

工业添加剂生产与应用技术丛书

石油工业用添加剂 生产与应用技术

宋小平 韩长日 主编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

工业添加剂生产与应用技术丛书

石油工业用添加剂 生产与应用技术

宋小平 韩长日 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了钻井采油用化学添加剂、石油加工用化学添加剂、石油工业用水处理剂、石油工业用催化剂和石油工业用其他化学添加剂的生产与应用技术。对每个品种的名称、性能、生产原理、生产流程、工艺配方、主要设备、生产工艺、质量标准、用途、安全与贮运都作了全面系统的阐述。是一本内容丰富、资料翔实、实用性很强的技术操作型工具书。

本书对从事精细化工产品特别是石油工业用添加剂研制开发的科技人员、生产人员,以及高等院校应用化学、精细化工等专业的师生都具有参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

石油工业用添加剂生产与应用技术/宋小平,韩长日,主编.
—北京:中国石化出版社,2014.3
(工业添加剂生产与应用技术丛书)
ISBN 978-7-5114-2632-1

I. ①石… II. ①宋… ②韩… III. ①石油添加剂-
生产工艺 IV. ①TE624.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第029107号



未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米16开本18.25印张459千字

2014年3月第1版 2014年3月第1次印刷

定价:50.00元

前 言

随着精细化工的发展,各种工业添加剂对提高产品质量和扩展性能有着越来越重要的作用。我国许多工业产品质量与国外知名产品的差距并不在于缺少工艺配方,而在于缺少高性能的添加剂。添加剂能赋予产品以特殊性能、延长其使用寿命、扩大其适用范围、提高加工效率、提升产品质量和档次。添加剂产品的技术进步,影响着许多产业,尤其是化工、轻工、纺织、石油、食品、饲料、建筑材料和汽车等产业的发展。

添加剂(additives)又称助剂,是工业材料和产品在加工与生产过程中为改善加工性能和提高性能及使用质量而加入的药剂的总称。添加剂品种多,产量少,作用大,具有特定功能,附加价值高,广泛用于各种工业产品的生产中,对提高生产效率,改善性能,提升产品质量,具有极其重要的作用。添加剂的种类繁多,相关的作用机理、生产应用技术也很复杂,全面系统地介绍各类添加剂的品种、性能、生产原理、生产工艺、质量标准和应用技术,将对促进我国工业添加剂的技术发展,推动精细化工产品技术进步,加快我国工业产品的技术创新和提升工业产品的国际竞争力,以及满足国内工业生产的应用需求和适应消费者需要都具有重要意义。在中国石化出版社的策划和支持下,我们组织编写了这套《工业添加剂生产与应用技术》丛书,本书为石油工业用化学添加剂分册,本书介绍了钻井采油用化学添加剂、石油加工用化学添加剂、石油工业用水处理剂、石油工业用催化剂和石油工业用其他化学添加剂的制造技术。对每个品种的名称、性能、生产原理、生产流程、工艺配方、主要设备、生产工艺、质量标准、用途、安全与贮运都作了全面系统的阐述。本书在编写过程中,参阅和引用了大量国内外专利及技术资料,书末列出了一些参考文献,部分产品中还列出了相应的原始的研究文献,以便读者进一步查阅。

应当强调的是,在进行石油工业用化学添加剂的开发生产时,应当遵循先小试,再中试,然后进行工业性试产的原则,以便掌握足够的生产经验和控制参数。同时,要特别注意生产过程中的防火、防爆、防毒、防腐以及生态环境保护等相关问题,并采取相应有效的防范措施,以确保安全顺利地生产。

本书由宋小平、韩长日主编,参加本书编写的有闫浩、朱林华、杜金凤、邵泰明等。

本书在选题、策划和组稿过程中，得到了中国石化出版社、国家自然科学基金(21166009、81160391)、科技部973前期研究专项课题(2011CB512010)、海南师范大学著作出版基金以及海南科技职业学院著作出版基金的支持和资助，许多高等院校、科研院所和同仁提供了大量的国内外专利和技术资料，在此，一并表示衷心的感谢。限于编者水平，疏漏和不妥之处，在所难免，恳请广大读者和同仁提出批评与建议。

