



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104419396 B

(45)授权公告日 2018.02.02

(21)申请号 201310372987.5

E21B 43/26(2006.01)

(22)申请日 2013.08.23

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104419396 A

CN 103261365 A, 2013.08.21, 说明书第13-28, 34-42, 67-75, 109-114, 125, 130段.

CN 1608168 A, 2005.04.20, 全文.

(43)申请公布日 2015.03.18

CN 102093874 A, 2011.06.15, 全文.

(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

M.F.Fakoya. Rheological Properties of Surfactant-based and Polymeric Nano-Fluids, SPE163921. 《SPE/ICoTA Coiled Tubing & Well Intervention Conference & Exhibition》. 2013, 1-17.

(72)发明人 杨江 崔伟香 邱晓惠 管保山 卢拥军

审查员 陈委涛

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 姚亮

(51) Int. Cl.

C09K 8/68(2006.01)

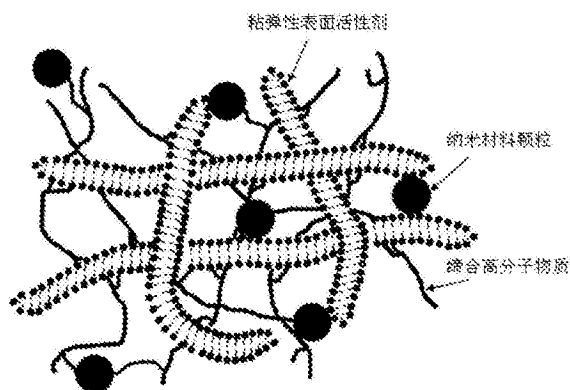
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种纳米复合压裂液及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明提供一种纳米复合压裂液及其制备方法与应用。以该纳米复合压裂液的总重量为基准,其原料组成包括:粘弹性表面活性剂0.5-5%、纳米材料0.05-3%、缔合高分子物质0.1-0.5%以及水余量。该纳米复合压裂液的制备方法包括以下步骤:将缔合高分子物质加入到水中并搅拌均匀,然后依次加入粘弹性表面活性剂和纳米材料(若包括盐类物质则最后加入),搅拌均匀后,得到所述的纳米复合压裂液。该纳米复合压裂液能够应用于油气藏压裂改造中。本发明的纳米复合压裂液具有粘弹性表面活性剂用量低、制备方法简单、滤失量小、携砂性好等优点。



1. 一种纳米复合压裂液,以所述纳米复合压裂液的总重量为基准,其原料组成包括:具有二个疏水基团和二个亲水基团的总碳链长度为36的酰胺氧化胺,即二聚酰胺氧化胺1%、十二烷基聚丙烯酰胺聚合物0.1%、粒径为20-30nm的ZnO纳米颗粒0.08%以及水余量;

所述纳米复合压裂液是按照以下方法制备的:

将十二烷基聚丙烯酰胺聚合物加入到水中并搅拌均匀,然后依次加入二聚酰胺氧化胺和ZnO纳米颗粒,搅拌均匀后,得到所述纳米复合压裂液。

一种纳米复合压裂液及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米复合压裂液及其制备方法与应用,属于石油开采领域中的油气田开发技术领域。

背景技术

[0002] 随着油气藏开采的不断深入,低渗透储层的改造越来越成为主要的开发领域,因此压裂改造技术已经成为油气田开发的一项重要增产措施。而作为压裂改造的工作液,低伤害高效能压裂液已经成为压裂液研究的热门及发展趋势。自上世纪90年代逐步开发应用的粘弹性表面活性剂(VES)压裂液具有较好的粘弹性、无残渣及低伤害等特点,因此已作为理想的压裂改造用液体成为国内外学者的主要研究对象。但是,粘弹性表面活性剂压裂液在应用过程中也存在滤失量高,表面活性剂用量大等方面局限而限制了它的应用。

[0003] 将现有表面活性剂压裂液的性能优化,开发更具滤失量小、用量小、性能好的粘弹性表面活性剂压裂液已成为业内人士的共同研究方向。CN102093874A公开了一种阴离子型纳米复合压裂液,其采用以脂肪酸甲酯磺酸钠等阴离子表面活性剂为主剂,甜菜碱等两性表面活性剂为助剂,与纳米二氧化硅、碳酸钙等纳米颗粒复合,能够使压裂液用于50-100℃的地层。US7544643B2公开了一种压电、热电纳米材料与粘弹性表面活性剂复合的体系,其可以稳定高温下耐剪切的稳定性,同时加入纳米颗粒的粘弹性表面活性剂压裂液滤失量明显减少。但是,上述现有技术中的粘弹性表面活性剂压裂液的粘弹性和携砂性等性能还有待提高。

