



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101970794 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 200880125842. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 11. 25

E21B 43/22(2006. 01)

C10G 1/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

60/991, 590 2007. 11. 30 US

(56) 对比文件

WO 2008/118239 A1, 2008. 10. 02,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 07. 29

审查员 黄欢

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/084719 2008. 11. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/073484 EN 2009. 06. 11

(73) 专利权人 德克萨斯州立大学董事会

地址 美国德克萨斯州

专利权人 3M 创新有限公司

(72) 发明人 G·A·波普 J·R·小巴兰 V·班

M·M·夏尔马

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

代理人 刘丹妮

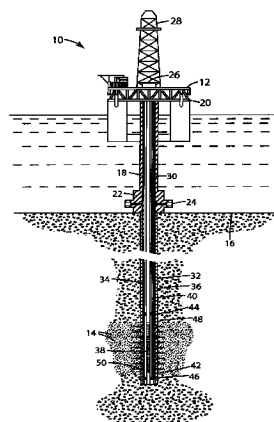
权利要求书4页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

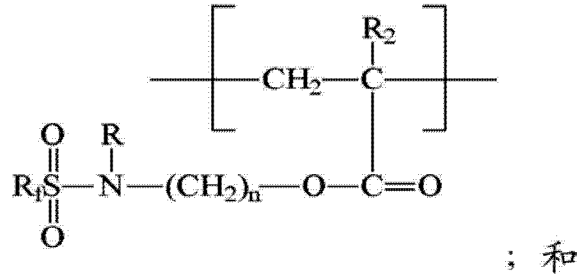
用于提高产油井产率的方法

(57) 摘要

使用包含非离子聚合物和溶剂的组合物处理含盐水和黑油或挥发油中至少一种的地层的方法。所述溶剂进行至少一种操作,所述操作溶解或置换地层中的油或盐水中的至少一种。还公开了制备用于处理含盐水和黑油或挥发油中至少一种的地层的组合物的方法。



1. 一种处理含油和盐水地层的方法,所述方法包括:
用包括溶剂和非离子聚合物的组合物接触地层,其中所述非离子聚合物包括:
至少一种下式所示的二价单元:



聚(亚烷氧基)部分;

其中,

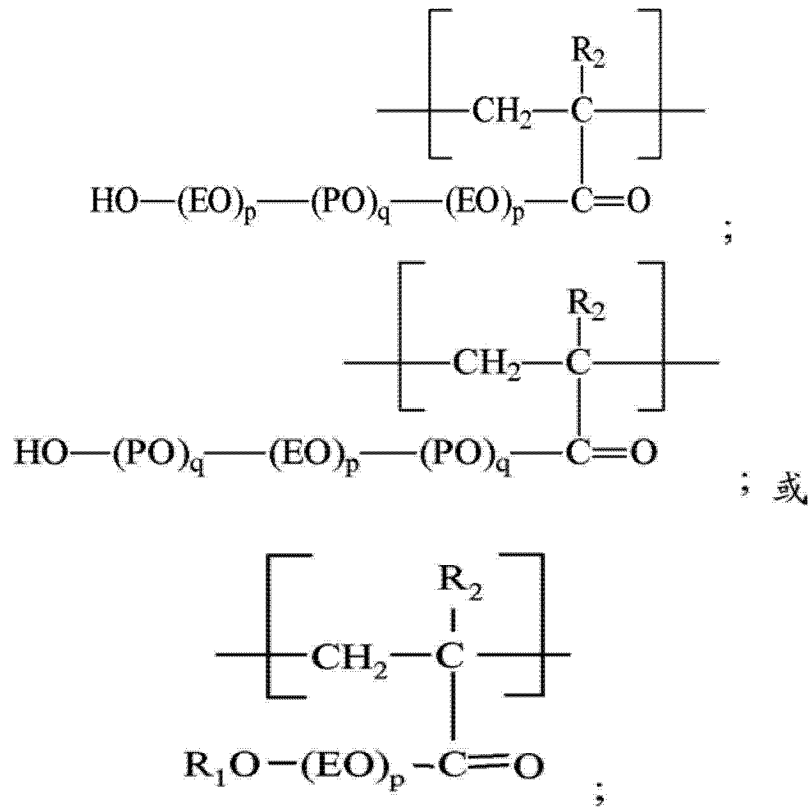
R_f 代表具有 1 至 8 个碳原子的全氟烷基基团;

R 和 R₂ 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基;且

n 为 2 至 10 的整数;

其中所述溶剂进行至少一种操作,所述操作至少部分溶解或至少部分置换地层中的油或盐水中的至少一种,其中所述油是黑油或挥发油中的至少一种,并且在所述组合物接触地层之后,提高所述地层的油相渗透率或裂缝导流能力中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述非离子聚合物包括至少一种下式所示的二价单元:



其中,

R₁ 和 R₂ 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基;

EO 代表 -CH₂CH₂O-;

各个 PO 独立地代表 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$;

各个 p 独立地为 1 至 128 的整数 ; 且

各个 q 独立地为 0 至 55 的整数。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述油为挥发油。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述溶剂包括多元醇或多元醇醚中的至少一种, 并且其中所述多元醇和多元醇醚独立地具有 2 至 25 个碳原子。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中所述多元醇为乙二醇、1, 2- 丙二醇、聚(丙二醇)、1, 3- 丙二醇或 1, 8- 辛二醇中的至少一种, 和其中所述多元醇醚为 2- 丁氧基乙醇、二乙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚或二丙二醇单甲基醚中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述溶剂包括至少一种独立地具有多至 4 个碳原子的单羟基醇、醚或酮。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述地层具有温度, 并且其中当所述组合物与地层接触时, 所述非离子聚合物具有高于所述地层的温度的浊点。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 所述方法还包括在用组合物接触地层之前, 用流体接触地层, 其中所述流体进行至少一种至少部分溶解或至少部分置换地层中的盐水的操作, 并且所述流体不含非离子氟化聚合物, 或其中所述流体含有的非离子氟化聚合物的量不足以使流体具有浊点。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述方法还包括在用组合物接触地层之前, 用流体接触地层, 其中所述流体包括甲苯、柴油、庚烷、辛烷、甲烷、氮、二氧化碳、水、甲醇、乙醇或异丙醇中的至少一种。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 所述方法还包括在用组合物接触地层之前, 用流体接触地层, 其中所述流体包括多元醇或多元醇醚中的至少一种, 并且所述多元醇和多元醇醚独立地具有 2 至 25 个碳原子。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述地层被井筒穿入, 并且其中用所述组合物接触近井筒的区域。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 还包括在用组合物接触地层之后, 从所述井筒获得烃。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述地层具有至少一条裂缝。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述裂缝中具有大量支撑剂, 并且其中所述接触地层包括接触所述裂缝中的至少一条或者所述大量支撑剂中的至少一部分。

15. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述裂缝具有体积, 并且其中用于接触所述地层的组合物的量至少部分基于所述裂缝的体积。

16. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述 Rf 为全氟丁基。

17. 一种含油和盐水地层, 其中所述地层被井筒穿入, 其中所述油为黑油或挥发油中的至少一种, 并且其中近井筒地层的区域根据权利要求 1 或 2 所述方法处理。

18. 根据权利要求 17 所述的地层, 其中所述地层为碎屑岩地层, 并且其中所述非离子聚合物吸附在碎屑岩地层上。

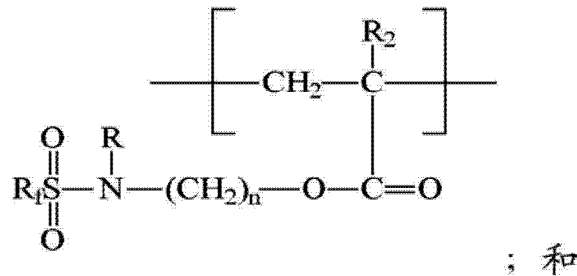
19. 根据权利要求 17 所述的地层, 其中所述地层具有至少一条裂缝, 其中所述裂缝具有大量支撑剂, 并且其中所述非离子聚合物吸附在大量支撑剂的至少一部分上。

20. 一种制备组合物方法,所述方法包括:

选择含黑油或挥发油中至少一种的地层的地质区域,所述地质区域具有温度、烃组分和盐水组分;

得到包括所述地层的地质区域的温度、烃组分和盐水组分的数据;

形成包括非离子聚合物和溶剂的配方,其中所述非离子聚合物包括至少一种下式所示的二价单元:



聚(亚烷氧基)部分;

其中,

R_f 代表具有 1 至 8 个碳原子的全氟烷基基团;

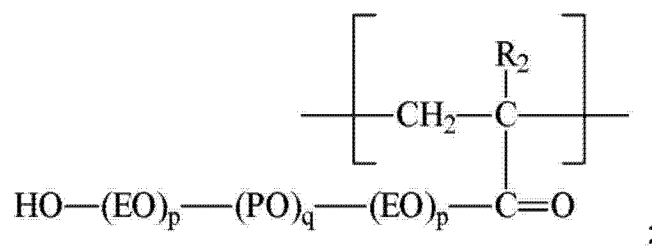
R 和 R_2 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基;且

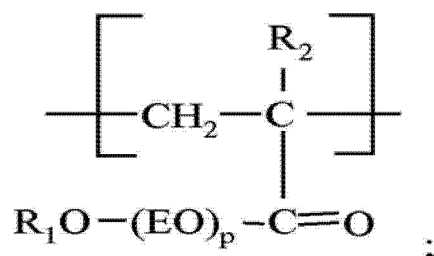
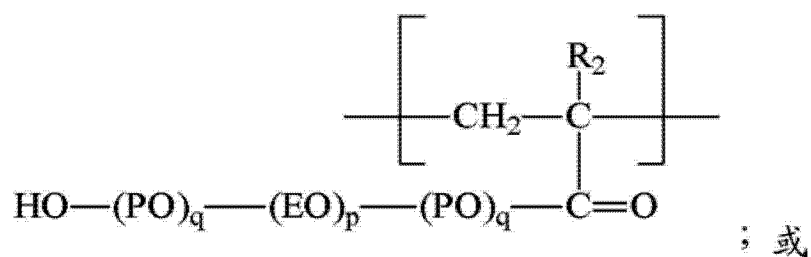
n 为 2 至 10 的整数;