目 录

第1章 钻井采油用化学添加剂 (1)	1.30 过硫酸铵..... (44)
1.1 钻井用泥浆液..... (1)	1.31 过氧化氢..... (46)
1.2 耐热抗盐钻井泥浆..... (2)	1.32 重铬酸钾..... (47)
1.3 硼砂-树脂钻井泥浆..... (3)	1.33 硫代硫酸钠..... (49)
1.4 水解聚丙烯腈钠..... (3)	1.34 铈酸钠..... (51)
1.5 羧甲基淀粉..... (4)	第2章 石油加工用化学添加剂 (55)
1.6 羟丙基淀粉..... (6)	2.1 <i>N</i> -苯基-1-萘胺..... (55)
1.7 SPX 树脂..... (8)	2.2 防老剂 264..... (57)
1.8 磺化栲胶酚醛树脂..... (10)	2.3 高碱性合成磺酸钙..... (59)
1.9 2-羟基-3-磺酸钠基丙基 淀粉..... (11)	2.4 碱式二异辛基二硫化磷 酸锌..... (61)
1.10 AM/AMPS 共聚物..... (13)	2.5 硫磷化聚丙烯钡盐..... (62)
1.11 两性酚醛树脂..... (15)	2.6 烷基水杨酸钙..... (64)
1.12 AMPS/AM/淀粉接枝共聚物... (17)	2.7 抗氧 T561..... (65)
1.13 磺乙基淀粉..... (18)	2.8 二聚酸..... (67)
1.14 AM/AA/MPTMA/淀粉接枝共 聚物..... (19)	2.9 二烷基二硫代磷酸锌..... (68)
1.15 AM/MOTAC/AA 共聚物... (20)	2.10 金属减活剂 T551..... (69)
1.16 AM/AMPS/DEDAAC 共聚物... (21)	2.11 聚异丁烯丁二酰亚胺..... (71)
1.17 AMPS/AM/DMAM 共聚物... (23)	2.12 抗氧抗腐蚀剂 T203..... (73)
1.18 AM/AMPS/DMDAAC 共 聚物..... (24)	2.13 黏度指数改进剂 T601..... (74)
1.19 磺化酚醛树脂..... (26)	2.14 防锈剂 T701..... (76)
1.20 磺化木质素酚醛树脂..... (28)	2.15 防锈剂 T703..... (77)
1.21 阴离子聚丙烯酰胺 8701... (30)	2.16 防锈剂 T706..... (79)
1.22 羧甲基纤维素钠..... (32)	2.17 改性防锈剂 T746..... (80)
1.23 磷酸三丁酯..... (35)	2.18 丙烯酸十六酯..... (82)
1.24 聚丙烯酰胺..... (37)	2.19 甲基硅油..... (83)
1.25 采油用堵水剂..... (39)	2.20 四甘醇..... (85)
1.26 压裂液..... (40)	2.21 甲基叔丁基醚..... (86)
1.27 油气井封堵剂..... (41)	2.22 乙二醇单甲醚..... (88)
1.28 快速固化封堵剂..... (42)	2.23 缓蚀剂 7019..... (89)
1.29 过硫酸钾..... (42)	2.24 丁酮..... (90)
	2.25 压柴油机抗氧抗腐剂..... (91)
	2.26 润滑极压添加剂..... (92)

2.27	司盘-80	(93)	4.2	三乙基铝	(166)
2.28	亚磷酸三乙酯	(95)	4.3	三甲基铝	(167)
2.29	过氧化二叔丁基	(97)	4.4	二甲基二硫	(169)
2.30	防老剂 AW	(98)	4.5	重整催化剂 CB-8	(170)
2.31	抗化氧剂 2246	(100)	4.6	重整催化剂 CB-9	(171)
2.32	环己酮	(102)	4.7	环烷酸钴	(172)
2.33	环己烷	(104)	4.8	RHZ-200 催化剂	(174)
2.34	促进剂 M	(105)	4.9	3741 重整催化剂	(175)
2.35	癸二酸二丁酯	(109)	4.10	RN-1 型加氢精制催化剂	(178)
2.36	N-羟乙基乙二胺	(110)	4.11	加氢精制催化剂 3761	(179)
2.37	羟丙基甲基纤维素	(112)	4.12	石蜡加氢精制催化剂	
2.38	烷基苯磺酸钠	(114)		FR-1	(180)
2.39	硬脂酸正丁酯	(116)	4.13	吸附剂 4A 分子筛	(181)
2.40	氯化石蜡-42	(118)	4.14	Y 型分子筛	(183)
2.41	氯化石蜡-52	(120)	4.15	活性白土	(184)
2.42	氯化石蜡-70	(123)	4.16	钨催化剂	(186)
2.43	聚二甲基硅氧烷	(125)	4.17	脱水反应催化剂	(189)
2.44	磷酸二苯基异辛酯	(127)	4.18	脱氢反应催化剂	(190)
2.45	藻酸钠	(129)	4.19	聚合反应催化剂	(191)
2.46	硫酸铝	(132)	4.20	氧化锌脱硫催化剂	(191)
2.47	氯化锌	(134)	4.21	初次变换催化剂	(192)
第3章	石油工业用水处理剂	(138)	4.22	石脑油变换催化剂	(193)
3.1	十二烷基甜菜碱	(138)	4.23	高温一氧化碳变换催化剂	(194)
3.2	十二烷基二甲基苄基氯化铵	(139)	4.24	低温一氧化碳变换催化剂	(195)
3.3	十二烷基二甲基苄基溴化铵	(142)	4.25	甲烷化催化剂	(196)
3.4	十八烷基二甲基苄基氯化铵	(144)	4.26	甲醇合成催化剂	(197)
3.5	十六烷基三甲基氯化铵	(146)	4.27	加氢反应催化剂	(199)
3.6	乌洛托品	(148)	4.28	铜-次铬酸盐选择加氢催化剂	(200)
3.7	月桂酸五氯苯酯	(151)	4.29	氨合成催化剂	(201)
3.8	过氧乙酸	(152)	4.30	氨氧化反应催化剂	(202)
3.9	羟乙基纤维素	(154)	4.31	分子筛催化剂	(202)
3.10	次氯酸钙	(156)	4.32	重整催化剂	(203)
3.11	无水亚硫酸钠	(157)	4.33	加氢处理催化剂	(204)
3.12	二氧化氯	(159)	4.34	烷基化催化剂	(206)
3.13	硝酸钠	(162)	4.35	负载银催化剂	(206)
第4章	石油工业用催化剂	(165)	4.36	钼酸铁催化剂	(207)
4.1	半合成载体分子筛催化剂	(165)	4.37	五氧化二钒催化剂	(208)
			4.38	五氧化二钒-五氧化二磷催化剂	(209)

