



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101124384 B

(45) 授权公告日 2013.01.02

(21) 申请号 200580023913.4

(22) 申请日 2005.06.03

(30) 优先权数据

60/576,551 2004.06.03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.01.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/019702 2005.06.03

(87) PCT申请的公布数据

W02005/119004 EN 2005.12.15

(73) 专利权人 贝克休斯公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 P·D·拜尔克罗夫特 A·加布雷施

J·B·克鲁斯 P·M·麦克尔弗雷什

(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 邓毅

(51) Int. Cl.

E21B 37/06(2006.01)

审查员 高立虎

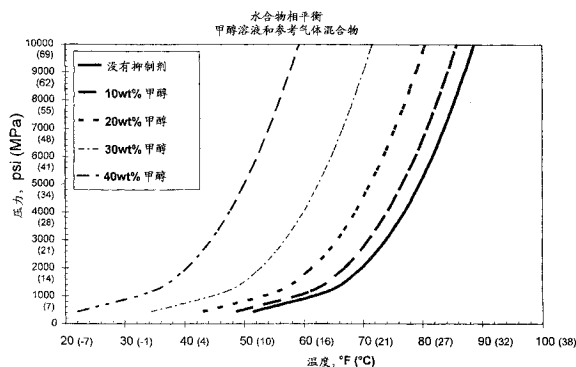
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 8 页

(54) 发明名称

在用粘弹性表面活性剂胶凝化的液体中用于水合物抑制的添加剂

(57) 摘要

用有效量的添加剂抑制采用粘弹性表面活性剂(VES)胶凝化的含水粘弹性液体形成水合物,该添加剂可以是一种或多种的碱金属和碱土金属的卤化物盐、甲酸盐、醇、二醇、二醇胺、糖、糖醇、酰氨基胺氧化物、聚合物如聚胺、聚乙烯基吡咯烷酮和其衍生物、聚乙烯醇和其衍生物、聚己内酰胺和其衍生物、羟乙基纤维素和它们的混合物。这些液体被抑制了水合物的形成,并也可以具有提高的粘度。该添加剂可以将粘度提高到维持给定粘度的同时要求更少VES的程度。这些抑制水合物形成的、含水粘弹性液体可以例如在增产处理中用作地下储烃岩层的处理液,例如水力压裂液。



1. 在处理液中抑制水合物形成的方法,该方法包括:

提供胶凝化的含水粘弹性处理液,其包含:水基流体,和非离子型胺氧化物粘弹性表面活性剂胶凝剂;和

将在该处理液中有效抑制水合物形成的 0.1-4.0wt% 的添加剂引入该含水粘弹性处理液,其中该添加剂是可溶于该处理液的,并且选自聚甘油、木糖醇、二醇胺、聚胺、聚乙烯醇和其衍生物、聚己内酰胺和其衍生物、和它们的混合物。

2. 权利要求 1 的方法,其中该添加剂选自二醇胺、聚甘油和它们的混合物。

3. 权利要求 1 的方法,其中该添加剂是木糖醇。

4. 权利要求 1、2 或 3 的方法,其中粘弹性表面活性剂以 0.5-25vol% 的比例存在于该水基流体中。

5. 权利要求 4 的方法,其中该非离子型胺氧化物表面活性剂胶凝剂具有通式 $RN^+(R')_2O^-$, 其中 R 是 8 到 24 个碳原子的烷基或烷基酰氨基,和 R' 独立地是 1 到 6 个碳原子的烷基。

6. 在处理液中抑制水合物形成的方法,该方法包括:

提供胶凝化的含水粘弹性处理液,其包含:水基流体,和非离子型胺氧化物粘弹性表面活性剂胶凝剂;和

将在该处理液中有效抑制水合物形成的 0.1-4.0wt% 的添加剂引入该含水粘弹性处理液,其中该添加剂是可溶于该处理液的,并且选自聚甘油、木糖醇、二醇胺、聚胺、聚乙烯醇和其衍生物、聚己内酰胺和其衍生物、和它们的混合物,

其中该含水粘弹性处理液具有选自以下的性能:

与除了不存在该添加剂以外其它相同的处理液相比,改进的水合物抑制;

除了其中该添加剂选自二醇胺、聚甘油、木糖醇和它们的混合物,与除了不存在该添加剂以外其它相同的处理液相比,提高的粘度;和兼有上述两种性能。

7. 抑制了水合物形成的含水粘弹性处理液,其包含:

水基流体;

非离子型胺氧化物粘弹性表面活性剂胶凝剂;和

有效抑制水合物形成的 0.1-4.0wt% 的添加剂,其中该添加剂是可溶于该处理液的,并且选自聚甘油、木糖醇、二醇胺、聚胺、聚乙烯醇和其衍生物、聚己内酰胺和其衍生物、和它们的混合物。

8. 权利要求 7 的含水粘弹性处理液,其中该处理液具有选自以下的性能:

与除了不存在该添加剂以外其它相同的处理液相比,改进的水合物抑制;

除了其中该添加剂选自二醇胺、聚甘油、木糖醇和它们的混合物,与除了不存在该添加剂以外其它相同的处理液相比,提高的粘度;和兼有上述两种性能。

9. 权利要求 7 或 8 的含水粘弹性处理液,其中粘弹性表面活性剂以 0.5-25vol% 的比例存在于该水基流体中。

在用粘弹性表面活性剂胶凝化的液体中用于水合物抑制的 添加剂

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及在烃回收操作过程中使用的含水粘弹性液体,更具体地说,在一个实施方案中,涉及在此类含水粘弹性液体中抑制水合物形成的方法和添加剂。

[0003] 发明背景

[0004] 在烃回收操作中,增产液是为增产目的制备的处理液,最普遍的是基质增产液。大多数基质增产液是基于酸或溶剂的,其中盐酸是最常用的酸,这归因于其反应特性和其较易控制性。增产通常涉及恢复或增加油井生产率而进行的处理。增产处理包括两个主要类别:水力压裂处理和基质处理。压裂处理在储油岩层的破裂压力之上进行,并在储油层和井眼之间产生高传导性的流动通道。基质处理在储油层破裂压力之下进行,并通常设计用来在对近井底地带进行破坏之后恢复储油层的原始渗透率。

[0005] 水力压裂是使用泵排量和水压来使地下岩层破裂或开裂的方法。一旦完成开裂(一处或多处),将高渗透率支撑剂(相对于岩层渗透率)泵送入裂缝以撑开裂纹。当降低所施加的泵排量和压力或将其从岩层移去时,因为高渗透率支撑剂保持裂纹打开,所以裂纹或裂缝不能完全地闭合或愈合。在压裂酸的情况下,该酸蚀刻岩层表面,产生从该岩层回到该井眼的高传导性流动通道。支撑的裂纹或裂缝提供连接生产井眼与较大岩层区域的高渗透率通道以提高烃的采集。

[0006] 适合的压裂液的开发是复杂的技术,因为此液体必须同时满足许多条件。例如,它们必须在高温和/或高泵排量和剪切速率下是稳定的,所述高温和/或高泵排量和剪切速率能够引起该液体降解和在压裂操作完成之前过早地沉析出支撑剂。已开发出各种液体,但是大多数商用的压裂液是已胶凝或发泡的水基液体。当该液体是胶凝的时,通常使用聚合物胶凝剂,例如可溶解的多糖,其可以是或可以不是交联的。增稠或胶凝化的液体帮助在压裂操作期间将支撑剂保持在液体内。

