



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101014681 B

(45) 授权公告日 2011.04.06

(21) 申请号 200480043758.8

(22) 申请日 2004.08.06

(85) PCT申请进入国家阶段日
2007.02.05

(86) PCT申请的申请数据
PCT/IT2004/000454 2004.08.06

(87) PCT申请的公布数据
WO2006/013597 EN 2006.02.09

(73) 专利权人 蓝宝迪有限公司
地址 意大利阿比扎特

(72) 发明人 L · 默林 G · 德斯特凡洛
G · 利巴希

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 徐迅

(51) Int. Cl.

C09K 8/035 (2006.01)

E21B 43/25 (2006.01)

E21B 43/26 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1443780 A, 2003.09.24, 全文 .

US 5771971 A, 1998.06.30, 全文 .

US 2002155956 A, 2002.10.24, 全文 .

CN 86105351 A, 1987.03.04, 全文 .

审查员 屠忻

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 7 页

(54) 发明名称

用于钻探工业的粘土抑制剂

(57) 摘要

本发明涉及一种抑制钻探作业中的粘土水合的方法, 该方法包括使用包含 0.2-5 重量% 的环己烷二胺和 / 或其盐的水基钻井液。

1. 一种用来抑制钻探作业中的粘土水合的方法,该方法包括使用包含 0.2-5 重量%的 1,2- 环己烷二胺和 / 或其盐的水基钻井液。
2. 如权利要求 1 所述的用来抑制钻探作业中的粘土水合的方法,其特征在于,该方法包括使用包含 2-4 重量%的 1,2- 环己烷二胺和 / 或其盐的水基钻井液。
3. 如权利要求 2 所述的用来抑制钻探作业中的粘土水合的方法,其特征在于,该方法包括 2-4 重量%的 1,2- 二氨基环己烷,所述 1,2- 二氨基环己烷来自提纯过的 1,2- 二氨基环己烷。
4. 如权利要求 2 所述的用来抑制钻探作业中的粘土水合的方法,其特征在于,该方法包括 2-4 重量%的 1,2- 二氨基环己烷,所述 1,2- 二氨基环己烷来自工业级 1,2- 二氨基环己烷。
5. 水基钻井液,该钻井液包含 0.2-5 重量%的 1,2- 二氨基环己烷和 / 或其盐。
6. 如权利要求 5 所述的水基钻井液,其特征在于,所述钻井液包含 2-4 重量%的 1,2- 二氨基环己烷和 / 或其盐。
7. 如权利要求 6 所述的水基钻井液,其特征在于,所述钻井液包含 2-4 重量%的 1,2- 二氨基环己烷,所述 1,2- 二氨基环己烷获自提纯过的 1,2- 二氨基环己烷。
8. 如权利要求 6 所述的水基钻井液,其特征在于,所述钻井液包含 2-4 重量%的 1,2- 二氨基环己烷,所述 1,2- 二氨基环己烷获自工业级 1,2- 二氨基环己烷。

用于钻探工业的粘土抑制剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于钻探工业的粘土水合抑制剂,该抑制剂是能够有效抑制粘土(也被称为页岩)的溶胀的产品,所述粘土与钻探中所用的液体以及石油工业的油井和气井的结构相接触。

[0002] 本发明的粘土水合抑制剂是 1,2-二氨基环己烷及其盐。

[0003] 在旋转钻井中,钻井液在地下的井内循环,从钻头携带碎屑,将这些碎屑输送到地表。

[0004] 同时,钻井液还对钻头进行冷却和清洁,减小钻杆柱和钻出的孔之间的摩擦,还对钻井暴露出的部分进行稳定化。

[0005] 通常钻井液形成低渗透性的滤饼,以便对周围的地质组成造成的渗透性进行密封。

[0006] 可以根据钻井液的液体基质对其进行分类:包含悬浮在油连续相中的固体颗粒的油基液体,可以用油乳化水或盐水。

[0007] 或者包含悬浮在水或盐水中的固体颗粒的水基液体。

[0008] 可以有意识地向水基钻井液中加入各种固体,或者水基钻井液中本身可以包含各种固体:

[0009] a) 使钻井液具有粘度和过滤性质的有机胶体或粘土;

[0010] b) 不溶性无机材料,以提高钻井液的密度;

