



钻井液用胺基聚醚总胺值测定方法研究

毛世发, 刘晓燕, 刘文堂, 马文英

(中石化中原石油工程有限公司, 濮阳 457001)

摘要: 高性能钻井液用胺基聚醚是一种由伯胺基或仲胺基封端聚环氧烷烃化合物, 其胺基一般为含有活泼氢的伯胺基、仲胺基或叔胺基基团。胺基聚醚作为一种高效抑制剂, 在钻井液中的应用越来越多, 但对于其理化性能研究较少, 尤其是缺乏对抑制性起到关键作用的胺基含量的测定。该文通过条件优化, 建立了钻井液用胺基聚醚总胺值测定方法, 并对不同分子量、不同官能度的胺基聚醚的总胺值进行测定, 相对平均偏差 $\leq 3\%$ 。该方法的建立对胺基聚醚的质量控制和现场使用具有重要的指导意义。

关键词: 胺基聚醚; 总胺值; 测定方法; 加标回收率; 相对平均偏差

中图分类号: TQ3

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230239

Study on the Determination Method of Total Amine Value of Amine Group Polyether for Drilling Fluid

MAO Shifa, LIU Xiaoyan, LIU Wentang, MA Wenyong

(Sinopec Zhongyuan Petroleum Engineering Co., Ltd., Puyang 457001, China)

Abstract: Amine polyether for construction of high performance drilling fluid is a polyether terminated by a primary or secondary amine group. The amine group is usually a primary amine group, secondary amine group or tertiary amine group containing active hydrogen. As a highly effective inhibitor, amine polyether has been used more and more in drilling fluids. However, there are few researches on its physicochemical properties, especially the determination of amine group content which plays a key role in inhibition. In this paper, a determination method for the total amine value of amine polyether used in drilling fluid is established through condition optimization, and the total amine value of amine polyether with different molecular weights and different functional degrees is determined, with the relative average deviation $\leq 3\%$. The establishment of this method has important guiding significance for the quality control and field applications of amine polyether.

Key words: amine polyethers; the total amine value; determination method; standard recovery; relative standard deviation

近年来, 随着石油勘探开发的不断发展, 常规油气藏开发进入中后期, 深井、超深井及特殊工艺井的钻探越来越多, 施工领域也逐渐拓展, 在钻井过程中钻遇的井下复杂情况也随之增加, 其中表现之一就是井壁失稳的情况越来越多。为了提高钻井过程中的井壁稳定性, 胺基聚醚作为一种高效抑制剂在钻井液中的使用越来越多^[1-4]。钻井液用胺基聚醚, 是一种由伯胺基或仲胺基封端的聚环氧烷烃化合物, 胺基一般为含有活泼氢的伯胺基、仲胺基或叔胺基基团^[5-6]。虽然目前国内多家高校、研究院和油田开展了与之相关的研究工作^[7-11], 进行了作用机理研究、产品生产及现

场应用, 取得一定效果, 但较少进行胺基聚醚理化性能及其在钻井液中含量的研究, 无法对其经济有效应用提供支撑。本项目组针对钻井液用胺基聚醚开展了系列测定方法研究^[12-14], 对胺基聚醚的产品质量控制及在钻井液中的加量确定提供了技术支撑。本文通过条件优化, 建立了钻井液用胺基聚醚总胺值测定方法, 对胺基聚醚的质量控制和现场使用具有重要的意义。

1 测定方法分析

胺基聚醚的总胺值就是中和 1g 碱性胺所需酸的毫摩尔数或当量氢氧化钾的毫克数, 可用酸进

收稿日期: 2023-05-01

基金项目: 中石化集团公司科研项目(JH16002)。

作者简介: 毛世发, 本科, 高级工程师, 主要从事石油工程及油田化学相关工作。E-mail: liunuo2006@126.com

行滴定测定总胺值。芳香胺、改性胺等碱性较弱的胺通常使用高氯酸-乙酸滴定法,而脂肪胺等碱性较强的胺,需使用盐酸-乙醇或异丙醇溶液滴定法^[15-16]。

1) 实验原理

伯胺、仲胺都是电子给予体,是碱性化合物,在两性或酸性溶剂中发生碱性反应,因此可利用其碱性,用酸标准溶液滴定测定其胺值。

2) 测试步骤

① 准确称量一定量样品(若非液体,则先在水浴中融化样品),放入 250 mL 烧杯中,添加 50 mL 溶剂,并煮沸一定时间以去除可能存在的氨;

