



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107353373 A

(43)申请公布日 2017. 11. 17

(21)申请号 201710714840.8

(22)申请日 2017.08.19

(71)申请人 新沂市中诺新材料科技有限公司

地址 221400 江苏省徐州市新沂市新安镇  
圣丰大厦1号楼9室

(72)发明人 鲍荣

(51) Int. Cl.

C08F 289/00(2006.01)

C08F 220/56(2006.01)

C08F 220/04(2006.01)

C08F 220/58(2006.01)

C08F 226/10(2006.01)

C09K 8/035(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物  
降滤失剂的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,以腐殖酸钾,丙烯酰胺,烷基丙烯酸,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,N-乙基吡咯烷酮等为原料,通过水溶液聚合方法制备出抗高温降滤失剂,其合成最佳条件为:腐殖酸钾30~50份,丙烯酰胺15~25份,烷基丙烯酸5~15份,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸10~20份,N-乙基吡咯烷酮5~15份。本发明通过氧化还原引发剂引发单体发生聚合反应,得到一种大分子接枝聚合物降滤失剂,该产品在淡水、饱和盐水和复合盐水钻井液中均有良好的降滤失性能,能抗200℃高温,使用方便。

1. 一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

1) 在装有30~50份腐殖酸钾的反应釜中加入60~100份去离子水,室温搅拌溶解后,用碱性试剂调节pH至10~11,然后加入6~10重量份甲醛、6~10重量份磺化剂亚硫酸氢钠,搅拌升温至70~75℃,反应3~4h后降温;

2) 将15~25份丙烯酰胺、5~15份烷基丙烯酸、10~20份2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、5~15份N-乙烯基吡咯烷酮溶于70~150份去离子水中后加入步骤1)中反应釜,搅拌0.5h,同时加入0.13~0.25份引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料,升温,将0.27~0.5份引发剂(过硫酸钠、亚硫酸氢钠)配成溶液,慢慢交替加入反应釜中,滴加时间为0.5h,滴加完毕后在55~60℃保温4h,出料,冷却得到磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂。

2. 根据权利要求1所述一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,其特征在于步骤1)中碱性试剂为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,其特征在于步骤1)中腐殖酸钾、甲醛、亚硫酸氢钠、去离子水的质量比为5:1:1:2。

4. 根据权利要求1所述一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,其特征在于步骤1)至步骤2)中腐殖酸钾、丙烯酰胺、烷基丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、N-乙烯基吡咯烷酮质量比为6:3:2:3:3~10:5:1:3:1。

5. 根据权利要求1所述一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,其特征在于步骤2)中氧化/还原引发剂比例n过硫酸钠:n亚硫酸钠=1.3:1。

6. 根据权利要求1所述一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,其特征在于步骤1)中搅拌速度为100~150r/min,步骤2)中搅拌速度为300~400r/min。

7. 根据权利要求1所述一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,其特征在于步骤1)至步骤2)中的反应釜为陶瓷电加热反应釜。

8. 根据权利要求1所述一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,其特征在于所述聚合物降滤失剂重均为分子量90~140万。

9. 根据权利要求1所述一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,其特征在于所述乳酸-铬基化膨润土材料制备方法如下:

步骤1、将7.08份硝酸铬、18.91份硝酸锌、7.35份硝酸铝和5.68份硝酸铁溶于100份水中得到混合盐溶液,将5.35份氢氧化钠和2.84份碳酸钠溶于50份水中,配制成混合碱溶液,将混合碱溶液缓慢滴加到剧烈搅拌的混合盐溶液中,当混合盐完全沉淀后停止滴加混合碱溶液,取底部沉淀物在70℃下搅拌晶化24h后水洗过滤,干燥备用;

步骤2、将36份氧化钆与4份盐酸混合充分反应后蒸发过量盐酸,加入过量水,再加入氨水至稀土完全沉淀,过滤,水洗至无氯离子,得到氢氧化钆,将氢氧化钆与过量水混合,得到悬浮液,加热至60℃后边搅拌边加入乳酸水溶液保温反应5h,蒸发过量水析出产物过滤干燥得到乳酸钆化合物,将乳酸钆化合物与步骤1中产物混合后加入50份钠基膨润土进行捏合得到乳酸-铬基化膨润土材料。

