



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102775975 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201210250677. 1

CN 101161762 A, 2008. 04. 16,

(22) 申请日 2012. 07. 19

RU 2301248 C1, 2007. 06. 20,

(73) 专利权人 中国石油天然气股份有限公司
地址 100007 北京市东城区东直门北大街 9
号中国石油大厦

郭稚弧 . 7801 高温浓盐酸缓蚀剂 . 《缓蚀剂及其应用》. 华中工学院出版社 , 1987, (第 1 版), 231.

审查员 汪婧

(72) 发明人 王志强 南庆义 谢刚 吕书安
王宪忠 景荣华 霍然 王冠

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理
有限责任公司 11013

代理人 李玉明

(51) Int. Cl.

C09K 8/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101691839 A, 2010. 04. 07,

CN 1458221 A, 2003. 11. 26,

CN 101362942 A, 2009. 02. 11,

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种油井储层解堵剂

(57) 摘要

油井储层解堵剂,应用于油田采油技术领域。包括 A 剂, B 剂,其特征是 :A 剂重量百分比 25 ~ 35% ;B 剂的重量百分比 65 ~ 75% ;A 剂各组份重量百分比为 :石油混合二甲苯 :45 ~ 50% ;壬基苯酚聚氧乙烯 (4) 醚 :1 ~ 2% ;其余为 0 号柴油 ;B 剂各组份重量百分比为 :冰醋酸或氨基磺酸 :6 ~ 10% ;氟化氢铵 :2 ~ 2. 5% ;氯化铵 :2% ;柠檬酸 :1 ~ 2% ;缓蚀剂 7801 :1. 5 ~ 2% ;叔丁醇 :3 ~ 5% ;辛基苯酚聚氧乙烯 (10) 醚 :0. 5 ~ 1% ;其余为水。效果是 :采用 A 剂和 B 剂分别制备,有利于解堵剂的长期保存解堵剂 A 剂对蜡胶质沥青等原油重组分溶解能力强,对油砂的洗油效率达 90% 以上。解堵剂 B 剂对碳酸盐的溶解率 80% 以上,对 N80 钢的腐蚀速率低,小于 2g/m² · h。

1. 一种油井储层解堵剂,包括 A 剂, B 剂,其特征是:A 剂重量百分比 25 ~ 35%;B 剂的重量百分比 65 ~ 75%;各组份重量百分比之和为百分之百;

A 剂各组份重量百分比为:石油混合二甲苯:45 ~ 50%;壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚(OP-4):1 ~ 2%;其余为 0 号柴油;A 剂各组份重量百分比之和为百分之百;

B 剂各组份重量百分比为:冰醋酸或氨基磺酸:6 ~ 10%;氟化氢铵:2 ~ 2.5%;氯化铵:2%;柠檬酸:1 ~ 2%;缓蚀剂 7801:1.5 ~ 2%;叔丁醇:3 ~ 5%;辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚(OP-10):0.5 ~ 1%;其余为水;B 剂各组份重量百分比之和为百分之百;

所述 A 剂的制备:

1) 向反应釜中加入定量 0 号柴油和石油混合二甲苯,启动搅拌器搅拌,并预热至 25 ~ 35°C;

2) 缓慢加入壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚(OP-4);

3) 在 25 ~ 35°C 温度条件下搅拌反应 30 ~ 60min;

4) 冷却至室温,得到 A 剂备用;

所述 B 剂的制备:

1) 向反应釜中加入水,启动搅拌器搅拌,预热至 40 ~ 50°C;

2) 依次缓慢加入缓蚀剂 7801、氯化铵、冰醋酸或氨基磺酸和柠檬酸,搅拌恒温 20 ~ 30min;

3) 缓慢加入氟化氢铵、叔丁醇和辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚(OP-10),在 40 ~ 50°C 温度条件下搅拌反应 2 ~ 3h;

