



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107429155 B

(45)授权公告日 2020.02.21

(21)申请号 201580045558.4

(22)申请日 2015.09.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107429155 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(30)优先权数据

14003961.1 2014.11.25 EP

(续)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.02.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/070567 2015.09.09

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2016/041823 EN 2016.03.24

(73)专利权人 科莱恩国际有限公司

地址 瑞士穆滕茨

(72)发明人 M·鲍尔 J·怀尔德

A·马哈茂德哈尼

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邹智弘

(51)Int.Cl.

C09K 8/584(2006.01)

(续)

(56)对比文件

US 2012073817 A1,2012.03.29,

US 2014096969 A1,2014.04.10,

CN 1127158 A,1996.07.24,

CN 1184417 A,1998.06.10,

CN 101056959 A,2007.10.17,

WO 2009158478 A3,2010.03.25,

Fran crcois bouton et al.A QSPR Model
for the prediction of the fish tail

temperature of CIE4/Water/Polar

hydrocarbon oil systems.《Langmuir》.2010,

第26卷(第11期),7962-7970.

杨效登.N-月桂基-N-甲基葡萄糖酰胺吸附动
力学和微乳液相行为研究.《中国优秀硕士学位
论文全文数据库工程科技I辑》.2007,B014-239.

Yang et al.Phase behavior studies of
quaternary systems containing N-lauroyl-
N-methylglucamide/alcohol/alkane/water.

《JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE

SCIENCE》.2008,第320卷(第1期),283-289.

LIRIO QUINTERO et al.Proper design
criteria of microemulsion treatment

fluids for enhancing well production.《SPE
EUROPEC/EAGE ANNUAL CONFERENCE》.2012,

S.EZRAHI et al.Structural
polymorphism in a four-component nonionic
microemulsion.《JOURNAL OF COLLOID AND
INTERFACE SCIENCE》.1997,第191卷(第2期),
277-290.

(续)

审查员 陈委涛

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

修井流体组合物和使用微乳液作为返排助
剂的方法

(57)摘要

本发明涉及用于在压裂致密地下地层中更
快返回修井流体和强化产出含烃流体的新的

Winsor类型IV微乳液体系,其中所述微乳液体系
包括包含至少一种葡萄糖酰胺糖表面活性剂的表
面活性剂子体系、溶剂子体系和共溶剂子体系,
以及涉及用于制备和使用所述微乳液体系的方法。

[转续页]

[接上页]

(30) 优先权数据

14/491,615 2014.09.19 US

(51) Int. Cl.

C09K 8/60 (2006.01)

C09K 8/64 (2006.01)

C09K 8/68 (2006.01)

C09K 8/82 (2006.01)

C09K 8/86 (2006.01)

C10L 1/32 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

(56) 对比文件

S.RAY et al. Dynamics and thermodynamics of aerosol ot-aided nonaqueous microemulsions.《LANGMUIR》

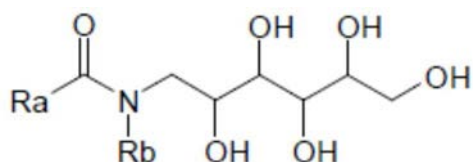
.1994,第10卷(第8期),2511-2515.

ELIANA ARENAS et al. Glucalkanamide surfactants with chlorinated hydrocarbons.《Langmuir》.1996,第12卷(第2期),588-590.

ANAN YAGHMUR et al. Microstructure considerations of new five-component Winsor IV food-grade microemulsions studied by pulsed gradient spin-echo NMR, conductivity, and viscosity.《LANGMUIR》.2003,第19卷(第4期),1063-1068.

GREGORY J. MCFANN et al. Phase behavior of nonionic surfactant/oil/water systems containing light alkanes.《Langmuir》.1993,第9卷(第11期),2942-2948.

1. 微乳液, 其包含
水,
2-15重量%的至少一种具有高于37.8°C (100°F) 的闪点和10°C或更低的倾点的有机溶剂,
1-6重量%的包括至少一种醇的至少一种共溶剂, 和
12-30重量%的至少一种N-烷基-N-酰基葡萄糖胺表面活性剂,
所述微乳液为Winsor类型IV乳液。
2. 根据权利要求1所述的微乳液, 其中所述葡萄糖酰胺表面活性剂为式 (I) 的化合物



(I)