其中所述配方至少部分基于关于所述非离子聚合物、溶剂、温度,和所述地层的地质区域中的烃组分或盐水组分中的至少一种的相容性信息形成;其中所述相容性信息包括以下中的至少一种:a) 关于所述非离子聚合物、溶剂和模型盐水组分的混合物的相稳定性的信息,或者 b) 关于来自所述非离子聚合物、溶剂、模型盐水组分和模型烃组分混合物中的固体沉淀的信息,其中所述模型盐水组分至少部分基于所述地层的地质区域的盐水组分,并且其中所述模型烃组分至少部分基于所述地层的地质区域的烃组分;以及

根据配方制备组合物。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中所述非离子聚合物包括至少一种下式所示的二价单元:





其中,

R_1 和 R_2 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基;

EO 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$;

各个 PO 独立地代表 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$;

各个 p 独立地为 1 至 128 的整数;且

各个 q 独立地为 0 至 55 的整数。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法,其中所述溶剂包括多元醇或多元醇醚中的至少一种,并且其中所述多元醇和多元醇醚独立地具有 2 至 25 个碳原子。

23. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法,其中所述溶剂包括至少一种各自独立地具有多至 4 个碳原子的单羟基醇、醚或酮。

24. 一种处理含黑油或挥发油中的至少一种的地层的方法,所述方法包括用根据权利要求 20 或 21 所述方法制备的组合物接触地层。

25. 一种包括非离子聚合物和有机溶剂或水中至少一种的组合物,其中所述组合物根据权利要求 20 或 21 所述方法制备。

用于提高产油井产率的方法

背景技术

[0001] 在地下钻井领域,已知在一些井(例如一些油井)中,盐水存在于井筒附近(本领域内又称为“近井筒区域”)的含烃地质地层中。盐水可以是天然产生的(例如原生水)和/或可以是在井上进行操作的结果。

[0002] 对于一些井(例如,一些油井)而言,由于压力降低于油的饱和压力(泡点),在近井筒区域可以形成两相(即油相和气相)。气体的存在能够导致油的相对渗透率大大降低,并因此降低井的产率。

[0003] 在油井的近井筒区域存在的盐水和/或存在的两相可以抑制或阻止烃从井的产生,因而通常是不期望的。用于提高从这种井中烃产生的常规处理(例如压裂和支撑操作或溶剂清洗)常常取得有限的成功。例如,一旦进行压裂操作,在该操作中使用的流体可能很难清除。因此,存在对用于提高在含烃地质地层的近井筒区域具有盐水和/或两相的油井其产率的替代和/或改进技术的持续需要。

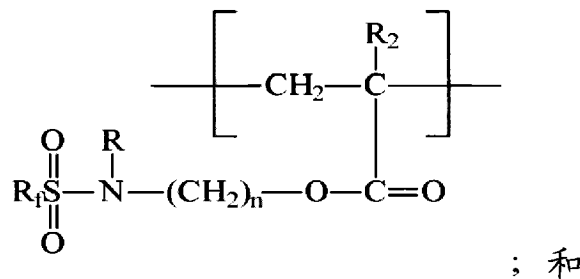
发明内容

[0004] 一方面,本发明提供了处理含油和盐水的地层的方法,所述方法包括:

[0005] 用包括溶剂和非离子聚合物的组合物接触地层,其中所述非离子聚合物包括:

[0006] 至少一种下式所示的二价单元:

[0007]



[0008] 聚(亚烷氧基)部分;

[0009] 其中,

[0010] R_f 代表具有 1 至 8 个碳原子的全氟烷基基团;

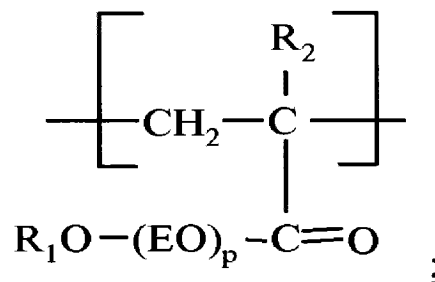
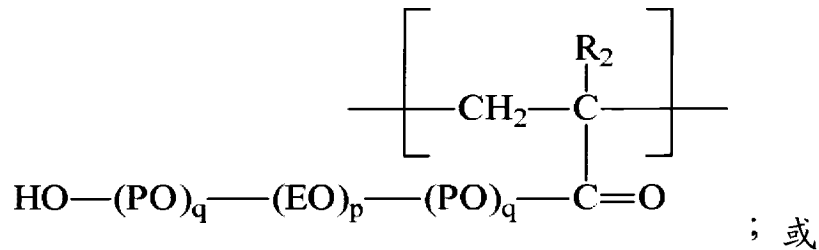
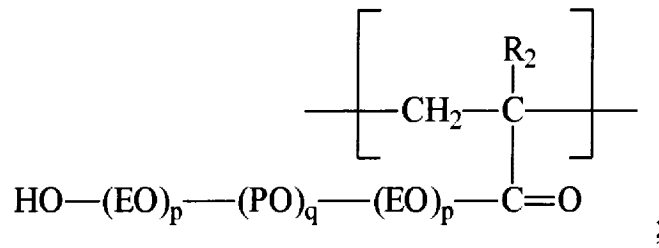
[0011] R 和 R_2 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基;和

[0012] n 为 2 至 10 的整数;

[0013] 其中所述溶剂进行至少一种至少部分溶解或至少部分置换地层中的油或盐水中的至少一种的操作,其中所述油是黑油或挥发油中的至少一种,并且其中在所述组合物接触地层之后,所述地层的油相渗透率或裂缝导流能力中的至少一种提高。

[0014] 在一些实施方案中,所述非离子聚合物包括至少一种下式所示的二价单元:

[0015]



[0016] 其中,

[0017] R_1 和 R_2 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基;

[0018] EO 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$;

[0019] 各个 PO 独立地代表 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$;

[0020] 各个 p 独立地为 1 至约 128 的整数;和

[0021] 各个 q 独立地为 0 至约 55 的整数。

[0022] 在一些实施方案中,所述油为挥发油。在一些实施方案中,所述溶剂包括多元醇或多元醇醚中的至少一种,其中所述多元醇和多元醇醚独立地具有 2 至 25 个碳原子。在一些实施方案中,所述溶剂包括至少一种各自独立地具有多至 4 个碳原子的单羟基醇、醚或酮。在一些实施方案中,所述方法还包括在用所述组合物接触地层之前,用流体接触地层,其中所述流体进行至少一种至少部分溶解或至少部分置换地层中的盐水的操作。在一些实施方案中,所述地层具有至少一条裂缝。在一些这些实施例方案中,所述裂缝中具有大量支撑剂。在一些实施方案中, R_f 为全氟丁基。在一些实施方案中,所述地层为碎屑岩地层。

[0023] 另一方面,本发明提供了含油和盐水的的海层,其中所述地层被井筒穿入,其中所述油为黑油或挥发油中的至少一种,并且其中所述地层近井筒的区域根据本文所公开的任何一种方法来处理。在一些实施方案中,所述地层为井下。在一些实施方案中,所述地层为碎屑岩地层,并且所述非离子聚合物吸附在碎屑岩地层上。在一些实施方案中,所述地层具有至少一条裂缝,其中所述裂缝具有大量支撑剂,并且其中所述非离子聚合物吸附在所述大量支撑剂的至少一部分上。

[0024] 另一方面,本发明提供了制备组合物的方法,所述方法包括:

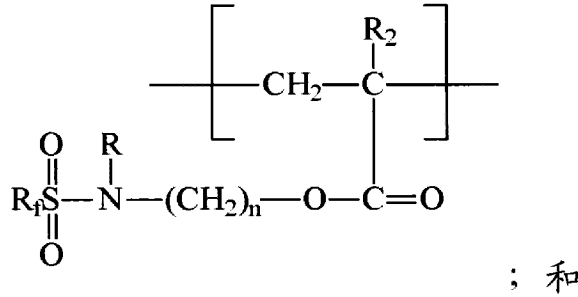
[0025] 选择含黑油或挥发油中至少一种的地层的地质区域,所述地质区域具有温度、烃

组分和盐水组分；

[0026] 得到包括所述地层地质区域的温度、烃组分和盐水组分的数据；

[0027] 形成包括非离子聚合物和溶剂的配方，其中所述非离子聚合物包括至少一种下式所示的二价单元：

[0028]



[0029] 聚（亚烷氧基）部分；

[0030] 其中，

[0031] R_f 代表具有 1 至 8 个碳原子的全氟烷基基团；

[0032] R 和 R₂ 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基；和

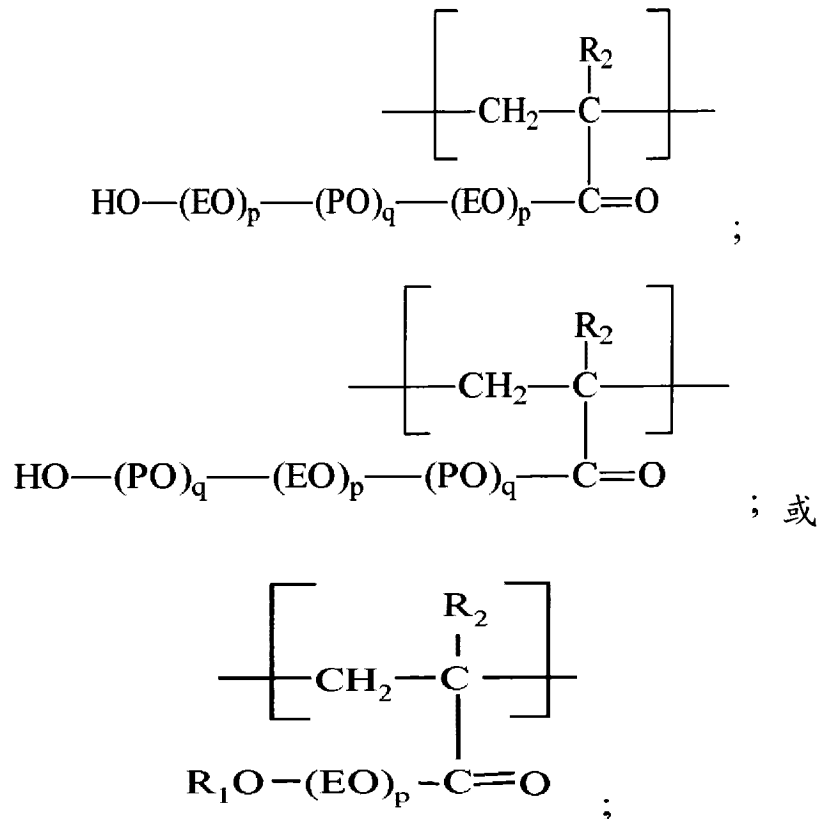
[0033] n 为 2 至 10 的整数；

[0034] 其中所述配方至少部分基于关于所述非离子聚合物、溶剂、温度和所述地层地质区域中的烃组分或盐水组分中的至少一种的相容性信息形成；以及

[0035] 根据配方制备组合物。

[0036] 在根据本发明制备组合物的一些实施方案中，所述非离子聚合物包括至少一种下式所示的二价单元：

[0037]