② 冷却至室温后,加入指示剂至被滴定液中,摇匀,用 0.2 mol/L 盐酸标准溶液滴定至终点。

2 测定条件优化

考察指示剂、标准溶液浓度、溶剂、样品加量等对测定结果可能产生影响的因素,以确定可操作性强、准确性高的测定方法。

2.1 指示剂选择

滴定总胺值的反应为酸碱反应,最终产物为强酸弱碱盐,显示一定的酸性,因此需要选用合适的酸碱指示剂指示终点。选择变色范围在 pH 值 7 以下的甲基橙指示液、溴甲酚绿-甲基红指示液、溴酚蓝指示液,配制方法如下。

1) 甲基橙指示液。称取 0.1 g 甲基橙,溶于 70 °C 的水中,冷却,稀释至 100 mL。

2) 溴甲酚绿-甲基红指示液。

① 溶液 a: 称取 0.1 g 溴甲酚绿,溶于 95% 乙醇,用 95% 乙醇稀释至 100 mL。

② 溶液 b: 称取 0.2 g 甲基红,溶于 95% 乙醇,用 95% 乙醇稀释至 100 mL。

③ 取 50 mL 溶液 a、100 mL 溶液 b,混匀即得溴甲酚绿-甲基红指示液。

3) 溴酚蓝指示液。称取 0.2 g 溴酚蓝,溶于 95% 乙醇,用 95% 乙醇稀释至 100 mL。

将 0.5 g 胺基聚醚样品溶解于 50 mL 异丙醇中,以 0.2 mol/L 的盐酸-异丙醇为标准滴定溶液,分别选用以上 3 种指示液指示滴定终点,结果如表 1 所示。由结果可知,溴酚蓝做指示剂时终点变色明显,利于迅速判断终点,因此选用溴酚蓝作为指示剂。

表 1 指示剂考察

指示剂	终点变色	是否适用
甲基橙	橙黄—橙—粉红	否
溴甲酚绿—甲基红	绿—灰绿—暗红	否
溴酚蓝	蓝—黄	是

2.2 溶剂选择及加量确定

根据样品极性不同可选择不同的溶剂,测定总胺值通常可选用的溶剂(此处溶剂包含溶解样品溶剂和配制盐酸标准溶液所用溶剂)有水、乙醇、异丙醇、氯仿等。氯仿主要用于溶解极性较小、难溶于水的样品,而胺基聚醚样品具有较强的极性,在水中、乙醇和异丙醇中均溶解较好,因此不选用氯仿,重点考察了水、乙醇和异丙醇对测定结果的影响。分别用水、乙醇和异丙醇配制盐酸标准溶液,溶解样品时对应采用水、乙醇和异丙醇,分别测定胺基聚醚样品总胺值,结果如表 2 所示。由实验结果可知,使用 3 种溶剂测得的样品总胺值在 7.64~7.85 mmol/g,相对平均偏差均低于 2%;观察实验现象,选用水为溶剂时变色缓慢,选用乙醇和异丙醇均终点变色明显;从数据重现性看,选用乙醇和异丙醇相对平均偏差均较小,异丙醇略优于乙醇,因此选用异丙醇作为本评价方法的滴定溶剂。

表 2 溶剂对实验结果的影响

溶剂	称样质量 /g	盐酸浓度 / (mol·L ⁻¹)	消耗盐酸体积 /mL	总胺值 / (mmol·g ⁻¹)	平均总胺值 / (mmol·g ⁻¹)	相对平均偏差 /%	终点颜色
水	0.2000	0.240	6.65	7.98	7.85	1.36	蓝绿—黄绿 变色缓慢
	0.2065	0.240	6.78	7.88			
	0.2139	0.240	6.85	7.69			
乙醇	0.2060	0.240	6.69	7.77	7.83	0.71	蓝—黄绿 变色明显
	0.2095	0.240	6.93	7.91			
	0.2012	0.240	6.56	7.80			
异丙醇	0.2005	0.244	6.40	7.63	7.64	0.32	蓝—黄 变色明显
	0.2055	0.244	6.60	7.68			
	0.2229	0.244	7.10	7.62			

