

脂肪酸酯分子结构对酯基钻井液性能的影响

刘宁¹, 徐会文¹, 韩丽丽², 宋佳宇¹, 王莉莉¹, Pavel Talalay¹

(1. 吉林大学建设工程学院, 吉林 长春 130026; 2. 中国地质科学院勘探技术研究所, 河北 廊坊 065000)

摘要:脂肪酸酯的分子结构对酯基钻井液的性能具有重要的影响。在分析脂肪酸酯分子中酯基团数、饱和度、分子构型、分子量大小以及分子间作用力的基础上,选取了6种饱和脂肪酸酯作为研究介质,测试了在不同温度条件下介质的粘度与密度,分析了影响介质粘度与密度的机理,得出了在低温下介质的粘度大小主要取决于脂肪酸酯中脂肪醇分子链的长度。介质密度的高低主要取决于脂肪酸酯的分子量,与脂肪酸酯中酯基的位置、 α 氢的活泼性以及分子间作用力大小无关。

关键词:脂肪酸酯;分子结构;极地冰钻;低温钻井液

中图分类号:P634.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-7428(2014)09-0063-04

Influence of the Molecular Structure of the Fatty Acid Ester on the Properties of the Ester-based Ice Drilling Fluid/LIU Ning¹, XU Hui-wen¹, HAN Li-li², SONG Jia-yu¹, WANG Li-li¹, Pavel Talalay¹ (1. College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun Jilin 130026, China; 2. The Institute of Exploration Techniques, CAGS, Langfang Hebei 065000, China)

Abstract: The molecular structure of the fatty acid ester has a significant influence on the properties of the ester-based drilling fluid. Based on the study on the number of ester groups, saturation, molecular configuration, molecular size and intermolecular force of the molecules of fatty acid esters, this paper selected 6 kinds of saturated fatty acid esters as the research mediums. The viscosities and densities of these mediums at different temperatures were tested and the mechanism that influences the viscosities and densities was analyzed, it was demonstrated that the viscosities of the mediums under low temperatures mainly depend on the length of the fatty alcohol molecular chain; whereas the densities of mediums mainly rely on the molecular size, which have no relationship with the molecular symmetry, α -hydrogen activation and intermolecular force.

Key words: fatty acid ester; molecular structure; polar ice drilling; low temperature drilling fluid

在南极科学钻探中,获得高质量的冰心样品是其主要目标。由于南极特殊的地理环境与温度条件,所使用的钻井液应在保证不污染环境的基础上,要求钻井液具有耐低温性强,流动性好以及为防止冰的蠕变所需的合适密度。为防止钻进过程中对冰心的溶解,国内外在冰钻实践中多以疏水介质作为钻井液的主要类型,如煤油、硅油以及脂肪酸酯等。为配合我国极地科学钻探计划,开展了以饱和和低分子量脂肪酸单酯类酯基钻井液的研究工作。研究发现,酯类介质的分子结构对于钻井液的耐低温能力、低温条件下的粘度和密度有着重要影响。为更好地提高钻井液应用的科学性,有必要从酯类介质的分子结构出发,深入分析与研究分子结构,以及分子结构与分子间作用力对钻井液低温条件下影响。

1 脂肪酸酯的分子结构对钻井液性能的影响分析

酯的分子结构形式较多,主要有直链(或含有

支链、极性取代基)的饱和与非饱和的酯,含有芳香基团的脂肪酸酯,有单脂肪酸酯和二元脂肪酸(或醇)酯。此外,还有由单脂肪酸酯或二元脂肪酸酯混合而成的复合酯。酯的分子结构不同,其物理性质也各不相同。当温度发生改变时,其物理性质也将发生不同的变化。在南极进行科学钻探时,要求在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,钻井液的密度应在 $920\sim 950\text{ kg/m}^3$ 之间,以平衡冰层压力,防止因冰层的蠕变产生缩径,严重时造成卡钻事故。钻井液的动力粘度越低越好,不应高于 $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$,以提高钻进效率,减少升降钻具的辅助时间,提高清洗能力,保证钻井液循环的通畅性,加快冰屑分离。影响酯类介质粘度与密度的因素比较多,主要有酯基数量与位置、饱和度、分子的构型、分子量大小、分子之间作用力大小等。