4.39	氧氯化反应催化剂	(209)	5.16	邻苯二甲酸二乙酯	(244)
4.40	硅铝催化剂	(210)	5.17	环烷酸铅	(246)
4.41	碳酸盐脱硫催化剂	(211)	5.18	苯基甲基硅油	(248)
4.42	磺化酞菁钴	(212)	5.19	乳化剂 EL	(250)
第5章 石油工业用其他化学			5.20	油酰胺	(251)
	添加剂	(214)	5.21	四亚乙基五胺	(253)
5.1	乙二醇	(214)	5.22	亚乙基双硬脂酰胺	(254)
5.2	乙二醇二乙酸酯	(216)	5.23	促进剂 DIP	(256)
5.3	乙酰丙酮	(218)	5.24	聚乙烯醇	(257)
5.4	乙二胺四乙酸二钠	(220)	5.25	癸二酸二异辛酯	(259)
5.5	二丁基卡必醇	(222)	5.26	硬脂酰胺	(262)
5.6	二亚乙基三胺	(224)	5.27	硫酸锌	(263)
5.7	十二烷基苯磺酸钙	(226)	5.28	十水四硼酸钠	(267)
5.8	十二烷基聚氧乙烯(3)醚磷酸酯 钾盐	(228)	5.29	石油树脂	(269)
5.9	三亚乙基四胺	(230)	5.30	石油磺酸钠	(270)
5.10	乙酰丙酸	(232)	5.31	石油磺酸钡	(273)
5.11	三乙醇胺	(234)	5.32	硬脂酸钡	(276)
5.12	丙烯酰胺	(236)	5.33	硬脂酸钙	(278)
5.13	甘油聚醚	(238)	5.34	硬脂酸铅	(280)
5.14	戊二醛	(241)	5.35	二甲氧基脲醛树脂	(282)
5.15	吐温-80	(243)	5.36	苯胍胺树脂	(283)

第 1 章 钻井采油用化学添加剂

1.1 钻井用泥浆液

钻井的顺利及生产率的提高,除了优良的机械构件外,重要的因素之一是钻井泥浆(钻井液)的充填。钻井用泥浆工艺是千变万化的,不可能一成不变,更不能死搬硬套,需要因地制宜地有针对性地设计钻井用泥浆液配方。

1. 工艺配方

(1) 工艺配方一

EP 型聚醚/(kg/m^3)	9 ~ 10
氢氧化钠/(kg/m^3)	2.5 ~ 10
木质素磺酸盐/腐殖酸盐/铬酸盐(6:3:1)/(kg/m^3)	30 ~ 60
十八脂肪酸铝(消泡剂)/(kg/m^3)	0.5 ~ 2
氯化钾/(kg/m^3)	30 ~ 50
聚丙烯酰胺/(kg/m^3)	5 ~ 20
柴油/(L/m^3)	40 ~ 50
磁铁矿(或重晶石)粉	适量

说明:

磁铁矿是加重剂,加入量必须使钻井液的密度达 $1.01 \sim 2.25 \text{kg}/\text{m}^3$ 。除磁铁矿外,用作加重剂的还有重晶石、碳酸钙、冶金炉渣,其中最好的是重晶石粉。