[0004] 因此,研发出一种含有粘弹性表面活性剂的纳米复合压裂液仍是本领域亟待解决的问题之一。

发明内容

[0005] 为解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种纳米复合压裂液及其制备方法与应用。本发明的纳米复合压裂液具有粘弹性表面活性剂用量低、制备方法简单、滤失量小、携砂性好等优点。

[0006] 为达上述目的,本发明提供一种纳米复合压裂液,以所述纳米复合压裂液的总重量为基准,其原料组成包括:粘弹性表面活性剂0.5-5%;纳米材料0.05-3%;缔合高分子物质0.1-0.5%以及水余量。

[0007] 根据本发明的具体实施方式,优选地,以所述纳米复合压裂液的总重量为基准,其原料组成还包括盐类物质0.1-8%。

[0008] 在上述纳米复合压裂液中,优选地,所述纳米材料包括SiO₂、ZnO、LiTaO₃、BaTiO₃、SrTiO₃、PbZrTiO₃、KNbO₃和BiFeO₃等中的一种或几种的组合。更优选地,所述纳米材料为ZnO。

[0009] 在上述纳米复合压裂液中,优选地,所述纳米材料的颗粒粒径为10-200nm。

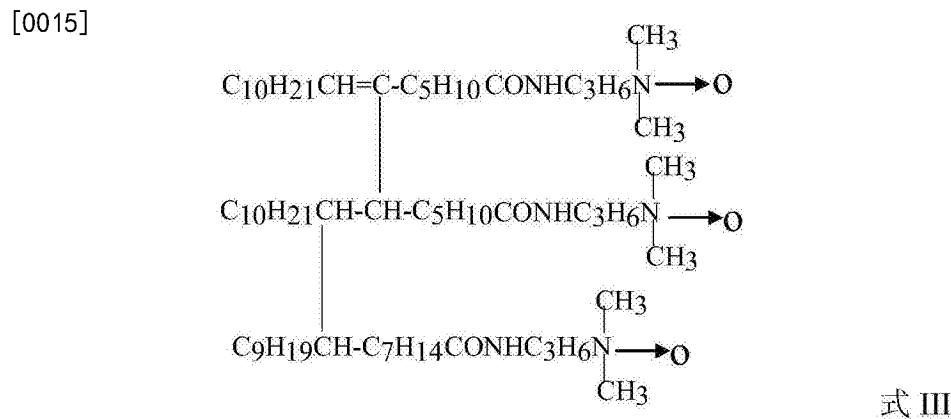
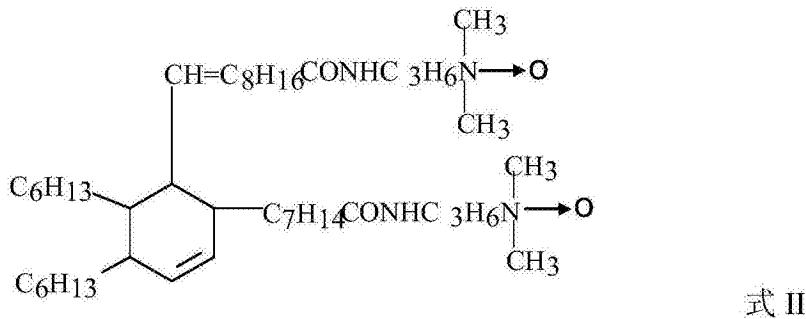
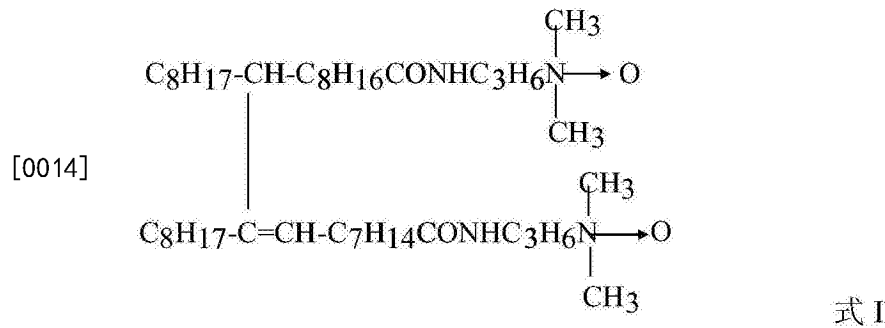
[0010] 在本发明的纳米复合压裂液中,通过加入纳米材料,能够改善粘弹性表面活性剂

