



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101421373 B

(45) 授权公告日 2013.04.10

(21) 申请号 200780013419.9

C09K 8/60 (2006.01)

(22) 申请日 2007.02.05

C09K 8/68 (2006.01)

(30) 优先权数据

11/353,765 2006.02.14 US

(56) 对比文件

US 4683068 A, 1987.07.28,

EP 0278684 A, 1988.08.17,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.10.14

审查员 袁帅

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/003203 2007.02.05

(87) PCT申请的公布数据

W02007/095018 EN 2007.08.23

(73) 专利权人 多夫缩酮特殊催化剂有限责任公

司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 D·E·普茨格

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 林毅斌 范赤

(51) Int. Cl.

C09K 8/512 (2006.01)

C09K 8/588 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

锆交联组合物及使用方法

(57) 摘要

交联组合物包含锆三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水和任选多元醇。所述组合物可在较宽 pH 范围内用于使有机聚合物交联。通过改变组合物和任选加入延迟剂,所述组合物提供了交联速率灵活性。还公开了在油田应用中采用还包含可交联有机聚合物的组合物进行地下地层中水力压裂和渗透区和裂漏的封堵的方法。

1. 一种交联组合物,所述交联组合物包含锆三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水和任选多元醇,所述交联组合物包含每摩尔锆三乙醇胺络合物 0.01-5 摩尔四(羟烷基)乙二胺和 0.01-10 摩尔水。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述锆络合物为锆酸二(三乙醇胺)或锆酸四(三乙醇胺)。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中所述四(羟烷基)乙二胺具有式 $R^1(R^2)-N-CH_2-CH_2-N'-R^3(R^4)$,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立选自羟乙基、羟正丙基或羟异丙基。

4. 权利要求 3 的组合物,其中所述四(羟烷基)乙二胺选自 N,N,N',N'-四(羟异丙基)乙二胺和 N,N,N',N'-四(2-羟乙基)乙二胺及其组合。

5. 权利要求 1-2 中任一项的组合物,所述组合物还包含多元醇,其中所述多元醇选自丙三醇、1,1,1-三(羟甲基)乙烷、1,1,1-三(羟甲基)丙烷、季戊四醇和山梨醇。

6. 权利要求 1-2 中任一项的组合物,所述组合物还包含延迟剂,所述延迟剂为羟烷基氨基羧酸。

7. 权利要求 5 的组合物,所述组合物还包含延迟剂,所述延迟剂为羟烷基氨基羧酸。

8. 权利要求 1-2 中任一项的组合物,所述组合物还包含可交联有机聚合物,所述可交联有机聚合物选自可溶剂化多糖、聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酰胺。

9. 权利要求 5 的组合物,所述组合物还包含可交联有机聚合物,所述可交联有机聚合物选自可溶剂化多糖、聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酰胺。

10. 权利要求 6 的组合物,所述组合物还包含可交联有机聚合物,所述可交联有机聚合物选自可溶剂化多糖、聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酰胺。

11. 权利要求 1-2 中任一项的组合物,所述组合物还包含 pH 缓冲剂。

12. 权利要求 5 的组合物,所述组合物还包含 pH 缓冲剂。

13. 权利要求 6 的组合物,所述组合物还包含 pH 缓冲剂。

14. 权利要求 8 的组合物,所述组合物还包含 pH 缓冲剂。

15. 一种将地下地层水力压裂的方法,所述方法包括以足够的流速和压力将交联组合物引入地层中,以在地层中产生、重新打开一条或多条裂缝和 / 或使裂缝扩展,所述交联组合物包含锆三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水、可交联有机聚合物和任选多元醇,所述交联组合物包含每摩尔锆三乙醇胺络合物 0.01-5 摩尔四(羟烷基)乙二胺和 0.01-10 摩尔水。

16. 一种将地下地层压裂的方法,所述方法包括:

(a) 通过将可交联有机聚合物与溶剂混合制备基础凝胶,其中所述溶剂为水或混合的水 / 有机溶剂或水溶液;

(b) 通过将锆三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水和任选多元醇混合制备交联组合物,所述交联组合物包含每摩尔锆三乙醇胺络合物 0.01-5 摩尔四(羟烷基)乙二胺和 0.01-10 摩尔水;

其中任选将延迟剂、pH 缓冲剂或两者加入基础凝胶、交联组合物或两者中;