该配方为罗马尼亚专利 75052。

(2) 工艺配方二

柴油	40	聚氧乙烯化烷基酚	0.4
水	50	氢氧化钠	0.25
乳化剂 SMAD-1	10		

注:本书中除特别说明外,配方单位为质量份。

这种水乳化钻井用泥浆在亲水性岩存在下,也有很好的稳定性。失水率为 $0.5 \text{mL}/30 \text{min}$,泥浆黏度为 $40 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

(3) 工艺配方三

羧甲基纤维素	1 ~ 3	五水合硫酸铜	0.0075 ~ 0.09
--------	-------	--------	---------------

烧碱	0.1 ~ 1.2	水	加至 100
黏土	3 ~ 30		

五水合硫酸铜用作热氧化稳定抑制剂时，可提高清水和矿化的钻井液在 245 ~ 265℃ 的热稳定性，即使在有强侵蚀性介质条件下，仍可使新鲜的钻井液在 265℃ 保持其稳定性。

2. 用途

用作钻井用泥浆液。

参 考 文 献

- [1] 张建庄. 陕甘宁盆地石油钻井泥浆工艺及配方研究[J]. 科技信息, 2011, 05: 362.
- [2] 董庆辉. 海洋钻井泥浆系统研究[A]. 2009 年度海洋工程学术会议论文集(下册)[C]. 中国造船工程学会近海工程学术委员会, 2009: 10.
- [3] 刘俊, 杨洪, 刘晓虹. 利用测井信息优化钻井泥浆设计[J]. 中国矿业, 2006, 08: 75 - 77.

1.2 耐热抗盐钻井泥浆

泥浆是钻井技术的重要组成部分。我国泥浆处理剂品种得到了高速度发展，满足了勘探、开发、钻井工程中优质、高效、快速钻达目的层的需要，目前已经形成我国自己的泥浆处理剂系列。

耐热抗盐钻井泥浆具有很好的抗盐性及高温(180℃)稳定性，其失水量在 180℃ 恒温处理 2h 后，可提高 1 倍。

1. 工艺配方

氯化镁	8	羧甲基纤维素	6
氯化钙	8	硫	3.2
氯化钠	120	苯酚	3.6
黏土	32	水	180
淀粉	6.6		

2. 生产工艺

将可溶于水的物质溶于水后，加入黏土和硫，高速搅拌形成泥浆。

3. 用途

用作耐热抗盐钻井泥浆，用于油田及天然气等钻井。

参 考 文 献

- [1] 徐同台, 王奎才, 门廉魁. 我国石油钻井泥浆处理剂发展状况与趋势[J]. 油田化学, 1995, 01: 74 - 83.
- [2] 黄守国. 适合于深水钻井的低热水泥浆研究[D]. 长江大学, 2012.
- [3] 秦坚, 阎培渝, 杨振杰, 李美格. 改性钻井泥浆固化的试验研究[J]. 建筑材料学报, 2003, 03: 268 - 273.

1.3 硼砂-树脂钻井泥浆

随着石油工业的高速发展,目前我国5km以上的超深井愈来愈多,经常遇到150℃以上的高温 and 盐岩层、盐水层、石膏层等各种复杂地层。该钻井泥浆中加入少量硼砂和酚醛树脂,可使最大工作温度从130℃提高到180℃,同时提高泥浆的抗盐性。

1. 工艺配方

黏土	66	氯化镁	10
羧甲基纤维素	68	氯化钠	120
硼砂	6.6	氯化钙	10
酚醛树脂	3.8	水	109
淀粉	6.8		

2. 生产工艺

将各种盐类溶于水,然后加入黏土、淀粉、酚醛树脂等,高速搅拌,形成高度分散的泥浆。

3. 用途

用作钻井泥浆,用于油田钻井和探矿钻井。

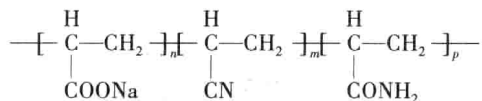
参 考 文 献

- [1] 李健鹰,朱墨,夏俭英,王福业,洪海荣. 磺化木质素磺甲基酚醛树脂的研制及其在钻井泥浆中的应用[J]. 华东石油学院学报, 1980, 02: 36-45.