[0007] 用粘弹性表面活性剂(VES)胶凝化的含水液体在本领域中也是已知的。

[0008] 在一定条件下,聚合物胶凝的液体会形成气体水合物。在岩层流体或天然气或增产和其它处理液中的许多烃,尤其是较低沸点轻质烃已知在各种条件下(尤其是在较低的温度和较高的压力相结合的条件下)与体系中存在的水一起形成水合物。水合物一般以固态形式存在,它们基本上不溶于液体本身。结果是:在增产液或其它液体中的任何固体至少是生产、处理和输送这些液体的障碍。经常的是,水合物固体(或晶体)引起管线或输送线或其它导管、阀和/或安全装置和/或其它设备的堵塞和/或阻塞,导致停机、产量损失和爆炸危险或烃和其它材料不希望地释放进入陆地上或海上的环境中。因此,烃水合物已经对许多工业具有相当大的影响和重要性,尤其是石油和天然气工业。

[0009] 烃水合物是笼形物,也称为包合物。笼形物是在主体分子和客体分子之间形成的笼式结构。烃水合物通常由晶体组成,该晶体由水主体分子包围在烃客体分子的周围而形成。较小或较低沸点的烃分子,尤其是C1(甲烷)到C4烃及其混合物是更成问题的,因为据信它们的水合物或笼形物晶体较容易形成。例如,乙烷有可能在大约1MPa的压力下在高

达 4°C 下形成水合物。如果压力大约是 3MPa, 乙烷水合物可以在高达 14°C 的温度下形成。甚至某些非烃类物质例如二氧化碳、氮气和硫化氢也已知在适当条件下可形成水合物。

[0010] 存在两种广泛的技术来克服或控制烃水合物问题, 即热力学和动力学技术。对于热力学途径来说, 存在许多报道或尝试的方法, 包括除水、提高温度、降低压力、添加“抗冻剂”到液体中和 / 或这些方法的组合。动力学途径通常尝试: (a) 防止较小的烃水合物晶体聚集成较大晶体 (工业中已知为抗聚集和缩写为 AA); 和 / 或, (b) 抑制和 / 或延迟初始烃水合物晶体成核和 / 或晶体成长 (工业中已知为动力学水合物抑制剂和缩写为 KHI)。也可以结合起来使用热力学和动力学水合物控制方法。

[0011] 控制水合物的动力学研究包括使用不同材料作为抑制剂。例如, 具有至少四个碳取代基的鎘类化合物 (例如铵化合物、磷化合物、胺氧化物等) 用来抑制气体水合物堵塞导管。添加剂例如具有内酰胺环的聚合物也已用来控制液体体系中的笼形水合物。这些动力学抑制剂在本领域中通常标记为“低剂量水合物抑制剂 (LDHI)”。

[0012] 因此, 如果找到了新型气体水合物抑制剂, 它们与已知的气体水合物抑制剂相比将产生相当的或改进的结果, 则是合乎需要的。如果一种组合物和方法可以设计用来抑制含水的 VES 胶凝的液体形成水合物, 则也将是合乎需要的。

[0013] 发明概述

[0014] 因此, 本发明的一个目的是提供已被抑制形成水合物的含水、非聚合物、粘弹性增产液。

[0015] 本发明的另一个目的是提供用粘弹性表面活性剂 (VES) 增粘的含水处理液, 例如用于烃回收操作的那些, 该含水处理液被抑制了水合物形成。

[0016] 本发明的又一个目的是提供用 VES 胶凝化的含水粘弹性液体, 该液体被抑制了水合物的形成并可以同时具有提高的粘度。

[0017] 在实施本发明的这些和其它目的中, 在一种形式中, 提供在处理液中抑制水合物形成的方法, 该处理液涉及包括水基流体和粘弹性表面活性剂 (VES) 胶凝剂的含水粘弹性处理液。将有效抑制水合物形成的量的添加剂引入该粘弹性处理液中。该添加剂是可溶于该液体的, 并且可以是碱金属和 / 或碱土金属的卤化物盐、甲酸盐、醇、二醇、糖、糖醇、酰氨基胺氧化物、聚胺、羟乙基纤维素 (HEC) 和它们的混合物。低浓度的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 或其衍生物, 聚乙烯醇 (PVA) 或其衍生物, 聚己内酰胺或其衍生物, 吡咯烷酮、聚乙烯醇和己内酰胺的共聚物, 二醇胺如三甘醇二胺和聚胺也证明可有效作为 LDHI。

[0018] 本发明的另一个非限制性实施方案中进一步提供抑制了水合物形成的含水粘弹性处理液。该液体包括水基流体和粘弹性表面活性剂 (VES) 胶凝剂。该液体还包括有效抑制水合物形成的量的添加剂。该添加剂是可溶于该液体的, 并且可以是碱金属和 / 或碱土金属的卤化物盐、甲酸盐、醇、二醇、糖、糖醇、二醇胺、酰氨基胺氧化物、聚胺、聚乙烯基吡咯烷酮和其衍生物、聚乙烯醇和其衍生物、聚己内酰胺和其衍生物、羟乙基纤维素和它们的混合物。

[0019] 附图简述

[0020] 图 1 是计算机模拟没有甲醇和具有变化量的甲醇的参考气体混合物的水合物相平衡近似结果的曲线图, 说明由于甲醇的量的增加曲线偏移到较低的温度;

[0021] 图 2 是计算机模拟没有乙二醇和具有变化量的乙二醇的参考气体混合物的水合

物相平衡近似结果的曲线图,说明由于乙二醇的量的增加曲线偏移到较低的温度;

[0022] 图 3 是计算机模拟没有氯化钠和具有变化量的氯化钠的参考气体混合物的水合物相平衡近似结果的曲线图,说明由于氯化钠的量的增加曲线偏移到较低的温度;

[0023] 图 4 是计算机模拟没有氯化钙和具有变化量的氯化钙的参考气体混合物的水合物相平衡近似结果的曲线图,说明由于氯化钙的量的增加曲线偏移到较低的温度;

[0024] 图 5 是计算机模拟没有甲酸钾和具有变化量的甲酸钾的参考气体混合物的水合物相平衡近似结果的曲线图,说明由于甲酸钾的量的增加曲线偏移到较低的温度;

[0025] 图 6 是示出在 CaCl_2 添加剂的两种不同浓度下,在 100 °F (38 °C) 下,4% VES 胶凝化的液体随着时间粘度少量增加的曲线图;

[0026] 图 7 是示出在 CaCl_2 添加剂的两种不同浓度下,在 150 °F (66 °C) 下,4% VES 胶凝化的液体随着时间粘度增加的曲线图;和

[0027] 图 8 是示出在 CaCl_2 添加剂的两种不同浓度下,在 175 °F (79 °C) 下,6% VES 胶凝化的液体随着时间粘度增加的曲线图;

[0028] 发明详述

[0029] 本发明涉及用于油气井处理的加重盐水的用途,其中已令人惊奇地发现该盐水的盐度可以抑制水合物形成。本发明预期也适于胶凝的高密度盐水。本发明进一步涉及用盐、醇、糖、糖醇、聚合物和其它用来降低凝固温度的可溶性材料调理过的油井处理液的用途。此外,用本发明的盐调理过的油井增产液会降低该处理液的凝固温度。添加可溶于水的材料已知可与它们的浓度成比例地降低凝固温度和提高沸点温度。在油田完井作业和油田增产作业的实践中,盐用来增加盐水完井液的密度以维持用于井控的液柱的静水压头。这些盐,例如氯化钠、氯化钾、氯化钙、溴化钠、溴化钙、铯的盐、甲酸盐,以及醇、二醇、糖、糖醇和其它可溶性材料已知会降低该液体的凝固温度。在增产处理过程中使用具有合适盐浓度的液体作为增产液当该液体由岩层往回采集时将有助于抑制水合物形成。