异丙醇加量考察。称取 0.5 g 胺基聚醚样品置于 250 mL 锥形瓶中, 分别向其中加入不同量的异丙醇, 再加入 5 滴 2 g/L 的溴酚蓝指示剂, 用 0.2 mol/L 盐酸-异丙醇滴定, 测得实验结果如

表 3 所示。由结果可知, 不同异丙醇加量时测得的总胺值结果基本相同, 但是异丙醇加量越低测定偏差越大, 加量超过 50 mL 后相对平均偏差 < 0.1%, 因此确定加量为 50 mL。

表 3 异丙醇加量考察

异丙醇/mL	胺基聚醚/g	氯化铵/mmol	总胺值/(mmol·g ⁻¹)	平均总胺值/(mmol·g ⁻¹)	相对平均偏差/%
10	0.5087	4.24	8.34	8.39	0.60
	0.5257	4.44	8.44		
30	0.5146	4.30	8.35	8.30	0.54
	0.5140	4.24	8.26		
50	0.5235	4.36	8.33	8.34	0.06
	0.5021	4.19	8.34		
80	0.5208	4.35	8.36	8.36	0.00
	0.5227	4.37	8.36		

2.3 标准溶液确定

盐酸标准溶液的浓度常规选用 0.1~0.5 mol/L, 浓度过低会导致消耗标准溶液的量增加, 滴定效率降低, 且终点突变效果不明显; 浓度过高, 盐酸挥发性增强, 导致准确率降低。实验选用 0.2 mol/L 盐酸-异丙醇标准溶液, 结果表明, 消耗盐酸量适中且终点变色明显。

盐酸-异丙醇标准溶液的配制及标定按照国标 GB/T 601-2016《化学试剂 标准滴定溶液的配制》执行。

2.4 样品加量确定

考察胺基聚醚样品取样量对测定结果的影响, 分别称取 0.2、0.5、0.8、1.0 g 胺基聚醚样品, 精确至 0.000 1 g, 加入 50 mL 异丙醇溶解, 用 0.239 5 mol/L 盐酸-异丙醇标准溶液滴定, 测定总胺值, 结果如表 4 所示。由表中实验结果可见, 样品加量大于 0.5 g 时测定结果稳定, 测得总胺值在 8.02~8.05 mmol/g, 而样品加量为 0.5~0.8 g 时, 相对平均偏差较小, 仅为 0.06%, 实验结果重复性好, 因此确定评价实验样品加量为 0.5 g。

表 4 样品加量考察

样品加量/g	消耗盐酸体积/mL	总胺值/(mmol·g ⁻¹)	平均总胺值/(mmol·g ⁻¹)	相对平均偏差/%
0.2138	7.04	7.89	7.96	0.95
0.2082	6.88	7.91		
0.2167	7.30	8.07	8.03	0.06
0.5164	17.32	8.03		
0.5155	17.28	8.03	8.03	0.06
0.5146	17.28	8.04		
0.8206	27.50	8.03	8.02	0.06
0.8168	27.40	8.02		
0.8154	27.30	8.02	8.05	0.14
1.0682	35.98	8.07		
1.0458	34.95	8.05	8.04	
1.0118	33.95	8.04		

2.5 干扰因素消除

胺基聚醚的工业生产通常采用聚醚催化还原加氢胺化法或聚醚脲催化加氢法^[17]。聚醚催化还原加氢胺化法是以聚醚多元醇为原料, 在氢气、氨、及催化剂存在下, 通过催化还原加氢胺化制得胺基聚醚, 该方法中用到原料“氨”可使得总

胺值测定结果偏高, 需去除; 聚醚脲催化加氢法是首先制备聚醚脲, 然后将聚醚脲催化加氢胺化, 生产过程中要用到氢氧化钠和氨, 理论上氢氧化钠应无剩余, 但若加入过量或为了提高总胺值人为加入氢氧化钠等碱性物质, 都会使测定总胺值偏高, 因此需想办法解决。