其中

- Ra为C₅-C₂₁烃残基, 和
- Rb为C₁-C₄烷基。
3. 根据权利要求2所述的微乳液, 其中Ra为C₇-C₁₅烃。
4. 根据权利要求2所述的微乳液, 其中Ra为脂族基团。
5. 根据权利要求2所述的微乳液, 其中Ra为烷基或烯基。
6. 根据权利要求2所述的微乳液, 其中Rb为甲基。
7. 根据权利要求2所述的微乳液, 其中在根据式 (I) 的化合物的总量的至少50重量%中, Ra为C₇-C₉烷基, 和在至多50重量%中, Ra为C₁₁-C₁₃烷基。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的微乳液, 其中第一溶剂选自贫含氮的烷基芳烃, 萘烯, 链烷烃溶剂, 脂肪酸烷基酯和丁基二醇醚。
9. 根据权利要求1-7中任一项所述的微乳液, 其中所述共溶剂选自具有1-20个碳原子的伯、仲或叔一元醇和具有1-20个碳原子的二醇。
10. 根据权利要求1-7中任一项所述的微乳液, 其中所述共溶剂选自丙二醇, 异丙醇, 叔丁醇, 正丁醇, 正戊醇, 正己醇, 正辛醇和戊二醇。
11. 根据权利要求1-7中任一项所述的微乳液, 其还包含互溶剂, 所述互溶剂选自2-乙基己醇和2-乙基己醇与乙二醇、聚乙二醇或丙二醇的醚。
12. 根据权利要求1-7中任一项所述的微乳液, 其包含14-25重量%的所述葡萄糖酰胺表面活性剂。
13. 根据权利要求1-7中任一项所述的微乳液, 其包含3-5重量%的所述共溶剂。
14. 根据权利要求1-7中任一项所述的微乳液, 其包含5-10重量%的所述第一溶剂。
15. 根据权利要求1-7中任一项所述的微乳液, 其包含至多10重量%的互溶剂。
16. 根据权利要求1-7中任一项所述的微乳液, 其包含添加至100重量%的水。
17. 用于在压裂操作过程中采收流体的方法, 所述方法包括将根据权利要求1-16中任一项所述的微乳液注入压裂地层中。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述微乳液的量为0.1-10加仑的微乳液/千加仑的压裂流体 (0.01-1体积%)。

19. 用于增产油或气井的方法, 其包括注射水和根据权利要求1-16中任一项所述的微乳液。

20. 根据权利要求19所述的方法, 其中每1000加仑的水使用0.1-10加仑的微乳液 (0.01-1体积%)。

21. 根据权利要求1-16中任一项所述的微乳液的用途, 在压裂操作过程中用作返排助剂。

22. 根据权利要求21所述的用途, 其中每1000加仑的注入油或气井的处理流体使用0.1-10加仑 (0.01-1体积%) 的微乳液。

23. 根据权利要求1-16中任一项所述的微乳液的用途, 用于通过注射基于水的流体增产油或气井。

24. 根据权利要求23所述的用途, 其中每1000加仑的注射水使用0.1-10加仑 (0.01%的-1体积%) 的微乳液。

修井流体组合物和使用微乳液作为返排助剂的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及使用钻井或增产来处理地下储层的组合物和方法,所述地下储层包括但不限于页岩储层、致密气层和煤层气储层,常规和非常规储层。

[0002] 更特别地,本发明涉及用于在压裂致密地下地层中更快返回修井流体和强化产出含烃流体的新的表面活性剂体系,其中所述表面活性剂体系为Winsor类型IV微乳液并且包括包含至少一种葡糖酰胺糖表面活性剂的表面活性剂子体系、溶剂子体系和共溶剂子体系,以及涉及制备和使用所述表面活性剂体系的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 多年来,通过使用完钻井和产出设备从地下储层采收石油产品。不断增长的油需求以及初次产出油的降低需要采收残油的更加新颖且有效的方法。

[0005] 在现有技术中开发并且讨论了多种返排助剂以帮助在钻井或水力压裂之后采收注射流体。对于水力压裂的一般信息可见于Montgomery, J. Pet. Tech. (2010) 26-32和Beckwith, J. Pet. Tech. (2010) 34-41的文章中。返排助剂有益于通过降低相圈闭损害的产出,强化油和气移动,帮助提高恢复渗透性和改进油/气采收。

[0006] 返排助剂配制物通常包含一种或多种阴离子、非离子或两性表面活性剂以及溶剂和共表面活性剂,其呈溶液或微乳液形式。Howard等人在SPE文章122307中讨论了各种返排助剂。同样,Panga等人在SPE 100182中讨论了通过返排助剂的润湿性改变的效果。

[0007] Pursley等人的美国专利第7,380,606号公开了通过将溶剂-表面活性剂共混物与载体流体组合形成的微乳液并处理。在优选的实施方案中,溶剂-表面活性剂共混物包含表面活性剂和选自萜烯和短链醇的烷基或芳基酯的溶剂。表面活性剂包括乙氧基化的蓖麻油、聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯和聚乙二醇。此外,在一些情况下使用异丙基醇和三乙二醇。Penny和Pursley在SPE 86556和SPE 107844中给出了现场和实验室数据,来支持微乳液在低渗透页岩储层、煤层气储层和致密砂岩储层中的有效性。用于页岩和致密气储层的基于微乳液的返排助剂的使用和优化还描述于Rickman等人的SPE 131107中。

[0008] 最近以来,Berger等人已在美国专利第7,998,911号中公开了微乳液返排助剂,其使用以下的共混物:低分子量醇和低分子量有机酸的水溶性酯,低分子量醇和高分子量脂肪酸的油溶性酯,一种或多种源自植物或动物来源的水溶性或可分散性非离子表面活性剂,一种或多种源自基于动物或植物的来源的阴离子或两亲表面活性剂,和水。

[0009] Kakdjian等人在US8,220,546中公开了用于气井处理的微乳液体系的另一个实例,其包括溶剂子体系、共溶剂子体系和包含至少一种单烷基支链丙氧基硫酸盐阴离子表面活性剂的表面活性剂子体系,用于钻井、产出、修复和水力压裂应用以降低储层和产出油和气井中的水堵。