[0030] 更详细地,本发明公开了混有加重盐水的粘弹性表面活性剂 (VES) 液体作为油井处理液和 / 或油井增产液的用途,其中该盐水的盐度用来抑制气体水合物形成。本发明是新颖的且是意想不到的,因为大多数油井增产液 (即,交联聚合物液体) 通常不会容许高浓度的盐。可以用来增稠加重盐水的其它胶凝剂包括,但未必限于,羟乙基纤维素 (HEC); 羧甲基羟乙基纤维素 (CMHEC); 羧甲基羟乙基瓜尔胶、多糖或可以从 Kelco Oil Field Group 获得的称为 XC 和 Xanvis[®] 澄清黄原胶的生物聚合物和其它许多衍生的纤维素和 / 或多糖聚合物和共聚物。

[0031] 发现使用 VES 将用高浓度盐 (产生除了氢或氢氧根离子以外的离子且盐度以水的重量计大于 10wt% 的物质) 调理过的油井处理液和增产液增稠使凝固温度降低,这在油井处理和增产操作期间将有益于油气井中的水合物抑制。直至当凝固温度开始升高时的限度,以水的重量计大于 15wt% 的盐浓度将在凝固温度降低中提供更多的益处。盐溶液将具有最佳浓度,超过了该浓度,增加盐浓度实际上开始升高凝固温度直到凝固温度将升高到大于 32 °F (0 °C)。降低油井处理液、增产液或修井液的凝固点会抑制水合物形成。

[0032] 水合物是产油井中的问题,其中作为非限制性实例的水 (H_2O) 和甲烷气 (CH_4) (即,天然气) 的结晶化合物造成井下生产阻断。该水冻结形成包含该气体分子的微观笼子 (冰晶格或笼形物)。在一个实例中,当温度和压力结合来形成冰时,水合物在高压产气井中形

成。在油田完井作业和油田增产作业的实践中,盐用来增加盐水完井液的密度以维持用于井控的液柱的静水压头压力。这些添加剂也已知会降低该液体的凝固温度和增加其密度,这些添加剂可以包括,但不限于,氯化钠,氯化钾,氯化钙,溴化钠,溴化钙,铯的盐,甲酸盐,和所有其它可溶性材料如糖、糖醇、醇和二醇,和聚合物。

[0033] 在增产处理过程中使用具有合适盐浓度的液体作为增产液当该液体由岩层往回采集时将有助于抑制水合物形成。使用含有其它材料的盐也可以帮助降低水的凝固温度。其它胶凝剂如 HEC、HEC 的共聚物、羧甲基纤维素、CMHEC、聚丙烯酰胺、多糖、淀粉、瓜尔胶聚合物、瓜尔胶和其它材料的共聚物能够用作并己用作盐水和加重盐水(用作油井处理液和/或油井增产液)的增粘剂。一些用这些材料增粘的浓盐水也用作油井处理液和/或增产液,其中该盐水密度用来降低凝固温度。用这些其它材料胶凝的增产液也可以用本发明其它添加剂抑制水合物形成。

[0034] 进一步公开了盐可以作为增粘剂用于 VES 液体,即作为增加 VES 表面活性剂的粘度收率的方法的一部分。使用盐来增加粘度是指达到相同的粘度需要更少的 VES 表面活性剂或者在给定的 VES 浓度下可以获得更高的粘度。因此,通过添加盐或其它添加剂,达到相同的粘度需要使用更少的 VES。

[0035] 在本发明的方法中,作为非限制性实例,含水压裂液首先通过将 VES 共混入水基流体中来制备。该水基流体可以是,例如水、盐水、或水基泡沫。盐水基流体可以是任何盐水,它是用作各种浓缩组分的合适介质的常规或待开发的盐水。为了方便起见,多数情况下,对于非限制性实例来说,该盐水基流体可以是在现场可获得的用于完井液中的盐水。

[0036] 在本发明的液体中有用的盐水可以使用包括,但未必限于以下物质的盐来制备: NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、NH₄Cl、CaBr₂、NaBr₂、ZnBr、甲酸钠、甲酸钾、甲酸铯和其它常用的增产和完井盐水盐。制备盐水的盐的浓度就在淡水中的给定盐而言可以为以水的重量计大约 0.5wt% 直至接近饱和,如以水的重量计 10wt%、20wt%、30wt% 和更高百分比的盐。盐水可以是一种或多种所提及的盐的结合物,作为非限制性实例,如使用 NaCl 和 CaCl₂ 或 NaCl、CaCl₂ 和 CaBr₂ 制备的盐水。添加剂或盐的最大用量是 VES 表面活性剂将不再溶于盐水的那一用量。

[0037] 其它的添加剂包括但不限于,醇和二醇,通常是较低分子量的二醇。具体的适合的醇和二醇包括,但是未必限于,丁醇和 C5 或更高级的醇,单-、二-和三甘醇,单-、二-和三丙二醇,二丁二醇,二醇醚如乙二醇单丁醚和二甘醇甲醚,低浊点二醇,二醇胺,聚甘油,聚乙二醇和它们的混合物。

[0038] 另一类添加剂是糖和糖醇。具体的适合的糖和糖醇包括,但未必限于,葡萄糖、果糖、半乳糖、甘露糖、麦芽糖、蔗糖、山梨糖醇、甘露糖醇、木糖醇和它们的混合物。因此,与没有这些添加剂的相同液体比较,该后一类添加剂不会增加 VES 胶凝的液体的粘度。

[0039] 又一类添加剂是聚合物。具体的适合的聚合物包括,但未必限于,聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)或其衍生物,聚乙烯醇(PVA)或其衍生物,聚己内酰胺(PCL)或其衍生物,PVP、PVA 和 PCL 的共聚物,羟乙基纤维素(HEC),HEC 的共聚物,羧甲基纤维素(CMC),羧甲基羟乙基纤维素(CMHEC),瓜尔胶聚合物和它们的衍生物,聚丙烯酰胺和聚胺和它们的混合物。

[0040] 预先规定添加剂应以何种所需水平存在于 VES 胶凝的含水液体中是困难的,这归因于许多复杂的相关因素,它们包括,但未必限于,该液体中粘弹性表面活性剂的性质和

量、添加剂的类型、该液体中其它组分的类型和比例、该液体将经受的温度和压力等。虽然如此，在一个非限制性实施方案中，为了给出将使用的预期典型比例的一些概念，相对于碱金属和碱土金属的卤化物盐、甲酸盐，以大约 20wt% 直至 VES 胶凝剂将不再溶于盐水中的比例添加该添加剂。在另一个非限制性方案中，该比例可以从大约 25wt% 和更高比例开始，或者从大约 30wt% 和更高比例开始。相对于其它添加剂、醇、二醇、糖、糖醇、二醇胺、酰氨基胺氧化物、聚胺、聚乙烯基吡咯烷酮和其衍生物、聚乙烯醇和其衍生物、聚己内酰胺和其衍生物、瓜尔胶聚合物和其衍生物、羟乙基纤维素，该比例可以为大约 0.1 到大约 4.0wt%，或者大约 0.5 到大约 3.0wt%。