2.5.1 游离碱判断

探索实验排除游离碱(主要为氢氧化钠)影响方法。首先通过样品灰分分析,判断样品本身是否含氢氧化钠等游离碱。取干燥、洁净并已称重的坩埚,放入一定量的胺基聚醚样品,经 550 °C 煅烧 4 h,冷却后取出,放入干燥器中,称重,计算残余灰分的量,结果如表 5 所示。残余灰分含量小于 0.01%,不溶于水,且浸泡后 pH 值仍为 7,说明样品本身不含氢氧化钠等游离碱。

文献 [18] 显示,将待测胺基聚醚样品加入到一定体积的异丙醇水溶液中,加入两滴酚酞指示剂,若变红,则说明有游离碱,不变红则说明不

含游离碱。为确保方法正确性,对其进行了验证和改进。将含游离碱和不含游离碱的胺基聚醚样品分别溶于 50 mL 异丙醇和水不同配比的溶剂中,加入两滴酚酞指示剂,观察颜色变化,结果如表 6 所示。由结果可见,当溶剂中水的比例大于 20% 时,无论是否含游离碱,加入酚酞均变红,原因可能是当含水量较高时胺基聚醚可显示较强的碱性,使酚酞变色;当溶剂中水的比例低于 10% 时,加入酚酞指示剂,含游离碱样品立即变玫红色,而不含游离碱样品则显示无色。因此可以采用异丙醇为溶剂,酚酞为指示剂,若变红则含游离碱,不变红则不含游离碱。

表 5 样品灰分分析

序号	样品质量	坩埚质量/g	(坩埚+灰分)质量/g	灰分质量/g	灰分比例/%	灰分pH值
1	59.9718	80.5585	80.5623	0.0038	0.006	7
2	36.2527	61.4551	61.4575	0.0024	0.007	7
3	39.1289	60.1647	60.1673	0.0026	0.007	7

表 6 是否含游离碱的判断方法考察

溶剂配比		加入酚酞后颜色	
异丙醇/%	水/%	无游离碱	含游离碱
50	50	玫红	玫红
70	30	玫红	玫红
80	20	粉红	玫红
90	10	无色	玫红
100	0	无色	玫红

2.5.2 氨消除

为消除合成反应过程中残余原料氨对总胺值测定的影响,采用煮沸的方法除去体系中的氨。考察煮沸时间长短对除氨效果的影响。取 0.5 g (精确到 0.000 1 g)胺基聚醚样品,加入定量的工业氨水用以模拟残余原料氨和 50 mL 异丙醇,煮沸不同时间后,补加异丙醇至溶液总体积为 50 mL,用 0.2 mol/L 盐酸-异丙醇标准溶液测定总胺值。结果如图 1 所示,可知微沸 1 min 后,总胺

值由 11.51 mmol/g 迅速降至 8.17 mmol/g,此后随煮沸时间延长,总胺值不再降低,说明残余的氨已经完全被蒸除,因此煮沸时间为 1 min 即可。

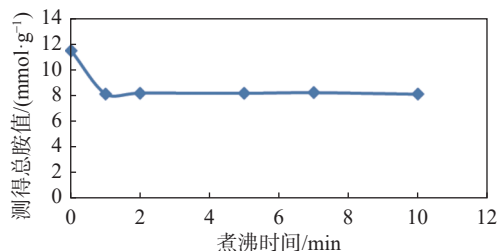


图 1 煮沸时间对除氨效果影响曲线图

考察煮沸程度对测定结果的影响。取 0.5 g (精确到 0.000 1 g)胺基聚醚样品 3 份,各向其中加入 50 mL 异丙醇,分别微沸 1 min、剧沸 1 min,然后补加异丙醇至溶液总体积为 50 mL,测样品的总胺值,实验结果如表 7 所示,可知不同煮沸程度下测得胺值基本相同,但剧烈沸腾时,测定偏差较大,且样品易溅出锥形瓶,因此煮沸时选用微沸。