1.1 脂肪酸酯的酯基数量

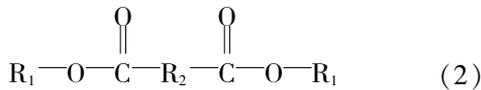
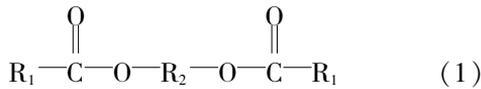
脂肪酸酯常见的是一元酯和二元酯。一元脂肪酸酯是指分子中仅存在一个酯基基团。二元酯则指

收稿日期:2014-06-30

基金项目:国家自然科学基金项目“极地钻探钻井液及其对环境影响的研究”(41276189)

作者简介:刘宁(1990-),女(汉族),黑龙江哈尔滨人,吉林大学在读硕士研究生,地质工程专业,主要从事极地冰钻钻井液研究工作,吉林省长春市西民主大街938号,1047103514@qq.com;徐会文(1959-),男(汉族),辽宁朝阳人,吉林大学建设工程学院石油工程系主任、教授,地质工程专业,从事教学与科研工作,xuhw@jlu.edu.cn。

分子中存在着两个酯基基团。二元脂又分二元醇酯和二元酸酯,结构式分别如式(1)和式(2)所示。



这2类二元酯在结构上的共同之处是分子中都含有2个酯基。由于酯基(—COO—)中2个氧原子的存在,分子中局部的电荷密度增大,分子之间的作用力增强。若在酯分子中存在有极性基团或高活性的 α 氢时,可以在分子之间形成氢键,分子间的距离减小,酯的密度与粘度增大。当温度不断下降时,分子之间的距离也将不断减小,在迅速稠化、流动性下降的同时,介质的密度也将随之增大。

1.2 脂肪酸酯的饱和度

脂肪酸分为饱和脂肪酸与非饱和脂肪酸。饱和脂肪酸是指在整个烷烃链中均为饱和键。而非饱和脂肪酸则是指在整个分子链中含有非饱和键。当分子中含有非饱和键时,由于分子中电荷密度的差异,在分子间形成氢键的几率增大,从而增加了酯类的粘度与密度。

1.3 脂肪酸酯的分子构型

脂肪酸酯中的碳氢链有直链、环烷烃、含芳香基(少见)及带有支链等结构类型。脂肪酸酯的分子间距离的大小受分子结构形式影响较大。直链结构的酯类分子间的距离比较小,其密度与粘度将会比较大。具有支链结构的酯类,由于受到分子间空间阻碍效应的影响,分子间的摩擦力增大,在粘度增大的同时,密度却相应下降。

1.4 脂肪酸酯的分子量

脂肪酸酯的分子量大小取决于脂肪酸与脂肪醇两者的分子量。由于分子之间存在着弯曲、伸缩与旋转运动,使整个分子具有比较强的柔顺性。随着分子链节的增加,柔顺性增强,分子间缠绕的几率也相应增加。分子的柔顺性、分子量及紊乱状态对介质的粘度影响较大,但密度却减小。随着温度的不断下降,分子的热运动逐渐减小,分子的柔顺性减弱、刚性增强,分子间的距离也逐渐减小,相互之间的作用力增强,稠化速度加快,在密度增大的同时,粘度迅速增大。

1.5 分子间的相互作用力

脂肪酸酯的挥发性主要取决于分子之间的相互作用力,分子之间的作用力越强,其挥发性越弱。分

子之间的相互作用力主要取决于酯基的基团数与脂肪酸分子中 α 氢的活泼性。酯类物质对于人体的损害程度,主要取决于分子中是否存在着具有生物活性的官能团与脂肪酸的分子量的大小。低分子量及含有活性官能团的脂肪酸酯,挥发性大,对人体的损害也越大。

2 冰钻钻井液对脂肪酸酯的分子结构的基本要求

根据南极冰钻对钻井液的性能要求,通过理论分析,在选择脂肪酸酯作为钻井液时,对分子结构要求上应注意以下几点。

- (1) 为饱和直链结构的脂肪酸酯。
- (2) 酯基基团数要少,最好为单酯。
- (3) 应为低分子量脂肪酸酯,总碳原子数 ≥ 8 。
- (4) 酯基应尽可能地处于中间位置。

(5) 在脂肪酸酯中,脂肪醇的分子链长度要相对短,脂肪酸的分子链要相对长一些,碳原子数应 > 3 。此时脂肪酸中的 α 氢活泼性比较低,以减少对钻井液性能的影响。