[0041] 任何适合的混合设备可以用于这一工序。在间歇混合的情况下，将 VES 和含水液体共混一段足以形成胶凝或增粘化溶液的时间。在本发明中有用的 VES 可以是油井服务工业技术人员熟悉的任何 VES 体系，并且可以包括，但不限于，胺、胺盐、季铵盐、酰氨基胺氧化物、胺氧化物、它们的混合物等。适合的胺、胺盐、季铵盐、酰氨基胺氧化物和它们的表面活性剂在美国专利 Nos. 5, 964, 295 ; 5, 979, 555 和 6, 239, 183 中进行了描述。

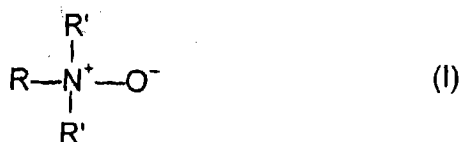
[0042] 粘弹性表面活性剂通过使用无聚合物的体系改进压裂 (frac) 液性能。这些体系提供改进的减粘裂化 (viscosity breaking)、更高的输砂能力，在处理之后更容易回收，并对储油层是相对无损害的。该体系在野外作业中也更容易“即时”混合，并且和一些现有体系一样，在该液体体系中不需要许多共添加剂。

[0043] 适合用于本发明的粘弹性表面活性剂包括，但未必限于，非离子型、阳离子型、两性型和两性离子型表面活性剂。两性离子型 / 两性型表面活性剂的具体实例包括，但未必限于，二羟基烷基甘氨酸盐、烷基 ampho 乙酸盐或丙酸盐、烷基甜菜碱、烷基酰氨基丙基甜菜碱和衍生自某些蜡、脂肪和油的烷基亚氨基单 - 或二丙酸盐。季胺表面活性剂通常是阳离子型的，甜菜碱通常是两性离子型的。增稠剂可以和无机水溶性盐或有机添加剂如邻苯二甲酸、水杨酸或它们的盐一起使用。

[0044] 一些非离子型液体固有的地就比阳离子型液体对产油层的破坏性小，并且每磅比阴离子型胶凝剂更有效。胺氧化物粘弹性表面活性剂每磅可以提供更多的胶凝力，这使得它比此类其它液体更廉价。

[0045] 胺氧化物胶凝剂 $RN^+(R')_2O^-$ 可以具有以下结构 (I)：

[0046]



[0047] 其中 R 是平均大约 8 到 24 个碳原子的烷基或烷基酰氨基，R' 独立地是平均大约 1 到 6 个碳原子的烷基。在一个非限制性实施方案中，R 是平均大约 8 到 16 个碳原子的烷基或烷基酰氨基，R' 独立地是平均大约 2 到 3 个碳原子的烷基。在一个备选的非限制性实施方案中，该酰氨基胺氧化物胶凝剂是 Akzo Nobel 的 Aromox APA-T 制剂，因为两个 R' 基团是丙基，所以它应理解为二丙基胺氧化物。

[0048] 在美国专利 No. 5, 964, 295 下销售的材料包括 ClearFRAC™，其也可以包含大于 10% 的二醇。一种优选的 VES 是胺氧化物。如所指出的那样，尤其优选的胺氧化物是由

Baker Oil Tools 以 SurFRAQ™ VES 销售的 APA-T。SurFRAQ 是 50% APA-T 和 40% 丙二醇的 VES 液体产品。这些粘弹性表面活性剂能够将水溶液胶凝以形成胶凝的基液。本发明的添加剂也可以用于 Diamond FRAQ™, 其是与 SurFRAQ 相似的由 BakerOil Tools 销售的 VES 体系。

[0049] 本发明涵盖通常已知的材料如由 Akzo Nobel 制造的 Aromox APA-T 和其它已知的与地下岩层增产处理相容的粘弹性表面活性剂胶凝剂。

[0050] 包括在压裂液中的 VES 的量取决于至少两个因素。在压裂液的非限制性情形下, 第一个因素涉及产生足够的粘度以控制泄漏入裂缝孔隙中的液体的所需比率, 第二个因素涉及产生足够高的粘度以保持在液体注入步骤过程中使支撑剂颗粒悬浮在其中。因此, 取决于应用, 以全部含水液体的大约 0.5 到 25vol%, 或者高达大约 12vol% (大约 5 到 120 加仑 / 千加仑 (gptg)) 的浓度将 VES 添加到含水液体中。在另一个非限制性实施方案中, 本发明的范围为大约 1.0 到大约 6.0vol% VES 产品。在本发明的一个备选的非限制性形式中, 取决于所需粘度的量, VES 的量为 2 到大约 10vol%。

[0051] 还已发现: 可以使用本发明的添加剂来提高 VES 胶凝的含水液体的粘度。因此, 因为粘弹性表面活性剂相对更昂贵, 采用本发明的添加剂可以使用比常规用量更少的 VES 以达到相同的粘度, 从而减少凝胶液的总成本。

[0052] 在水力压裂应用中, 在添加 VES 之后, 通常将支撑剂添加到基液中。支撑剂包括, 但不限于, 例如石英砂粒、玻璃和陶瓷珠、烧结陶粒、施胶的碳酸钙、施胶的盐、胡桃壳碎片、铝丸、尼龙丸等。支撑剂通常以大约 0.5 到 14 磅 / 加仑 (60-1700kg/m³) 压裂液组合物的浓度使用, 但是根据压裂设计需要, 也可以使用更高或更低的浓度。基液也可以包含其它油井服务工业通用的常规添加剂如亲水性表面活性剂、防乳化剂等。在本发明中, 基液也可以包含能够帮助破裂 VES 液体的凝胶 (降低粘度) 的添加剂。

[0053] 特别注意的是, 在凝胶的减粘形式中, 表面活性剂胶凝剂目前可以充当胺氧化物水合物抑制剂, 其保留在回流液的水相中。即, 当含水粘弹性处理液使其凝胶“破裂”或使其粘度降低并且从岩层回流时, VES 可以充当水合物抑制剂。在某种意义上, 它从在水力压裂操作期间的非破坏性胶凝剂转变成回流中的水合物抑制剂。应该指出的是, 压裂作业的回流阶段被认为是水合物形成的风险最高的时候。

[0054] 虽然本发明的粘弹性液体在本文大多数情况下描述为用于压裂液, 但是据预期, 它们将在酸液、砾石充填液、增产液等中有效。当然, 当处理液是压裂液时, 该液体还至少包含有效量的撑开裂缝的支撑剂, 在足够并有效的水压和泵排量下将该液体注入岩层以使该岩层破裂。当处理液是酸液时, 它进一步包含有效量的足够强的酸 (无机或有机酸) 以使岩层酸化。当粘弹性表面活性剂用于砾石充填液时, 胶凝剂帮助在该液体中包含有效量的砾石。如果粘弹性表面活性剂用于另一种油井增产液, 使用有效量的任何附加的增产剂。当粘弹性表面活性剂用于滤失量控制的应用时, 使用有效量的盐或容易除去的固体, 胺氧化物胶凝剂帮助该盐或固体悬浮在该液体中。处理液的这些其它组分在本领域中是熟知的。