[0011] c) 在钻井操作过程中,构成物固体会分散在钻井液中。

[0012] 分散在钻井液中的构成物固体包括由钻探形成的碎屑,以及周围的不稳定构成物形成的泥土和固体。

[0013] 当构成物形成的固体是发生溶胀的粘土矿物质的时候,可能会牺牲钻探时间和提高成本。

[0014] 粘土通常由具有暴露的表面羟基的小片形成。

[0015] 多价原子会在粘土的表面上形成负电荷,在此情况下,阳离子会吸附在该表面上。

[0016] 这些阳离子可以是可交换的。

[0017] 粘土结构中的取代基以及可交换阳离子的存在会对粘土在水中的溶胀趋势造成影响。

[0018] 例如,表面水合会造成被吸附在粘土表面上的水分子溶胀。所有种类的粘土都可通过这种方式溶胀。

[0019] 另一种溶胀被称为渗透溶胀,在此情况下,层间离子浓度滤去粘土单元层之间的水,使粘土溶胀。仅有一些粘土能够发生渗透溶胀。

[0020] 所有种类的粘土溶胀都会造成一系列的问题。

[0021] 粘土溶胀会增大钻杆柱和钻孔壁之间的摩擦力。还会造成钻井液循环的损失,卡住钻杆柱和钻头。

[0022] 因此,开发有效的粘土溶胀抑制剂对于油气勘探工业是很重要的。

[0023] 本发明致力于寻求解决这些困难的方案。

背景技术

[0024] 已知许多粘土抑制剂包括使用氯化钾之类的无机盐,氯化钾能够有效抑制粘土溶胀,这是本领域技术人员众所周知的。

[0025] 人们已经提交了很多描述可用来抑制粘土溶胀的技术或产品的专利。仅作为例子而非完全总结专利文献,我们可以列出基于以下物质的抑制剂组合物:

[0026] a) 无机磷酸盐,参见 US4605068 (YOUNG 等人);

[0027] b) 聚烷氧二胺及其盐,参见 Patel 等人的 US6484821、US6609578、US6247543 和 US20030106718;

[0028] c) 胆碱衍生物,参见 US5908814 (PATEL 等人);

[0029] d) 亚甲基二胺低聚物及其盐,参见 US5771971 (HORTON 等人) 和 US20020155956 (CHAMBERLAIN 等人)。

[0030] 具体来说,US5771971 描述了链长等于或小于 8 的二胺的应用,但是并未描述 1,2-二氨基环己烷之类的脂环二胺的应用。

[0031] 在 US5771971 中还注意到,在特定应用的 pH 范围内,粘土抑制剂(胺或二胺)应完全或几乎完全质子化。

[0032] 1,6-己二胺在 pH 值 = 10 的条件下有很高百分比的胺基转化为二铵离子(85%),而 1,2-乙二胺的转化比仅为 0.31%。

[0033] 在 US5771971 中,认为这种现象的原因是 1,6-己二胺的两个胺单元被六个亚甲基分隔,亚甲基具有正诱导效应;因此发现 1,6-己二胺相对于目前使用的粘土抑制剂具有一些优点。

发明内容

[0034] 现在发现,1,2-二氨基环己烷及其盐的脂环结构对粘土溶胀的稳定化效果具有正面影响。

[0035] 已经发现 1,2-二氨基环己烷及其盐是可用于石油工业的极佳的粘土水合抑制剂,能够有效地抑制地表下构造中的粘土溶胀。

[0036] 因此本发明的一个基本目标是一种抑制钻探作业中的粘土水合的方法,该方法包括使用包含 0.2-5 重量%、优选 2-4 重量%的 1,2-环己烷二胺和 / 或其盐的水基钻井液。

[0037] 本发明另一方面涉及一种水基钻井液,该钻井液包含 0.2-5 重量%、优选 2-4 重量%的 1,2-二氨基环己烷和 / 或其盐。

[0038] 可用来实现本发明的 1,2-二氨基环己烷的盐是无机类的盐或有机类的盐,优选的盐是与 HCl 和乙酸之类的单羧酸形成的盐。

[0039] 使用纯化过的 1,2-二氨基环己烷(约 99 重量%)、70 重量%的工业级 1,2-二氨基环己烷和 53 重量%的工业级 1,2-二氨基环己烷对本发明的粘土抑制剂和现有技术的粘土抑制剂进行应用测试。

[0040] 工业级 1,2-二氨基环己烷还包含 1,6-己二胺,还包含少量的以下化合物,例如: 2-甲基-1,5-戊二胺、六亚甲基亚胺、2-(氨基甲基)环戊胺。

[0041] 提纯的和工业级 1,2-二氨基环己烷可以在市场上购得 ;这两种分别包含 90-99 重量%和 40-89 重量%的 1,2-二氨基环己烷的产品均可用作根据本发明的粘土抑制剂。

[0042] 1,2-环己烷二胺和 / 或其盐在任意 pH 范围内都是有效的,可以直接加入水基钻井泥浆中。

[0043] 所述水基钻井泥浆包含本领域技术人员众所周知的水基连续相和常用的添加剂,例如加重材料 (weight material) 和增粘剂 ;向钻井泥浆中加入添加剂和本发明的粘土抑制剂的次序并不重要。

[0044] 可用的加重材料可选自 :重晶石、赤铁矿、氧化铁、碳酸钙、碳酸镁、有机和无机镁盐、氯化钙、溴化钙、氯化镁、卤化锌以及它们的组合。

[0045] 所述水基连续相可选自 :淡水、海水、盐水、水与水溶性有机化合物的混合物、以及它们的混合物。

[0046] 可通过进行应用测试来确定 1,2-二氨基环己烷 (及其市售混合物) 抑制膨润土粘土在水性液体中的溶胀的能力,并将其抑制膨润土溶胀的能力与众所周知的氯化钾粘土抑制剂的能力相比。