[0010] US3,002,923教导了包含饱和盐水、燃料油、油溶性葡糖酰胺表面活性剂和自由流动固体(例如膨润土和硫酸钡)的油包水乳液体系用作钻探泥浆以在建造井的过程中从钻孔除去钻屑。该参考文献教导了乳液中葡糖酰胺含量为1-4重量%,溶剂含量为2-12重量%和固体含量为至多60重量%。

[0011] X.D.Yang等人, Colloid Journal, 2007, 第69卷, 第252-258页和 Journal of Colloid and Interface Science 320 (2008), 283-289教导了包含水、溶剂和葡糖酰胺表面活性剂的乳液, 所述乳液为 Winsor 类型 I、II 或 III 乳液。

[0012] J.Baran等人, Environmental Science and Technology 1996, 30, 2143-2147教导了包含葡糖酰胺的水/氯碳微乳液表现出 Winsor 类型 I、II 或 III 行为。

[0013] 尽管现有技术中已知用于油和气工业的多种微乳液体系, 但仍持续需要更有效的微乳液体系。尤其是仍需要在低浓度下有效、储层中高盐度耐受性、在钻井或增产处理过程中会出现的较高温度范围下稳定的返排助剂。这样的化学助剂不仅适合于气井应用, 还适用于液体烃储层应用, 且提供支持最大降低液体相圈闭和更快流体返回和清洁的非常低界面张力。

[0014] 此外, 在烃产出的过程中必须通过修井流体控制其它不期望的井下产物。例如, 结垢、链烷烃、细颗粒、硫、重质焦油副产物和水堵通常积累在地层、井套管、产出管和采收设备中和附近。替代性地, 可能需要从井眼区域附近除去注射流体, 例如钻井流体, 水泥滤液, 压井液, 聚合物和水堵。为了维持烃产物的有效采收, 频繁需要清洁或除去这些堆积物和沉积物。从井眼和产出设备中除去不想要的沉积物通常称为“修复”。可以将本发明的微乳液返排助剂用于修复应用。在井修复应用中, 优选通过产出管或通过使用连续油管或类似输送机构将经选择的井处理微乳液直接注入井眼。一旦在井下, 则井处理微乳液修复钻井损害, 压裂流体损害, 水堵, 和从地层和井眼除去细颗粒, 沥青质和链烷烃。

[0015] 本发明的主要目的在于提供返排助剂配制物, 所述配制物具有强界面张力降低、表面润湿性改性和在流体恢复测试中的高性能和更好的非乳化效果, 因此, 具有比现有技术公开的配制物优异的性能。本发明的另一个目的在于提供适合于在极端条件下应用的返排配制物, 如在油和气储层的钻井和压裂过程中有时遇到的非常高的盐度以及高温。

[0016] 现已发现, 在微乳液为 Winsor 类型 IV 水包油微乳液时, 来自水、至少两种溶剂和葡糖酰胺表面活性剂的微乳液是特别有效的井处理流体。

[0017] 在第一方面, 本发明提供了井处理微乳液, 其包含

[0018] 水,

[0019] 2-15重量%的至少一种具有高于37.8°C (100°F) 的闪点和10°C或更低的倾点的有机溶剂,

[0020] 1-6重量%的包括至少一种醇的至少一种共溶剂, 和

[0021] 12-30重量%的至少一种N-烷基-N-酰基葡糖胺表面活性剂,

[0022] 所述井处理微乳液为 Winsor 类型 IV 乳液。

[0023] 在另一方面, 本发明涉及在压裂操作过程中采收流体的方法, 所述方法包括将根据本发明的微乳液注入压裂地层。

[0024] 在另一方面, 本发明涉及用于增产油或气井的方法, 所述方法包括注射水和根据本发明的微乳液。

[0025] 在另一方面, 本发明涉及根据本发明的微乳液的用途, 在压裂操作过程中用作返排助剂。

[0026] 在另一方面, 本发明涉及根据本发明的微乳液的用途, 用于通过水注射增产油或气井中。

[0027] 在本说明书中,关于本发明的表述“微乳液体系”应当意指水、油和两亲物质的体系,所述体系为单光学各向同性和热力学稳定的液体溶液和为Winsor类型IV。在某些方面,微乳液可以被认为是小规模版本的乳液,即水包油(o/w)或油包水(w/o)的液滴类型分散体,具有液滴半径在5-50nm量级的尺寸范围,适合于提高气和/或油产出和水采收。微乳液为热力学稳定的组合物并且在达到适合组成时自发或利用轻微搅拌形成。取决于储存条件,它们具有潜在无限的寿命。其它区别包括液滴尺寸和体系颜色。常规乳液的球形液滴通常具有足以散射白光的大直径并且因此在外观方面不透明,而微乳液具有50nm或更小的液滴尺寸并且是透明的或具有轻微的浅蓝色。表述“表面活性剂子体系”应当意指适合用于微乳液的一种或多种表面活性剂。表述“溶剂子体系”应当意指适合用于微乳液的一种或多种溶剂。表述“共溶剂子体系”应当意指适合用于微乳液的一种或多种共溶剂。

[0028] 根据Winsor,在平衡中存在四种类型的微乳液相;将这些相称为Winsor类型I至IV相:

[0029] 1.Winsor I:具有两相,下部(o/w)微乳液相与上部过量油平衡。

[0030] 2.Winsor II:具有两相,上部微乳液相(w/o)微乳液相与下部过量水平衡。

[0031] 3.Winsor III:具有三相,中部微乳液相(o/w加w/o,称为双连续)与上部过量油和下部过量水平衡。

[0032] 4.Winsor IV:在单光学纯相中,油、水和表面活性剂均匀混合。

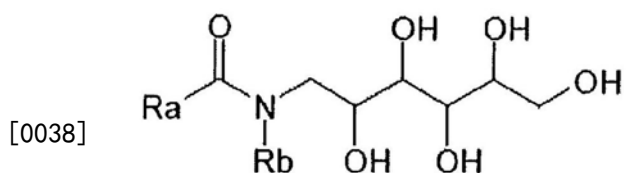
[0033] 本发明涉及类型IV微乳液。这些与类型I、II或III微乳液的不同之处在于类型IV微乳液在单一相中包含水、非含水流体和表面活性剂。在类型IV微乳液中,随着时间延长不发生相分离。因此,本发明的组合物为存在于单相中的由水、至少一种溶剂、至少一种共溶剂和包含葡糖酰胺的表面活性剂形成的微乳液。对于微乳液的性质,参考SPE文章173729。

[0034] 本发明人已发现包括表面活性剂子体系、溶剂子体系和水的新的热力学稳定的Winsor类型IV微乳液体系,其中所述体系基本上为光学各向同性,能够提高气和/或油产出和水采收。新的微乳液体系及其用途在压裂致密气和油地下地层中提供更快的流体返回和清洁和强化产出。本发明人已发现,通过将N-烷基-N-酰基葡糖胺糖表面活性剂或环状N-烷基-N-酰基葡糖胺衍生物包含在微乳液体系的表面活性剂子体系中,可强化微乳液体系性能特性。尤其是,相比于现有技术微乳液体系,可改进界面张力降低、相对于高盐度的耐受性和在升高的温度的稳定性。

[0035] 在某些实施方案中,新的热力学稳定的微乳液体系包括一种非离子表面活性剂或多种非离子表面活性剂,一种阴离子表面活性剂或多种阴离子表面活性剂,共溶剂子体系和包含重质芳族石脑油、链烷烃基油或甲基化的脂肪酸和水的溶剂体系,其中一种或多种非离子表面活性剂包括葡糖酰胺或它们的环状衍生物。

[0036] 本发明返排助剂组合物优选包含以下的组分a)至e):

[0037] a) 包括至少一种根据式(I)的N-烷基-N-酰基葡糖胺的表面活性剂



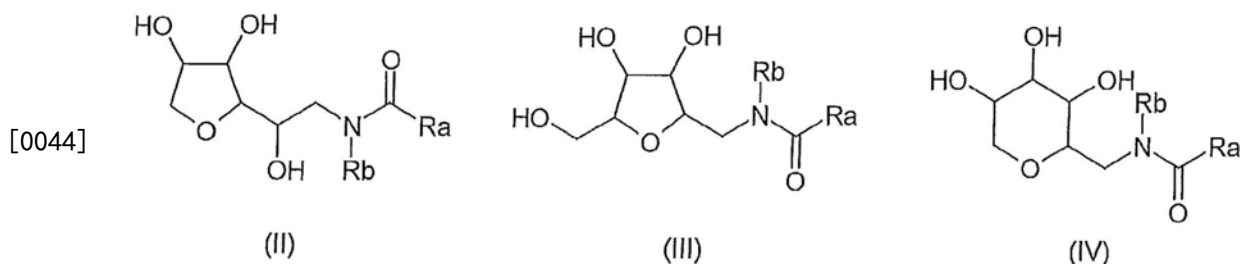
(I)

[0039] 其中

[0040] Ra为直链或支链、饱和或不饱和C₅-C₂₁烃残基,优选C₇-C₁₃烃残基,和[0041] Rb为C₁-C₄烷基残基,优选甲基。

[0042] 在另一个优选的实施方案中,N-烷基-N-酰基葡糖胺(I)包括总量的至少50重量%的具有C₇-C₉烷基残基的N-烷基-N-酰基葡糖胺(I)化合物和总量的至多50重量%的具有C₁₁-C₁₃烷基残基的N-烷基-N-酰基葡糖胺(I)化合物。

[0043] 在另一个优选的实施方案中,表面活性剂包括至少一种式(II)、(III)和(IV)的环状N-烷基-N-酰基葡糖胺



[0045] 其中

[0046] Ra为直链或支链、饱和或不饱和C₅-C₂₁烷基残基,优选C₇-C₁₃烷基残基,和[0047] Rb为C₁-C₄烷基残基,优选甲基。

[0048] 在另一个优选的实施方案中,环状N-烷基-N-酰基葡糖胺(II;III;IV)包括总量的至少50重量%的具有C₇-C₉烷基残基的环状N-烷基-N-酰基葡糖胺(II;III;IV)化合物和总量的至多50重量%的具有C₁₁-C₁₃烷基残基的环状N-烷基-N-酰基葡糖胺(II;III;IV)化合物。