[0055] 在本发明的另一个实施方案中, 处理液可以包含其它的增粘剂、其它的表面活性剂、粘土稳定添加剂、除垢剂、生物聚合物降解添加剂和其它的常用组分。

[0056] 基本方法是从输送例如砾石充填液的常规泵的下游将支撑剂注入携带液或处理盐水中。为此, 将该支撑剂悬浮在增粘的盐水中。因此, 可以通过小注入泵在注入点将支撑

剂输送到携带液中,该注入点位于用来输送砾石充填液或其它处理液的泵的下游。

[0057] 将根据以下实施例进一步描述本发明,这些实施例没有限制本发明的意图而是进一步说明各种实施方案。

[0058] 实施例 1-5

[0059] 在实施例中使用合成的多组分气体混合物,其已成为气体水合物抑制剂测试的参考或基准组成气体。该参考气体混合物具有表 I 所示的组成。

[0060]

表 I

参考气体混合物的组成

<u>化合物</u>	<u>摩尔%</u>
甲烷	87.200
氮气	0.400
乙烷	7.580
[0061] 丙烷	3.090
异丁烷	0.496
N-丁烷	0.792
异戊烷	0.203
N-戊烷	0.200
乙烯(作为杂质)	167ppm

[0062] 使用工业已知的气体水合物预测计算机模拟软件来产生抑制剂-气体水合物热力学平衡曲线的计算或近似的数据点。这一程序用来模拟没有添加剂的参考气体混合物和具有不同比例的各种添加剂的参考气体混合物的水合物相平衡曲线,如表 II 图表中所示:

[0063]

表 II

实施例 / 图 / 添加剂图表

<u>实施例</u>	<u>图</u>	<u>添加剂</u>
1	1	甲醇
[0064] 2	2	乙二醇
3	3	氯化钠
4	4	氯化钙
5	5	甲酸钾

[0065] 可以看出:在每种情况下,水合物预测模拟软件预期:随着所添加的添加剂的量增加,气体水合物相平衡曲线偏移 to 更低的温度,表明随着浓度增加,预期的水合物抑制随之提高。可以看出氯化钙(实施例 4,图 4)将预期是尤其有效的水合物抑制剂,因为与其它添加剂相比,随着浓度的变化,平衡曲线具有更大的预期偏移。高盐度 CaCl₂ 盐水也可以用

作 VES 液体中的增粘剂,即作为增加 VES 表面活性剂粘度收率的方法的一部分。

[0066] 实施例 6-8

[0067] 分别示于图 6、7 和 8 中的实施例 6、7 和 8 说明:CaCl₂ 盐添加剂浓度的增加如何提高了 VES 液体粘度。100 °F (83°C) 和 150 °F (66°C) 数据对应于 4% VES 胶凝的含水液体(图 6 和 7),175 °F (79°C) 数据对应于 6% VES 胶凝的液体。将 10ppg CaCl₂(1.2 千克/升)的比例与 9ppgCaCl₂(1.1 千克/升)的比例相比较。虽然在图 6(实施例 6)中看到的增加较小,但是在图 7 和 8(分别是实施例 7 和 8)中看到的粘度增加较大。应该指出的是:这三个图的 y 轴粘度刻度不相同,但是粘度刻度随着每个相继的图增加。这一数据证实使用本发明的添加剂获得提高的粘度。

[0068] 在前面的说明书中,已经参照本发明的具体实施方案描述了本发明,并且已经证实本发明在提供抑制了水合物的 VES 胶凝化的液体方面是有效的。然而,明显的是:在不脱离所附权利要求书限定的本发明的较宽精神或范围的情况下,可以对本发明做出各种修改和改变。因此,本说明书应认为是说明性的而不是限制性的。例如,落在所要求的参数内、但在特定的组合物中没有具体地鉴别或尝试的盐水、粘弹性表面活性剂、水合物抑制添加剂和其它的组分的特定组合均认为在本发明的范围内。