[0047] 应用测试中使用以下的方法 :

[0048] 将 350 克自来水和 10 克 (10ppb) 粘土抑制剂加入清洁的玻璃缸中。

[0049] 加入 10 克 (10ppb) 膨润土,用 Hamilton Beach Shaker 对该混合物 (泥浆) 震荡 30 分钟。

[0050] 将所有样品的 pH 值调节至 12,但是空白泥浆除外,空白泥浆的 pH 值 = 8。

[0051] 该混合物在 150 °F 滚动 16 小时,然后使用 Fann 35A Viscometer 测量其流变性。

[0052] 再次实施该步骤,直至泥浆粘度过大无法测量。

[0053] 附图简述

[0054] 这些实施例如上文所述和附图所示实施。

[0055] 在附图中使用以下缩写来描述泥浆中所含的粘土抑制剂 :

[0056] 基质 = 不含粘土抑制剂的空白泥浆 ;

[0057] KCl = 购自 Aldrich Chemicals Co. 的氯化钾 ;

[0058] DCH = 提纯过的 1,2-二氨基环己烷 (购自 Dupont, US, 99 重量%)

[0059] DCH99 = 提纯过的 1,2-二氨基环己烷 (购自 Dupont, US, 99 重量%)

[0060] 粗制 DCH = 70 重量%的工业级 1,2-二氨基环己烷

[0061] DCH 尾料 (tail) = 53 重量%的工业级 1,2-二氨基环己烷

[0062] 图 1 和图 5 给出了屈服点数值。

[0063] 图 2 和图 6 给出了塑性粘度数据。

[0064] 图 3 给出了 10" 凝胶数据。

[0065] 图 4 给出了 10' 凝胶数据。

[0066] 图 7 给出了 600rpm 的流变数据。

[0067] 结果显示, (即使是具有不同等级纯度的) 1,2-二氨基环己烷,是优良的粘土水合抑制剂。

[0068] 尽管已经以优选实施方式的形式描述了本发明的组合物和方法,但是对本领域技术人员显而易见的是,可以对本文所述方法进行许多改变,而不背离本发明的理念和范围。