的性能,可以大幅度降低表面活性剂的用量;而且,纳米材料颗粒能够与粘弹性表面活性剂胶束形成缔合作用增强胶束的空间网络结构,增强压裂液的耐温性能,同时在使用过程中能够形成类似聚合物应用过程中形成的滤饼,有效降低滤失量。

[0011] 在上述纳米复合压裂液中,优选地,所述粘弹性表面活性剂包括两性表面活性剂,所述两性表面活性剂包括油酸钠、油酰基牛磺酸钠、烷基氧化胺和烷基酰胺丙基氧化胺等中的一种或几种的组合;其中,所述烷基的碳链长度为18-22。

[0012] 在上述纳米复合压裂液中,优选地,所述粘弹性表面活性剂还可以包括具有二个亲水基团或三个亲水基团和二一个疏水基团或三个疏水基团的酰胺氧化胺以及具有二个亲水基团或三个亲水基团和二一个疏水基团或三个疏水基团的牛磺酸钠中的一种或两种的组合,其中,所述酰胺氧化胺和所述牛磺酸钠的总碳链长度分别为36-54。也就是说,所述粘弹性表面活性剂可以包括总碳链长度为36-54的二聚酰胺氧化胺和/或三聚酰胺氧化胺。

[0013] 其中,所述具有二个亲水基团或三个亲水基团和二一个疏水基团或三个疏水基团的酰胺氧化胺具有如下式I、式II或式III所示的结构:



[0016] 根据本发明的具体实施方案,优选地,在上述纳米复合压裂液中,所述具有二个亲

水基团或三个亲水基团和二个疏水基团或三个疏水基团的酰胺氧化胺是按照以下方法制备得到的:使多聚脂肪酸与有机胺反应得到酰胺中间体,再使所述酰胺中间体进一步与过氧化氢反应,得到所述的具有二个亲水基团或三个亲水基团和二个疏水基团或三个疏水基团的酰胺氧化胺。其中,多聚脂肪酸与有机胺的反应条件可以参考申请号为201310101432.7的专利申请(申请日:2013年03月27日,发明名称:一种自转向酸化液及其在油气田增产酸化中的应用,本发明将该申请的全文引用于此作为参考)的实施例1和2中的二聚十八烷基酰胺及三聚十八烷基酰胺的合成条件。多聚脂肪酸与有机胺反应得到的酰胺中间体可以包括二聚十八烷基酰胺和/或三聚十八烷基酰胺等二聚酰胺和/或三聚酰胺。酰胺中间体与过氧化氢的反应条件可以由本领域技术人员进行常规的调控,优选地,该反应条件可以为:在75-76°C的条件下反应4小时。

[0017] 其中,所述多聚脂肪酸为工业化产品,也可参照美国专利US5001260、US6187903中的记载由不饱和脂肪酸反应获得,式II、式III所示的化合物为可能异构体。二聚脂肪酸与摩尔比1:2的胺反应可以生成二聚酰胺氧化胺,同样原理,三聚脂肪酸与摩尔比1:3的胺反应可以生成三聚酰胺氧化胺。

[0018] 根据本发明的具体实施方案,优选地,在上述纳米复合压裂液中,所述二个亲水基团或三个亲水基团和二个疏水基团或三个疏水基团的牛磺酸钠可以根据US2009/0291864A1中所公开的合成方法获得。

[0019] 此外,所述粘弹性表面活性剂还可以包括其他阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂中的一种或几种的组合作为助表面活性剂。所述阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂均可以为本领域常规使用的表面活性剂。这些助表面活性剂与两性表面活性剂主剂的比例可以由本领域技术人员进行常规的选择和调节。优选地,以所述粘弹性表面活性剂的总重量为基准,所述粘弹性表面活性剂包括阴离子表面活性剂10-50%、非离子表面活性剂1-10%、阳离子表面活性剂1-10%以及上述的两性表面活性剂余量。