## 一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钻井液降滤失剂制备领域,特别涉及一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 钻井液滤失量过大时不仅会导致钻井液的流失,还会引起井壁失稳、井壁坍塌、污染储层等各种问题。降滤失剂是钻井作业用量最大的材料之一,在钻井液中加入适量的降滤失剂可达到很好的降滤失效果。一旦抗高温降滤失剂在钻井液中发生降解,钻井液的抗温性大幅下降就会引起钻井液流变性变差,钻井液絮凝分层,甚至出现恶性滤失、泥饼变厚等问题,造成卡钻、埋钻、井塌等各种事故。目前国内常用的磺化酚醛树脂类降滤失剂和磺化褐煤树脂降滤失性效果好,能抗180℃高温,但用量较大,且在使用时存在在盐水中黏度损失,容易被高价离子污染等缺陷,严重限制了其应用范围。

[0003] 另外随着石油开采量的加大,很多油田都进入高温深层采油区,开采难度越来越大,部分开采区域要求降滤失剂能抗200℃以上高温。耐温抗盐型聚合物类降滤失剂在油田开发中具有很大的应用潜力,本发明研制出一种既能抗高温,又能抗盐的降滤失剂,能够解决深层油田油气开采过程中钻井液滤失量过大问题,为高温深层油气开发提供新的突破口。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,该降滤失剂在淡水、饱和盐水和复合盐水钻井液中均有良好的降滤失性能,能抗200℃高温,使用方便。

[0005] 一种钻井液用抗高温降滤失剂的制备方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

1) 在装有30~50份腐殖酸钾的反应釜中加入60~100份去离子水,室温搅拌溶解后,用碱性试剂调节pH至10~11,然后加入6~10重量份甲醛、6~10重量份磺化剂亚硫酸氢钠,搅拌升温至70~75℃,反应3~4h后降温;

2) 将15~25份丙烯酰胺、5~15份烷基丙烯酸、10~20份2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、5~15份N-乙烯基吡咯烷酮溶于70~150份去离子水中后加入步骤1)中反应釜,搅拌0.5h,同时加入0.13~0.25份引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料,升温,将0.27~0.5引发剂(过硫酸钠、亚硫酸氢钠)配成溶液,慢慢交替加入反应釜中,滴加时间为0.5h,滴加完毕后在55~60℃保温4h,出料,冷却得到磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂。

[0006] 有益效果:本发明提供一种钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的制备方法,该降滤失剂抗盐能力强,原料相对容易获取,在制备过程中过程加入了引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料,其是一种高效活性物质,具有惊人的催化性能,有利于合成样品过程中单体的聚合,将分子链长度控制在所需范围内。以丙烯酰胺、烷基丙烯酸、2-丙烯酰胺

基-2-甲基丙磺酸、N-乙基吡咯烷酮为主要单体合成的该产品，抗温抗盐能力突出，且其在钻井液中较低浓度的用量即可大幅度降低钻井液滤失量。

### 具体实施方式

#### [0007] 实施例1

在装有50份腐殖酸钾的反应釜中加入100份去离子水，室温搅拌溶解后，用碱性试剂调节pH至10~11，然后加入10重量份甲醛、10重量份磺化剂亚硫酸氢钠，搅拌升温至70~75℃，反应3~4h后降温，

将25份丙烯酰胺、5份烷基丙烯酸、10份2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、10份N-乙基吡咯烷酮溶于100份去离子水中后加入步骤1)中反应釜，搅拌0.5h，同时加入0.2份引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料，升温，将0.4份引发剂(过硫酸钠、亚硫酸氢钠，n过硫酸钠:n亚硫酸氢钠=1.3:1)配成溶液，慢慢交替加入反应釜中，滴加时间为0.5h，滴加完毕后在55~60℃保温4h，出料，冷却得到磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂。

#### [0008] 上述乳酸-铬基化膨润土材料制备方法如下：

步骤1、将7.08份硝酸铬、18.91份硝酸锌、7.35份硝酸铝和5.68份硝酸铁溶于100份水中得到混合盐溶液；将5.35份氢氧化钠和2.84份碳酸钠溶于50份水中，配制成混合碱溶液，将混合碱溶液缓慢滴加到剧烈搅拌的混合盐溶液中，当混合盐完全沉淀后停止滴加混合碱溶液，取底部沉淀物在70℃下搅拌晶化24h后水洗过滤，干燥备用；

