棕榈油多元醇酯作为膨润土悬浮液钻井液润滑剂性能评价

Dina Kania1), Robiah Yunus1)\*, Rozita Omar1), Suraya Abdul Rashid1,2) and Badrul Mohamed Jan3)

1) Department of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Universiti Putra Malaysia,43400 UPM Serdang, Selangor Darul Ehsan, Malaysia

2) Institute of Advanced Technology, Universiti Putra Malaysia, 43400 UPM Serdang, Selangor Darul Ehsan, Malaysia

3) Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia

\*Corresponding author: Robiah Yunus (robiah@upm.edu.my)

摘要

本研究评估了三种多元醇酯（POE）在棕榈油悬浮液钻井液中作为润滑剂的潜在用途。 研究了三种不同的POE，它们是季戊四醇酯（PEE），三羟甲基丙烷酯（TMPE）和新戊二醇酯（NPGE）。 据揭示，POEs在膨润土悬浮液中的摩擦系数（COF）降低了80％以上。 然而，TMPE和NPGE不希望地引起起泡并改变了悬浮液的凝胶质地。 PEE表现出最佳的性能，因为它产生了最高的润滑性和对悬挂质地的最低影响。 COF的减少可能会增加钻井效率并防止与润滑有关的钻井问题。 这项调查的结果将用于未来在更广泛的泥浆配方中使用来自棕榈油的POE。

关键词：钻井液，膨润土悬浮液，多元醇酯润滑剂，泥浆润滑剂，摩檫学

1. 前言

在油气钻井作业中，始终需要高润滑性的钻井液或泥浆。 它们可以减少钻杆与井壁之间的摩擦力，提高钻进速度，并防止卡钻，磨损等钻孔问题。 润滑剂通常添加到泥浆中以增加润滑性并为钻杆提供保护膜[1,2]。 推荐的有效润滑剂浓度在1到3％之间[3]。 高润滑性，低腐蚀性，高润滑油膜强度，高溶解度，高热和氧化稳定性以及环境友好性是钻井泥浆润滑剂应提供的性能之一。 泥浆体系中常用的润滑剂包括聚α-烯烃和聚亚烷基二醇。 然而，这两种润滑剂都有一些缺点，如粘度范围小，极性低，混溶性差[4]。

研究低毒多元醇酯（POE）作为钻井泥浆润滑剂的潜在用途，尽管它们在一般润滑剂应用中具有高性能和可生物降解性，但并未受到重视[3]。首先，氧化和通过用不含β-氢原子的醇代替甘油，这种润滑剂的热稳定性得到了改善[7]。众所周知，油基润滑剂由于极性很高而作为边界润滑剂是有效的[4]。而且，如果加入到水基泥浆中，非离子物质如POE不会在水溶液中产生离子。因此，它们大多与其他材料相容，并且适用于高盐度水（即钻井时遇到的盐水）。POE的其他吸引人的特性使它们便于钻探泥浆，包括高闪点和燃点，这对于运输和储存目的是有利的，并且倾点低，防止润滑剂在寒冷天气下钻探期间变成固体。

在这项研究中，不同种类的多元醇酯对膨润土悬浮液的润滑作用被测量为摩擦系数（COF）。 选择膨润土悬浮液作为基础钻井泥浆，因为这种类型的泥浆润滑性差，但经济。 它只包含膨润土，如蒙脱石粘土和水。 膨润土在动态下流动时具有天然的触变性质条件并在静态条件下形成凝胶。 POEs是吸湿润滑剂（即它们吸收水），这使得它们在理论上与水基泥浆相容。 简而言之，这项研究为多元醇酯润滑油在石油和天然气钻探领域的新应用做出了贡献。 本研究中的发现将作为未来在更广泛泥浆配方中实施POE的初步数据。

1. 实验方法

2.1 多元醇酯润滑剂

将三种不同的高粘度POE（季戊四醇酯（PEE），三羟甲基丙烷酯（TMPE）和新戊二醇酯（NPGE））用作润滑剂添加剂。 POE由棕榈油甲酯制成酯交换反应。 表1中列出了PEE，TMPE和NPGE的性质.PEE含有52％w / w的四酯和36％w / w的三酯，而TMPE主要由97％w / w的三酯组成。同时，NPGE含有大约90％w / w的二酯。