[0038] 其中，

[0039] R_1 和 R_2 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基；

[0040] EO 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ；

[0041] 各个 PO 独立地代表 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ ；

[0042] 各个 p 独立地为 1 至约 128 的整数；和

[0043] 各个 q 独立地为 0 至约 55 的整数。

[0044] 在一些实施方案中，所述溶剂包括多元醇或多元醇醚中的至少一种，并且其中所述多元醇和多元醇醚独立地具有 2 至 25 个碳原子。在一些实施方案中，所述溶剂包括至少一种各自独立地具有多至 4 个碳原子的单羟基醇、醚或酮。

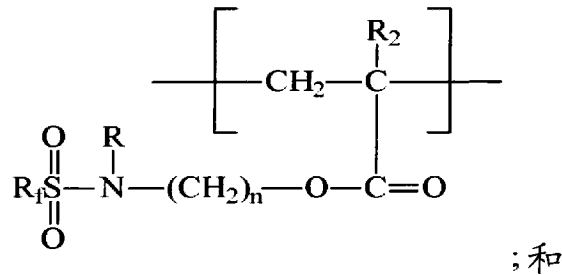
[0045] 另一方面，本发明提供了根据本文公开的制备组合物的方法制备的组合物和处理含黑油或挥发油中至少一种的地层的方法，所述方法包括用根据本文公开的制备组合物的方法制备的组合物接触地层。

[0046] 又一方面，本发明提供了处理含油和盐水的地层的方法，其中所述油为黑油或挥发油中的至少一种，其中所述地层具有至少一条裂缝，其中所述裂缝中具有大量支撑剂，并且其中所述裂缝具有导流能力，所述方法包括：

[0047] 用一定量的包括溶剂和非离子聚合物的组合物接触所述裂缝中的至少一条或所述大量支撑剂中的至少一部分，其中所述非离子聚合物包括：

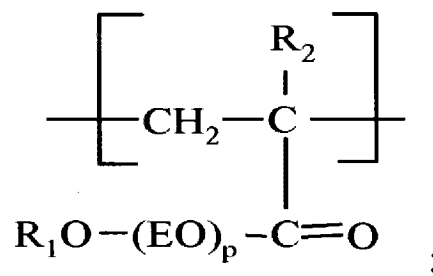
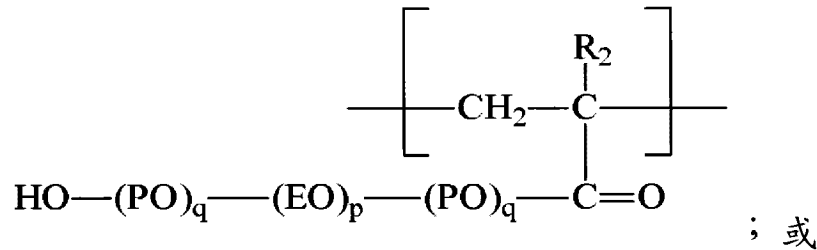
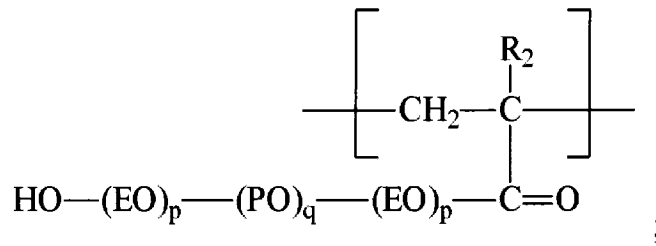
[0048] 至少一种下式所示的二价单元：

[0049]



[0050] 至少一种下式所示的二价单元：

[0051]



[0052] 其中,

[0053] R_f 代表具有 1 至 8 个碳原子的全氟烷基基团;

[0054] R 、 R_1 和 R_2 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基;

[0055] n 为 2 至 10 的整数;

[0056] EO 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$;

[0057] 各个 PO 独立地代表 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$;

[0058] 各个 p 独立地为 1 至约 128 的整数;和

[0059] 各个 q 独立地为 0 至约 55 的整数,

[0060] 其中所述溶剂进行至少一种至少部分溶解或至少部分置换裂缝中的油或盐水中至少一种的操作,并且其中所述组合物接触所述裂缝中的至少一条或所述大量支撑剂中的至少一部分之后,提高了所述裂缝的导流能力。在一些实施方案中,所述地层为碎屑岩地层。在一些实施方案中,所述地层为非碎屑岩地层。在一些实施方案中,所述油为挥发油。在一些实施方案中,所述溶剂包括多元醇或多元醇醚中的至少一种,其中所述多元醇和多元醇醚独立地具有 2 至 25 个碳原子。在一些实施方案中,所述溶剂包括至少一种各自独立地具有多至 4 个碳原子的单羟基醇、醚或酮。在一些实施方案中,所述方法还包括在用所述组合物接触裂缝之前,用流体接触裂缝,其中所述流体进行至少一种至少部分溶解或至少部分置换裂缝中的盐水的操作。在一些实施方案中, R_f 为全氟丁基。

[0061] 根据本发明的用于处理含油和盐水地层的方法的实施方案可以是有用的,例如,用于从地下地质地层(在一些实施方案中为碎屑岩地层)中采收烃(例如具有 1, 2, 3, 4 或 5 个碳原子多至约 30, 35, 40, 45, 50 或更多个碳原子的烃,包括脂肪族化合物、芳香族化合物及其组合物)。

[0062] 根据本发明的处理方法通常是有用的,例如,用于提高在含油地层的近井筒区域存在有盐水和/或具有气体的油井的产率。通常,根据本发明处理之后,与处理之前的比率相比,油以提高了的比率从井筒获得。本文公开的处理方法,以至少 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 或甚至是 200 百分比提高所述地层的至少油相渗透率。在一些实施方案中,本文公开的处理方法以至少 160, 165, 170, 175, 180, 185, 190 或甚至是至少 200 百分比提高所述地层的至少油相渗透率。通常上并且令人惊奇地,本文公开的组合物用于处理含盐水和油(在一些实施方案中为挥发油)的地层(例如碎屑岩地层)比用于处理具有盐水和反凝析油的地层甚至更有效。

附图说明

[0063] 为了更加完整地理解本发明的特征和优点,现在参照本发明的详细描述和附图,并且其中:

[0064] 图 1 为根据本发明用于逐步处理近井筒区域的近海油平台操作装置的示例性实施方案的示意图;

[0065] 图 2 为用于实施例的岩芯驱替装置的示意图;和

[0066] 图 3 为描述实施例中处理前和处理后两相流实验的压降对孔隙体积的曲线。

[0067] 发明详述

[0068] 为了便于理解本发明,以下定义了许多术语。本文定义的术语具有本发明相关领域的普通技术人员通常所理解的含义。术语如“一个(种)”(“a”)、“一个(种)”(“an”)、“至少一个(种)”和“所述”意在不仅指单个的实体,而是包括可以使用具体实例来阐释的大类。短语“提高油相渗透率或裂缝导流能力中的至少一种”是指油相渗透率、裂缝导流能力或者二者同时提高的事实。本文的术语用于描述本发明的具体实施方案,但它们的使用并不限定本发明,除非权利要求中指出。

[0069] 以下术语的定义适用于整个说明书和权利要求书。

[0070] 术语“盐水”是指含有至少一种溶于其中的电解质盐的水(例如具有任意非零浓度,且以重量计其可以小于百万分之(ppm)1000份、或大于1000ppm、大于10,000ppm、大于20,000ppm、30,000ppm、40,000ppm、50,000ppm、100,000ppm、150,000ppm或甚至大于200,000ppm)。

[0071] 术语“地层”(包括“碎屑岩地层”)包括油田中的含烃地层(即地下含烃地层)和这种含烃地层的部分(例如岩芯样品)。

[0072] 术语“非离子”是指不含离子基团(例如盐)或在水中基本上易于电离的基团(例如 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$)。

[0073] 术语“标准沸点”是指在一个大气压(100kPa)下的沸点。

[0074] 术语“聚合物”是指分子量至少为1000克/摩尔的分子,其结构在实际上或概念上必需包括由相对低分子量的分子衍生的多重重复单元。

[0075] 术语“溶剂”是指均质的液体材料(包括其可以结合的任何水),该材料能够至少部分地溶解其在25°C下所结合的非离子聚合物。

[0076] 术语“产率”被应用于井时是指井生产烃的能力;也就是烃流速与压降的比率,其中压降为平均储层压力和底孔井流动压力之差(即每单位驱动力的流量)。

[0077] 根据本发明的一些方面的方法对于处理含油和盐水的地质层（例如碎屑岩地质层）是有用的。所述地质层中存在的盐水可以来自各种来源，包括原生水、流水、流动水、非流动水、来自压裂操作或其他井下流体的残留水或交叉流动水（例如来自邻近穿孔地质层的水）中的至少一种。在一些实施方案中，所述盐水为原生水。术语“油”可以被理解为在压力对温度相图中位于临界点左边的流体。在本申请中，术语“油”不包括气体凝析油。术语“黑油”是指通常具有气-油比（GOR）低于约 2000scf/stb (356m³/m³) 的一类原油。例如，黑油可以具有的 GOR 范围为约 100 (18), 200 (36), 300 (53), 400 (71) 或甚至 500scf/stb (89m³/m³) 多至约 1800 (320), 1900 (338) 或甚至 2000scf/stb (356m³/m³)。术语“挥发油”是指通常具有的 GOR 范围为约 2000 至 3300scf/stb (356 至 588m³/m³) 的一类原油。例如，挥发油可以具有的 GOR 范围为约 2000 (356), 2100 (374) 或甚至 2200scf/stb (392m³/m³) 多至约 3100 (552), 3200 (570) 或甚至 3300scf/stb (588m³/m³)。短语“黑油或挥发油中的至少一种”是指油可以是黑油、挥发油或者黑油和挥发油的组合的事实。

[0078] 在一些实施方案中，使用根据本发明的处理方法来处理碎屑岩地质层（例如页岩、砾岩、硅藻土、砂和砂岩）。在一些实施方案中，所述碎屑岩地质层主要是砂岩（即按砂岩重量计至少 50%）。