4) 冷却至室温,得到 B 剂。

一种油井储层解堵剂

技术领域

[0001] 本发明涉及油田采油技术领域,特别涉及一种用于解除油井储层污染的解堵剂。

背景技术

[0002] 目前,油井在开采过程中储层污染存在于钻井、修井、洗井和措施等各个环节,低渗透砂岩油藏油井在生产过程中由于作业、洗井等过程外来流体与储层配伍性差和固相颗粒侵入等因素影响,造成油井储层粘土膨胀、盐垢、铁的腐蚀产物、乳化等污染;由于近井地带原油脱气造成油相渗透率下降,致使原油中的蜡、胶质沥青等重组分滞留井周地层,引起储层污染。其生产表现为油井随含水的增加,日产液量下降。为恢复和提高油井产量,国内个油田结合油藏特点,研究和应用多种解堵工艺技术,应用的解堵技术有酸、表面活性剂、生物解堵和二氧化氯解堵等化学解堵工艺技术,取得一定的效果。由于解堵剂性能单一,不能完全满足低渗透油藏开发的需要。如《石油化工应用》2011年01期,“GD-951油层解堵剂在江苏油田的应用”中报道,GD-951是一种碱性解堵剂,具有较强的渗透性、分散性、润湿性和溶解性;《吐哈油气》2011年01期,“鄯善油田复合活性物解堵技术研究与应用”,利用多种高效表面活性剂、无机化合物复配,能综合处理注水井近井地带的油层污染。虽说表面活性剂具有一定的洗油能力,但其溶解蜡、胶质沥青等原油重组分沉积物能力有限,对有机垢物解堵效果相对较差。

[0003] 虽然各油田结合油田储层特点研究开发了多种解堵工艺技术,但由于造成油井储层污染的因素多样,原因复杂,常用的酸化解堵和性能单一的解堵剂效果差。通过技术研究形成一种解除油井储层复杂垢物污染解堵剂的生产和使用方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的是:提供一种油井储层解堵剂,能够同时解除油井储层蜡、胶质沥青等重组分沉积物、粘土颗粒、酸溶盐、铁的腐蚀产物、乳化等污染。

[0005] 本发明采用的技术方案是:油井储层解堵剂的原材料包括:

[0006] 1、石油混合二甲苯。执行标准:GB/T3407-2010。

[0007] 2、壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚:(结构式为 $C_9H_{19}-C_6H_5-(CH_2CH_2O)_4H$,代号 OP-4)。

[0008] 3、0号柴油。

[0009] 4、冰醋酸或氨基磺酸。

[0010] 5、氟化氢铵。

[0011] 6、氯化铵。

[0012] 7、柠檬酸。

[0013] 8、缓蚀剂7801:也称高温浓盐酸缓蚀剂-7801(《中国腐蚀与防护学报》1982年12月第2卷第4期,作者:郑家燊 丁诗健 叶康民 傅真特,P52-59)。

[0014] 9、叔丁醇。

[0015] 10、辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚:(结构式为 $C_8H_{17}-C_6H_5-(CH_2CH_2O)_{10}H$,代号 OP-10)

[0016] 11、水。

[0017] 油井储层解堵剂,包括 A 剂和 B 剂,其特征是:A 剂重量百分比 25 ~ 35% ;B 剂的重量百分比 65 ~ 75%。各组份重量百分比之和为百分之百。

[0018] A 剂各组份重量百分比为:

[0019] 石油混合二甲苯:45 ~ 50%;

[0020] 壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚:1 ~ 2%;

[0021] 其余为 0 号柴油。各组份重量百分比之和为百分之百。

[0022] B 剂各组份重量百分比为:

[0023] 冰醋酸或氨基磺酸:6 ~ 10%;

[0024] 氟化氢铵:2 ~ 2.5%;

[0025] 氯化铵:2%;

[0026] 柠檬酸:1 ~ 2%;

[0027] 缓蚀剂 7801:1.5 ~ 2%;

[0028] 叔丁醇:3 ~ 5%;

[0029] 辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚:0.5 ~ 1%;

[0030] 其余为水。各组份重量百分比之和为百分之百。

[0031] 制备方法

[0032] A 剂的制备方法分以下步骤完成:

[0033] 1) 向反应釜中加入定量 0 号柴油和石油混合二甲苯,启动搅拌器搅拌,并预热至 25 ~ 35℃;

[0034] 2) 缓慢加入壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚;

[0035] 3) 在 25 ~ 35℃温度条件下搅拌反应 30 ~ 60min;