图1

水合物相平衡
甲醇溶液和参考气体混合物

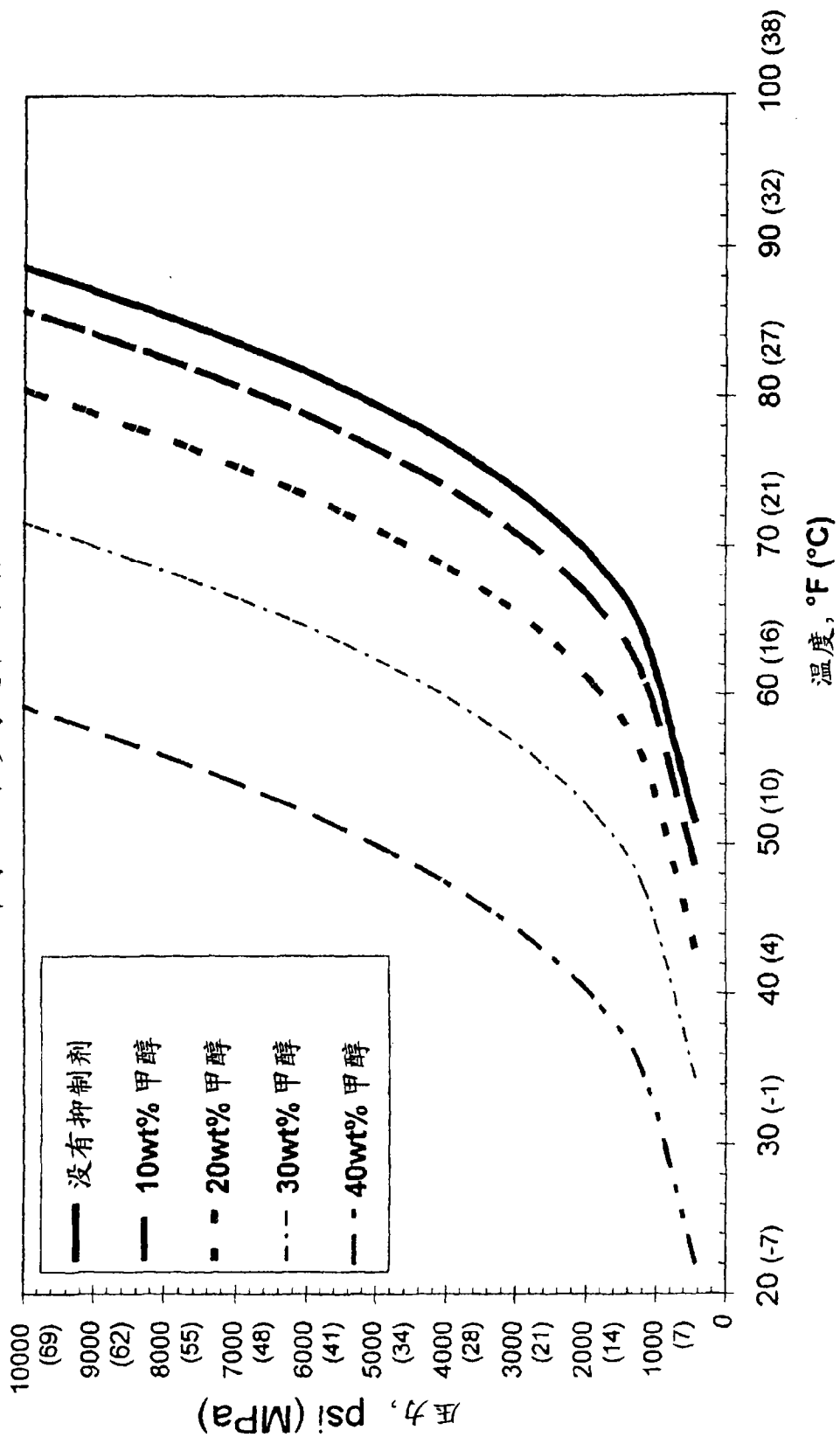


图2

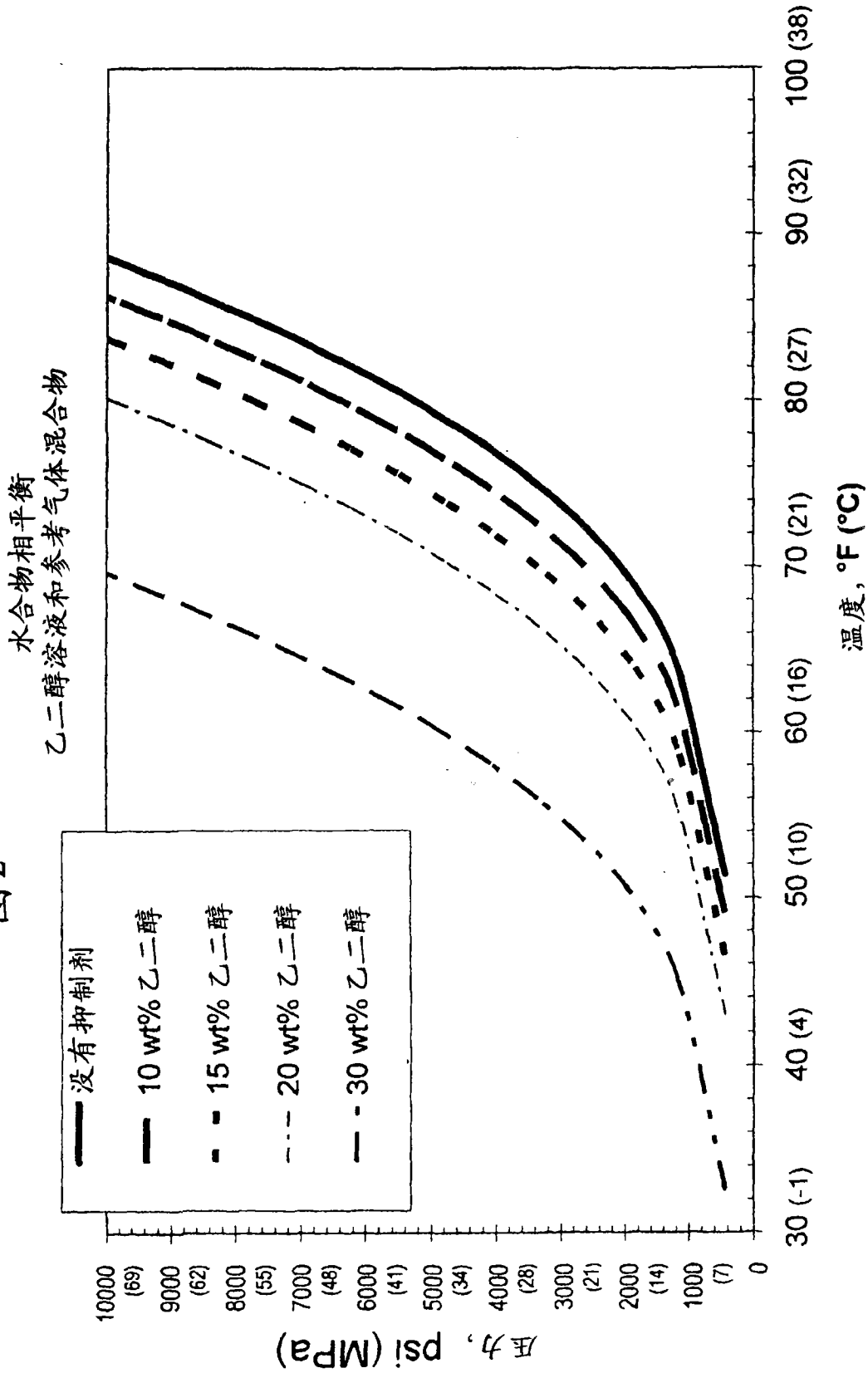


图3

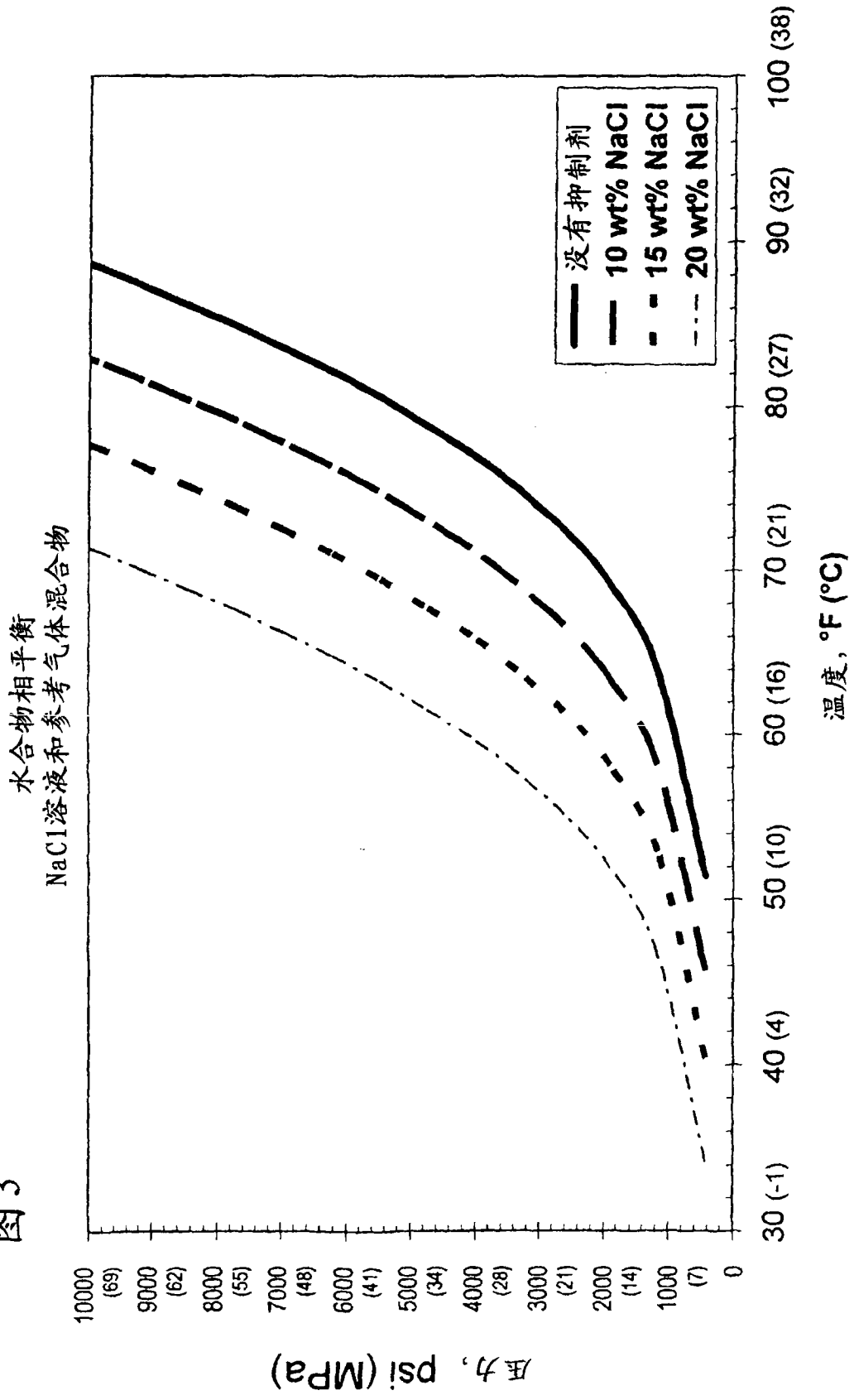


图4