步骤2、将36份氧化钪与4份盐酸混合充分反应后蒸发过量盐酸，加入过量水，再加入氨水至稀土完全沉淀，过滤，水洗至无氯离子，得到氢氧化钪，将氢氧化钪与过量水混合，得到悬浮液，加热至60℃后边搅拌边加入乳酸水溶液保温反应5h，蒸发过量水析出产物过滤干燥得到乳酸钪化合物，将乳酸钪化合物与步骤1中产物混合后加入50份钠基膨润土进行捏合得到乳酸-铬基化膨润土材料。实施例2

与实施例1完全相同，不同在于：加入腐殖酸钾30份，去离子水60份，甲醛6份，亚硫酸氢钠6份；加入丙烯酰胺15份，烷基丙烯酸10份，2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸15份，N-乙基吡咯烷酮15份溶于110份去离子水，加入0.17份引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料，0.34份引发剂。

#### [0009] 实施例3

与实施例1完全相同，不同在于：加入腐殖酸钾30份，去离子水60份，甲醛6份，亚硫酸氢钠6份；加入丙烯酰胺15份，烷基丙烯酸15份，2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸15份，N-乙基吡咯烷酮5份溶于100份去离子水，加入0.16份引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料，0.32份引发剂。

#### [0010] 实施例4

与实施例1完全相同，不同在于：加入腐殖酸钾35份，去离子水70份，甲醛7份，亚硫酸氢钠7份；加入丙烯酰胺15份，烷基丙烯酸5份，2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸20份，N-乙基吡咯烷酮10份溶于100份去离子水，加入0.17份引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料，0.34份引发剂。

#### [0011] 实施例5

与实施例1完全相同，不同在于：加入腐殖酸钾40份，去离子水80份，甲醛8份，亚硫酸氢

钠8份;加入丙烯酰胺20份,烷基丙烯酸5份,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸15份,N-乙烯基吡咯烷酮10份溶于100份去离子水,加入0.18份引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料,0.36份引发剂。

#### [0012] 实施例6

与实施例1完全相同,不同在于:加入腐殖酸钾40份,去离子水80份,甲醛8份,亚硫酸氢钠8份;加入丙烯酰胺20份,烷基丙烯酸10份,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸15份,N-乙烯基吡咯烷酮5份溶于100份去离子水,加入0.18份引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料,0.36份引发剂。

#### [0013] 实施例7

与实施例1完全相同,不同在于:加入腐殖酸钾45份,去离子水90份,甲醛9份,亚硫酸氢钠9份;加入丙烯酰胺20份,烷基丙烯酸5份,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸15份,N-乙烯基吡咯烷酮15份溶于110份去离子水,加入0.2份引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料,0.4份引发剂。

#### [0014] 实施例8

与实施例1完全相同,不同在于:加入腐殖酸钾50份,去离子水100份,甲醛10份,亚硫酸氢钠10份;加入丙烯酰胺25份,烷基丙烯酸5份,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸15份,N-乙烯基吡咯烷酮5份溶于100份去离子水,加入0.2份引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料,0.4份引发剂。

#### [0015] 实施例9

与实施例1完全相同,不同在于:加入腐殖酸钾45份,去离子水90份,甲醛9份,亚硫酸氢钠9份;加入丙烯酰胺25份,烷基丙烯酸5份,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸15份,N-乙烯基吡咯烷酮15份溶于120份去离子水,加入0.21份引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料,0.42份引发剂。