[0079] 根据本发明的处理方法可以在例如实验室环境（例如含烃地质层的岩芯样品（即一部分））中或在油田（例如位于井下的地下含油地质层）中实施。通常，本文公开的方法适用于具有压力范围为约 1bar (100kPa) 至约 1000bars (100MPa)，温度范围为约 100° F (37.8°C) 至 400° F (204°C) 的井下条件，但是所述方法并不限于具有这些条件的含油地质层。在油田中，使用油气领域技术人员所熟知的方法（例如在压力下泵送）将所述处理组合物注入含油和盐水的地质层。

[0080] 本文描述的使用处理组合物的方法，例如，对于已有的和新的井都是有用的。通常相信的是，描述的组合物接触地质层（和 / 或支撑剂）之后，允许有关井时间是期望的。示例性时间设置包括几小时（例如 1 至 12 小时）、约 24 小时或甚至几天（例如 2 至 10 天）。

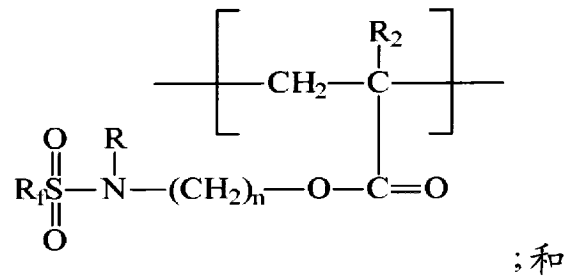
[0081] 在看过本发明之后，技术人员将认识到在实施任意一种所公开的方法时可以考虑各种因素，例如，包括组合物的离子强度、pH（例如 pH 的范围为约 4 至约 10）以及井筒的径向压力（例如约 1bar (100kPa) 至约 1000bar (100MPa)）。

[0082] 本发明包括用非离子氟化聚合物处理含油和盐水的地质层的方法，所述非离子氟化聚合物改变地质层的近井筒区域中的岩石的润湿性，以去除盐水和 / 或烃。尽管不想被理论所束缚，但是认为在井下条件下非离子氟化聚合物一般吸附到碎屑岩地质层（和 / 或支撑剂），并且通常在提取期间（例如 1 周、2 周、1 个月或更久）保持在目标位置。在根据本发明处理地质层（例如碎屑岩地质层）的方法的一些实施方案中，所述地质层被井筒穿入，并且用所述组合物接触近井筒的区域。在一些这些实施方案中，所述方法还包括在用所述组合物接触地质层（例如碎屑岩地质层）之后，从井筒获得烃。

[0083] 在一些实施方案中，对实施本文公开的方法有用的非离子聚合物包括：

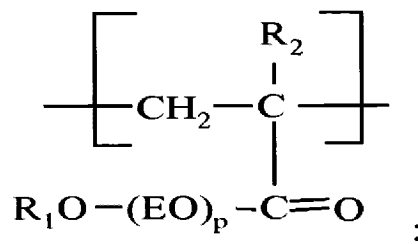
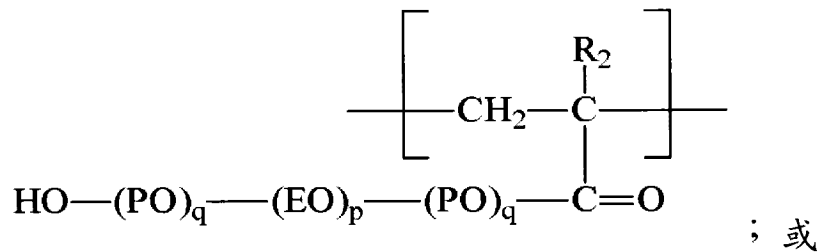
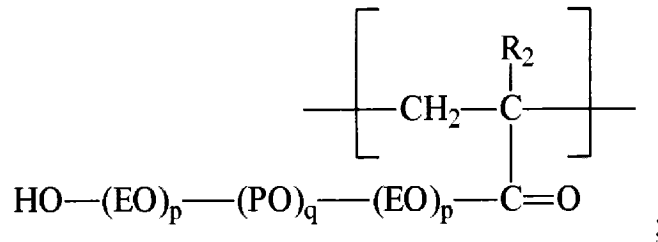
[0084] 至少一种下式所示的二价单元：

[0085]



[0086] 至少一种下式所示的二价单元：

[0087]



[0088] R_f 代表具有 1 至 8 个碳原子的全氟烷基基团。示例性的基团 R_f 包括全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基（例如全氟正丁基或全氟仲丁基）、全氟戊基、全氟己基、全氟庚基和全氟辛基。在一些实施方案中， R_f 为全氟丁基。

[0089] R 、 R_1 和 R_2 各自独立地为氢或 1 至 4 个碳原子的烷基（例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基或叔丁基）。

[0090] n 为 2 至 10 的整数（即，2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 或 10）。

[0091] EO 代表 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 。

[0092] 各个 PO 独立地代表 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 。

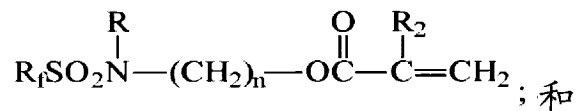
[0093] 各个 p 独立地为 1 至约 128 的整数。

[0094] 各个 q 独立地为 0 至约 55 的整数。在某些实施方案中， q 可以是范围为 1 至 55，并且 p/q 比具有值为至少 0.5, 0.75, 1 或 1.5 至 2.5, 2.7, 3, 4, 5 或更多。使用非离子聚合物的混合物在本发明的范围之内。

[0095] 在一些实施方案中，本文以上描述的非离子聚合物通常通过共聚合以下化合物制备：

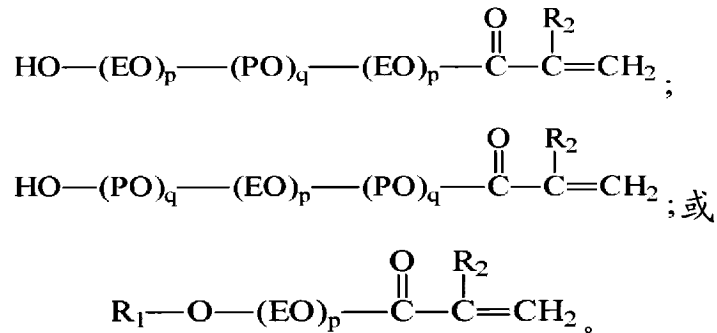
[0096] (a) 至少一种下式所示的化合物：

[0097]



[0098] (b) 至少一种下式所示的化合物：

[0099]



[0100] 包括以上描述的氟化的二价单元和聚(亚烷氧基)部分的非离子聚合物可以通过例如本领域内已知的技术来制备(例如通过自由基引发的含九氟代丁烷磺酰胺基基团的丙烯酸酯与聚(亚烷氧基)丙烯酸酯(例如单丙烯酸酯或双丙烯酸酯)或其混合物的共聚反应)。调整引发剂的浓度和活性、单体浓度、温度以及链转移剂可以控制聚丙烯酸酯共聚物的分子量。制备这种聚丙烯酸酯的说明在例如第 3,787,351 号(Olson)美国专利中有描述,将其公开内容引入本发明作为参考。九氟代丁烷磺酰胺丙烯酸酯单体的制备在例如第 2,803,615 号美国专利(Ahlbrecht 等人)中有描述,将其公开内容引入本发明作为参考。氟代脂肪族聚酯及其制备的例子在例如第 6,664,354 号美国专利(Savu 等人)中有描述,将其公开内容引入本发明作为参考。

[0101] 以上描述的用于制备含九氟代丁基磺酰胺基基团结构的方法可以用于以七氟代丙基磺酰氟为起始原料制备七氟代丙基磺酰胺基基团,七氟代丙基磺酰氟可以通过例如第 2,732,398 号美国专利(Brice 等人)的实施例 2 和实施例 3 描述的方法制备,将其公开内容引入本发明作为参考。

[0102] 有用的非离子聚合物通常具有的数均分子量范围为 1,000 多至 10,000 克/摩尔、20,000 克/摩尔、30,000 克/摩尔、40,000 克/摩尔、50,000 克/摩尔、60,000 克/摩尔、70,000 克/摩尔、80,000 克/摩尔、90,000 克/摩尔或甚至 100,000 克/摩尔。具有更高或更低分子量的非离子聚合物也可以是有用的。

[0103] 在一些实施方案中,所述非离子聚合物不含可水解的硅烷基团。这可能是有利的,例如,在延长所述组合物的保存期限中。术语“可水解的硅烷基团”是指具有至少一个 Si-O-Z 部分的基团,其在 pH 值约 2 至约 12 与水发生水解,其中 Z 为 H 或取代的或未取代的烷基或芳基。

[0104] 通常,以组合物的总重量计,对实施本文公开的处理方法和制备组合物的方法有用的组合物包括至少 0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.04、0.045、0.05、0.055、0.06、0.065、0.07、0.075、0.08、0.085、0.09、0.095、0.1、0.15、0.2、0.25、0.5、1、1.5、2、3、4 或 5 重量百分比,多至 5、6、7、8、9 或 10 重量百分比的非离子聚合物。例如,以组合物的总重量计,所述组合物中非离子聚合物的量的范围可以为 0.01 至 10,0.1 至 10,0.1 至 5,1 至

10,1 至 5 或甚至范围为 0.5 至 5 百分比。在组合物中也可以使用更低或更高的量的非离子聚合物,这对一些应用而言可能是期望的。

[0105] 本文描述的包括非离子聚合物、溶剂和任选的水的组合物的成分可以使用本领域内已知的用于组合这类物质的技术来组合,包括使用常规的磁力搅拌棒或机械混合器(例如在线静态混合器和循环泵)。

[0106] 对实施本文公开的处理方法和制备组合物的方法有用的组合物包括溶剂。有用的溶剂的例子包括有机溶剂、水及其组合。在这些方法的一些实施方案中,所述组合物包括至少两种有机溶剂。在另一些实施方案中,所述组合物还包括水(例如在溶剂中)。在另一些实施方案中,所述组合物基本上不含水(即,以组合物总重量计,含有小于 0.1 重量百分比的水)。在一些实施方案中,所述溶剂为水混溶性溶剂(即,所述溶剂可以以所有的比例溶于水)。有机溶剂的例子包括极性和/或水混溶性溶剂,例如:如具有 1 至 4 个或更多个碳原子的单羟基醇,例如甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇或丁醇;多元醇,如,例如二醇(例如乙二醇或丙二醇),末端烷基二醇(例如 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或 1,8-辛二醇),聚二醇(例如二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇或聚(丙二醇)),三醇(例如丙三醇、三羟甲基丙烷)或季戊四醇;醚,如,例如二乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、对二氧杂环己烷或多元醇醚(例如二醇醚(例如乙二醇单丁基醚、二乙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚、2-丁氧基乙醇或那些商品名为“DOWANOL”可购自 Dow Chemical Co., Midland, MI 的二醇醚));酮(例如丙酮或 2-丁酮);及其组合物。