[0020] 在上述纳米复合压裂液中,优选地,所述缔合高分子物质包括聚丙烯酰胺和/或聚丙烯酸。所述缔合高分子物质的分子链上还可以含有酰胺基、羧酸基、磺酸基和季铵基等中的一种或几种的组合。这些缔合高分子物质的结构可如CN102352232A(申请号:201110223102.6,申请日:2011年08月05日,发明名称:抗温抗盐聚合物清洁压裂液增稠剂及其制备方法,本发明将该申请的全文引用于此作为参考)以及CN1513890A(申请号:03135507.2,申请日:2003年07月28日,发明名称:AM/NaAA/AHAC三元疏水缔合聚合物及其合成方法,本发明将该申请的全文引用于此作为参考)中所示。更优选地,所述缔合高分子物质为疏水(十二烷基至二十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM)。

[0021] 在上述纳米复合压裂液中,优选地,所述缔合高分子物质的分子量为5,000-5,000,000。

[0022] 在本发明的纳米复合压裂液中,通过采用线性疏水的缔合高分子物质,能够与粘弹性表面活性剂之间产生物理相互作用,增加压裂液的粘度;而且本发明的缔合高分子物质没有残渣,对地层不会产生伤害。

[0023] 在上述纳米复合压裂液中,优选地,所述盐类物质包括氯化钠、氯化钾和氯化铵中的一种或几种的组合。

[0024] 本发明还提供上述纳米复合压裂液的制备方法,其包括以下步骤:

[0025] 当所述纳米复合压裂液的原料组成不包括盐类物质时,将缔合高分子物质加入到水中并搅拌均匀,然后依次加入粘弹性表面活性剂和纳米材料,搅拌均匀后,得到所述的纳米复合压裂液;

[0026] 当所述纳米复合压裂液的原料组成包括盐类物质时,将缔合高分子物质加入到水中并搅拌均匀,然后依次加入粘弹性表面活性剂、纳米材料和盐类物质,搅拌均匀后,得到所述的纳米复合压裂液。

[0027] 本发明还提供上述纳米复合压裂液在油气藏压裂改造中的应用。

[0028] 本发明的纳米复合压裂液可应用于油气藏的压裂改造,该压裂液具有较好的降滤失性以及粘弹性和携砂性,而且破胶后无残渣,对地层伤害低,所有产生的裂缝都是有效缝,从而提高油气藏的压裂改造效果,增加油气产量。

[0029] 本发明采用能够在水中形成多链大分子胶束的粘弹性表面活性剂,与尺寸为10-200nm的纳米材料颗粒以及缔合高分子物质之间发生缔合交联作用,实现动态下增加网状胶束,提高交联几率的作用,形成交联网状结构。本发明的纳米复合压裂液的交联网状结构如图1所示。本发明的纳米复合压裂液具有更好的耐温性能及耐剪切性能,并具有较好的降滤失性以及粘弹性、携砂性和流变性能,而且该纳米复合压裂液破胶后无残渣,对地层伤害低。

附图说明

[0030] 图1为本发明的纳米复合压裂液的交联网状结构示意图。

具体实施方式

[0031] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0032] 实施例1

[0033] 本实施例提供一种纳米复合压裂液,以所述纳米复合压裂液的总重量为基准,其原料组成包括:二十烷基酰胺丙基氧化胺(AM0)1%、疏水(十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM)0.1%、粒径为20-30nm的ZnO纳米颗粒0.08%以及水余量。

[0034] 本实施例的纳米复合压裂液是按照以下方法制备的:将疏水(十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM)加入到水中并搅拌均匀,然后依次加入二十烷基酰胺丙基氧化胺(AM0)和ZnO纳米颗粒,搅拌均匀后,得到所述的纳米复合压裂液。

[0035] 实施例2

[0036] 本实施例提供粘弹性表面活性剂压裂液(压裂液1)、粘弹性表面活性剂与纳米材料复合压裂液(压裂液2)以及实施例1的纳米复合压裂液(压裂液3)的粘度测试。

[0037] 本实施例中的粘弹性表面活性剂压裂液由二十烷基酰胺丙基氧化胺(AM0)1%及余量水组成(以所述粘弹性表面活性剂压裂液的总重量为基准)。

[0038] 本实施例中的粘弹性表面活性剂与纳米材料复合压裂液由二十烷基酰胺丙基氧化胺(AM0)1%、粒径为20-30nm的ZnO纳米颗粒0.08%及余量水组成(以所述粘弹性表面活性剂与纳米材料复合压裂液的总重量为基准)。