所有这些对本领域技术人员是显而易见的类似替代和改变都包括在所附权利要求书所限定的本发明范围和理念之内。

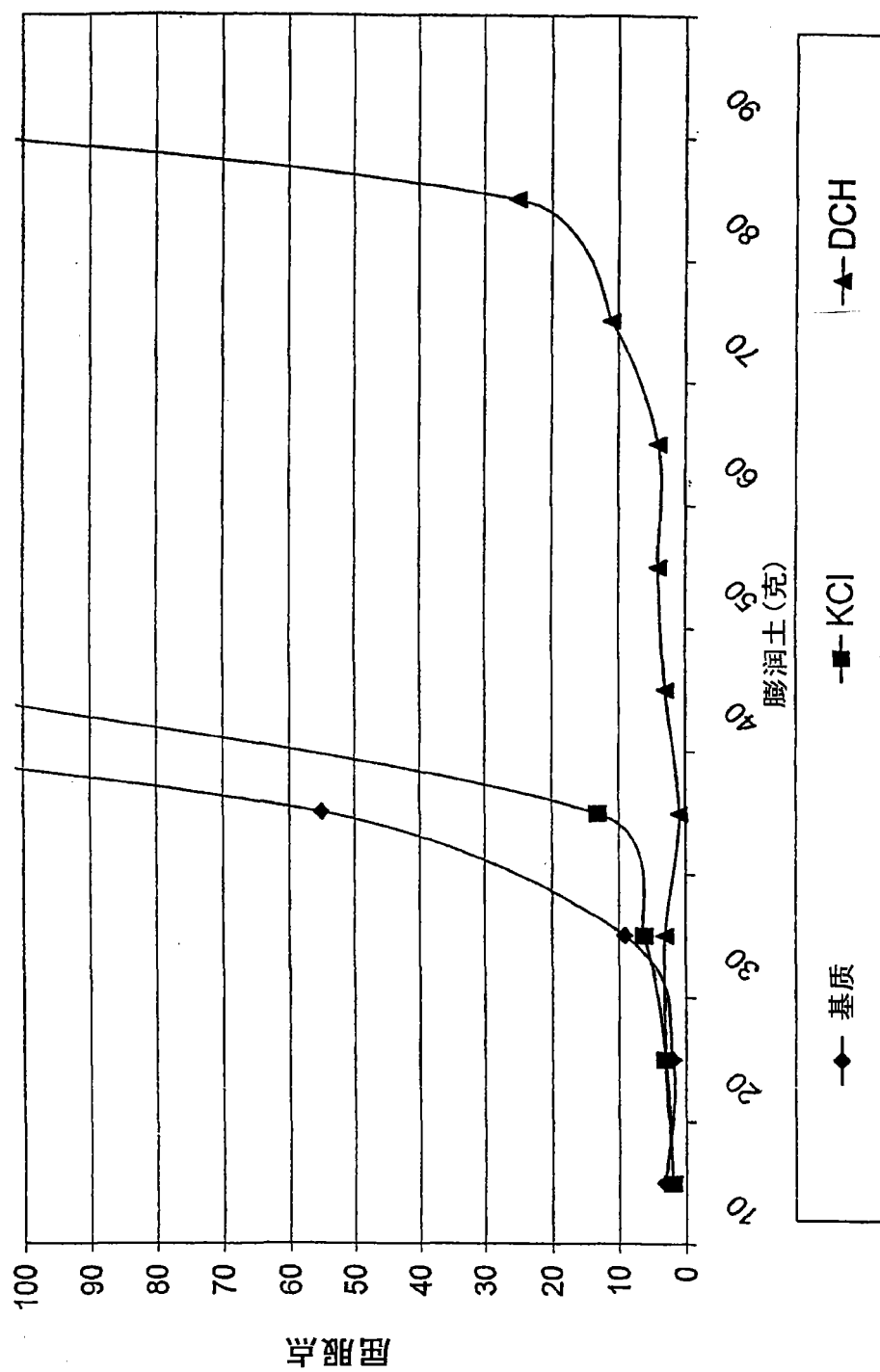