[0107] 在本文公开的处理方法和制备组合物的一些实施方案中,所述溶剂包括独立地具有 2 至 25 个碳原子的多元醇或多元醇醚中的至少一种。在一些实施方案中,所述溶剂包括多元醇。术语“多元醇”是指由 C、H 和 O 原子组成的有机分子,各原子通过 C-H, C-C, C-O, O-H 单键相互连接,并且具有至少两个 C-O-H 基团。在一些实施方案中,有用的多元醇具有 2 至 20, 2 至 15, 2 至 10, 2 至 8 或甚至 2 至 6 个碳原子。在一些实施方案中,所述溶剂包括多元醇醚。术语“多元醇醚”是指由 C、H 和 O 原子组成的有机分子,各原子通过 C-H, C-C, C-O, O-H 单键相互连接,并且理论上至少可衍生自通过多元醇的至少部分醚化。在一些实施方案中,所述多元醇醚具有至少一个 C-O-H 基团和至少一个 C-O-C 键。有用的多元醇醚可以具有 3 至 25 个碳原子, 3 至 20, 3 至 15, 3 至 10, 3 至 8 或甚至 5 至 8 个碳原子。在一些实施方案中,所述多元醇为乙二醇、丙二醇、聚(丙二醇), 1,3-丙二醇或 1,8-辛二醇中的至少一种,和所述多元醇醚为 2-丁氧基乙醇、二乙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚或二丙二醇单甲基醚中的至少一种。在一些实施方案中,所述多元醇和/或多元醇醚具有低于 450° F (232°C) 的标准沸点,其可能对例如便于在处理之后从井中除去多元醇和/或多元醇醚是有用的。

[0108] 在一些实施方案中,对实施本文公开的任何一种方法有用的溶剂包括至少一种各自独立的具有多至 4 个碳原子的单羟基醇、醚或酮。具有 1 至 4 个碳原子的示例性单羟基醇包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇和叔丁醇。具有 2 至 4 个碳原子的示例性醚包括二乙醚、乙二醇甲基醚、四氢呋喃、对二氧杂环己烷和乙二醇二甲基醚。具有 3 至 4 个碳原子的示例性酮包括丙酮、1-甲氧基-2-丙酮和 2-丁酮。在一些实施方案中,对实施本文公开的任何一种方法有用的溶剂包括甲醇、乙醇、异丙醇、四氢呋喃或丙酮中的至少一种。

[0109] 在本文公开的处理方法和制备组合物的方法的一些实施方案中,所述溶剂包括独立地具有 2 至 25 个碳原子的多元醇或多元醇醚中的至少一种和至少一种各自独立地具有多至 4 个碳原子的单羟基醇、醚或酮。在这些实施方案中,在所述溶剂的组分为两类官能团的成员的情况下,其可以作为任何一类使用,但是不能作为两类使用。例如,乙二醇甲基醚可以为多元醇醚或单羟基醇,但是不能同时用作两者。两种溶剂的有用的组合包括 1,3-丙二醇(80%)/异丙醇(IPA)(20%),丙二醇(70%)/IPA(30%),丙二醇(90%)/IPA(10%),丙二醇(80%)/IPA(20%),乙二醇(50%)/乙醇(50%),乙二醇(70%)/乙醇(30%),丙二醇单丁基醚(PGBE)(50%)/乙醇(50%),PGBE(70%)/乙醇(30%),二丙二醇单甲基醚(DPGME)(50%)/乙醇(50%),DPGME(70%)/乙醇(30%),二乙二醇单甲基醚(DEGME)(70%)/乙醇(30%),三乙二醇单甲基醚(TEGME)(50%)/乙醇(50%),TEGME(70%)/乙醇(30%),1,8-辛二醇(50%)/乙醇(50%),丙二醇(70%)/四氢呋喃(THF)(30%),丙二醇(70%)/丙酮(30%),丙二醇(70%),甲醇(30%),丙二醇(60%)/IPA(40%),2-丁氧基乙醇(80%)/乙醇(20%),2-丁氧基乙醇(70%)/乙醇(30%),2-丁氧基乙醇(60%)/乙醇(40%),丙二醇(70%)/乙醇(30%),乙二醇(70%)/IPA(30%),以及丙三醇(70%)/IPA(30%),其中所述示例性重量百分比以溶剂的总重量计。包括非离子聚合物、独立地具有 2 至 25 个碳原子的多元醇或多元醇醚中的至少一种和至少一种各自独立地具有多至 4 个碳原子的单羟基醇、醚或酮的几种组合在美国专利申请公开号 2008/0051551(Pope 等人)中公开,将其公开内容引入本发明作为参考。

[0110] 在一些实施方案中,所述溶剂基本上由具有 2 至 25 个碳原子的多元醇或具有 2 至 25 个碳原子的多元醇醚中的至少一种,和至少一种具有 1 至 4 个碳原子的单羟基醇、具有 2 至 4 个碳原子的醚或具有 3 至 4 个碳原子的酮组成(即,不含在井下条件下本质上影响组合物的水溶解或置换特性的任何组分)。

[0111] 对于实施本文公开的处理方法有用的组合物,所述溶剂至少部分溶解和/或至少部分置换地层中的盐水和/或油。在一些实施方案中,所述溶剂至少进行一种至少部分溶解和/或置换地层中的盐水的操作。在一些实施方案中,所述溶剂至少进行一种至少部分溶解和/或置换地层中的油的操作。在一些实施方案中,所述溶剂至少进行一种至少部分溶解或至少部分置换地层中的盐水和油的操作。

[0112] 各溶剂组分可以以单一组分或组分混合物存在。溶剂的量通常与在实施本文公开的任何一种方法中有用的组合物的其他组分的量呈相反地变化。例如,以组合物的总重量计,所述溶剂可以以至少 10,20,30,40 或 50 重量百分比或更多多至 60,70,80,90,95,98 或甚至 99 重量百分比,或更多的量存在于组合物中。

[0113] 一般地,所述非离子聚合物和溶剂的量(以及溶剂种类)取决于特定的应用,因为条件通常在井之间、在单井的不同深度、甚至在单井中给定位置随时间不同而变化。有利地,根据本发明的处理方法可以根据单井和条件而调整。

[0114] 用于提高具有盐水聚集于近井筒区域的特定油井其烃产率的处理组合物的效力,通常将由所述组合物溶解在井的近井筒区域中所存在盐水的量的能力决定。因此,在给定温度下,相比具有较高盐水溶解度且包含相同浓度的同一种非离子聚合物的组合物的情况,通常需要更大量的具有较低盐水溶解度的组合物(即能够溶解相对少量的盐水的组合物)。

[0115] 不想被理论所束缚,相信,当在井的特定近井筒区域中使用的组合物在近井筒区域遇到的温度下是均质的时,获得更期望的井处理结果。于是,选择用于处理含烃地层的近井筒区域的组合物,通常是在近井筒区域中发现的至少一个温度下是均质的。在一些实施方案中,所述非离子聚合物具有高于地层(例如碎屑岩地层)中的温度的浊点。术语“浊点”是指非离子表面活性剂变成非均质时的温度。该温度可以取决于许多变量(例如非离子聚合物的浓度、溶剂组成、盐水浓度和组成、油浓度和组成以及存在的其他组分(例如表面活性剂))。

[0116] 在本文公开的处理地层的方法的一些实施方案中,当所述组合物接触地层(例如碎屑岩地层)时,所述地层基本上不含沉淀的固体(例如盐或沥青质)。当固体的量足够低,使得固体不会干扰非离子聚合物与地层的相互作用(例如吸附)时,所述地层可以被认为“基本上不含沉淀的固体”。若是沉淀的固体的量在给定温度和压力下高于溶度积不到5%,所述地层也可以被认为基本上不含沉淀的固体。在一些实施方案中,所述地层基本上在地层中不含沉淀的盐(例如来自盐水的)。

[0117] 根据本发明的制备组合物的方法包括得到(例如获得或测量)选择的含油和盐水地层的地质区域的包括温度、烃组成和盐水组成的数据。这些数据可以使用本领域内技术人员所熟知的技术获得或测量。本文公开的制备组合物的方法还包括至少部分基于关于所述非离子聚合物、溶剂、温度和所选择地层地质区域的烃组成或盐水组成的至少一种的相容性信息形成配方。在一些实施方案中,所述相容性信息包括关于所述非离子聚合物、溶剂和模型盐水组分的混合物的相稳定性的信息,其中所述模型盐水组分至少部分基于所述地层的地质区域的盐水组分。在一些实施方案中,所述相容性信息包括关于来自非离子聚合物、溶剂、模型盐水组成和模型烃组分的混合物的固体沉淀的信息,其中所述模型盐水组分至少部分基于所述地层的地质区域的盐水组分,并且其中所述模型烃组分至少部分基于所述地层的地质区域的烃组分。

[0118] 溶液或分散液的相稳定性可以通过获得来自地层的盐水样品和/或分析来自地层的盐水的组分,以及制备与地层中的盐水具有相同或相似组分的模型盐水进行评估。所述盐水和处理组合物(包含非离子聚合物和溶剂)可以在所述温度下组合(例如在容器中),接着混合在一起(例如通过振摇或搅拌)。然后在视觉上评估混合物,以观察其是否发生相分离。相似地,可以组合模型烃组分(至少部分基于地层的烃组合物)和/或盐水,以确定固体(例如盐或沥青质)是否从所述混合物沉淀。盐水和包含非离子聚合物和溶剂或水中至少一种的组合物的相容性评估的几个例子可以在国际专利申请公开号 WO 2008/024868(Pope 等人)中找到,将其公开内容引入本发明作为参考。

[0119] 在根据本发明制备组合物的方法的一些实施方案中,在所述地层温度下组合所述组合物与选择的地层地质区域的盐水提供了一个液相(例如具有高于地层温度的浊点的非离子聚合物)。所述组合物与盐水的相行为可以在延长的一段时间内(例如1小时、12小时、24小时或更长)进行评估,以确定是否观察到任何相分离或浑浊。