[0049] 表面活性剂可以另外包括非离子共表面活性剂,如直链或非直链乙氧基化的醇,烷基聚糖苷,蓖麻油乙氧基化物,失水山梨醇酯衍生物或氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物。优选的共表面活性剂的HLB值在约5和约15之间。表面活性剂可以还包括至少一种阴离子或两亲表面活性剂,如烷基醚硫酸盐,羧基醚硫酸盐,烷基磺基琥珀酸钠,二烷基磺基琥珀酸钠,烷基酰氨基丙基甜菜碱和烷基胺氧化物。

[0050] b) 包含至少一种具有高于37.8°C (100°F) 的闪点和10°C或更低的倾点的有机溶剂的第一溶剂。在一种优选的实施方案中,有机溶剂可以包括贫含氮的烷基芳烃或其混合物。在其它实施方案中,有机溶剂包括萘烯或萘烯的混合物。其它实施方案使用矿物油,优选链烷烃基油。在又一个实施方案中,有机溶剂包括脂肪酯的烷基酯,特别地可使用菜籽油甲基酯。在另一个实施方案中,溶剂为优选具有1-10个乙氧基的丁基二醇醚。

[0051] c) 包括至少一种醇的共溶剂。在优选的实施方案中,作为共溶剂的该醇可为具有C₁-C₂₀烷基残基的一元醇或具有C₂-C₂₀亚烷基残基的二醇。据信其充当溶剂和表面活性剂之间的偶联剂,由此稳定微乳液。该醇还降低并处理微乳液的凝固点。尽管目前更优选的是丙

二醇,但是替代性的合适的醇包括具有1-20个碳原子、更优选2-10个碳原子的适中范围的伯、仲和叔一元醇和二醇,如异丙醇,叔丁醇,正丁醇,正戊醇,正己醇,正辛醇和戊二醇。

[0052] d) 任选的互溶剂选自2-乙基己醇,2-乙基己醇的乙二醇醚,2-乙基己醇的聚乙二醇醚,丁基二醇醚和丙二醇,从而在溶剂和表面活性剂之间更好地偶联和降低微乳液体系的凝固点。所述乙二醇醚将包含优选1-10个亚烷基氧基单元,例如乙氧基或丙氧基单元。

[0053] e) 水,然而水可以为淡水、采出水或卤水。

[0054] 本发明的组合物优选通过以下制备:组合N-烷基-N-酰基葡糖胺表面活性剂、任选的共表面活性剂、第一溶剂、共溶剂、任选的互溶剂与剩余物(为水)。当需要时,可以添加互溶剂和其它化合物(包括但不限于聚二醇醚),以改进稳定性和性能。

[0055] 本发明的组合物包含12-30重量%,优选14-25重量%的至少一种N-烷基-N-酰基葡糖胺表面活性剂。

[0056] 本发明的组合物包含2-15重量%,优选5-10重量%的至少一种具有高于37.8°C (100°F) 的闪点和10°C或更低的倾点的有机溶剂。

[0057] 本发明的组合物包含1-6重量%,优选3-5重量%的包括至少一种醇的至少一种共溶剂。

[0058] 如果存在的话,本发明的组合物包含至多10重量%,优选4-10重量%,更优选3-5重量%的至少一种共表面活性剂。

[0059] 如果存在的话,本发明的组合物包含至多10重量%,优选4-10重量%,更优选3-5重量%的至少一种互溶剂。

[0060] 该组合物的剩余部分可以为水。

[0061] 如果不直接形成Winsor类型IV乳液,则这可以通过在上述给定限度内提高表面活性剂浓度和/或改变或降低溶剂含量弥补。

[0062] 取决于获得期望的返排性能的储层条件,本发明的微乳液适于添加至基于水的压裂流体中,从而使浓度为约0.1gptg (加仑/千加仑) 至约10gptg的载油和储层增产。在该浓度范围,微乳液改进了水堵或修井流体堵的除去(加快除去水堵),由此改进烃产出。用于这些应用的大多数可商购的微乳液仅使用具有对于母溶液或处理溶液而言仅150°F或更低的浊点的非离子表面活性剂来配制,然而许多阴离子体系不具有高盐度耐受性。与根据现有技术的体系相关的另一问题在于界面张力降低不足以提供更快的返排。

[0063] 本发明还涉及使用上述微乳液处理常规和非常规油和储层,包括但不限于钻井和增产地下储层的方法,所述地下储层包括但不限于页岩油或气,致密油或气,或煤层气。通常,相比于非常规油和储层,更容易且更廉价产出常规油和储层。例如,相比于低渗透性储层(<1mD),从高渗透性储层(>10mD) 更容易产出油。关于常规和非常规储层的参考文献可以见于SPE文章152596。

[0064] 本发明的组合物以0.1-10加仑/千加仑的注射的井处理流体来使用。在最常见的应用中,可使用1-5加仑/千加仑。注射流体可为淡水、采出水、KCl溶液、NaCl溶液、酸溶液或这些的两种或更多种的组合。通常,可以使用用于压裂的任何含水流体。将本发明的微乳液添加至进入地层的注射流体以降低表面和界面张力和/或提高对水的润湿性,从而允许在钻井或增产方法过程中强化流体采收。除了微乳液以外,注射流体可以包含本领域技术人员熟悉的其它成分,包括但不限于,腐蚀抑制剂,酸,分散剂,胶凝剂,润滑剂,氧清除剂,阻