2.2 膨润土悬浮液制备

本研究使用美国石油学会（API）等级处理过的膨润土，符合API 13A [8]。 膨润土得自Scomi Oiltools Sdn。 处理过的膨润土比未经处理的膨润土水合物更多，提供粘度并形成有效的滤饼。 它主要含有蒙脱石的粘土矿物。 另外，它通常用于实现高粘度泥浆并减少水基泥浆中的流体损失。

通过使用Silverson混合器以6000rpm在蒸馏水中混合7.5％（w/v）膨润土30分钟来制备膨润土悬浮液。然后将泥浆在90℃下静态老化16小时。这种老化过程模拟了井底温度下循环期间现场钻井泥浆所能达到的条件。

之后，在老化泥浆中加入蒸馏水，直至得到的泥浆的表观粘度在15±1厘泊（48.8℃）范围内，这对于一般钻井目的来说是良好的泥浆粘度[9]。 本研究中使用的粘度计是Fann旋转粘度计35型，它是Bingham塑性流体（如钻井液）中最常用的粘度计。 测试程序是根据API推荐实践13B-1 [10]。 相应地添加一种类型的POE润滑剂，同时再搅拌15分钟。

2.3 摩擦测量

使用Fann 212型润滑性测试仪测量摩擦力，该测试仪是测量钻井液润滑质量最常用的测试仪。润滑性能测试仪的示意图如图1所示。测试是通过将扭矩臂的测量力施加到以6.28rad / s运行的旋转轴承杯上进行的。该测试仪有一个旋转环和固定块，它们通过转矩臂彼此压紧，以模拟钻杆和套管之间的摩擦。

将约150毫升的钻井泥浆样品倒入不锈钢样品杯中。 将杯子放在杯架上并举起，直到环和块被浸入钻井泥浆中。 使用16.95N.m的固定接触载荷是因为井眼条件下的精确载荷很难确定。测试在室温下进行。 在样品运行5分钟后记录扭矩读数，并将泥浆润滑性表示为COF。 这种摩擦测量对于确定润滑油膜的强度是必要的金属表面。 这些润滑性测试是通过改变PEE，TMPE和NPGE以及润滑剂浓度（分别为0.5和1％）的润滑剂类型而进行的。 实验重复三次报告的平均值。

表 2-1三种不同POE的属性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 性质 | PEE | TMPE | NPGE |
| 40°C时的粘度,cSt | 68.4 | 45.7 | 21 |
| 100°C时的粘度,cSt | 12.7 | 9.46 | 6.3 |
| 倾点，°C | -20 | -27 | -14 |
| 闪点，°C | 302 | 216.5 | 300 |
| 密度，kg / m 3 | 0.93 | 0.91 | 0.89 |

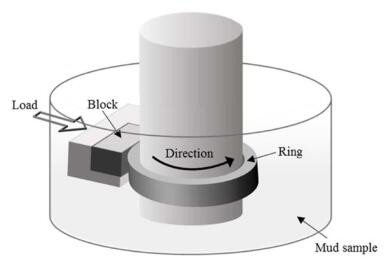


图 2-1 Fann 212型润滑性能测试仪的原理图

2.4泥浆密度测量

在室温下使用泥浆平衡测量泥浆密度。 泥密度表示为比重（S.G.）。 此测量是为了检查在添加POE之后密度是否改变。 密度降低可能表明由POE引起的起泡。 几项研究表明，一些润滑剂在泥浆中发泡[2,11]。 泡沫控制是水基泥浆的重要因素，因为这种泥浆体系不适合起泡。

1. 结果与讨论

3.1不同润滑剂对泥浆润滑性的影响

测得不含POE的基础泥浆的平均COF为0.5。 据Livescu和Craig [12]，普通泥浆COF应该在0.24左右，这意味着未处理的膨润土悬浮液的COF要高得多，并且缺乏润滑性。