(c) 使基础凝胶与交联组合物接触;

(d) 使基础凝胶与交联组合物反应,形成交联水凝胶;和

(e) 以足够的流速和压力将交联凝胶引入地层,以在地层中产生、重新打开裂缝和 / 或

使裂缝扩展。

17. 一种将被井筒穿透的地下地层压裂的方法,所述方法包括:

(a) 通过将铝三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水和任选多元醇混合制备交联组合物,所述交联组合物包含每摩尔铝三乙醇胺络合物 0.01-5 摩尔四(羟烷基)乙二胺和 0.01-10 摩尔水;

(b) 通过将可交联有机聚合物与溶剂或与水溶液混合制备基础凝胶,其中所述溶剂为水或混合的水/有机溶剂;

(c) 将基础凝胶引入井筒中;

(d) 与将基础凝胶引入井筒同时或在其之后,将交联组合物引入井筒;

(e) 使基础凝胶与交联组合物反应形成交联水凝胶;和

(f) 以足够的流速和压力将交联凝胶从井筒引入地层,以在地层中产生、重新打开裂缝和/或使裂缝扩展。

18. 一种将地下地层中渗透区或裂漏封堵的方法,所述方法包括将交联组合物引入渗透区或地下裂漏位置,所述交联组合物包含铝三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水、可交联有机聚合物和任选多元醇,所述交联组合物包含每摩尔铝三乙醇胺络合物 0.01-5 摩尔四(羟烷基)乙二胺和 0.01-10 摩尔水。

19. 一种将地下地层中渗透区或裂漏封堵的方法,所述方法包括:

(a) 通过将铝三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水和任选多元醇混合制备交联组合物,所述交联组合物包含每摩尔铝三乙醇胺络合物 0.01-5 摩尔四(羟烷基)乙二胺和 0.01-10 摩尔水;

(b) 通过将可交联有机聚合物与溶剂或与水溶液混合制备基础凝胶,其中所述溶剂为水或混合的水/有机溶剂;

(c) 将基础凝胶引入渗透区或地下裂漏位置;

(d) 与将基础凝胶引入渗透区或裂漏同时或在其之后,将交联组合物引入渗透区或裂漏;

(e) 使基础凝胶和交联剂反应形成交联水凝胶来封堵所述区或裂漏。

锆交联组合物及使用方法

发明领域

[0001] 本发明涉及包含锆络合物的交联组合物及其在油田应用如水力压裂和渗透区封堵中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 可通过水力压裂技术加速从地下井（地下地层）生产油和天然气，其中将包含悬浮支撑剂（如沙、矾土）的粘性流体组合物（压裂液）通过导管（如油管或套管）以一定流速和压力引入油或气井，产生、重新打开裂缝和 / 或使裂缝扩展到含油或气地层中。所述支撑剂被流体组合物带入裂缝中，在压力释放后阻止了地层的闭合。流体组合物泄漏到地层中受到组合物流体粘度的限制。流体粘度还在压裂操作中允许支撑剂悬浮于组合物。通常将交联剂如硼酸盐、钛酸盐或锆酸盐结合到组合物中以控制粘度。

[0004] 通常，在生产速率下降到采集变得不经济之前，少于三分之一的可得油在井被压裂后从井中提取出来。从这种地下地层更多地采油经常包括尝试用驱动流体如气体、水、盐水、蒸汽、聚合物溶液、泡沫或胶束溶液置换剩余原油。理想地，这种技术（通常称为注采技术）提供被驱动到生产井的、深度很大的油库；然而，实际上通常不是这种情况。含油地层通常为非均质的，它们中的一些部分比其它部分更可渗透。从而，经常发生沟流，从而驱动流体优选流动通过油枯竭区（所谓的“漏失区”），而不是通过地层包含足够油的那些部分以使采油操作有利可图。

[0005] 由于高渗透区引起的采油困难可通过在一定条件下将有机聚合物和交联剂的水溶液注入某些地下地层中来校正，其中所述聚合物可交联产生凝胶，从而降低这种地下地层对驱动流体（气体、水等）的渗透性。与某些铝、钛、锆和硼基化合物交联的多糖或部分水解的聚丙烯酰胺基流体也用于这些提高的采油应用中。