[0036] 4) 冷却至室温,得到 A 剂备用。

[0037] B 剂制备方法分以下步骤完成:

[0038] 1) 向反应釜中加入水,启动搅拌器搅拌,预热至 40 ~ 50℃;

[0039] 2) 依次缓慢加入缓蚀剂 7801、氯化铵、冰醋酸或氨基磺酸和柠檬酸,搅拌恒温 20 ~ 30min;

[0040] 3) 缓慢加入氟化氢铵、叔丁醇和辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚(OP-10),在 40 ~ 50℃温度条件下搅拌反应 2 ~ 3h;

[0041] 4) 冷却至室温,得到 B 剂备用。

[0042] 使用设备:陶瓷反应釜,200kg 铁桶和塑料桶,现场所需设备为泵车、罐车、储液池和地面连接管线。

[0043] 使用方法:将制备好的 A 剂和 B 剂运至井场,现场在配液池混合,采用泵车通过井口注入的方式注入储层;抽油机生产井采用从油井的油套环空注入。

[0044] 使用步骤:1) 将制备好的 A 剂和 B 剂运至井场,倒入配液池,用泵车以正注或反注方式连接井口管线;2) 用泵车注入以段塞方式连续同时注入 A 剂、B 剂,然后注入顶替液;3) 关井反应 4 ~ 8h;最后恢复采油生产。

[0045] 适用条件:用于解除低渗透砂岩油藏在生产过程中造成的油层污染,根据油井生产动态情况选井,油井投产后有 3 个月以上的稳产期,在储层能量充足、生产正常和相

同生产制度下随含水的增加,日产液量下降 20% 以上的油井。

[0046] 单井用量根据油层处理井厚度,解堵剂用量为每米油层使用解堵剂 800 ~ 1500kg。

[0047] 由于造成油井储层污染的因素多样,原因复杂,为解除低渗透油藏油井储层污染的问题,技术人员进行大量的调研和实验研究,通过现场污染井的泵吸入口垢样分析,垢物成分主要为蜡、胶质沥青、铁的腐蚀产物、碳酸盐垢和粘土等,通过对垢物进行溶解实验,发现直接用酸溶解,其溶蚀率较低,其主要原因是垢物成分含有大量的原油重质成分,而先用有机溶剂浸泡后,其余部分再用酸溶解酸溶率较高,并且溶解速度快。在此实验基础上,查阅相关技术资料,据石油大学赵福麟教授著的《采油用剂》P107-108 介绍,在富含芳香烃的重整汽油中加入阳离子型表面活性剂(如十六烷基吡啶)、非离子型表面活性剂(壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚,代号 OP-4)等,它们就可在油基清蜡剂溶解了油田蜡中的油质成分后,对未溶的固体蜡起到分散作用,使它们分散在油基清蜡剂中而更快的溶解;P282-284 介绍,氟盐在酸性条件下可水解生成氢氟酸,当用低分子羧酸作引发剂时,由于引发剂(弱酸)与产物(弱酸盐)构成 pH 值缓冲体系,可有效的控制氢氟酸的产出速度,当低分子醋酸作引发剂时,除有上述 pH 值缓冲体系产生外,还有水解反应速度的附加影响,因而更有效地控制氢氟酸的产出速度,使潜在酸能酸化更深远地层。

[0048] 根据上述理论在室内试验的基础上,采用相似相溶原理,研制开发了能够有效解除原油重组分沉积物(蜡和胶质沥青)、粘土颗粒、酸溶盐和乳化等对油层污染的油井复合解堵剂配方,以及生产和使用方法。油井复合解堵剂包括 A 剂和 B 剂,A 剂选用溶解原油重组分沉积物能力强的石油混合二甲苯、柴油和壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚(OP-4),通过在石油混合二甲苯加入(OP-4)增加其对油井污染复合垢物中有机垢的溶解、渗透和分散能力,防止其再次聚集形成二次污染。B 剂选用醋酸、氨基磺酸、氟化氢铵等常用化工原料,醋酸、氨基磺酸因其酸性较盐酸和土酸弱,有利于控制反应速度,实现深部解堵,添加络合剂可有效防止二次污染,缓蚀剂有效降低处理剂的腐蚀速率,使之可采用普通设备、利用井内管柱采取油套环空注入的方法施工。在使用过程中,先注入 A 剂,使其先溶解复合垢物中的有机质,同时有效提高 B 剂对无机垢物、粘土的溶蚀能力,通过 A 剂和 B 剂联合作用,使其溶解垢物的效率大大提高,并且使用方便。