在0.5％的低浓度时，PEE，TMPE和NPGE将泥浆的COF分别降低86.8％，82.4％和80％。 将润滑剂浓度提高到1％似乎没有进一步改善润滑性，因此没有测试更高的润滑剂浓度。PEE，TMPE和NPGE减少1％的COF分别为87.5％，82.8％和80.4％。 较低的COF意味着旋转钢所需的较低的力。由于泥浆的润滑性得到改善，因此与钢块接触。

高COF减少主要归因于高极性POE分子和带正电的金属表面之间的强烈吸引力，即使在非常低的浓度下[1,13]。 较高的极性导致较低的摩擦[7]。 POE分子倾向于排列并粘附在金属表面上，形成强大的润滑膜[14]。 在给定的表面压力下，薄膜保持粘附并增加润滑性。 在这些测试中，少量的POE可能附着在润滑性测试仪的金属表面上，形成润滑膜，并停留在接触区域。 因此，预计POE将提供金属钻管和套管的耐压膜。

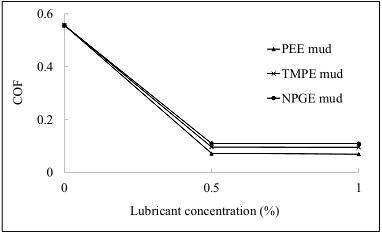


图 3-1 含润滑剂的膨润土悬浮液的摩擦系数

如图2所示，所有的POE导致COF减少的趋势相似。然而，与TMPE和NPGE相比，PEE显示出具有最高的COF减少量。理论上，PEE中的四酯含量应该提供更好的润滑性能[15]，这与本研究的结果相符。与四酯相比，NPGE的二酯和TMPE的三酯的润滑性较差。因此，改进的头部基团和分支结构也增加了PEE的分子量增加了润滑性。这一发现符合理论认为增加分子量可改善酯的润滑性[16]。 POE的分子量和形状也显着影响粘度。高分子量的PEE导致较高的粘度。如表1所示，PEE的粘度在其他润滑油中最高。这也可能在产生更厚的润滑油膜和降低COF方面发挥重要作用。这与以前的文献一致，这表明润滑油的供应取决于润滑油的粘度特性[17]。

3.2发泡倾向

在钻井液中发泡是不理想的，特别是在膨润土悬浮液中，其应用主要取决于其粘度和凝胶特性。 泡沫的存在会破坏泥浆性能，导致泵效率降低，流动性改变，切屑去除/运输阻塞和泥浆密度降低[18]。 研究发现，酯越亲水，泡沫越高[19]。 由于POE的亲水性，研究了NPGE，TMPE和PEE的发泡趋势。

添加0.5％和1％的润滑剂后，泥浆的质地如图3所示。在图3（a）中，基泥表现出厚而光滑的质地。 基泥中没有检测到起泡。PEE对发泡趋势的影响见图3（b）。泥浆中发生最少的起泡。 在搅拌过程后不久，大气泡彼此接近并易于破碎。带有PEE的泥土质地与基泥非常相似，表明PEE不会引起明显的起泡。

在加入NPGE和TMPE后，搅拌后在泥浆中产生大量泡沫。 由于膨润土悬浮液主要由水组成，因此某些POE的亲水性分子可能形成泡沫，这也与上述假设一致。 在图3（c）中，NPGE产生小球形泡沫，其中充满气体的泡沫被薄膜分开。 在泥浆顶部观察到单个气泡，每个气泡之间有足够的空间存在润滑层。 另一方面，图3（d）显示TMPE产生较大的泡沫，其被粘性液体膜分离。 泡沫变形为多面体，而不是球形。 TMPE生产的泡沫相隔很远，防止聚结。 因此，泡沫比由NPGE或PEE引起的泡沫更稳定。 另外，悬浮液静置后，泥土质地变得非常厚。

为了支持由POE引起的起泡趋势，测量泥浆密度并与基泥比较。 如表2所示，含有TMPE和NPGE的泥浆的S.G.显着降低。 泥浆密度降低表明泥浆中存在泡沫/气泡。 根据早些时候的视觉调查，含有PEE的泥浆密度略有下降。即使含有0.5％PEE的泥浆与底部的密度相似，也表明没有明显的起泡。 结果还表明，将润滑剂浓度提高到1％增加了泡沫趋势，这通过进一步降低密度来显示。