(6) 分子结构中不应含有活性官能团及极性取代基,以降低粘度,减少对人体的损害。

根据上述分析,最后选定了6种饱和脂肪酸单酯作为试验研究介质,分别是:丙酸丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、丁酸戊酯、乙酸丁酯和乙酸正己酯。前4种饱和脂肪酸单酯多用作食品香料添加剂,可证明对人体健康是无损害的。

3 低温条件下粘度与密度的测试方法与设备

为检验理论分析的正确性,对所选定的低分子量饱和脂肪酸单酯进行了粘度与密度的试验研究。

3.1 粘度测试

3.1.1 测试方法

为测试在不同温度条件下低分子饱和脂肪酸单酯的粘度,专门设计了粘度测试系统。该系统由计算机控制的数显式粘度计、低温恒温槽、制冷剂泵、换热器、载冷剂泵与温度控制系统构成。将被测液体置于低温工作槽内,按所要求的温度对介质进行制冷,然后测试介质的粘度。

3.1.2 设备与材料

(1) 上海方瑞仪器有限公司 DC-6506 低温恒温槽。其主要技术指标为:①工作温度范围 $-65 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$,温度波动度 $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$,显示分辨率 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$;②低温槽容量 6 L ;③循环流量 10 L/min ;④二级重叠式压缩机制冷;⑤微机控温。

(2)上海方瑞仪器有限公司 NDJ-5s 型电子数显式粘度计。其主要技术性能为:①粘度测量范围 1~100000 mPa·s;②测量精度 ±2%。

(3)制冷剂:无水乙醇,AR 级。

(4)脱脂纱布、量筒等。

3.2 密度测试

3.2.1 测试方法

将被测液体放置于低温工作箱内,根据试验设计,调整制冷温度,当达到所设定的温度时,使用精密密度计测试被测介质在不同温度条件下的密度。

3.2.2 仪器设备与材料

(1)SLX-Y-150 型低温试验箱。工作范围 -60℃~50℃,温度控制精度 ±0.5℃,制冷速度 (0.5~2.0)℃/min,工作室尺寸 500 mm×500 mm×600 mm,门上附有发热防汗 3 层真空玻璃观察视窗,内置照明设备。

(2)精密密度计。测量精度 0.001 g/cm³。

(3)探针数显式温度计。测温范围: -200~200℃;分辨率:0.1℃;测试精度: ±1℃。

(4)500 mL 量筒、脱脂纱布等。

4 脂肪酸酯试验与分析

4.1 正丁酸与不同链长脂肪醇单酯的对比试验

试验测试了正丁酸与不同链长的脂肪醇所形成的单酯,在不同温度条件下的粘度与密度的变化情况,见图 1、图 2。

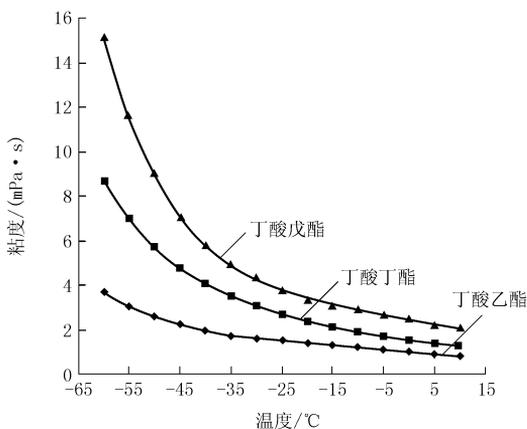


图 1 3 种丁酸单酯的粘度变化曲线

在 3 种单酯的分子中,羧酸中的 α 氢的位置是相同的,其活泼性也相同,且不活泼。由图 1 可以看出,随着脂肪醇分子量增大,在常温下 3 者的粘度相差并不大,但当温度逐渐下降时,分子链长度越大,分子间缠绕的概率大,粘度增长的速度也越快。当达到 -60℃时,粘度分别达到了 3.7、8.7、15.2 mPa·s。