1.4 水解聚丙烯腈钠

降滤失剂是保证钻井液性能稳定的重要处理剂,主要分为天然/天然改性高分子化合物和合成类聚合物两大类。水解聚丙烯腈钠可用作钻井液降滤失剂,适用于各种类型的水基钻井液体系。

水解聚丙烯腈钠(Na-hydrolyzed polyacrylonitrile)简称Na-HPAN,结构式为:



1. 性能

灰白色粉末,易溶于水,水溶液呈弱碱性。是一种由聚丙烯腈废料经碱性水解而得到的阴离子聚合物,分子链上含有 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{CN}$ 等基团,用作钻井液处理剂,具有较强的耐温抗盐能力。用作油田水基钻井液降滤失剂,兼有一定降黏作用。

2. 生产原理

目前国内生产Na-HPAN的方法主要有两种,一是利用腈纶丝经高温高压水解后经喷雾干燥机干燥,粉碎得成品,这种方法对设备要求高,不易操作,难干燥,耗能高,成本较高。另一种是以废腈纶布头或腈纶毛为原料,采用常压水解经滚筒式干燥机干燥,粉碎得成品,这种方法水解时间较长,半成品黏度大,难干燥,且滚筒式干燥机干燥效率低,产量

低，成本高。

3. 生产工艺

实验室方法是在 100mL 三口烧瓶内进行的，三口烧瓶上装有搅拌器、温度计、回流冷凝器，用可调电热套加热。

将 20g 废腈纶粉、80mL 甲醇、7g 水及 7g 烧碱依次加入三口烧瓶中，搅拌升温至 60 ~ 70℃，并在此温度下反应一定时间后，降温至 20 ~ 30℃，过滤，晾干(10℃ 以上 12h 自然干燥)。收率达 96.4%。滤液回收重复使用。

4. 质量标准

外观	淡黄色流动粉末
细度(2.14mm 孔径标准筛)	95% 通过
水分/%	≤10
残留碱量/%	≤2.5
纯度/%	≥85
pH 值	≤12

5. 用途

用作钻井液降滤失剂，适用于各种类型的水基钻井液体系。用量 0.5% ~ 1.5%。本品可以直接通过混合漏斗加入钻井液中，但加入速度不能太快，以防止形成胶团，最好先配成 2% ~ 3% 的胶液，然后再慢慢加入钻井液中。

6. 安全与贮运

本品呈强碱性，在使用时应戴防护眼镜和手套，防止粉尘接触和吸入。本品易吸潮，包装采用内衬塑料袋外用牛皮纸袋，贮存在阴凉、通风、干燥处，防止受潮和雨淋。如发现产品结块，可烘干粉碎后使用，不影响效果。

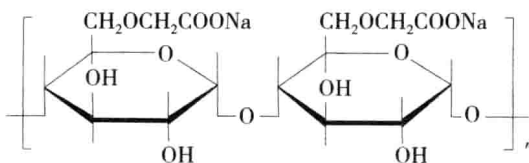
参 考 文 献

- [1] 范振中，万家瑰，张书艳．阳离子降黏降滤失剂 PX-1 的研制[J]．油田化学，1999，02：99-101．
- [2] 王友绍，王果庭，张春光．水解聚丙烯腈在钻井液中的热稳定性研究[J]．石油与天然气化工，1996，02：91-94．

1.5 羧甲基淀粉

可生物降解的羧甲基淀粉(sodium carboxymethyl starch, CMS)被广泛用作钻井液降滤失剂的原料。目前，开发可抗高温的淀粉降滤失剂已经成为研究热点之一。提高淀粉降滤失剂的抗高温性能主要通过接枝共聚、醚化、交联等方法。

羧甲基淀粉结构式：



1. 性能

一般为白色粉末，细度(100 目筛通过率)不小于 98%，水分不大于 13%，取代度 0.3 ~ 0.6。25℃时，2% 糊液黏度 330mPa·s，pH = 7 ~ 7.5。是一种阴离子型淀粉醚。取代度大于 0.1 的产品可溶于水，得透明的黏稠溶液。

2. 生产原理

淀粉与一氯乙酸在氢氧化钠存在下发生醚化反应，反应为双分子亲核取代反应，得到产品。



CMS 的制备方法与多数淀粉衍生物一样，有湿法、半干法、干法和溶剂法等。

3. 生产工艺

在装有球形冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中，加入淀粉、乙醇水溶液和氯乙酸，加热升温于 50℃ 恒温水浴 30min 后，将乙醇水溶液和氢氧化钠配制好的溶液加入到系统中，恒温进行反应 3h。反应完成后加入冰乙酸中和至中性，抽滤，用 95% 的乙醇洗涤，滤饼在 40℃ 干燥箱中鼓风干燥，得到粉末状产品。

说明：

淀粉在碱性溶液中溶胀，氢氧化钠渗透到淀粉颗粒内部与结构单元上的羟基反应，部分生成淀粉钠盐，它是醚化反应的活性中心。

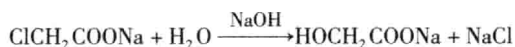


然后，淀粉钠和氯乙酸钠在碱性条件下，进行羧甲基化反应，生成羧甲基淀粉。反应结束后，用乙酸中和至中性，再用 80% 乙醇洗涤，过滤、干燥得产品。同时伴随有氯乙酸钠碱性水解为羟基乙酸钠的副反应。