图 1

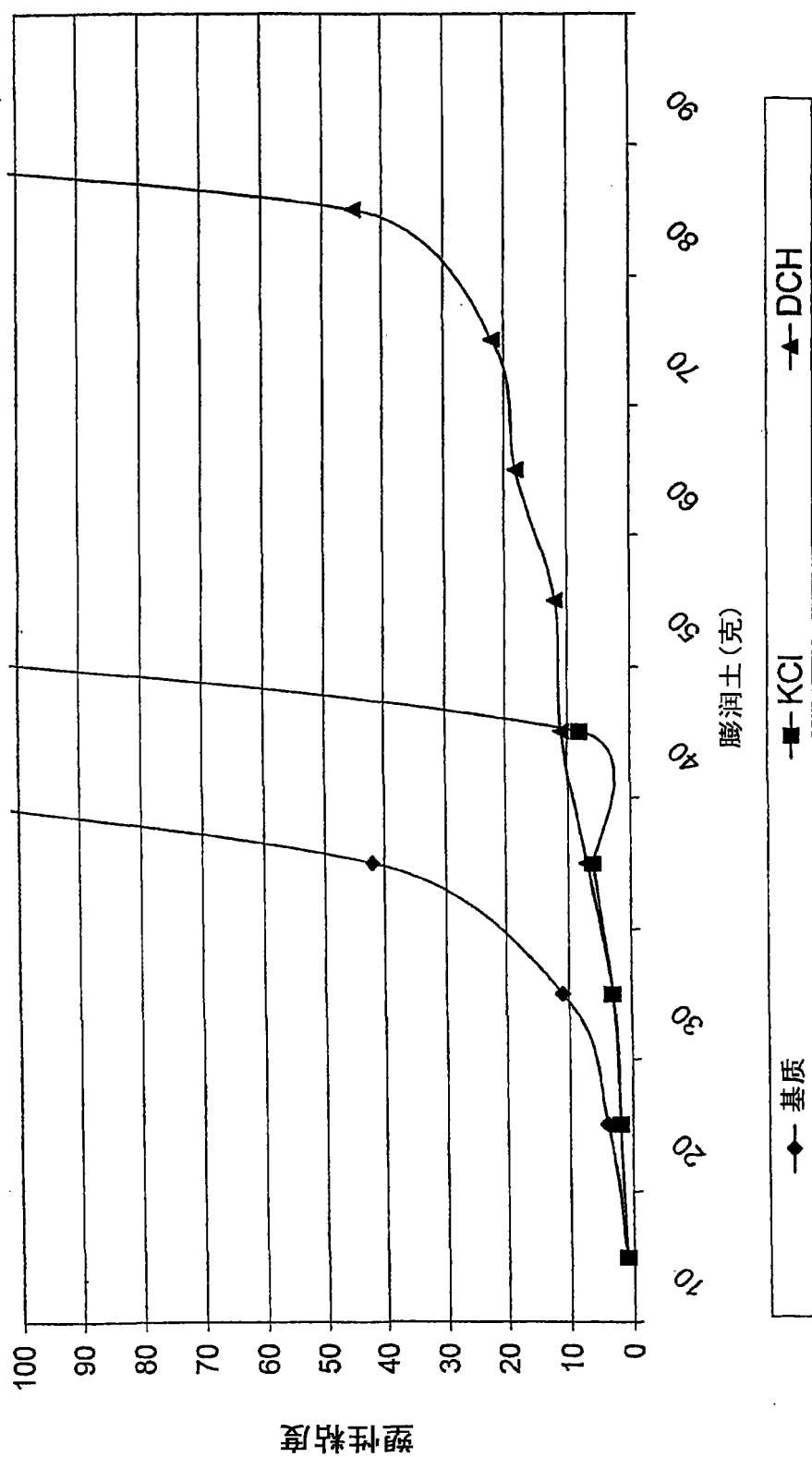


图 2