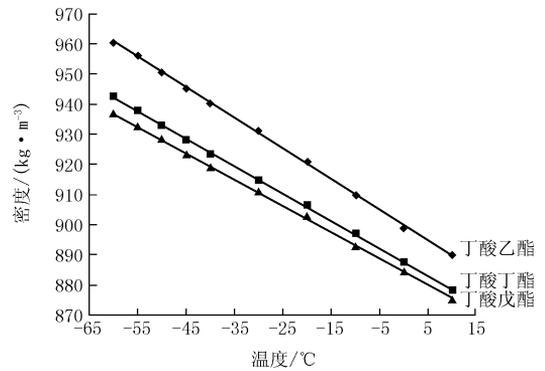


图 2 3 种丁酸单酯的密度变化曲线

从图 2 可以看出,脂肪醇的分子量对于密度的影响却是相反的,分子量越小,空间位阻效应越小,密度也就越大。当温度达到 -60℃时密度分别达到了 960.3、942.5、937.0 kg/m³。

4.2 结构不同分子量相同的脂肪酸单酯的对比试验

试验测试了分子量相同但结构不同,α 氢活性性不同的乙酸丁酯、丙酸丙酯和丁酸乙酯在不同温度条件下粘度与密度的变化情况,见图 3、图 4。

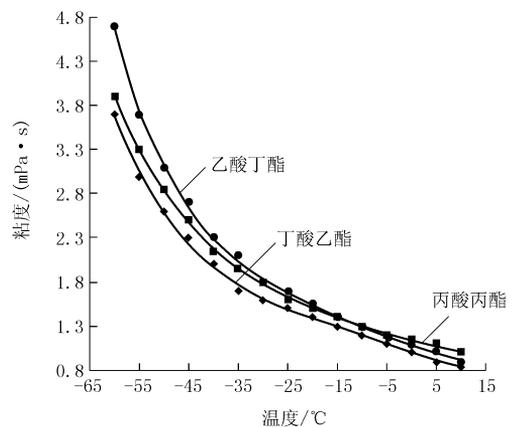


图 3 分子量相同 3 种单酯的粘度变化曲线

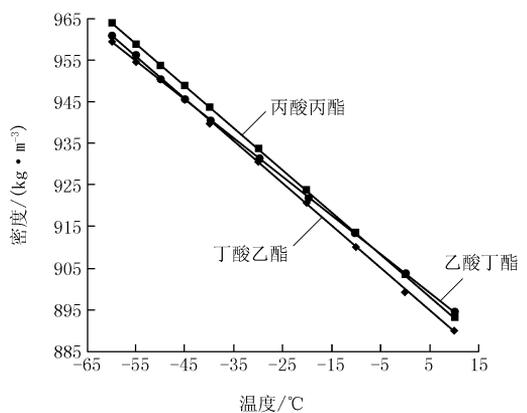


图 4 分子量相同的 3 种单酯的粘度变化曲线

由图 3 可以看出,在 -60℃时,乙酸丁酯、丙酸丙酯和丁酸乙酯的粘度分别为 4.7、3.9、3.7 mPa·s。

3种酯的分子量是相同的,乙酸丁酯中的 α 氢最活泼,丙酸丙酯的次之,而丁酸乙酯的最低,由粘度上的差别可以看出, α 氢的活泼性对于单酯的粘度有一定的影响,但影响的程度并不大。由图4可以看出,乙酸丁酯的密度为 960.7 kg/m^3 ,丙酸丙酯的密度为 964.0 kg/m^3 ,丁酸乙酯的密度为 960.3 kg/m^3 。尽管3种单酯中 α 氢的活泼性不同,但对于密度的影响并不大。这说明脂肪酸酯分子链的长度是决定其密度大小的决定性因素。分子链长度越小,分子间的距离也越小,密度越大。分子链的长度增加后,分子柔顺性的增加,当温度下降后,随着刚度的增强,位阻效应增大,分子间距离增加,从而降低了介质的密度。

4.3 高活性 α 氢分子量不同脂肪酸单酯的对比试验

试验选取了分子中含有高活性 α 氢的乙酸丁酯与乙酸正己酯,选取了与乙酸正己酯分子量相同,但 α 氢活性很低的丁酸丁酯,测试了3种单酯在不同温度条件下粘度与密度的变化情况,试验结果分别见图5、图6。