[0120] 通过调整盐水和/或烃的相对量以及所述非离子聚合物和溶剂和/或水的配方,可以确定在给定温度下配方的最大盐水和/或烃吸收能力(在其之上发生相分离或固体沉淀)。改变获得相容性信息的温度通常导致更完整的认识作为给定井的处理组合物配方的适合性。还可预期的是,任何人可以通过计算机模拟或通过参考之前确定、收集和/或列表

的信息（例如在手册或计算机数据库中）获得全部或部分相容性信息。

[0121] 在根据本发明的处理方法的一些实施方案中，所述方法包括在用所述组合物接触地层之前，用流体接触所述地层（例如碎屑岩地层）。在一些这些实施方案中，所述流体部分溶解所述盐水。在一些实施方案中，所述流体部分置换所述盐水。在将所述组合物引入至所述地层之前，所述流体对于降低盐水中存在的至少一种盐的浓度可以是有用的。在一些实施方案中，所述流体进行至少一种至少部分溶解或置换地层中的油的操作。在一些实施方案中，所述流体基本上不含非离子氟化聚合物。术语“基本上不含非离子氟化聚合物”是指可以具有的氟化聚合物的量不足以使流体具有浊点（例如当其低于它的临界胶束浓度时）的流体。基本上不含非离子氟化聚合物的流体可以是具有非离子氟化聚合物，但是其量不足以改变例如在井下条件下含烃地层的润湿性的流体。基本上不含非离子氟化聚合物的流体包括具有这种聚合物的重量百分比低至 0 重量百分比的流体。

[0122] 在一些实施方案中，所述流体包括甲苯、柴油、庚烷、辛烷或凝析油中的至少一种。在一些实施方案中，所述流体包括水、甲醇、乙醇或异丙醇中的至少一种。在一些实施方案中，所述流体包括多元醇或多元醇醚中的至少一种，并且其中所述多元醇和多元醇醚独立地具有 2 至 25 个碳原子。在一些实施方案中，有用的多元醇具有 2 至 20, 2 至 15, 2 至 10, 2 至 8 或甚至 2 至 6 个碳原子。示例性的有用的多元醇包括乙二醇、丙二醇、聚（丙二醇）、1,3-丙二醇、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇和 1,8-辛二醇。在一些实施方案中，有用的多元醇醚可以具有 3 至 25 个碳原子，3 至 20, 3 至 15, 3 至 10, 3 至 8 或甚至 5 至 8 个碳原子。示例性的有用的多元醇醚包括二乙二醇单甲基醚、乙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚和 2-丁氧基乙醇。在一些实施方案中，所述流体包括至少一种独立地具有多至 4 个碳原子的单羟基醇、醚或酮。在一些实施方案中，所述流体包括氮、二氧化碳或甲烷中的至少一种。

[0123] 在本文公开的处理方法的一些实施方案中，所述地层（例如碎屑岩地层）具有至少一条裂缝。在一些实施方案中，压裂的地层具有至少 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 或甚至 10 条或更多的裂缝。本文所使用的术语“裂缝”是指人为制造的裂缝。例如，在油田中，裂缝通常是通过向地下地质地层中以足以在其中开启裂缝的速率和压力（即超过岩石强度）注入压裂液来形成的。在一些这些实施方案中，所述裂缝中具有大量支撑剂。在将支撑剂输送至裂缝之前，以大量支撑剂的总重量计，所述支撑剂可以包括小于 0.1% 重量的非离子聚合物。本领域内已知的示例性的支撑剂包括由砂子（例如 Ottawa、Brady 或 Colorado 砂子，通常是指具有不同比例的白砂和褐砂）、涂覆树脂的砂、烧结矾土、陶瓷（即玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷及其组合）、热塑性塑料、有机材料（例如研磨或压碎的坚果壳、种壳、果核及加工的木材）以及粘土制成的支撑剂。砂支撑剂可以购自例如 Badger Mining Corp., Berlin, WI; Borden Chemical, Columbus, OH; 以及 Fairmont Minerals, Chardon, OH。热塑性支撑剂可以购自例如 Dow Chemical Company, Midland, MI; 以及 BJServices, Houston, TX。基于粘土的支撑剂可以购自例如 CarboCeramics, Irving, TX; 以及 Saint-Gobain, Courbevoie, France。烧结矾土陶瓷支撑剂可以购自例如 Borovichi Refractories, Borovichi Russia; 3M Company, St. Paul, MN; CarboCeramics; 以及 Saint Gobain。玻璃泡和珠支撑剂可以购自例如 Diversified Industries, Sidney, British Columbia, Canada; 以及 3M Company。

[0124] 在一些实施方案中，支撑剂在地层和 / 或井筒中形成聚集。支撑剂可以选择与本文所述的溶剂和组合物是化学相容的。微粒固体的例子包括可以引入至地层作为水力压裂

处理的一部分的裂缝支撑材料,和可引入至井筒/地层作为诸如砾石充填或压裂充填的防砂处理的一部分的防砂微粒。

[0125] 在一些实施方案中,其中所述根据本文所述方法处理的地层具有至少一条裂缝,所述裂缝具有体积,并且所述组合物的量至少部分基于所述裂缝的体积。裂缝的体积可以使用本领域内已知的方法测量(例如通过压裂井的压力不稳定测试)。通常,当裂缝形成于含烃地下地层中时,所述裂缝的体积可以使用压裂液的已知体积或在压裂操作期间所使用的支撑剂的已知量中的至少一种进行估计。

[0126] 在一些实施方案中,根据本文描述的方法处理的地层具有至少一条裂缝,所述地层为非碎屑岩地层。在一些这些实施方案中,所述地层主要是石灰岩(即至少 50 重量百分比的石灰岩)。

[0127] 油气领域的技术人员已知的各种方法(例如在压力下泵送)可以用于根据本文公开的处理方法,以用包括溶剂和非离子聚合物的组合物接触含烃地下地层中的裂缝。例如,可以用连续油管将处理组合物输送至特定裂缝。在一些实施方案中,在实施本文公开的处理方法中,隔离要与处理组合物接触的裂缝(例如使用常规的封隔器)可以是期望的。

[0128] 在一些实施方案中,其中所述根据本文描述的方法处理的地层具有至少一条裂缝,所述裂缝具有导流能力,并且在所述组合物接触所述裂缝中的至少一条或所述大量支撑剂中的至少一部分之后,所述裂缝的导流能力提高(例如以 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275 或甚至以 300 百分比)。

[0129] 参照图 1,其示意性说明了一个示例性近海石油平台,且一般标记为 10。半潜式平台 12 的中心设置在位于海底 16 下面的水下含烃地层 14 上。水下管道 18 从平台 12 的甲板 20 延伸至包括防喷装置 24 的井口装置 22。平台 12 显示具有起重装置 26 和井架 28,用于升高和降低管柱,如工作管柱 30。

[0130] 井筒 32 延伸通过各个地层,包括含烃地层 14。套管 34 用水泥 36 固定在井筒 32 中。工作管柱 30 可以包括各种工具,例如包括设置在邻近含烃地层 14 的井筒 32 中的防砂筛管组件 38。流体输送管 40 也从平台 12 延伸通过井筒 32,其具有位置邻近含烃地层 14 的流体或气体排出部分 42,显示具有介于封隔器 44、46 之间的生产区 48。当希望处理邻近生产区 48 的含烃地层 14 的近井筒区域时,工作管柱 30 和流体输送管 40 通过套管 34 下降到防砂筛管组件 38,并且流体排出部分 42 的位置邻近包括穿孔 50 的含烃地层 14 的近井筒区域。此后,将本文所述的组合物向下泵入到输送管 40,以逐步地处理含烃地层 14 的近井筒区域。

[0131] 尽管附图描述了近海操作,但是技术人员将认识到,用于处理井筒生产区的方法同样适用于陆上操作。而且,尽管附图描述了直井,但是技术人员也将认识到根据本发明的方法同样非常适合用于偏向井(deviated wells)、斜井(inclined wells)或水平井。

[0132] 本文公开方法的优点和实施方案将通过下述实施例进一步说明,但是在这些实施例中所列举的具体物质及其量,以及其他条件和细节不应当被解释为对本发明的不适当的限制。除非另外注明,实施例及说明书其余部分中的所有份数、百分比、比率等均以重量计。在表格中,“nd”代表不确定。

实施例

[0133] 实施例中使用了以下缩写。

[0134] $q_{\text{泵}}$ 为泵的流速

[0135] $q_{\text{总,岩芯}}$ 为组合的气体和油通过岩芯的流速

[0136] $q_{\text{g,岩芯}}$ 为气体通过岩芯的流速

[0137] $q_{\text{o,岩芯}}$ 为油通过岩芯的流速

[0138] ΔP 为跨岩芯的压降

[0139] k_{rg} 为气体的相对渗透率

[0140] k_{ro} 为油的相对渗透率

[0141] N_c 为毛细数

[0142] 非离子聚合物：

[0143] 非离子聚合物 1 基本上参照第 6,664,354 号美国专利 (Savu) 中的实施例 2A, 2B 和 4 制备 (在此引入作为参考), 除了在实施例 2B 的步骤中使用 4270 千克 (kg) N-甲基全氟丁基磺酰胺乙醇、1.6kg 吩噻嗪、2.7kg 甲氧基氢醌、1590kg 庚烷、1030kg 丙烯酸、89kg 甲磺酸 (代替三氟甲磺酸) 和 7590kg 水, 在实施例 4 的步骤中使用 15.6 克 (g) 的 50/50 矿物油精 / 有机过氧化物引发剂 TRIGONOX-21-C50 (叔丁基过氧 -2-己酸乙酯, 购自 Akzo Nobel, Arnhem, 荷兰) 代替 2,2'-偶氮二异丁腈, 且在装料中加入 9.9 克 1-甲基-2-吡咯烷酮。

[0144] 组合物制备：

[0145] 将非离子聚合物 1 (1%), 2-丁氧基乙醇 (69.5%) 和乙醇 (29.5%) 组合, 以制备 400 克 1% 重量的聚合物溶液。所述组分使用磁力搅拌器和磁力搅拌棒混合在一起。

[0146] 岩芯驱替设备：

[0147] 用于确定基底样品 (即岩芯) 的相对渗透率的岩芯驱替装置 100 的示意图如图 2 所示。岩芯驱替装置 100 包括正排量泵 (型号 1458; 购自 General Electric Sensing, Billerica, MA) 102, 以恒定的速率向流体收集器 116 内注入流体 103。使用在高压岩芯夹持器 108 (Hassler-type Model UTPT-1x8-3K-13, 购自 Phoenix, Houston, TX) 上的多个压力孔 112 测定跨岩芯 109 的四个部分 (每个长度为 2 英寸 (5.1cm)) 的压降。使用在岩芯夹持器 108 上的附加的压力孔 111 测定跨岩芯 109 全长 (8 英寸 (20.3cm)) 的压降。两个回压调节器 (型号 BPR-50; 购自 Temco, Tulsa, OK) 104、106 用于控制岩芯 109 上游 106 和下游 104 的流动压力。