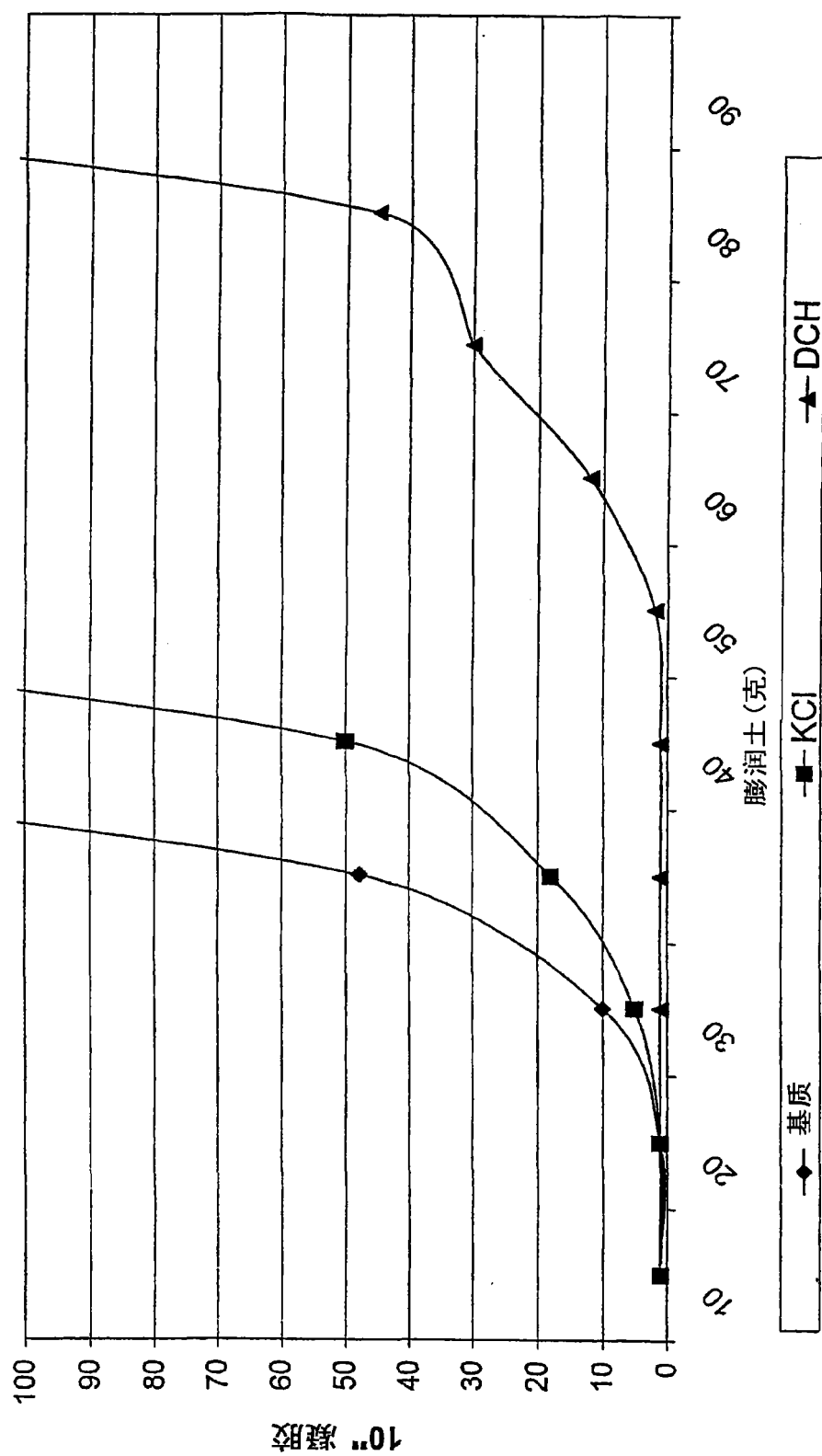


图 3

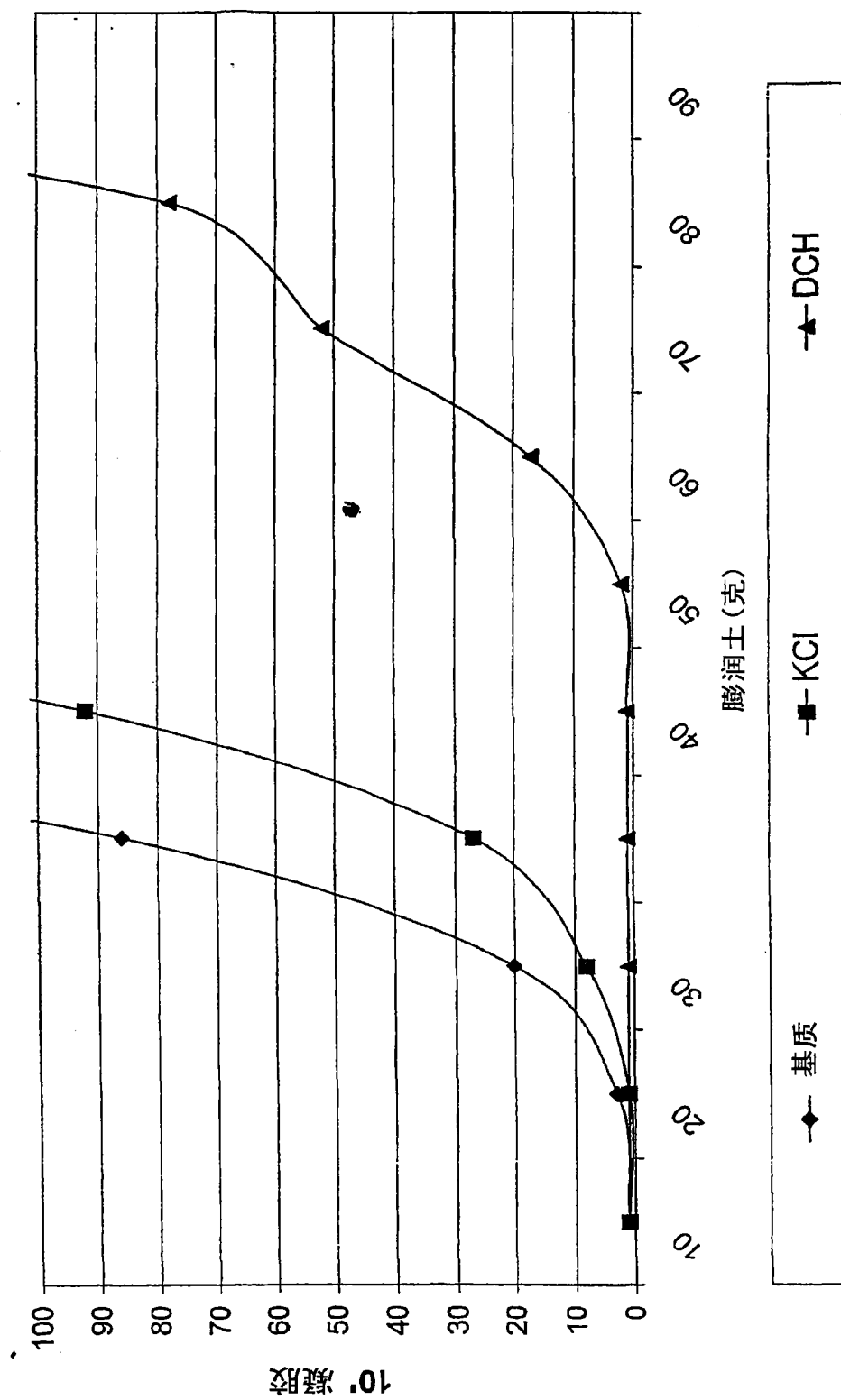