主反应：



副反应：



湿法工艺：将氯乙酸溶于乙醇中，配成 11.4% 的乙醇溶液。将氢氧化钠溶于水中配成 30% 的水溶液。向捏合机中加入一次投料量的淀粉，然后加入淀粉量 0.733 倍重的已配好的 11.4% 的氯乙酸-乙醇溶液，一边捏合一边逐渐加入淀粉量 0.268 倍重的 30% 的氢氧化钠溶液。氢氧化钠溶液加完后，继续在 45 ~ 50℃ 捏合反应 2 ~ 3h。在继续捏合的同时逐渐加入约占淀粉量 0.015 倍重的乙酸和过量的碱，使捏合物的 pH 值达到 7。反应混合物送压滤机压滤。滤饼用 80% 乙醇洗涤、压滤，反复进行两次，最后压干。滤液送分馏塔回收乙醇。压干后的滤饼散碎后，干燥、粉碎即为羧甲基淀粉产品。

说明：

①湿法工艺一般适用于低取代度(取代度 ≤ 0.07)产品，在高含量浸渍盐的碱性淀粉乳中进行。加氢氧化钠溶液和一氯乙酸于淀粉乳中，在低于糊化温度的条件下保持搅拌，反应最终产品经过滤、清洗和干燥而成。为了提高取代度，可先用环氧氯丙烷或三氯氧磷处理淀粉，使之发生适度交联，提高其糊化温度，再进行醚化，产物仍能保持颗粒状，不溶于冷水，易于过滤、清洗。湿法反应工艺的优点：工艺简单，设备投资低。但产品取代度低，黏

度低，溶解性能差。

②溶剂法是 CMS 制备中最常用的方法。溶剂法一般以能与水混溶的有机溶剂为介质，在少量水分存在的条件下醚化，以提高取代度和反应效率，使产品仍保持颗粒状态。有机溶剂的作用是保持淀粉不溶解，常用的有机溶剂为甲醇、乙醇、丙酮、异丙醇等。但从对取代度、产率、纯度和黏度的影响来看，甲醇效果较差，丙酮和异丙醇较好，二者效果相同。但异丙醇不挥发，故更适用。在 30℃ 下反应 24h，反应效率不小于 90%；在 40℃ 下反应只需几小时即可。反应时间过长，产物变黏，过滤、清洗困难。

4. 质量标准

外观	白色或微黄色粉末
含水量/%	≤12.0
取代度	≥0.20
氯化钠/%	≤7.0
饱和盐水泥浆滤失量为 10mL 时加入量/(g/L)	≤10.0
细度(孔径 0.25mm 筛)通过量/%	100

5. 用途

羧甲基淀粉有着广泛的用途，在石油工业中用作石油钻井的泥浆降滤失剂，用量 0.5% ~ 2.0%。用作水处理絮凝剂、造纸浆内添加剂，具有助留助滤作用。纺织业中用于经纱上浆，具有浆膜柔软、渗透性好的特点，可冷水调浆，冷水退浆。食品级产品，可用作食品加工中的增稠剂。医药业中用作崩解剂。

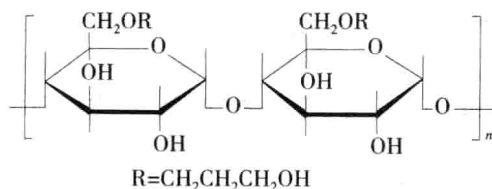
参 考 文 献

- [1] 杨艳丽，李仲谨，王征帆，蒲春生．水基钻井液用改性玉米淀粉降滤失剂的合成[J]．油田化学，2006，03：198 - 200.
- [2] 解金库，赵鑫，盛金春，管翔．抗高温淀粉降滤失剂的合成及其性能[J]．石油化工，2012，12：1389 - 1393.