垢剂,杀生物剂,减摩剂,交联剂,表面活性剂,pH调节剂,铁控制剂,砂或陶瓷支撑剂以及破胶剂。

[0065] 除了提供由于更低毒性和更高生物降解能力对于现存返排助剂而言更安全的溶液以外,使用微乳液改进了到储层的渗透,允许更好的排放和返排,改进负荷采收,和降低由于流体圈闭的地层损害。所述微乳液的其它应用包括储层润湿性改变、井清洁和修理。

实施例

[0066] 在本说明书中,如果没有另外指出,所有的百分比是指重量%。

[0067] 实施例1:组合物

[0068] 在表1中给出本发明的不同组成方面的概述。

[0069] 不同材料如下:

[0070] a) 水为饮用水或为3重量%的KCl溶液;

[0071] b) 溶剂**Caromax**[®]20LN为贫含萘的重质芳族石脑油,**Sipdril**[®]1LV为链烷烃基油,FAME为油菜籽油甲基酯;

[0072] c) 葡糖酰胺C₈-C₁₀、C₈-C₁₄和C₈-C₁₈为分别具有C₈-C₁₀、C₈-C₁₄和C₈-C₁₈烷基链长度的N-烷基-N-酰基葡糖胺,作为具有高浊点和对高盐度不敏感的主表面活性剂组分;

[0073] d) **Genapol**[®]X060、LA040、UD30和UD110为具有异十三烷基链和六摩尔的氧化乙烯(E0)、C₁₂-C₁₄烷基链与4摩尔的氧化乙烯(E0)、十一烷基链与3和11摩尔的氧化乙烯的乙氧基化的醇并且被用作共表面活性剂;

[0074] e) 丙二醇、聚乙二醇(PEG-400)、聚丙二醇(PPG)和**SURFTREAT**[®]9173用作共溶剂以调节粘度和降低凝固点和用作消泡剂;

[0075] f) 异丙醇、1-辛醇或戊二醇被用作醇以调节粘度和改进相容性。

[0076] 表1中列出了阐释本发明的不同组成方面的基于微乳液的返排助剂配制物。所有本发明的微乳液为Winsor类型IV水包油乳液。

[0077] 表1:本发明所选择的样品的组合物的列表。

样品编号	1 号	2 号	3 号	4 号
水 [重量%]	28	48	31.5	31
Caromax 20 LN [重量%]	12	12	0	0
Sipdril 1LV [重量%]	0	0	10	0
FAME [重量%]	0	0	0	10
葡糖酰胺 C ₈₋₁₄ [重量%]	28	28	28	25
Genapol X060 [重量%]	7	7	7	0
Genapol UD30 [重量%]	0	0	2.1	0
Genapol UD110 [重量%]	0	0	3.4	0
Alfonic C ₈₋₁₀ 4.5 EO [重量%]	0	0	0	10
丙二醇 [重量%]	0	5	3	20
iPrOH [重量%]	10	0	0	0
1-辛醇 [重量%]	0	0	4	4
PEG-400 [重量%]	15	0	0	0
SURFTREAT 9173 [重量%]	0	0	16.5	0

[0079] 实施例2:支撑剂充填物中返排助剂对流体采收的影响

[0080] 将砂填充的柱用于模拟支撑剂充填物中的流体采收。将恒定流速为80mL/min的N₂气用于施加压力和驱替流体通过该柱,这模拟现场的储层气,迫使压裂流体通过地层和进入井眼。使用30cm长以及2.5cm内径的螺纹标准 **Chromaflex**[®]玻璃柱。每个端部设有具有20μm孔隙率聚乙烯床载体的两个PTFE端部接头以防止来自砂充填物的细颗粒堵塞管线。需要275g Thor的LiteProp 20/40目陶瓷支撑剂砂(Thorsoil)的样品以填充该柱。制备100g具有1、5和10gptg的基液样品。需要70-75g的流体来用流体完全饱和和支撑剂充填物。使用不具有任何返排助剂的基液(7%的KCl水溶液)和包含本发明配制物的基液来进行性能测试。将实验室天平用于记录从砂柱收集的流体重量。将各个浓度测量3次并记录平均值。当观察到流体采收的最小变化(在15min内小于0.2g)时,认为完成测试。

[0081] 表2中列出结果以评价使用基于葡糖酰胺的返排助剂进行流体采收的改进(给出对于样品1-4的结果)。结果显示出相比于不存在添加剂的那些的较高的流体恢复,清楚表明本发明的配制物的优异性能。

[0082] 表2:在支撑剂充填物中返排助剂对流体采收的影响(恢复渗透性测试)

[0083]

添加剂	返排助剂浓度[gptg]	流体采收[%]
无	0	12.80 (饮用水)
	0	21.50(3% KCl 溶液)
化学品 A (US 7998911 B1, 实施例 1) (对比)	1	30.00
	5	38.80
	10	45.00
化学品 B (US 8,220,546 B2, 9 号样品) (对比)	1	28.00
	5	43.00
	10	79.00
化学品 C (US 7,380,606 B2) (对比)	1	63.10
	5	79.00
	10	79.40
1 号样品	1	79.60
	5	84.20
	10	86.70
2 号样品	1	72.00
	5	81.00
	10	83.00
3 号样品	1	75.00
	5	82.10
	10	85.70
4 号样品	1	76.00
	5	82.20
	10	84.60