[0049] 本发明的有益效果:本发明油井储层解堵剂,解堵剂制备方法简单,采用 A 剂和 B 剂分别合成的工艺方法,有利于解堵剂的长期保存。工艺上采取段塞连续注入,注入 A 剂,有效解除蜡、胶质沥青等原油重组分对储层的污染,同时有利于 B 剂与无机垢物的有效接触,提高 B 剂的溶解效率;B 剂有效解除酸溶盐、粘土颗粒、铁的腐蚀产物、乳化等污染。由于采用弱酸与弱酸盐构成 pH 值缓冲体系,可有效的控制氢氟酸的产出速度,实现储层深部解堵,有效恢复油井生产能力。油井储层解堵剂的 A 剂、B 剂对施工和井下设备无腐蚀或腐蚀速率低小,因此,可使用普通设备施工。对于抽油机方式生产的采油井,采用油套环空注入方式进行施工,缩短施工周期和减少作业费用,现场施工简单方便。

[0050] 适应低渗透油藏受污染油井恢复和提高油井产量的油井复合解堵剂新方案,采取先用 A 剂溶解有机重组分沉积物,提高后续注入 B 剂对无机垢物的溶解能力,实现油井的高产稳产。

[0051] 室内试验表明,A 剂对蜡胶质沥青等原油重组分溶解能力强,对油砂的洗油效率达

90%以上。B剂对碳酸钙的溶解率80%以上,同时对粘土和聚合物类堵塞物具有溶解作用,对N80钢的腐蚀速率小于 $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,可使用普通设备施工。

具体实施方式

[0052] 实施例1:油井储层解堵剂包括A剂和B剂:

[0053] A剂:石油混合二甲苯:45%;壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚:1%;其余为0号柴油。各组份重量百分比之和为百分之百。

[0054] 制备方法:向 2m^3 反应釜中加入0号柴油810kg、石油混合二甲苯675kg,启动搅拌器,加热至 30°C ,恒温20min,缓慢加入壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚活性剂15kg,搅拌反应30min,冷却至室温,制得1500kgA剂。按此法共制得A剂6000kg。

[0055] B剂:醋酸:6%;氟化氢铵:2%;氯化铵:2%;柠檬酸:1%;缓蚀剂7801:1.5%;叔丁醇:3%;辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚:0.5%;其余为水。各组份重量百分比之和为百分之百。

[0056] 制备方法:向反应釜中加入清水1680kg,预热至 40°C ,启动搅拌器,依次加入缓蚀剂30kg、氯化铵40kg、柠檬酸20kg、冰醋酸120kg,恒温30min;再缓慢加入氟化氢铵40kg、叔丁醇60kg和辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚添加剂10kg,恒温搅拌反应2h,冷却至室温,制得2000kgB剂。按此法制得B剂14000kg。

[0057] 使用:现场A剂与B剂混合比例为A剂33.3%,B剂66.7%,采用泵车通过井口注入的方式注入储层。试验井例折合每米油层解堵剂用量800kg。

[0058] 实施例2:一种油井储层解堵剂包括A剂和B剂:

[0059] A剂:石油混合二甲苯:50%;壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚:2%;其余为0号柴油。各组份重量百分比之和为百分之百。

[0060] 制备方法:向 2m^3 反应釜中加入0号柴油720kg、石油混合二甲苯750kg,启动搅拌器,加热至 30°C ,恒温20min,缓慢加入壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚活性剂30kg,搅拌反应30min,冷却至室温,制得1500kgA剂。按此法共制得A剂4500kg。

[0061] B剂:醋酸:10%;氟化氢铵:2.5%;氯化铵:2%;柠檬酸:2%;缓蚀剂7801:2%;叔丁醇:5%;辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚:1%;其余为水。各组份重量百分比之和为百分之百。