#### [0016] 对比例1

与实施例1完全相同,不同在于,只是不加入引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料。

#### [0017] 对比例2

与实施例1完全相同,不同在于,只是加入的引发助剂不是乳酸-铬基化膨润土材料而是常规的钠基膨润土。

#### [0018] 对比例3

与实施例1完全相同,不同在于:只是制备引发助剂时不加入硝酸铬。

#### [0019] 对比例4

与实施例1完全相同,不同在于:只是制备引发助剂时加入8.05份硝酸铬、9.82份硝酸锌、8.75份硝酸铝和4.04份硝酸铁。

#### [0020] 对比例5

将2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸替换为对甲苯磺酸,其余均与实施例1完全相同。

#### [0021] 对比例6

同实施例6,只是不加入引发助剂乳酸-铬基化膨润土材料。

#### [0022] 对比例7

与实施例1步骤工艺完全相同,不同在于,不加入腐殖酸钾。

## [0023] 对比例8

与实施例1步骤工艺完全相同,不同在于,不加入碱性试剂,其 pH为7。

[0024] 以下对本实施例制备出来的钻井液用磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂进行性能评价,具体步骤如下:

## 1、降滤失剂降滤失性能评价结果

基浆配制:用量筒量取约10L的自来水,并将其加热至60℃,将配制搬土浆用膨润土400g缓慢加入到热水中,边加土边搅拌,膨润土充分分散均匀后加入20gNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>搅拌30min后养护24h备用。

[0025] 实验浆配制及测试:以基浆作为空白样,在基浆中分别加入实施例1~9和对比例1~6中降滤失剂样品作为测试样,基浆中加入降滤失剂类样品均为基浆重量的2%。

[0026] 滤失量测试:将基浆和实验浆在200℃下热滚16h后测定API滤失量,高温高压滤失量(高温高压失水量测定温度为其热滚温度),测试数据见表1。

[0027] 表1为降滤失性评价结果

样品 <sup>①</sup>	滤失量 <sup>②</sup>	
	FL <sub>API</sub> <sup>③</sup> ml <sup>④</sup>	FL <sub>HP</sub> <sup>⑤</sup> ml <sup>⑥</sup>
基浆 <sup>⑦</sup>	25.5 <sup>⑧</sup>	73.0 <sup>⑨</sup>
基浆+2%实施例1样品 <sup>⑩</sup>	4.2 <sup>⑪</sup>	10.5 <sup>⑫</sup>
基浆+2%实施例2样品 <sup>⑬</sup>	10.8 <sup>⑭</sup>	20.3 <sup>⑮</sup>
基浆+2%实施例3样品 <sup>⑯</sup>	15.6 <sup>⑰</sup>	26.4 <sup>⑱</sup>
基浆+2%实施例4样品 <sup>⑲</sup>	16.5 <sup>⑳</sup>	27.6 <sup>㉑</sup>
基浆+2%实施例5样品 <sup>㉒</sup>	17.7 <sup>㉓</sup>	28.4 <sup>㉔</sup>
基浆+2%实施例6样品 <sup>㉕</sup>	16.9 <sup>㉖</sup>	25.1 <sup>㉗</sup>
基浆+2%实施例7样品 <sup>㉘</sup>	15.2 <sup>㉙</sup>	27.2 <sup>㉚</sup>
基浆+2%实施例8样品 <sup>㉛</sup>	13.4 <sup>㉜</sup>	24.8 <sup>㉝</sup>
基浆+2%实施例9样品 <sup>㉞</sup>	14.5 <sup>㉟</sup>	25.2 <sup>㊱</sup>
基浆+2%对比例1样品 <sup>㊲</sup>	17.8 <sup>㊳</sup>	30.2 <sup>㊴</sup>
基浆+2%对比例2样品 <sup>㊵</sup>	14.5 <sup>㊶</sup>	28.0 <sup>㊷</sup>
基浆+2%对比例3样品 <sup>㊸</sup>	18.1 <sup>㊹</sup>	30.7 <sup>㊺</sup>
基浆+2%对比例4样品 <sup>㊻</sup>	11.7 <sup>㊼</sup>	22.3 <sup>㊽</sup>
基浆+2%对比例5样品 <sup>㊾</sup>	10.6 <sup>㊿</sup>	22.1 <sup>㏀</sup>
基浆+2%对比例6样品 <sup>㏁</sup>	19.0 <sup>㏂</sup>	32.6 <sup>㏃</sup>
基浆+2%对比例7样品 <sup>㏄</sup>	17.4 <sup>㏅</sup>	30.1 <sup>㏆</sup>
基浆+2%对比例8样品 <sup>㏇</sup>	13.3 <sup>㏈</sup>	27.5 <sup>㏉</sup>