[0084] 使用来自US3002923的实施例3的组合完成另外的测试。获得的组合物为具有上部乳液相和下部含水相的Winsor类型II乳液,其不适合用作返排助剂。

[0085] 根据US7380606的化学品C对应于本发明实施例3,其中用US7380606第3栏第3-5行中教导的优选表面活性剂代替葡糖酰胺。

[0086] 实施例3:表面和界面张力降低

[0087] 使用Du Noüy环法采用Krüss张力计进行表面张力测定。采用LAUDA滴体积张力计TVT2使用低芳族石油溶剂油(LAWS)作为测试油进行界面张力测定。表3显示了不具有任何返排助剂的基液(7%的KCl饮用水溶液)和包含(1gptg)本发明的配制物的基液的表面张力。此外,表3显示了不具有任何返排助剂的基液(7%的KCl饮用水溶液)和包含(1gptg)本发明配制物的基液的界面张力,其相对于测试油低芳族石油溶剂油(LAWS)。数据清楚地表

明,本发明的基于葡糖酰胺的返排助剂提供大的表面张力和界面张力降低。降低表面和界面张力的能力是重要的性质,从而提供最大的相圈闭降低、快的流体返回和清洁并降低储层损害。

[0088] 表3:lgptg返排助剂对3重量%KCl溶液中的LAWS的表面张力和界面张力的影响

[0089]

添加剂	表面张力[mN/m]	界面张力[mN/m]
无	72.0	16.0
化学品 A (US 7998911 B1, 实施例 1)	28.1	1.4
化学品 B (US 8,220,546 B2, 9 号样品)	28.2	7.3
化学品 C (US 7,380,606 B2)	28.8	2.0
1 号样品	25.3	0.2
2 号样品	26.1	0.5
3 号样品	26.3	0.3
4 号样品	26.2	0.4

[0090] 实施例4:接触角改变

[0091] 适合用作返排助剂的配制物需要改变使固体表面更加水润湿的润湿性。接触角测量提供良好的工具来研究改变固液之间的界面性质的能力。选择石英作为储层石的模型表面。使用Krüss DSA 10MK2测角仪记录接触角测量。使用20 μ l液滴进行所有测量。每秒进行接触角测量且进行30s。最低程度上,进行三次测量并记录这些测量的平均值。

[0092] 表4显示了本发明的基于微乳液的返排助剂提供了相比于没有添加剂的水显著降低的接触角。接触角改变的能力是提供强毛细压力降低和由此除去水堵的重要参数。

[0093] 表4:用于3重量%KCl溶液中的返排助剂的石英表面上的接触角改变

[0094]

添加剂	浓度[gptg]	接触角
无	-	41
化学品 A (US 7998911 B1, 实施例 1)	1	33
	5	22
	10	21
化学品 B (US 8,220,546 B2, 9 号样品)	1	29
	5	30
	10	29
化学品 C (US 7,380,606 B2)	1	31
	5	25
	10	24
1 号样品	1	28
	5	21
	10	5
2 号样品	1	37
	5	28
	10	16
3 号样品	1	35
	5	25
	10	21
4 号样品	1	31
	5	24
	10	18

[0095] 实施例5:QCM-D吸附测量

[0096] 具有耗散监测的石英晶体微量天平QCM-D是表征薄膜 (nm) 形成的分析工具。该仪器是基于在施加电压时在特定频率下振荡的传感器。振荡频率随着传感器上质量的变化而变化。

[0097] 进行QCM-D测量以研究本发明的微乳液体在表面上的吸附行为。在作为真实储层中遇到的表面的模型的二氧化硅和氧化铝表面上进行实验。所有的QCM-D测量在Q-sense E4上进行。使用E4仪器可以测定在传感器表面上分子吸附引起的传感器频率变化。然后可

使用QTool软件,将传感器信号转化成在传感器表面上累积的分子层的吸附质量和粘弹性性质。

[0098] 在22℃使用获自Q-Sense的二氧化硅和氧化铝传感器进行测量。为了获得可靠的测量,采用以下清洁方案。用过量去离子水冲洗二氧化硅和氧化铝涂覆的石英传感器。然后将它们置于合适的支架中并置于3重量%的Hellmanex III清洁溶液(以Hellma-Analytics购买)和在超声波浴中超声处理30min。之后,用去离子水冲洗晶体并用加压空气干燥。

[0099] 测量了两种浓度1gptg和5gptg。每次运行由2次吸附/解吸循环(样品吸附之后用去离子水洗涤=1次循环)组成。在200 μ L/min的恒定流速下泵送该溶液。

[0100] 图1显示了本发明的基于微乳液的返排助剂易于吸附至两个测试的表面直至达到400-500ng/cm²的阈值的吸附/解吸附平衡。当用水冲洗时,返排助剂完全解吸附。数据清楚显示出,本发明的基于葡糖酰胺的返排助剂在应用时提供了必要的表面改性,同时没有储层保留,这对于降低储层损害而言是重要的。此外,吸附的完全可逆是重要的特征,这使得在完成处理以提供最大烃产出后,储层岩石性质未改变。