表 7 煮沸程度考察

处理方式	胺基聚醚/g	总胺值/(mmol·g ⁻¹)	平均总胺值/(mmol·g ⁻¹)	相对平均偏差/%
微沸	0.5126	8.31	8.33	0.13
	0.5412	8.34		
	0.5861	8.33		
剧沸	0.5012	8.53	8.39	1.11
	0.5302	8.35		
	0.5448	8.29		

煮沸 1 min 除氨效果实验结果如表 8 所示, 除氨率=(含氨样未煮沸测定值-含氨样煮沸后测定值)/(含氨样未煮沸测定值-未含氨样未煮沸测定值)×100%。由实验结果可知, 煮沸除氨率达到 96%, 可满足实验精度的要求。

表 8 煮沸除氨效果

样品	处理方式	测得总胺值/(mmol·g ⁻¹)	除氨率/%
胺基聚醚+氨水	未煮沸测定	11.51	
胺基聚醚+氨水	煮沸 1 min 测定	8.17	96
胺基聚醚	未煮沸测定	8.03	

表 9 加标回收率实验

序号	试样		加标试样		加标物消耗盐酸/mL	加标物胺值测定值/(mmol·g ⁻¹)	加标物胺值理论值/(mmol·g ⁻¹)	回收率/%
	胺基聚醚/g	消耗盐酸/mL	(胺基聚醚+标准物)/g	消耗盐酸/mL				
1	0.5091	18.21	0.5091	0.1397	35.15	16.94	28.25	97.1
2	0.5110	18.28	0.5110	0.1163	32.40	14.12	28.29	29.08
3	0.5004	17.90	0.5004	0.1181	32.30	14.40	28.41	97.7

4 总胺值测定方法构建

通过因素考察研究, 确定了胺基聚醚总胺值的测定方法, 实验步骤如下。

1) 判断是否含游离碱。称取 0.5 g 待测胺基聚醚样品加入 50 mL 异丙醇溶解, 加入两滴 1% 酚酞指示剂, 观察颜色变化, 若为无色则说明不含氢氧化钠等游离碱。

2) 煮沸除氨。称取待测胺基聚醚样品 0.5 g (精确至 0.000 1 g), 放入洁净干燥的 250 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 异丙醇, 摇匀后煮沸 1 min, 补加异丙醇至 50 mL, 冷却至室温。

3) 滴定。取上述冷却后待测液, 加入溴酚蓝指示剂 5 滴, 摇匀, 用 0.2 mol/L 盐酸-异丙醇标准溶液滴定至黄色即为终点, 同时做空白实验。

4) 计算。根据消耗的盐酸-异丙醇标准溶液的

3 加标回收率

在化学分析过程中, 利用测定样品加标回收率来衡量测定的准确度。为考察总胺值测定方法的准确性, 以二己基三胺 DETA 作为标准物质, 以胺基聚醚产品为试样, 进行加标回收率实验, 实验平行进行 3 次。加标回收率的计算公式为: 加标回收率=(加标试样测定值-试样测定值)/加标量×100%。实验结果如表 9 所示, 由表中实验数据可知, 3 次平行测定加标回收率均为 97% 以上, 达到了分析测试要求的加标回收率指标 90%~110%。

体积计算样品的总胺值。总胺值以 H⁺ 计, 单位为 mmol/g, 按照下式计算:

$$\text{总胺值} = \frac{C_{\text{HCl}} \times (V - V_{\text{空白}})}{m} \quad (1)$$

式中: m 为胺基聚醚样品质量, 单位 g; C_{HCl} 为盐酸-异丙醇标准溶液浓度, 单位 mol/L; V 为待测样品消耗盐酸-异丙醇标准溶液的体积, 单位 mL; $V_{\text{空白}}$ 为空白实验盐酸溶液的体积, 单位 mL。

5 方法验证

采用研究确定的胺基聚醚总胺值测定方法, 对不同胺基聚醚样品进行了总胺值的测定, 结果如表 10 所示。由表中实验结果可见, 不同分子量、不同官能度胺基聚醚的相对平均偏差 < 3%, 说明该方法的准确度较高。