[0062] 制备方法:向反应釜中加入清水1510kg,预热至 50°C ,启动搅拌器,依次加入缓蚀剂40kg、氯化铵40kg、柠檬酸40kg、醋酸200kg,恒温30min;再缓慢加入氟化氢铵50kg、叔丁醇100kg和辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚添加剂20kg,恒温搅拌反应3h,冷却至室温,制得2000kgB剂。按此法制得B剂18000kg。

[0063] 使用:A剂和B剂的混合比例为A剂25%,B剂75%,采用从油井的油套环空注入井内。试验井例折合每米油层解堵剂用量1000kg。

[0064] 实施例3:一种油井储层解堵剂包括A剂和B剂:

[0065] A剂:石油混合二甲苯:48%;壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚:1%;其余为0号柴油。各组份重量百分比之和为百分之百。

[0066] 制备方法:向 2m^3 反应釜中加入0号柴油765kg、石油混合二甲苯720kg,启动搅拌器,加热至 30°C ,恒温20min,缓慢加入壬基苯酚聚氧乙烯(4)醚活性剂15kg,搅拌反应30min,冷却至室温,制得1500kgA剂。按此法共制得A剂6000kg。

[0067] B剂:氨基磺酸:6%;氟化氢铵:2%;氯化铵:2%;柠檬酸:1%;缓蚀剂7801:1.5%;叔

丁醇 :3% ;辛基苯酚聚氧乙烯 (10) 醚 :0.5% ;其余为水。各组份重量百分比之和为百分之百。

[0068] 制备方法 :向反应釜中加入清水 1680kg, 预热至 40℃, 启动搅拌器, 依次加入缓蚀剂 30kg、氯化铵 40kg、柠檬酸 20kg、氨基磺酸 120kg, 恒温 30min ;再缓慢加入氟化氢铵 40kg、叔丁醇 60kg 和辛基苯酚聚氧乙烯 (10) 醚添加剂 10kg, 恒温搅拌反应 2h, 冷却至室温, 制得 2000kgB 剂。按此法制得 B 剂 12000kg。

[0069] 使用 :A 剂和 B 剂的混合比例为 A 剂 30%, B 剂 70%, 采用从油井的油套环空注入井内。试验井例折合每米油层解堵剂用量 1200kg。

[0070] 实施例 4 :一种油井储层解堵剂包括 A 剂和 B 剂 :

[0071] A 剂 :石油混合二甲苯 :46% ;聚氧乙烯辛烷基苯酚醚 -4 壬基苯酚聚氧乙烯 (4) 醚 :2% ;其余为 0 号柴油。各组份重量百分比之和为百分之百。

[0072] 制备方法 :向 2m³ 反应釜中加入 0 号柴油 780kg、石油混合二甲苯 690kg, 启动搅拌器, 加热至 30℃, 恒温 20min, 缓慢加入壬基苯酚聚氧乙烯 (4) 醚活性剂 15kg, 搅拌反应 30min, 冷却至室温, 制得 1500kgA 剂。按此法共制得 A 剂 7500kg。

[0073] B 剂 :氨基磺酸 :8% ;氟化氢铵 :2.5% ;氯化铵 :2% ;柠檬酸 :2% ;缓蚀剂 7801 :2% ;叔丁醇 :5% ;辛基苯酚聚氧乙烯 (10) 醚 :1% ;其余为水。各组份重量百分比之和为百分之百。

[0074] 制备方法 :向反应釜中加入清水 1550kg, 预热至 50℃, 启动搅拌器, 依次加入缓蚀剂 40kg、氯化铵 40kg、柠檬酸 40kg、氨基磺酸 1600kg, 恒温 30min ;再缓慢加入氟化氢铵 50kg、叔丁醇 100kg 和辛基苯酚聚氧乙烯 (10) 醚添加剂 20kg, 恒温搅拌反应 3h, 冷却至室温, 制得 2000kgB 剂。按此法制得 B 剂 22000kg。

[0075] 使用 :A 剂和 B 剂的混合比例为 A 剂 25.4%, B 剂 74.6%, 现场以段塞方式依次注入 A 剂、B 剂和顶替液, 采用从油井的油套环空注入井内。试验井例折合每米油层解堵剂用量 1500kg。