水合物相平衡
CaCl₂溶液和参考气体混合物

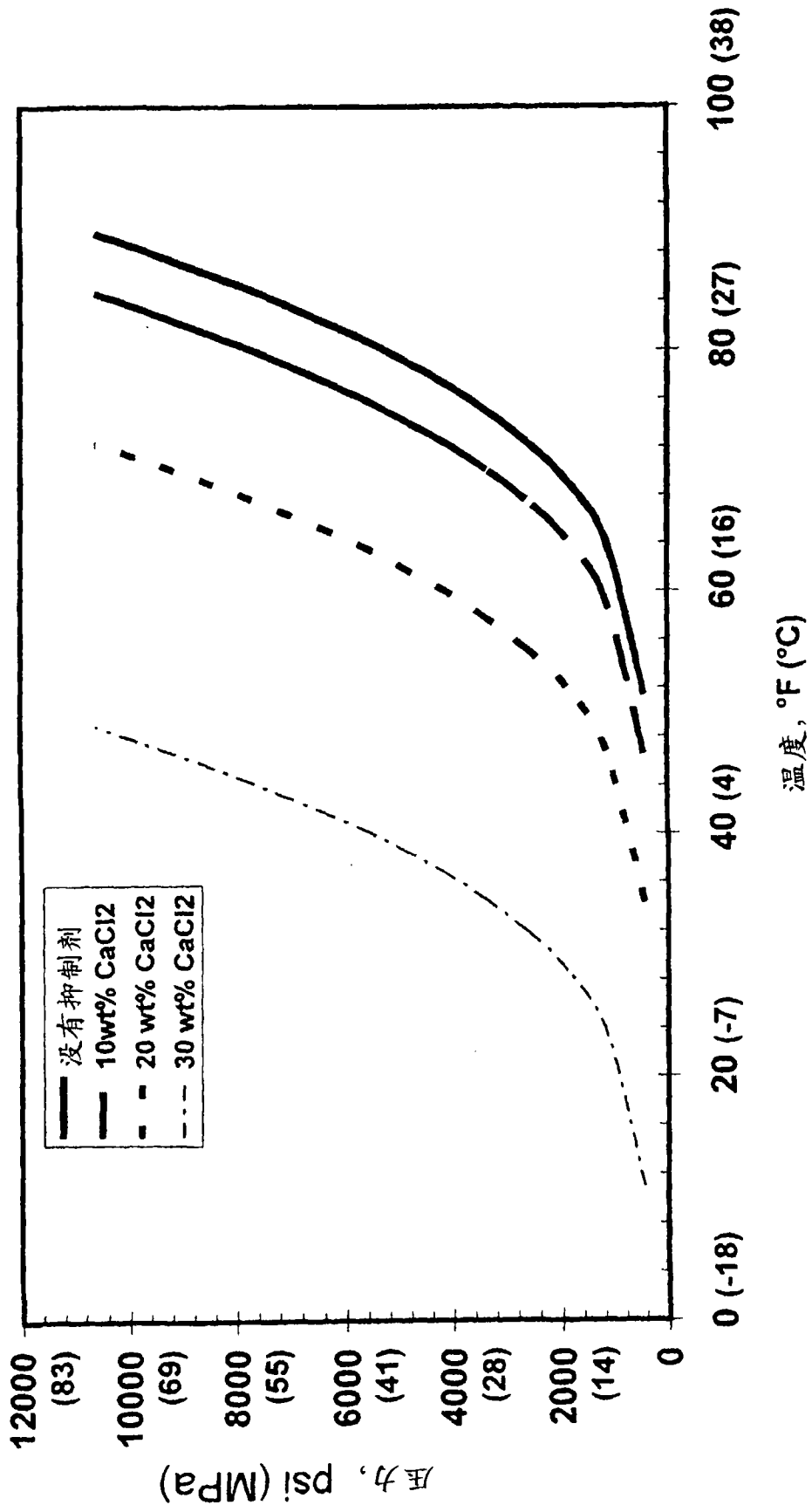


图 5

水合物相平衡
甲酸钾溶液和参考气体混合物

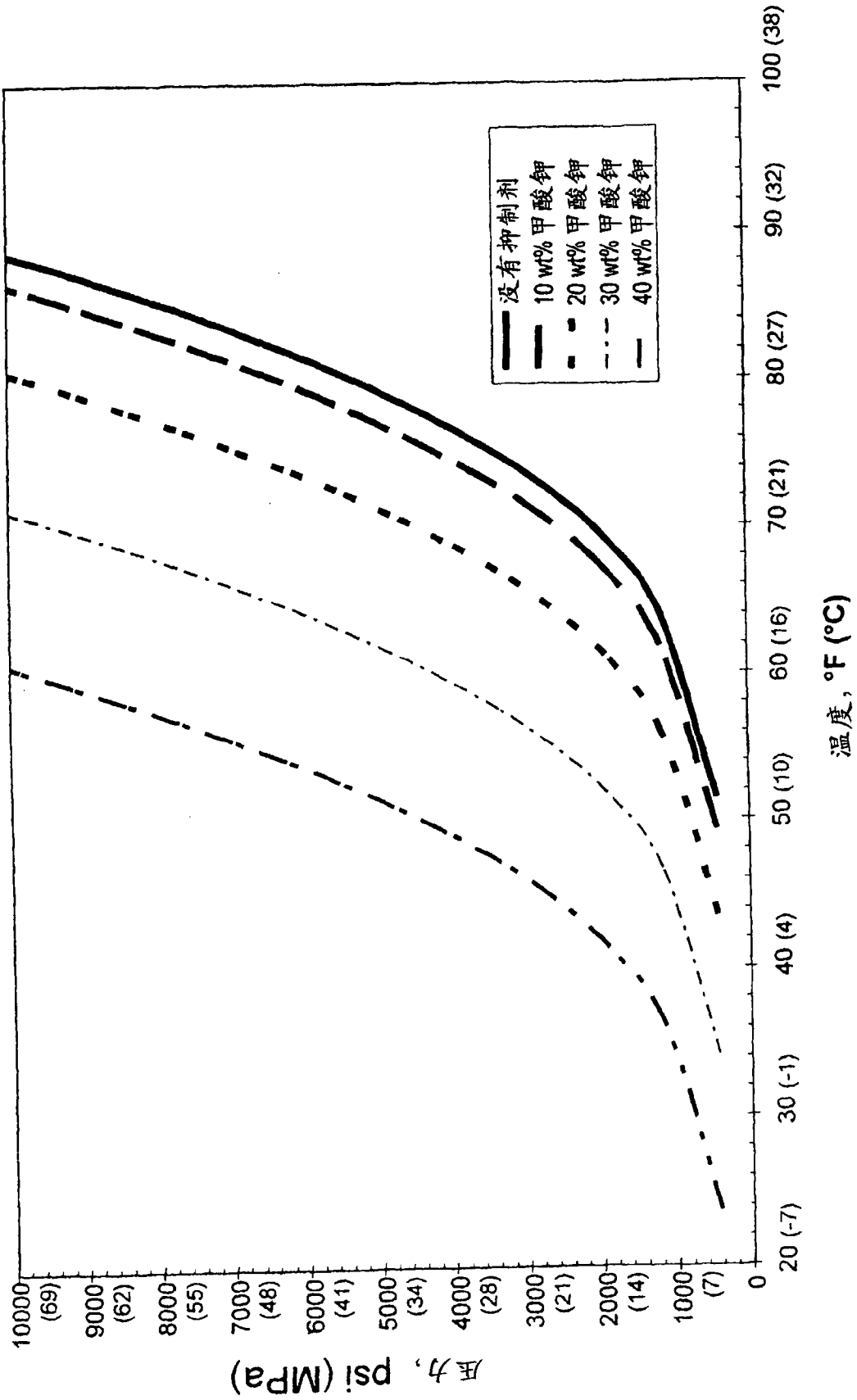


图6

粘度 (4%VES, CaCl₂, 100°F (38°C))