[0148] 流体流动通过垂直岩芯, 以避免气体的比重偏析。将高压岩芯夹持器 108、回压调节器 106、流体收集器 116 以及管道置于压力和温度可控的 154° F (67.8°C) 烘箱 110 (型号 DC 1406F; 最高温度等级为 650° F (343°C), 购自 SPX 公司, Williamsport, PA) 内。流体的最大流速为 7,000mL/hr。应用 3400psig (2.3x10⁷Pa) 的地静压力。

[0149] 岩芯：

[0150] 从购自 Cleveland Quarries, Vermillion, OH, 商品名为 “BEREASANDSTONE” 的砂岩石料切割下岩芯样品。在实施例 (Ex.) 与比较实施例 (C. E. A 和 C. E. B) 中使用的岩芯的特性示于以下表 1 中。

[0151] 表 1

[0152]

	Ex.	C. E. A	C. E. B
直径, 英寸 (cm)	0.99(2.5)	1(2.54)	1(2.54)
长度, 英寸 (cm)	8.0(20.3)	8.0(20.3)	8.0(20.3)
干重, 克	214.4		
孔隙体积, mL	20.5	20.6	20.6

[0153]

孔隙率, %	20.2	20	20
--------	------	----	----

[0154] 通过测量干燥岩芯的质量、岩芯的总体积和石英的颗粒密度来确定孔隙率。孔隙体积是总体积与孔隙率的乘积。以上表 1 中描述的岩芯, 在标准实验室烘箱中于 180°C 下干燥 24 小时, 然后用铝箔和热缩管 (商品名为“TEFLON 热缩管”, 购自 Zeus, Inc., Orangeburg, SC) 包裹。再次参照图 2, 将包裹的岩芯 109 置于 75° F(24°C) 烘箱 110 内的岩芯夹持器 108 中。

[0155] 使用氮以三个不同流速在 75° F(24°C) 下测定岩芯的初始渗透率。结果示于以下表 2 中。

[0156] 表 2

$q_{\text{岩芯}}$ (cc/hr)	ΔP (psi)	k_g (md)
3739.1	4.7	247.2
5608.6	7.2	239.2
7478.1	9.9	232.3
渗透率, k_g (md)		236.7

[0157]

[0158] 通过以下步骤将盐水 (25,000ppm 氯化钠) 引入至岩芯 109。岩芯夹持器出口端与真空泵连接, 并将入口关闭实现完全真空 30 分钟。入口连接至盐水所在的滴定管。关闭出口并开启入口, 让 4.4mL 的盐水流入岩芯, 并且关闭入口阀, 以获得 20% 的盐水饱和度。通过使氮气在 400psig ($2.76 \times 10^6 \text{Pa}$) 和 75° F(24°C) 下流动测量 20% 的盐水饱和度下的渗透率。结果示于以下表 3 中。

[0159] 表 3

$q_{\text{岩芯}}$ (cc/hr)	ΔP (psi)	k_g (md)
7478.1	13.4	172.2
3739.1	6.1	188.8
5608.6	9.5	181.9
渗透率, k_g (md)		181.0

[0160]

[0161] 合成烃混合物:

[0162] 包含 75 摩尔百分比的甲烷、12 摩尔百分比的正丙烷、9 摩尔百分比的正庚烷和 4 摩尔百分比的正癸烷的合成烃混合物用于岩芯驱替评估。以下表 4 中给出了混合物的各种性能的近似值。

[0163] 表 4

[0164]	压力, psig (Pa)	4460 (3.0×10^7)	687 (4.7×10^6)	
	流体性能		气相	油相
	密度, g/cc	0.38	0.038	0.38
	粘度, cp		0.013	
	体积部分		0.94	
	界面张力, 达因/cm		9.6	

[0165] 岩芯驱替步骤：

[0166] 在 20 % 的盐水饱和度下测量氮气渗透率后, 将岩芯的压力升高至 200psig (1.38×10^6 Pa), 将烘箱 110 的温度升高至 154° F (67.8°C)。烘箱 110 中包裹的岩芯 109 保持在 154° F (67.8°C) 下 12 小时。

[0167] 使用合成烃混合物进行初始两相驱替, 上游回压调节器 106 设定为 4460psig (3.1×10^7 Pa), 高于流体的露点压力, 并且下游回压调节器 104 设定为约 687psig (4.7×10^6 Pa)。使用两个不同的流速 (250mL/hr 和 150mL/hr)。建立稳态之后, 从稳态压降计算出处理前的相对渗透率。初始两相驱替的结果示于以下表 5 中。

[0168] 表 5

[0169]

$q_{\text{泵}}$, cc/hr	250	125
$q_{\text{总-岩芯}}$, cc/hr	1340.7	670.4
$q_{\text{g-岩芯}}$, cc/hr	1264.0	632.0
$q_{\text{o-岩芯}}$, cc/hr	76.7	38.3
ΔP , psi	30.6	16.5
k_{rg}	0.038	0.035
k_{ro}	0.041	0.038
Nc	2.51×10^{-5}	1.36×10^{-5}

[0170] 然后将处理组合物以 19 倍孔隙体积注入岩芯。所述组合物于 154° F (67.8°C) 下保持在岩芯中约 24 小时。接着使用与初始两相驱替相同的条件进行处理后两相驱替。建立稳态之后, 从稳态压降计算出处理后的相对渗透率。结果示于以下表 6 和图 3 中。

[0171] 表 6

[0172]

$q_{\text{泵}}$, cc/hr	250	125
$q_{\text{总_岩芯}}$, cc/hr	1340.7	670.4
$q_{\text{g_岩芯}}$, cc/hr	1264.0	632.0
$q_{\text{o_岩芯}}$, cc/hr	76.7	38.3
ΔP , psi	11.2	5.2
k_{rg}	0.10	0.11
k_{ro}	0.11	0.12
Nc	9.2×10^{-6}	4.25×10^{-6}
改进因子	2.7	3.0

[0173] 测量相对渗透率之后,使用正排量泵 102 注入甲烷,以置换合成烃混合物并测量最终单相气体渗透率。结果示于以下表 7 中。

[0174] 表 7

$q_{\text{岩芯}}$, (cc/hr)	ΔP (psi)	kg (md)
3101.4	3.5	272.6
4652.1	5.4	265.1
渗透率, k_{g} (md)	268.9	

[0176] 除了以下改变,实施实施例的方法以进行比较实施例 A。初始盐水的饱和度为 19%重量,并且盐水的组合物在以下表 8 中给定。

[0177] 表 8

[0178]

组分	浓度, g/L
六水合氯化钙	7.7
六水合氯化镁	1.7
氯化钾	0.66
氯化钠	64.5

[0179] 使用显示反凝析气行为的合成烃混合物。合成烃混合物包含 89 摩尔百分比的甲烷、5 摩尔百分比的正丁烷、2.5 摩尔百分比的正庚烷、2.5 摩尔百分比的正癸烷和 1 摩尔百分比的正十五烷。岩芯驱替在 175° F (79.4°C) 下进行。为了测量处理前的相对渗透率,流体以 5100psig (35.2MPa) 快速通过上游回压调节器。通过下游回压调节器设置岩芯压

力为 420psig(2.9MPa)。处理前测量之后,用包含 2%的非离子聚合物 1、69%的 2-丁氧基乙醇和 29%的乙醇的 18 倍孔隙体积的处理组合物处理岩芯,并且处理在岩芯中关闭 15 小时。接着在与处理前两相流相同的条件下进行气体和凝析油的稳态两相流。以下表 9 概括了两相流处理前和处理后的结果。该实施例的其他详细内容可以在国际专利申请公开号 WO/2008/118241(Pope 等人)的实施例 2 中找到,该发明的实施例在此引入作为参考。

[0180] 表 9

[0181]

	krp	kro	改进因子
处理前两相流	0.065	0.025	不适用
处理后两相流	0.12	0.047	1.9

[0182] 除了以下改变,实施实施例的方法以进行比较实施例 B。初始盐水饱和度为 26%重量,并且所述盐水的组合物为 92.25%的水、5.9%的氯化钠、1.6%的氯化钙、0.23%的六水合氯化镁和 0.05%的氯化钾。使用显示反凝析气行为的合成烃混合物。合成烃混合物包含 93 摩尔百分比的甲烷、4 摩尔百分比的正丁烷、2 摩尔百分比的正庚烷和 1 摩尔百分比的正十五烷。岩芯驱替在 275° F(135°C) 下进行。为了测量处理前的相对渗透率,流体以 4900psig(33.8MPa) 快速通过上游回压调节器。通过下游回压调节器设置岩芯压力为 1500psig(2.9MPa)。处理前测量之后,用包含 2%的非离子聚合物 1、94%的甲烷和 4%水的至少 20 倍孔隙体积的处理组合物处理岩芯,并且处理在岩芯中关闭约 15 小时。接着在与处理前两相流相同的条件下进行气体和凝析油的稳态两相流。以下表 10 中示出在盐水饱和和之前以 1200psig(8.3x10⁶Pa) 的流动压力测量的初始单相气体渗透率、初始毛细数、用组合物处理前的气体相对渗透率、处理后的气体相对渗透率以及处理后和处理前气体相对渗透率的比值。

[0183] 表 10

[0184]

	比较实施例 B
气体渗透率,豪达西 (md)	231
毛细数	1.1×10 ⁻⁵
处理前的气体相对渗透率	0.084
处理后的气体相对渗透率	0.084
改进因子	1.0