1.6 羟丙基淀粉

羟丙基淀粉(hydroxypropyl starch ester, HPS)属非离子型淀粉衍生物，具有亲水性、良好的黏度稳定性。羟丙基淀粉具有降滤失、稳定井壁、改善井眼条件、防塌和絮凝钻屑等作用，能够显著降低饱和盐水和盐水钻井液的滤失量，并具有较强的抗 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能力。

羟丙基淀粉结构式为：



1. 性能

白色粉末。是一种非离子型的淀粉醚，羟丙基取代度为 0.1 以上可溶于冷水，水溶液为半透明黏稠状。由于分子中不含有离子型基团，用作钻井液处理剂，其抗盐，尤其是抗高价金属离子污染的能力优于羧甲基淀粉，抗温能力亦稍优于羧甲基淀粉，是理想的饱和盐水钻井液降滤失剂，具有良好的亲水性和黏度稳定性。

2. 生产原理

羟丙基淀粉有多种生产方法，根据合成工艺条件不同可将羟丙基淀粉的制备方法归纳为：干法、水分散法、非水溶剂法和微乳化法。干法的优点是可以得到洁白、粉状、取代度较高的羟丙基淀粉；缺点是反应通常在汽化温度下进行，容易引起淀粉主链的降解，成品难以纯化，且有爆炸的危险，目前难以工业化。水分散法的优点是可以得到纯度较高的产品；缺点是产物的取代度一般在 0.1 以下，虽然后来有人在催化剂和工艺等方面进行了改进，使取代度有所提高，但由于高取代度羟丙基淀粉的冷水溶胀性，仍不能合成高取代度的羟丙基淀粉。非水溶剂法的优点是工艺简单，反应条件温和，收率高，产物的取代度高，易于过滤；缺点是溶剂比较昂贵、易燃、有毒，产品难于纯化。微乳化法的优点是反应条件温和，可以定量回收溶剂，对产物的精制简单，反应效率高；缺点是体系不稳定，工艺要求高。

3. 生产工艺

在反应釜中，依次加入 80kg 乙醇、35kg 水、20kg 淀粉充分搅拌 30min 后，慢慢加入 40% 氢氧化钠水溶液 12.5kg，并搅拌 30 ~ 45min，以使淀粉充分碱化。然后加入环氧丙烷，搅拌均匀后升温至 40℃，在 40 ~ 45℃ 下反应 1.5 ~ 2h。反应完毕，将反应产物转至中和釜中，用盐酸将体系的 pH 值调至 7 ~ 8，然后加入适量的乙醇，使产物沉淀，分离出乙醇回收使用，所得产物在 50 ~ 60℃ 下真空干燥、粉碎即得到羟丙基淀粉。

说明：

随环氧丙烷与淀粉比例的增加，反应温度的升高，取代度升高；溶剂用量在一定范围内增加，可提高取代度，但溶剂用量过大反而使取代度减小；催化剂用量对取代度影响不大，但可影响达到取代平衡的时间。非水溶剂中羟丙基淀粉的合成条件：当环氧丙烷与淀粉的物质的量比为(0.6:1.0) ~ (1.0:1.0)、溶剂与淀粉的质量比为(2.0:1.0) ~ (3.0:1.0)、催化剂用量为淀粉质量的 0.05% ~ 0.1%、温度为 90 ~ 110℃ 时，可以合成出取代度为 0.5 ~ 0.8、具有冷水溶胀性、较好降滤失性能的羟丙基淀粉。

4. 质量标准

外观	淡黄色粉末	纯度/%	≥80
细度(0.42mm 孔径标准筛)	100% 通过	pH 值	8 ~ 10
取代度	≥0.15	滤失量/mL	≤10
水分/%	≤10		

5. 用途

羟丙基淀粉属非离子型淀粉衍生物，具有亲水性、良好的黏度稳定性，在食品工业、造纸工业、纺织工业、医药工业、日用化学工业及石油工业中都有着广泛的应用。羟丙基淀粉

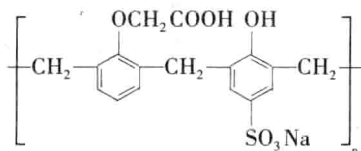
具有降滤失、稳定井壁、改善井眼条件、防塌和絮凝钻屑等作用，能够显著降低饱和盐水和盐水钻井液的滤失量，并具有较强的抗 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能力。用作钻井液处理剂，也可用于阳离子聚合物钻井液和正电胶钻井液的降滤失剂。可直接加入钻井液中，也可以配成复合胶液进行泥浆性能维护，使用温度不能超过 130°C ，在饱和盐水泥浆中可使用至 140°C ，加量 $0.5\% \sim 2.0\%$ 。

参 考 文 献

- [1] 刘祥，李谦定，于洪江．羟丙基淀粉的合成及其在钻井液中的应用[J]．钻井液与完井液，2000，06：8-10。
[2] 王中华．钻井液用改性淀粉制备与应用[J]．精细石油化工进展，2009，09：12-16。

1.7 SPX 树脂

深井和超深井越来越多。对钻井液抗温抗污染能力的要求也越来越高，这样就需要抗高温抗污染的降滤失剂。SPX 树脂 (SPX resin) 又称磺化乙酸化酚醛树脂、磺化苯氧乙酸酚醛树脂 (sulfonated acetic phenolic resin copolymer)。SPX 树脂用作降滤失剂，具有抗饱和盐、抗高温、非增黏降滤失的作用，而且降滤失效果良好；与磺化褐煤 (SMC) 和磺化栲胶 (SMK) 有良好的复配效果。其结构式为：