图 4

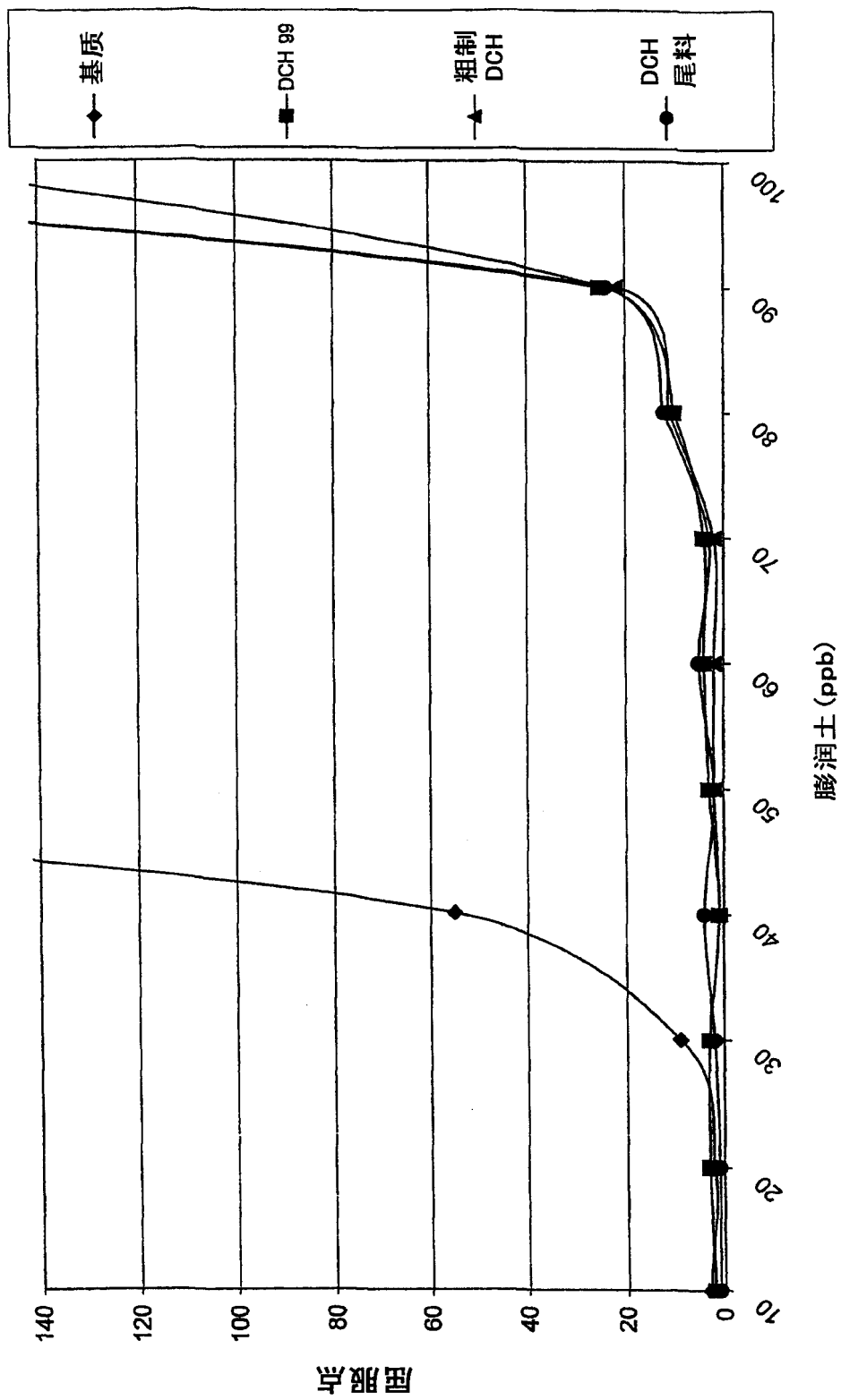


图 5