[0039] 采用RS600流变仪测试上述三种压裂液在60℃, 10–100s⁻¹下的粘度, 测试结果如表1所示。

[0040] 表1

剪切速率 (s ⁻¹)	压裂液 1 的粘度 (mPa·s)	压裂液 2 的粘度 (mPa·s)	压裂液 3 的粘度 (mPa·s)
10	137	198	979
20	73	108	560
32	64	78	420
47	39	63	308
68	28	38	220
100	25	29	157

[0041] 由表1可以看出, 实施例1的纳米复合压裂液的粘度明显高于其他两种压裂液的粘度, 由此可见, 实施例1的纳米复合压裂液具有较好的粘弹性, 因而具有良好的携砂性。而且, 实施例1的纳米复合压裂液的粘度在60℃及较高的剪切速度下, 仍能保持一定的粘度, 因而其具有较好的耐高温性能及耐剪切性能。

[0042] 实施例3

[0043] 本实施例提供一种纳米复合压裂液, 以所述纳米复合压裂液的总重量为基准, 其原料组成包括: 具有二个疏水基团和二亲水基团的总碳链长度为36的酰胺氧化胺, 即二聚酰胺氧化胺(DMO) 1%、疏水(十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM) 0.1%、粒径为20–30nm的ZnO纳米颗粒0.08%以及水余量。

[0044] 其中, 所述的二聚酰胺氧化胺(DMO)是按照以下方法制备的: 使201310101432.7的专利申请(申请日: 2013年03月27日, 发明名称: 一种自转向酸化液及其在油气田增产酸化中的应用, 本发明将该申请的全文引用于此作为参考)的实施例1所合成的二聚十八烷基酰胺20g、过氧化氢(质量浓度为30%) 6.9g、水27.3g以及丙二醇11.5g在75–76℃的条件下反应4小时, 即可制备得到所述的二聚酰胺氧化胺(DMO)。

[0045] 本实施例的纳米复合压裂液是按照以下方法制备的: 将疏水(十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM)加入到水中并搅拌均匀, 然后依次加入二聚酰胺氧化胺(DMO)和ZnO纳米颗粒, 搅拌均匀后, 得到所述的纳米复合压裂液。

[0046] 实施例4

[0047] 本实施例提供粘弹性表面活性剂压裂液(压裂液4)、粘弹性表面活性剂与纳米材料复合压裂液(压裂液5)以及实施例3的纳米复合压裂液(压裂液6)的粘度测试。

[0048] 本实施例中的粘弹性表面活性剂压裂液由二聚酰胺氧化胺(DMO) 1%及余量水组成(以所述粘弹性表面活性剂压裂液的总重量为基准)。

[0049] 本实施例中的粘弹性表面活性剂与纳米材料复合压裂液由二聚酰胺氧化胺1%、粒径为20–30nm的ZnO纳米颗粒0.08%及余量水组成(以所述粘弹性表面活性剂与纳米材料复合压裂液的总重量为基准)。

[0050] 采用RS600流变仪测试上述三种压裂液在60℃, 10–100s⁻¹下的粘度, 剪切速率为100s⁻¹的测试结果如表2所示。

[0051] 表2

[0053]	压裂液 4 的粘度 (mPa·s)	压裂液 5 的粘度 (mPa·s)	压裂液 6 的粘度 (mPa·s)
	30	41	95

[0054] 由表2可以看出,实施例3的纳米复合压裂液的粘度明显高于其他两种压裂液的粘度,由此可见,实施例3的纳米复合压裂液具有较好的粘弹性,因而具有良好的携砂性。而且,实施例3的纳米复合压裂液的粘度在60℃及较高的剪切速度下,仍能保持一定的粘度,因而其具有较好的耐温性能及耐剪切性能。

[0055] 实施例5

[0056] 本实施例提供一种纳米复合压裂液,以所述纳米复合压裂液的总重量为基准,其原料组成包括:油酸钠(NaOA) 1.5%、KCl 3%、疏水(十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM) 0.15%、粒径为20-30nm的SiO₂纳米颗粒1%以及水余量。