1. 性能

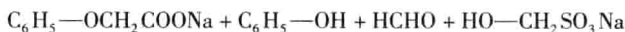
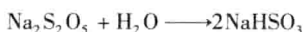
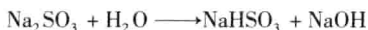
黑褐色粉末，易溶于水，水溶液呈弱碱性。与磺化酚醛树脂相比，分子中增加了羧甲基，因此具有更强的抗盐能力，可抗盐至饱和。

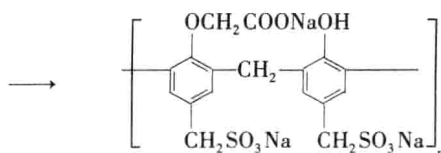
SPX 树脂单独使用就具有抗饱和盐、抗高温、非增黏降滤失量的作用，含盐量在 $25\% \sim 36\%$ 之间时降滤失效果良好，含盐量低于 25% 时延长老化时间也有良好的降滤失效果；在加量合理时，钻井液老化前后表观黏度增加率小于 10% 。

2. 生产原理

在酸或碱催化下，苯氧(基)乙酸、苯酚、甲醛、亚硫酸钠、焦亚硫酸钠于 $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 发生缩聚反应。根据反应物的黏度变化情况加水，每次加入 $20 \sim 200\text{kg}$ ，直到加入足量的水，控制反应生成物浓度在 $30\% \sim 35\%$ 之间，终止反应，得产品 SPX 树脂。

苯氧乙酸、苯酚与甲醛之间发生缩聚反应，同时在磺化剂的作用下进行磺化反应，生成 SPX 树脂。苯氧乙酸与苯酚类似，有 3 个位置可发生基团取代反应，但由于羧甲基取代了苯酚羟基上的氢原子，羧基的吸电子诱导效应使苯环上的电子云密度下降，导致苯氧乙酸的缩聚反应活性很大程度地降低，使 SPX 的生成反应速度降低，反应时间延长。





3. 生产工艺

将氢氧化钠和适量的水加入反应釜中，配成氢氧化钠溶液，然后向反应釜中慢慢加入已经融化的苯酚，反应 0.5h，然后加入氯乙酸钠，在 60~80℃ 下反应 1~1.5h，降温至 40℃。

加入甲醛和苯酚，待搅拌均匀后，慢慢加入焦亚硫酸钠，待焦亚硫酸钠溶解完后，过 15min 再慢慢加入无水亚硫酸钠，待其溶解后，控制在 60℃ 左右，搅拌反应 30min。

然后慢慢升温至 97℃，在 97~107℃ 温度下反应 2~4h(生产中以实际情况而定)。反应过程中时刻注意体系的黏度变化，当反应产物的黏度明显增加时，开始将 60~70℃ 水分 6~8 批加入反应釜中(即反应过程中加水)。每次加入水后，需等到反应混合液的黏度再明显增加时，再补加下一次水，否则会影响缩聚程度。再反应 0.5~1h，降温出料，即得到含量 35% 左右的液体产品。

4. 质量标准

指标名称	液体	粉剂
外观	棕红色液体	棕红色粉末
干基含量/%	≥35	≥90
浊点盐度(Cl ⁻)/(g/L)	≥110	≥100
水分/%		≤7
水不溶物/%		≤10
钻井液表观黏度/mPa·s	≤25	≤25
高温高压滤失量/mL	≤25	≤25

5. 用途

用作耐温抗盐的钻井液降滤失剂，属于磺化酚醛树脂的改性产品。适用于各种水基泥浆体系，综合效果比磺化酚醛树脂好，可降低钻井液的处理费用。

粉状产品可以直接通过混合漏斗加入钻井液中，但加入速度不能太快，以防止形成胶团，最好先配成 5%~10% 的胶液，然后再慢慢加入钻井液中。

6. 安全与贮运

氯乙酸、苯酚、甲醛等均有腐蚀性，应避免溅至皮肤上，在操作中注意安全防护，车间内应保持良好的通风状态，同时还要注意防火。

粉状产品易吸潮，采用内衬塑料袋外用防潮牛皮纸袋包装，贮存在阴凉、通风、干燥处，防止受潮、雨淋。液体产品贮存在阴凉、通风、干燥处，防止日晒，贮存期不能超过 3 个月。

参 考 文 献

- [1] 张高波，史沛谦等. 高温抗盐降滤失剂 SPX 树脂[J]. 钻井液与完井液，2001，18(2): 1