件温和,成本不高。

(2)用甲基乙基二羟乙基处理过的膨润土线性膨胀率可降至26.72%,颗粒平均粒径由13.67 μm增加至55.25 μm,晶层间距缩小了0.56 nm,岩屑的滚动回收率增加约15%。综合分析,该产品抑制性良好。

参考文献

- [1] Anderson R L, Ratcliffe I, Greenwell H C, *et al.* Clay swelling—a challenge in the oilfield[J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 98(3): 201–216.
- [2] Dye W M, Daugereau K, Hansen N A, *et al.* New water-based mud balances high-performance drilling and environmental compliance[J]. *SPE Drilling & Completion*, 2006, 21(4): 255–267.
- [3] 杨小华. 提高井壁稳定性的途径及水基防塌钻井液研究与应用进展[J]. *中外能源*, 2012, 17(5): 53–57.
- [4] Morton E K, Bomar B B, Schiller M W, *et al.* Selection and evaluation criteria for high-performance drilling fluids[C]. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers, 2005.
- [5] Patel A, Stamatakis S, Young S, *et al.* Advances in inhibitive water-based drilling fluids—can they replace oil-based muds? [C]// *International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers, 2007.
- [6] 蔡丹, 张洁, 陈刚. 羧-胺类小分子页岩抑制剂的抑制性研究[J]. *油田化学*, 2014, 31(1): 5–8.
- [7] Awkal M, Jonquieres A, Clement R, *et al.* Synthesis and characterization of film-forming poly(urethaneimide) cationomers containing quaternary ammonium groups[J]. *Polymer*, 2006, 47(16): 5724–5735.
- [8] Letaief S, Tonle I K, Diaco T, *et al.* Nanohybrid materials from inter-layer functionalization of kaolinite. Application to the electrochemical preconcentration of cyanide[J]. *Applied Clay Science*, 2008, 42(1): 95–101.
- [9] Li Y, Zhu H, Yang C, *et al.* Synthesis and super retarding performance in cement production of diethanolamine modified lignin surfactant[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 52: 116–121. ■