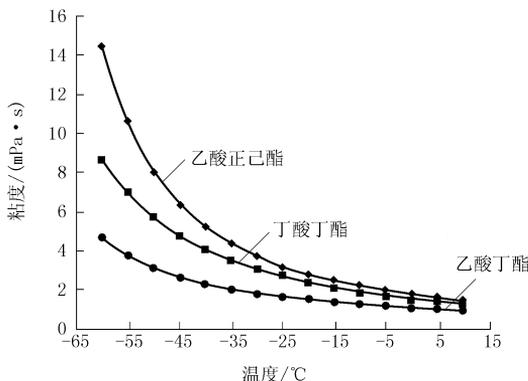


图5 高活性 α 氢不同分子量单酯的粘度变化曲线

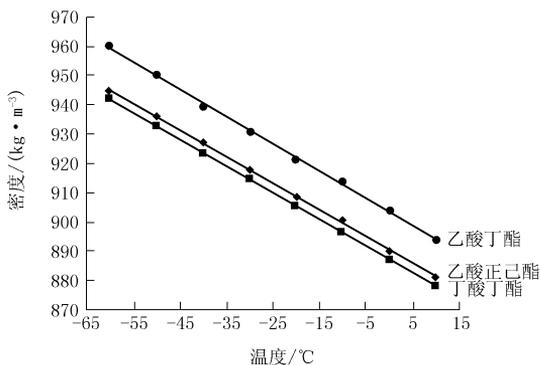


图6 高活性 α 氢不同分子量单酯的密度变化曲线

由图5可以看出,在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,由于乙酸丁酯与乙酸正己酯中的 α 氢活性是相同的,但乙酸正己酯的粘度为 $14.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$,而乙酸丁酯的粘度仅为 $4.7\text{ mPa}\cdot\text{s}$,且比 α 氢几乎没有活泼性的丁酸丁

酯的 $8.7\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 还要低 $4.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。对于具有相同分子量的乙酸正己酯与丁酸丁酯来说,两者的粘度相差了 $5.8\text{ mPa}\cdot\text{s}$,是由于乙酸正己酯中脂肪醇的分子链长的差异所造成的。由于乙酸正己酯的链长较大,在低温条件下的柔顺性下降、刚度增加导致了粘度的增加。由图6可知,在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,乙酸丁酯的密度为 960.7 kg/m^3 ,乙酸正己酯的密度为 945 kg/m^3 ,丁酸丁酯的密度为 942.5 kg/m^3 。由于乙酸丁酯的分子量低,其空间阻碍效应比较小,导致了其密度的增大。乙酸正己酯与丁酸丁酯的分子量相同,链长也相同,但由于分子中 α 氢的存在,使其密度略有增加,但增加的幅度是比较小的。

5 结论

通过理论分析与试验测试,可以得出脂肪酸酯的分子结构对酯基钻井液性能的影响主要有以下几个结论。

(1)在低温条件下,酯类介质的粘度主要取决于脂肪酸酯分子量大小,特别是脂肪酸酯中的脂肪醇的分子链长度。

(2)羧酸中 α 氢活性高低对于钻井液的粘度有一定的影响,活性越高,其影响程度越大,但要小于分子量的影响程度。

(3)分子量大、酯基的位置靠近端部和含有高活性的 α 氢脂肪酸酯,具有明显的低温稠化现象,稠化速度相对较快,稠化区间相对较小。

(4)低温下酯类介质的密度高低主要取决于脂肪酸酯的分子量大小,与酯基的位置、酯分子中 α 氢活性的高低以及分子间相互作用力大小无关。

参考文献:

- [1] P. G. Talalay, N. S. Gundestrup. Hole fluids for deep ice core drilling[J]. National Institute of Polar Research, 2002, (56): 148-170.
- [2] 韩俊杰,韩丽丽,徐会文,等. 极地冰层取心钻进超低温钻井液理论与试验研究[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2013, 40(6): 23-26.
- [3] P. G. Talalay, N. S. Gundestrup. Hole fluids for deep ice core drilling a review[D]. Copenhagen, 1999.
- [4] R. T. 莫里森, R. N. 博伊德. 有机化学[M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [5] 徐会文,韩丽丽,韩俊杰,等. 南极冰层取心钻探酯基钻井液的理论及试验[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2013, 40(S1): 279-282.
- [6] 韩丽丽. 南极冰钻超低温钻井液技术研究[D]. 吉林长春: 吉林大学, 2013.
- [7] 王莉莉,徐会文,赵大军,等. 南极冰层取心钻探钻井液对雪层影响的模拟研究[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2013, 40(12): 1-4.