[0185] 本领域技术人员可以在不脱离本发明的范围和精神下做出本发明的各种修饰和改变,并且应当理解的是,本发明并不是不适当的限制于本文详细实施的实施方案。

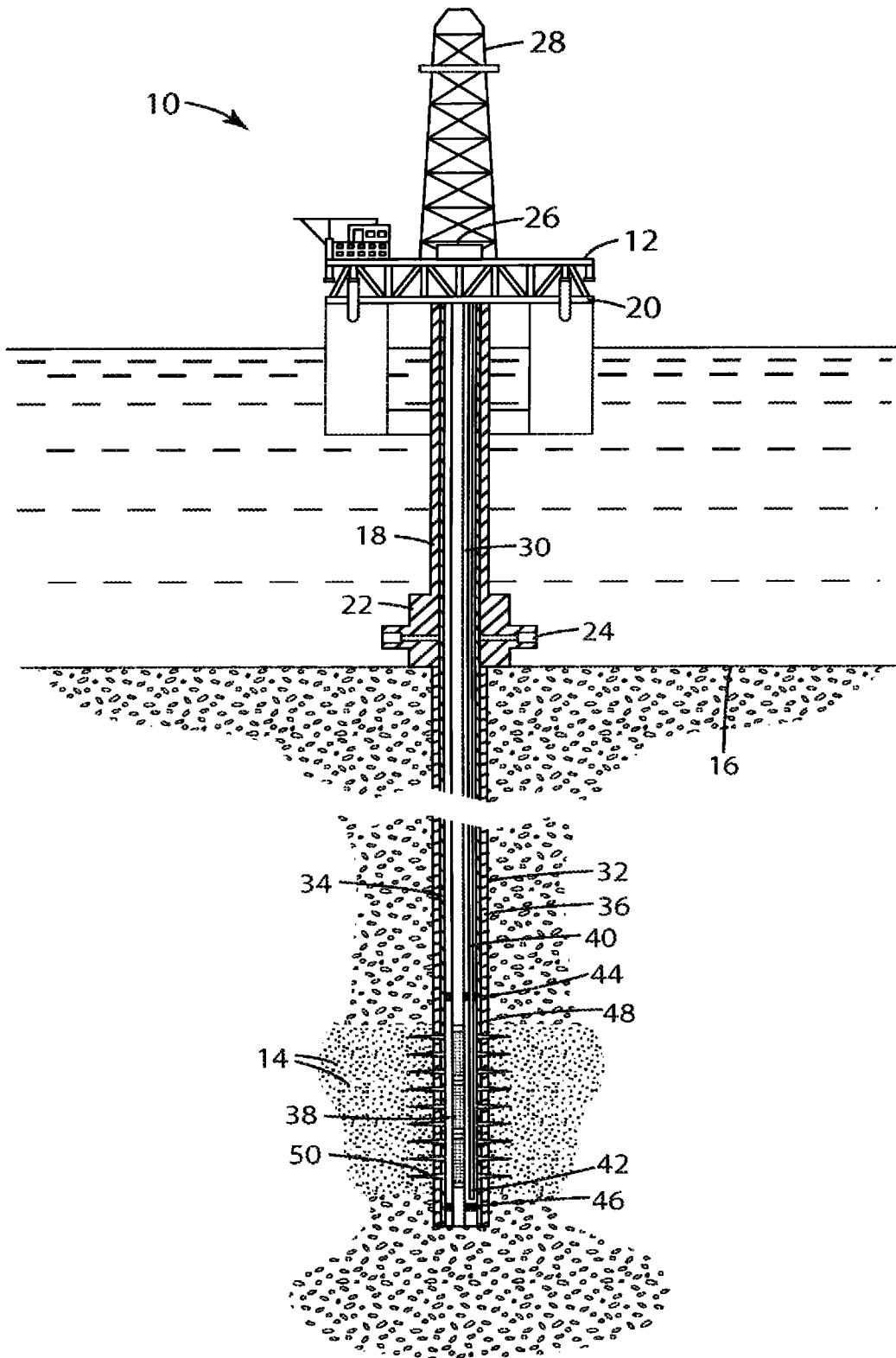


图 1

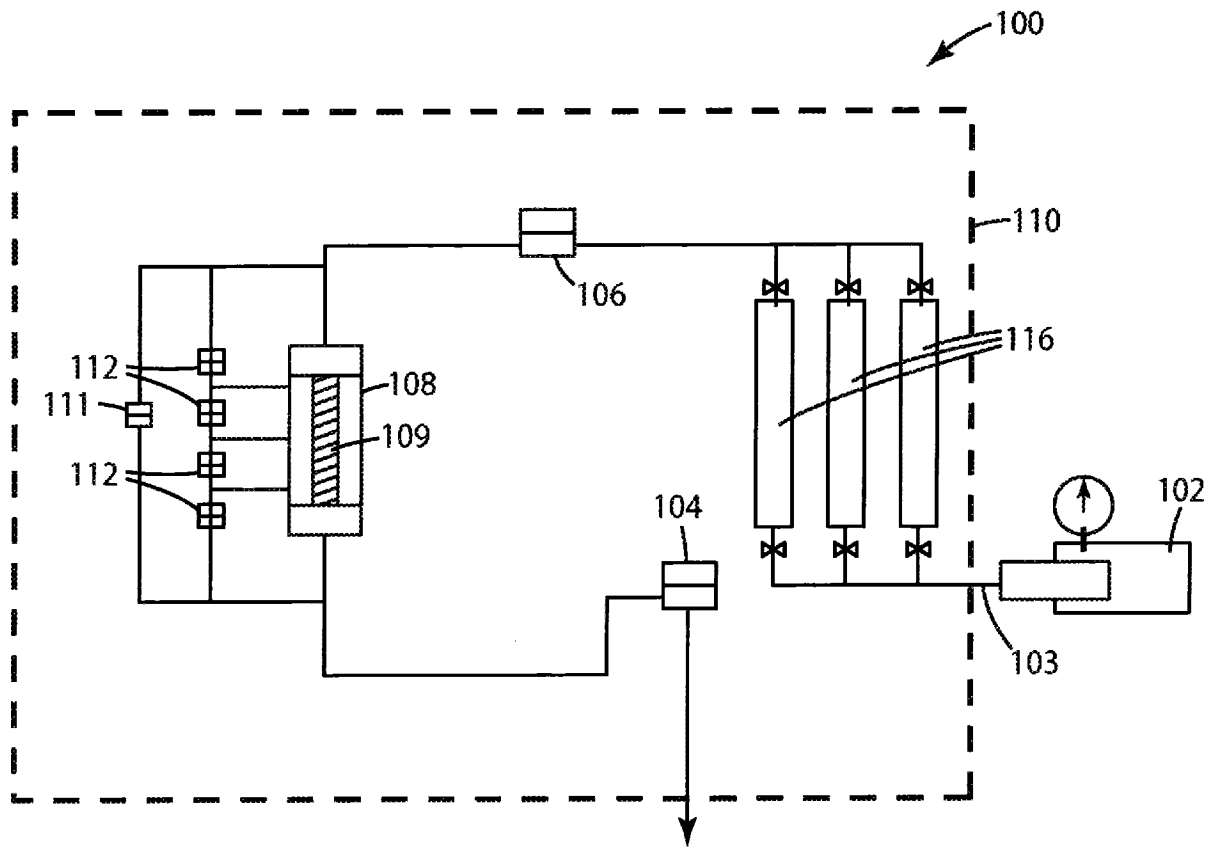


图 2

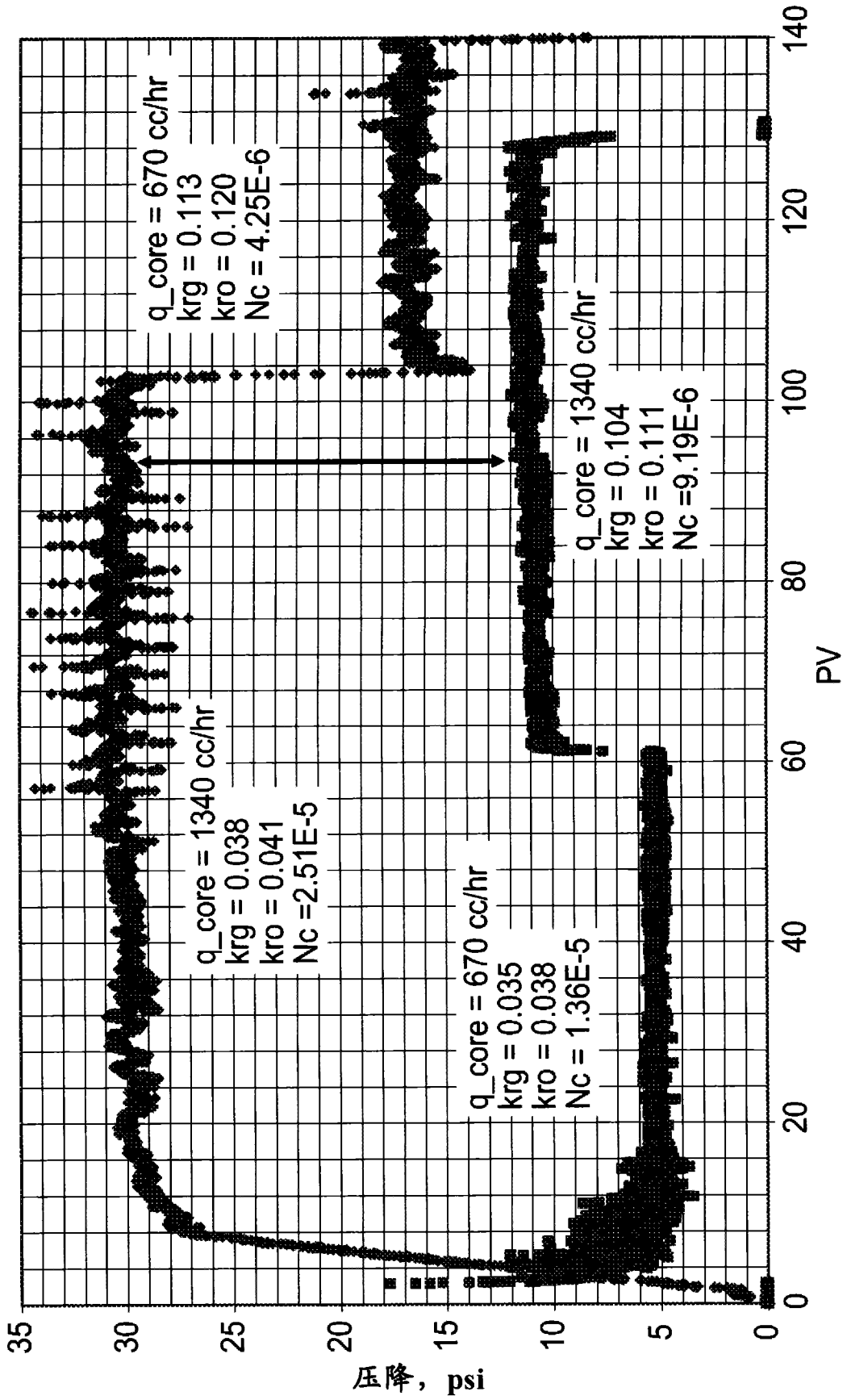


图 3