POE的不同结构可能导致不同的起泡行为。 例如，直链分子比分支分子引起更多的起泡倾向。 支链分子在分支链之间具有弱分子相互作用，导致不稳定的泡沫容易塌陷。 另一方面，直链分子将它们彼此靠得更近，以适应更稳定的泡沫[20]。 与NPGE和TMPE相比，NPGE和TMPE具有更多的直链撒尿。因此，NPGE和TMPE分子可能在搅拌时捕获气泡并产生稳定的泡沫。 具有更多支链分子的PEE也可能产生泡沫，但泡沫稳定性差。 因此，PEE中添加的泡沫在搅拌后不久就消失。

POE的不同结构可能导致不同的起泡行为。 例如，直链分子比分支分子引起更多的起泡倾向。 支链分子在分支链之间具有弱分子相互作用，导致不稳定的泡沫容易塌陷。 另一方面，直链分子将它们彼此靠得更近，以适应更稳定的泡沫[20]。 与PEE相比，NPGE和TMPE具有更多的直链。 因此，NPGE和TMPE分子可能在搅拌时捕获气泡并产生稳定的泡沫。 具有更多支链分子的PEE也可能产生泡沫，但泡沫稳定性差。 因此，PEE中添加的泡沫在搅拌后不久就消失。

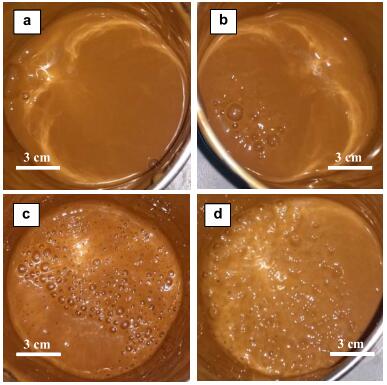


图 3-2 （a）基质泥，（b）添加PEE的泥，（c）添加TMPE泥和（d）NPGE添加泥

表 3-1 具有0.5％和1％润滑剂的膨润土悬浮液的S.G.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 浓度 | 基浆 | PEE泥浆 | TMPE泥浆 | NPGE泥浆 |
| 0.5  1 | 1.03  1.03 | 1.02  0.97 | 0.94  0.86 | 0.97  0.91 |

无论如何，POE和膨润土悬浮液之间的化学反应的确切性质还不是很清楚。 由于POE在泥浆中的含量很少，因此POE的效果特别难以得出结论。 在这个研究阶段，假设TMPE和NPGE由于它们的亲水性而可以充当发泡剂/ prof泡沫剂膨润土悬浮液。 这也就通常而言，脂肪酸酯是可用作分散剂，乳化剂，润湿剂或发泡剂的非离子表面活性剂。

由于TMPE和NPGE都改变了泥浆的物理特性，单独使用这两种润滑油可能并不有利。 少量的消泡剂，即非离子有机液体辛醇，可加入系统中以解决起泡问题。 值得一提的是，在水基泥浆中使用消泡剂非常普遍。

结论

在本研究中研究的高极性多元醇酯（PEE，TMPE和NPGE）能够在0.5％的浓度下将膨润土悬浮液钻井泥浆中的摩擦减少80％以上。 根据目前的结果，与TMPE和NPGE相比，PEE表现出更好的泥浆润滑性能。 PEE导致最高的COF减少并且没有明显的泡沫倾向。 TMPE和NPGE引起泥浆起泡和结构改变。 因此，使用可引起起泡的润滑剂时，应在泥浆中加入消泡剂添加剂。

不幸的是，目前研究中尚未系统地了解膨润土与POE之间的相互作用。 此外，在摩擦条件下POE与钻探管道金属表面之间的复杂而详细的相互作用确实需要进一步调查。 对膨润土悬浮体/膨润土表面存在的POE状态的进一步研究也是有益的。 无论如何，只有非常少量的POE才能显着降低COF为钻井泥浆提供经济的润滑剂。 对于未来的研究，鼓励研究POE在一个更复杂的水基泥浆中的润滑性能和相容性，该泥浆由其他泥浆添加剂组成，除了膨润土之外。

致谢

作者要感谢GRTC Scomi Sdn。 Bhd。马来西亚提供钻井泥浆材料和检测设备。

参考文献

[1] Amorim, L. V., Nascimento, R. C. A. M., Lira, D. S., and Magalhães,

J., "Evaluation of the Behavior of Biodegradable Lubricants in the

Differential Sticking Coefficient of Water Based Drilling Fluids,"

Brazilian Journal of Petroleum and Gas, 5, 2011, 197-207.