[0057] 本实施例的纳米复合压裂液是按照以下方法制备的:将疏水(十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM)加入到水中并搅拌均匀,然后依次加入油酸钠(NaOA)、SiO₂纳米颗粒和KCl,搅拌均匀后,得到所述的纳米复合压裂液。

[0058] 实施例6

[0059] 本实施例提供粘弹性表面活性剂压裂液(压裂液7)、粘弹性表面活性剂与纳米材料复合压裂液(压裂液8)以及实施例5的纳米复合压裂液(压裂液9)的粘度测试。

[0060] 本实施例中的粘弹性表面活性剂压裂液由油酸钠(NaOA) 1.5%、KCl 3%及余量水组成(以所述粘弹性表面活性剂压裂液的总重量为基准)。

[0061] 本实施例中的粘弹性表面活性剂与纳米材料复合压裂液由油酸钠(NaOA) 1.5%、KCl 3%、粒径为20-30nm的SiO₂纳米颗粒1%及余量水组成(以所述粘弹性表面活性剂与纳米材料复合压裂液的总重量为基准)。

[0062] 采用RS600流变仪测试上述三种压裂液在30℃, 100s⁻¹下的粘度,测试结果如表3所示。

[0063] 表3

[0064]

压裂液7的粘度(mPa·s)	压裂液8的粘度(mPa·s)	压裂液9的粘度(mPa·s)
100	120	210

[0065] 由表3可以看出,实施例5的纳米复合压裂液的粘度明显高于其他两种压裂液的粘度,由此可见,实施例5的纳米复合压裂液具有较好的粘弹性,因而具有良好的携砂性。

[0066] 实施例7

[0067] 本实施例提供一种纳米复合压裂液,以所述纳米复合压裂液的总重量为基准,其原料组成包括:油酰基牛磺酸钠(NaOT) 3%、NaCl 6%、疏水(十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM) 0.15%、粒径为20-30nm的SiO₂纳米颗粒1%以及水余量。

[0068] 本实施例的纳米复合压裂液是按照以下方法制备的:将疏水(十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM)加入到水中并搅拌均匀,然后依次加入油酰基牛磺酸钠(NaOT)、SiO₂纳米颗粒和NaCl,搅拌均匀后,得到所述的纳米复合压裂液。

[0069] 实施例8

[0070] 本实施例提供粘弹性表面活性剂压裂液(压裂液10)、粘弹性表面活性剂与纳米材

料复合压裂液(压裂液11)以及实施例7的纳米复合压裂液(压裂液12)的粘度测试。

[0071] 本实施例中的粘弹性表面活性剂压裂液由油酰基牛磺酸钠(NaOT)3%、NaCl6%及余量水组成(以所述粘弹性表面活性剂压裂液的总重量为基准)。

[0072] 本实施例中的粘弹性表面活性剂与纳米材料复合压裂液由油酰基牛磺酸钠(NaOT)3%、NaCl6%、粒径为20-30nm的SiO₂纳米颗粒1%及余量水组成(以所述粘弹性表面活性剂与纳米材料复合压裂液的总重量为基准)。

[0073] 采用RS600流变仪测试上述三种压裂液在30℃,100s⁻¹下的粘度,测试结果如表4所示。

[0074] 表4

[0075]

压裂液10的粘度(mPa·s)	压裂液11的粘度(mPa·s)	压裂液12的粘度(mPa·s)
230	280	357

[0076] 由表4可以看出,实施例7的纳米复合压裂液的粘度明显高于其他两种压裂液的粘度,由此可见,实施例7的纳米复合压裂液具有较好的粘弹性,因而具有良好的携砂性。

[0077] 实施例9

[0078] 本实施例提供一种纳米复合压裂液,以所述纳米复合压裂液的总重量为基准,其原料组成包括:二十烷基酰胺丙基氧化胺(AMO)1%、KCl2%、疏水(十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM)0.15%、粒径为20-30nm的ZnO纳米颗粒1.5kg/m³(以所述纳米复合压裂液的总体积为基准)以及水余量。

[0079] 本实施例的纳米复合压裂液是按照以下方法制备的:将疏水(十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM)加入到水中并搅拌均匀,然后依次加入二十烷基酰胺丙基氧化胺(AMO)、ZnO纳米颗粒和KCl,搅拌均匀后,得到所述的纳米复合压裂液。

[0080] 实施例10

[0081] 本实施例提供粘弹性表面活性剂压裂液(压裂液13)、粘弹性表面活性剂与缔合高分子物质复合压裂液(压裂液14)以及实施例9的纳米复合压裂液(压裂液15)的滤失实验。