表 10 不同型号胺基聚醚样品总胺值测定

样品型号	D230(I)	D230(II)	D230(III)	MA240	T403	ED600	ED900
分子量	230	230	230	440	440	600	900
各次测定总胺值/(mmol·g ⁻¹)	8.37	8.03	7.63	4.50	6.43	3.20	1.98
	8.19	8.03	7.68	4.41	6.36	3.16	2.10
	8.38	8.04	7.62	4.41	6.33	3.14	1.96
平均总胺值/(mmol·g ⁻¹)	8.31	8.03	7.64	4.44	6.37	3.15	2.01
相对平均偏差/%	0.99	0.06	0.32	0.90	0.59	0.71	2.87
官能度	2	2	2	2	3	2	2

6 结束语

钻井液用胺基聚醚的胺基含量是其在钻井液中发挥抑制作用的关键因素,总胺值的大小代表着其胺基的含量,是决定其性能的关键指标。本文选用酸碱滴定法测定胺基聚醚的总胺值,通过优化确定指示剂、溶剂、标准溶液、样品加量等,消除干扰因素,构建了钻井液用胺基聚醚总胺值测定方法。

该方法测定的样品加标回收率超过97%,达到了分析测试要求的加标回收率90%~110%的指标要求。采用该方法对不同分子量、不同官能度胺基聚醚样品进行方法验证,相对标准偏差均小于3%,可满足产品检测、质量控制的需要。

参考文献

- [1] 雷祖猛,司西强,王中华,等.聚醚胺基烷基糖苷在杭锦旗区块的应用[J].*精细石油化工进展*,2019,20(3):6-9.
- [2] 王旭东,柴金鹏,朱晓明,等.苏斜22井钻井液技术研究与应用[J].*山东化工*,2021,50(4):32-33.
- [3] 郭文字,彭波.聚醚胺页岩抑制剂的性能评价及现场应用[J].*精细石油化工*,2017,34(3):48-52.
- [4] 王忠瑾.聚醚胺基烷基糖苷的中试生产及应用[J].*精细石油化工*,2020,21(3):8-11.
- [5] 王中华.国内钻井液处理剂研发现状与发展趋势[J].*石油钻探技术*,2016,44(3):1-7.
- [6] 王中华.关于聚胺和“聚胺”钻井液的几点认识[J].*中外能源*,2012,17(11):36-42.
- [7] 马京缘,潘谊党,于培志.近十年国内外页岩抑制剂研究进展[J].*油田化学*,2019,36(1):182-186.
- [8] 郭文字,彭波.端氨基聚醚抑制黏土水化膨胀与应用[J].*绵阳师范学院学报*,2022,41(4):45-49.
- [9] 罗朝东,王权阳,王方博,等.低支化度聚胺抑制剂研究与应用[J].*钻采工艺*,2023,46(4):151-156.
- [10] 司西强,王中华.钻井液用聚醚胺基烷基糖苷的合成及性能[J].*应用化工*,2019,48(7):1568-1571.
- [11] 房连顺,贾正仁,董晓红.仲胺基聚醚的合成研究[J].*精细与专用化学品*,2022,30(9):40-44.
- [12] 钟灵.胺基聚醚分子量对钻井液性能影响研究[J].*化工设计通讯*,2024,50(1):115-119.
- [13] 毛世发,刘晓燕,钟灵,等.钻井液用胺基聚醚伯胺含量测定方法研究[J].*精细石油化工进展*,2024,25(4):54-58.
- [14] 刘晓燕.胺基聚醚含量测定干扰因素分析及消除[J].*钻井液与完井液*,2022,39(2):185-189.
- [15] 张志贤,张瑞镐.有机官能团定量分析[M].北京:化学工业出版社,1990.
- [16] 孙谨,吴莲宝.非水滴定[M].下册.北京:科学出版社,1985.
- [17] 王中华.钻井液处理剂实用手册[M].北京:中国石化出版社,2016.
- [18] 张克勤,何纶,安舒芳,等.国外高性能水基钻井液介绍[J].*钻井液与完井液*,2007,27(3):68-73.

编辑 钟晓