[2] Dong, X., Wang, L., Yang, X., Lin, Y., and Xue, Y., "Effect of Ester

Based Lubricant Smjh-1 on the Lubricity Properties of Water Based

Drilling Fluid," Journal of Petroleum Science and Engineering, 135,

2015, 161-167.

[3] Kania, D., Yunus, R., Omar, R., Abdul Rashid, S., and Mohamad Jan,

B., "A Review of Biolubricants in Drilling Fluids: Recent Research,

Performance, and Applications," Journal of Petroleum Science and

Engineering, 135, 2015, 177-184.

[4] Bart, J. C. J., Gucciardi, E., and Cavallaro, S., Biolubricants: Science and Technology, Woodhead Publishing, Cambridge, 2012.

[5] Aldrich, H. S., Gordon, F. H., Holt, D. G. L., Krevalis, M., Leta, D.

P., Schlosberg, R. H., Sherwood-Williams, L. D., and Szobota, J. S.,

"Polyol Ester Compositions with Unconverted Hydroxyl Groups,"U.S. Patent 0835922, 1998.

[6] Tada, A., Okido, T., Shono, Y., Takahashi, H., Shitara, Y., and Tanaka, S.,"Tribological Characteristics of Polyol Ester Type Refrigeration Oilsunder Refrigerants Atmosphere," Tribology Online, 11, 2016, 348-353.

[7] Zulkifli, N. W. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Yunus, R., and

Azman, S. S. N., "Lubricity of Bio-Based Lubricant Derived from

Chemically Modified Jatropha Methyl Ester," Jurnal Tribologi, 1,

2014, 17-39.

[8] API 13A, 2010.

[9] Abdou, M. I., Al-sabagh, A. M., and Dardir, M. M., "Evaluation of

Egyptian Bentonite and Nano-Bentonite as Drilling Mud," Egyptian

Journal of Petroleum, 22, 2013, 53-59.

[10]API RP 13B-1, 2009.

[11]Sönmez, A., Verşan Kök, M., and Özel, R., "Performance Analysis of

Drilling Fluid Liquid Lubricants," Journal of Petroleum Science and

Engineering, 108, 2013, 64-73.

[12]Livescu, S., and Craig, S., "Increasing Lubricity of Downhole Fluids

for Coiled-Tubing Operations," SPE Journal, 20, 2015, 396-404.

[13] Rudnick, L. R., "Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants:Chemistry and Technology," CRC Press, Florida, 2013, 59-60.

[14]Cheremisinoff, N. P., Industrial Solvents Handbook, Revised and

Expanded, CRC Press, Florida, 2003, 37-38.

[15] Aziz, N. A. M., Yunus, R., Rashid, U., and Zulkifli, N. W. M.,

"Temperature Effect on Tribological Properties of Polyol Ester-Based

Environmentally Adapted Lubricant," Tribology International, 93,

Part A, 2016, 43-49.

[16] Mortier, R. M., Fox, M. F., and Orszulik, S., "Chemistry and

Technology of Lubricants," Springer, Berlin, 2011, 57.

[17] Chen, J., Tanaka, H., and Sugimura, J., "Experimental Study of

Starvation and Flow Behavior in Grease-Lubricated Ehd Contact,"

Tribology Online, 10, 2015, 48-55.

[18] Cline, E. K. A., "Composition and Process for Defoaming Aqueous

Drilling Fluids," U.S. Patent 3920559 1975.

[19] Farn, R. J., "Chemistry and Technology of Surfactants," Wiley, New

Jersey, 2008, 81.

[20] Beneventi, D., Carre, B., and Gandini, A., "Role of Surfactant

Structure on Surface and Foaming Properties," Colloids and Surfaces

A:Physicochemical and Engineering Aspects, 189, 2001, 65-73.