[0101] 实施例6:配制物的流变行为

[0102] 在水力压裂方法过程中,施加高压,导致出现高剪切速率,使压裂流体暴露于该高剪切速率。这有时可以导致由高剪切应力所引起的性质的不期望变化或相变化。为了探索在本发明的基于微乳液的返排助剂的高剪切速率时的行为,采用具有圆筒几何形状的旋转粘度计Haake Rheostress 6000测量在23℃下的流动性质。将3.0ml的样品置于测量室中并对于10-1000s⁻¹的剪切速率筛分流动行为。

[0103] 图2显示了对于10-1000s⁻¹的所施加的剪切速率而言本发明的微乳液体的流变行为。本发明的返排助剂的流动性质保持不变且可以对于整个剪切速率范围观察牛顿行为。这表明了本发明的微乳液体系在水力压裂方法过程中施加的高压下出现的剪切速率下稳定。同样,对于高剪切速率而言,本发明的微乳液体系对于最大相圈闭降低、快流体返回和清洁和储层损害降低而言保持其期望的性质。

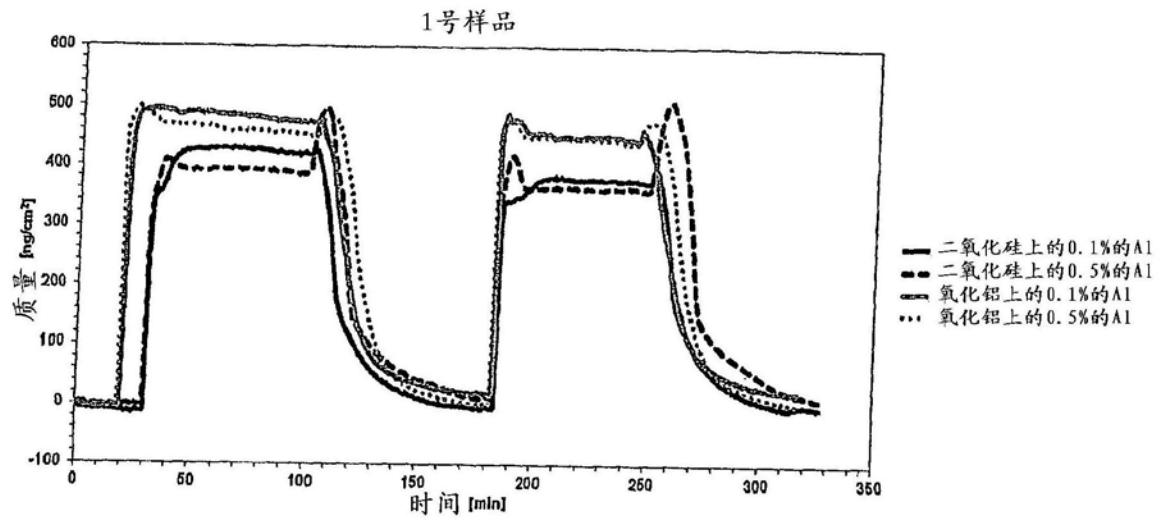


图1

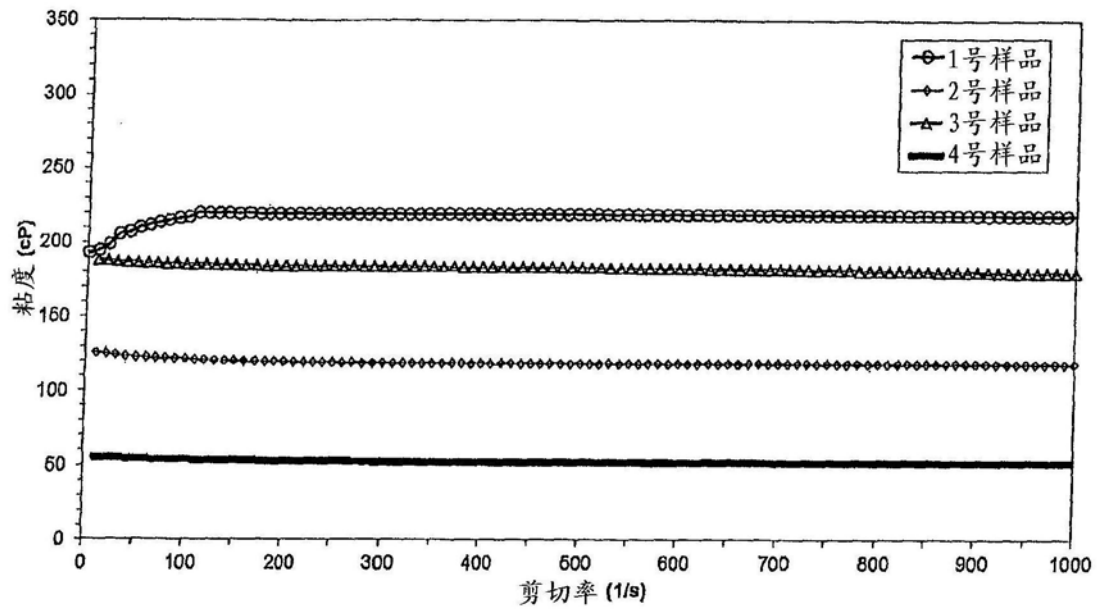


图2