[0082] 本实施例中的粘弹性表面活性剂压裂液由二十烷基酰胺丙基氧化胺(AMO)1%、KCl2%及余量水组成(以所述粘弹性表面活性剂压裂液的总重量为基准)。

[0083] 本实施例中的粘弹性表面活性剂与缔合高分子物质复合压裂液由二十烷基酰胺丙基氧化胺(AMO)1%、KCl2%、疏水(十二烷基)聚丙烯酰胺聚合物(HMPAM)0.15%及余量水组成(以该粘弹性表面活性剂与缔合高分子物质复合压裂液的总重量为基准)。

[0084] 滤失实验采用静态滤失装置和油饱和的3厘米直径砂岩芯,该砂岩芯的盐水渗透率为10-12mD,滤失实验在6.9MPa、60℃下进行测试,实验进行60分钟后,测得滤失体积,结果如表5所示。

[0085] 表5

[0086]

压裂液13的滤失体积(mL)	压裂液14的滤失体积(mL)	压裂液15的滤失体积(mL)
90	26	11

[0087] 由表5可以看出,实施例9的纳米复合压裂液的滤失量明显小于其他两种压裂液。

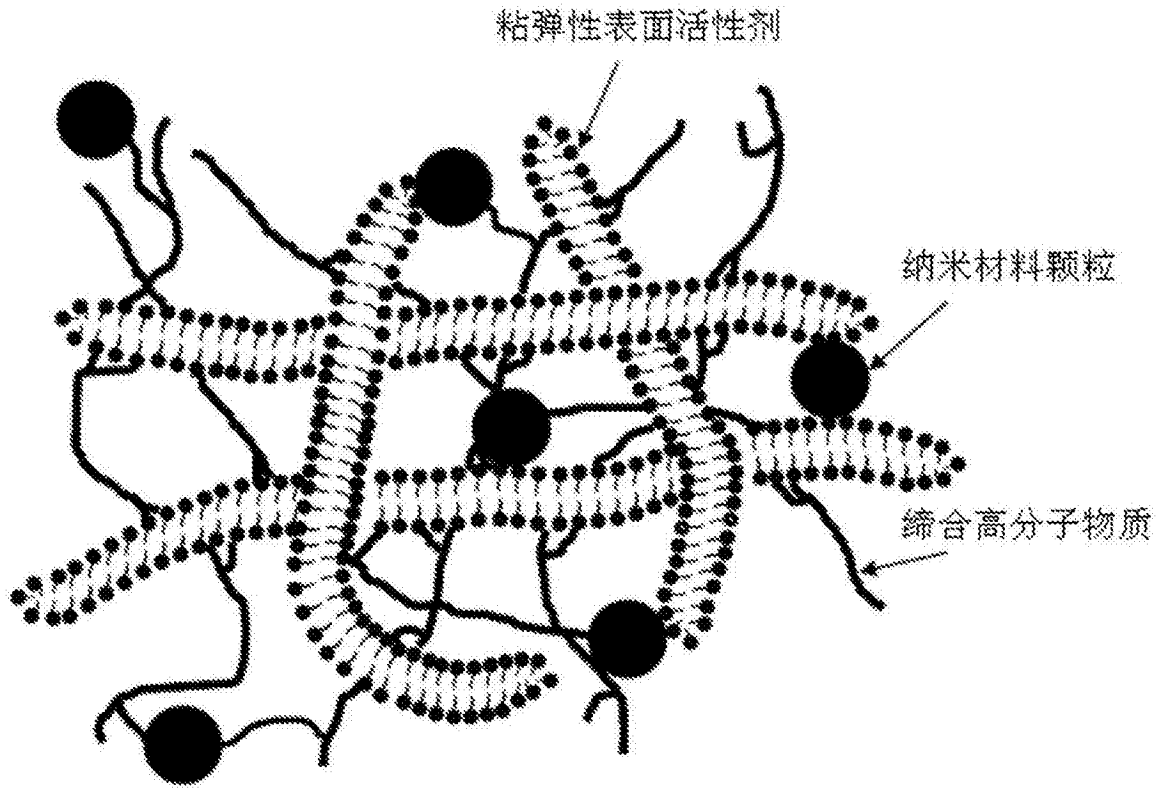


图1