由表1可知,基浆中加入2%实施例样品在200℃下热滚16h后基浆滤失量有不同程度地降低,基浆的API滤失量从25.5ml普遍降至10.6~17.8ml,高温高压滤失量从73.0ml降至20.3~28.4ml。特别实施例1中所合成降滤失剂其性能优异,将API滤失量降至4.2ml,高温高压滤失量降至10.5ml,可见原料的配比对磺甲基腐殖酸钾接枝聚合物降滤失剂的性能产生巨大影响,当实施例1中原料配比达到最佳组合时降滤失效果达到最好。另外对比例1~5说明该引发助剂乳酸-铬基化膨润土的加入和配方的配比对降滤失剂性能影响较大。

[0028] 对比例7-8说明了腐殖酸钾以及原料ph的调节对于产品整体性能影响也非常大。

[0029] 2、降滤失剂抗温性评价结果

待测样品配制及测试：取400ml清水，加入实施例1中制备的样品，在200℃、220℃、240℃下热滚16h后测其流变参数，加入降滤失剂类样品均为清水重量的2%。

[0030] 表2为热滚温度对降滤失剂水溶液流变性影响

测试样品	热滚温度 ℃	AV mPa·s	PV mPa·s	YP Pa
清水+2%实施例1样品	200	8.5	7.5	1.0
清水+2%实施例1样品	220	7.0	6.0	1.0
清水+2%实施例1样品	240	5.0	4.5	0.5

由表2可以看出，随着热滚温度的升高，降滤失剂的水溶液粘度与切力均下降。在240℃下热滚后，降滤失剂水溶液的AV与PV下降幅度较大，但降滤失剂并未完全降解，其水溶液仍具有一定粘度，说明该降滤失剂抗温性优良，在240℃下仍然有一定的抗温性。

[0031] 3、降滤失剂抗盐性评价

待测样品配制及测试：取400ml钻井液基浆，加入2%实施例1中制备的降滤失剂样品，高速搅拌至降滤失剂完全分散在钻井液中后，加入一定量的盐，测试钻井液流变性与滤失量，加入的盐为钻井液基浆的质量百分数。测试结束后回收钻井液在200℃下热滚16h，测试钻井液的流变性、API滤失量与高温高压滤失量。

[0032] 表3为降滤失剂抗盐性(NaCl)评价

NaCl 浓度 %	实验条件	AV mPa·s	PV mPa·s	YP Pa	FL <sub>API</sub> ml	FL <sub>HHP</sub> ml
5.0	热滚前	27.5	21.0	6.5	4.6	—
	热滚后	19.0	16.0	3.0	5.2	18.7
10.0	热滚前	20.0	15.0	5.0	4.8	—
	热滚后	14.0	12.0	2.0	5.9	24.1
20.0	热滚前	18.5	15.0	3.5	5.1	—
	热滚后	11.0	10.0	1.0	6.8	36.3
饱和	热滚前	15.5	14.0	1.5	7.2	—
	热滚后	9.5	9.0	0.5	9.8	50.4

表4为降滤失剂抗盐性(CaCl<sub>2</sub>)评价

CaCl <sub>2</sub> 浓度 %	实验条件	AV mPa·s	PV mPa·s	YP Pa	FL <sub>API</sub> ml	FL <sub>HHP</sub> ml
0.3	热滚前	28.5	21.0	7.5	4.4	—
	热滚后	42.5	32	10.5	5.6	15.4
0.5	热滚前	23.5	18.0	5.5	4.5	—
	热滚后	25.0	20.0	3.0	5.8	23.7
0.7	热滚前	19.0	17.0	2.0	4.9	—
	热滚后	23.0	18.0	5.0	6.8	32.1
1.0	热滚前	15.0	13.0	2.0	5.0	—
	热滚后	16.5	14.0	2.5	7.2	35.6

由表3、表4可知,加入本发明中降滤失剂的20%NaCl钻井液基浆API滤失量仅为6.8ml,高温高压滤失量为36.3ml,而在加入本发明中降滤失剂的1%CaCl<sub>2</sub>钻井液基浆API滤失量仅为7.2ml,高温高压滤失量为35.6ml,说明本发明中降滤失剂有良好的抗盐性,是一种较好的抗盐钙侵降滤失剂。