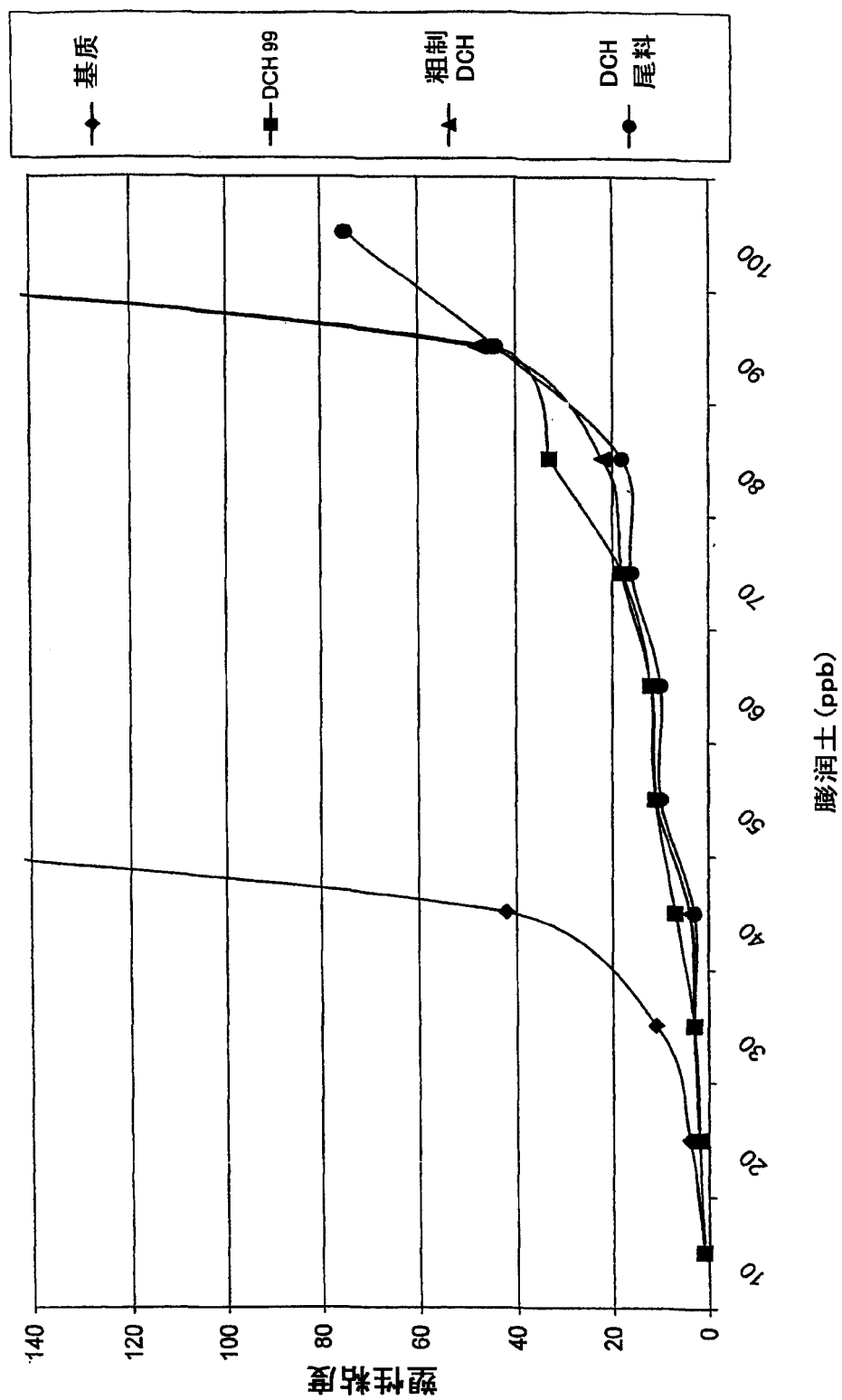


图 6

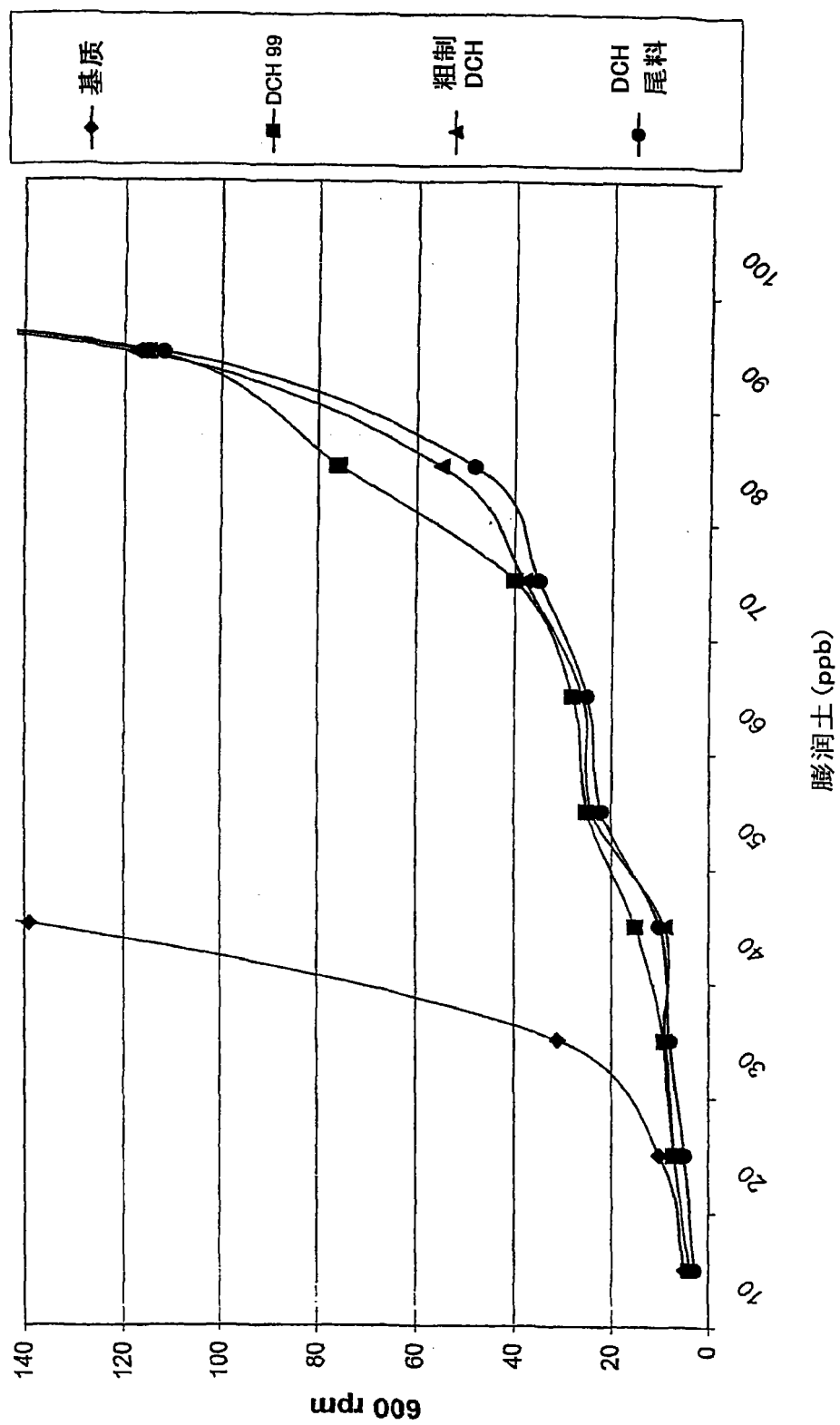


图 7