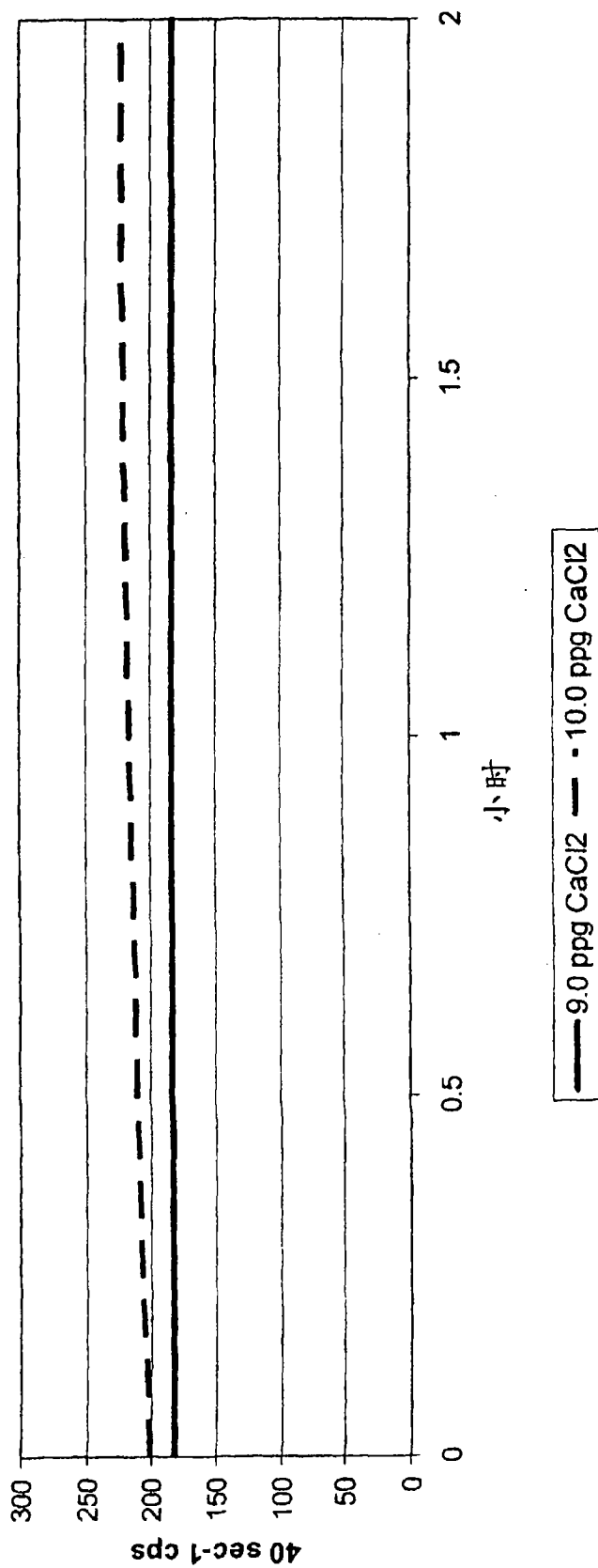


图7

粘度 (4%VES, CaCl₂, 150°F (66°C))

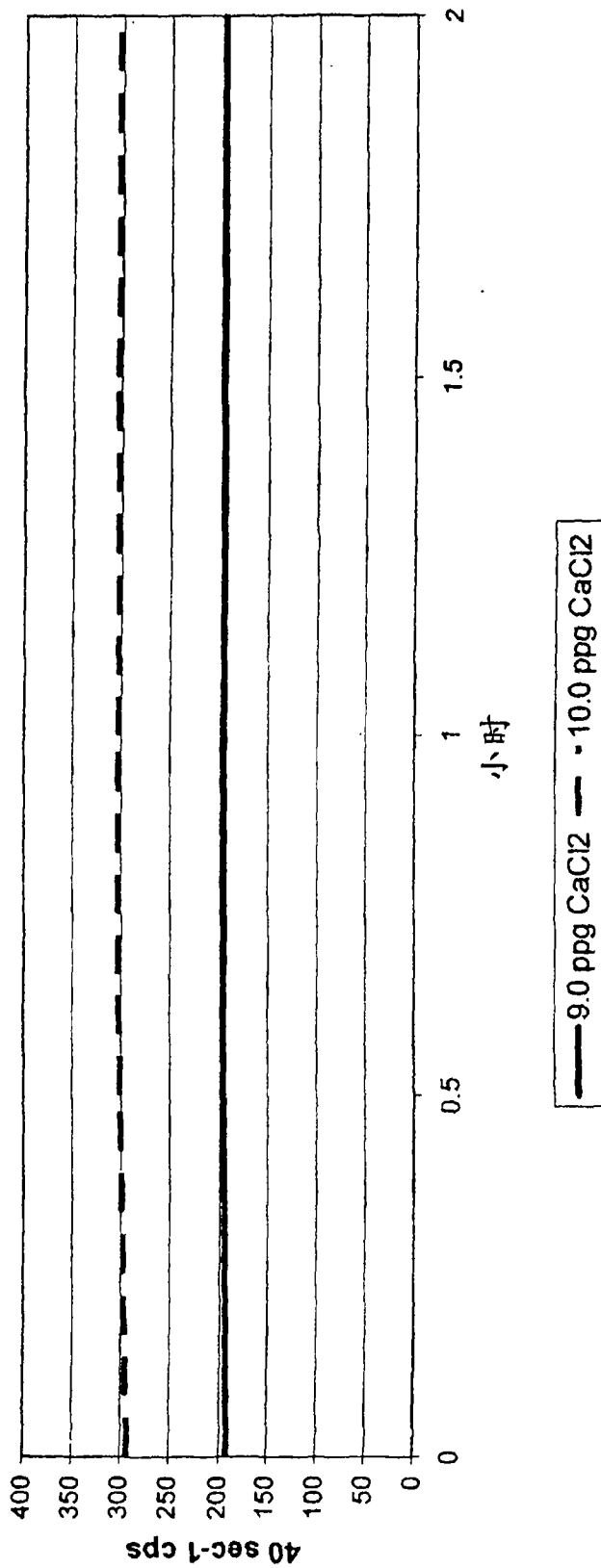


图8

粘度 (6%VES, CaCl₂, 175°F(79°C))