[0006] 交联流体或凝胶，无论用于将地下地层压裂还是用于降低地下地层的渗透性，现在各种 pH 条件下用于更热、更深井，在这里用已知交联组合物的交联速率可能是不可接受的。油井服务公司不开发用于这些新条件的新交联剂，而是添加延迟剂以有效地延迟特定金属交联剂在这些条件下的交联。

[0007] 许多专利公开了与特定交联剂结合的各种延迟剂的用途，它们对所述交联剂有效。这些专利特别说明了将一种或多种成分加入交联组合物或说明了具体的操作条件，如狭窄的 pH 范围。仅存在有限的、适合于钛和锆交联剂的公开延迟剂。因此，延迟剂与钛和锆交联剂的用途对于油井服务公司刺激或提高从井或其它地下地层采集油或气体而言具有有限的灵活性。

[0008] 仍需要有效交联剂，所述交联剂可用于不同 pH 条件下的采油操作，如水力压裂和封堵渗透区和裂漏。还需要能控制交联速率以提供交联剂灵活性，从而采用单一交联剂在不同 pH 条件下可获得不同交联速率。本发明满足这些需要。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明提供一种交联剂组合物，所述交联剂组合物包含锆三乙醇胺络合物、四（羟烷基）乙二胺、水和任选多元醇。所述锆络合物可为例如锆酸二（三乙醇胺）或锆酸四

(三乙醇胺)。所述组合物可还包含延迟剂,所述延迟剂为羟烷基氨基羧酸。所述组合物可还包含可交联有机聚合物。

[0011] 当组合物包含聚合物时,组合物可用于油田应用如将地下地层水力压裂的方法和将地下地层中渗透区或裂漏封堵的方法中。出乎意料地,本发明组合物当在不同温度和其它条件下用于这些方法(其中 pH 条件可在 pH 为 3-12 的范围内变化)中时是有效的。可通过调节组分(包括交联剂和延迟剂)的相对量来控制延迟时间以提供灵活性。

[0012] 本发明提供将地下地层水力压裂的方法,所述方法包括以足够的流速和压力向地层中引入交联组合物,以在地层中产生、重新打开一条或多条裂缝和/或使裂缝扩展,其中所述组合物包含锆三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水、可交联有机聚合物和任选多元醇。在将交联组合物组分引入地层之前将它们混合,或者可将组分引入并使它们在受控时间后在地层中反应。

[0013] 本发明提供选择性地地下地层中渗透区和裂漏封堵的方法,所述方法包括将交联组合物引入渗透区或地下裂漏位置,所述交联组合物包含锆三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水、可交联有机聚合物和任选多元醇。在将交联组合物引入渗透区或裂漏位置之前将 pH 缓冲剂、延迟剂或两者与组合物混合,所述延迟剂为羟烷基氨基羧酸。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明提供一种组合物,所述组合物包含锆基交联剂、四(羟烷基)乙二胺和水,所述锆基交联剂为三乙醇胺络合物。通过改变与任选组分如多元醇、延迟剂等结合的所述锆络合物和羟基胺之间的摩尔比,可制备一系列锆基组合物,所述组合物在 3-12 的 pH 范围内作为交联剂是有效的。

[0016] 所述锆络合物为锆三乙醇胺络合物,例如锆酸二(三乙醇胺)或锆酸四(三乙醇胺)。优选所述锆三乙醇胺络合物为锆酸四(三乙醇胺)。锆酸四(三乙醇胺)容易通过本领域技术人员已知的方法制备。或者锆酸四(三乙醇胺)为产自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE、商品名为 **Tyzor®** TEAZ 的有机锆酸盐。

[0017] 所述四(羟烷基)乙二胺优选具有式 $R^1(R^2)-N-CH_2-CH_2-N'-R^3(R^4)$, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立选自羟乙基、羟正丙基或羟异丙基。更优选,所述四(羟烷基)乙二胺选自 N, N, N', N' - 四(羟异丙基)乙二胺和 N, N, N', N' - 四(2-羟乙基)乙二胺及其组合。最优选的是 N, N, N', N' - 四(羟异丙基)乙二胺,例如产自 BASF Corporation, Mount Olive, NJ, 商品名为 **Quadrol®** polyol。

[0018] 所述交联组合物通常包含每摩尔锆三乙醇胺络合物约 0.01- 约 5 摩尔四(羟烷基)乙二胺和约 0.01- 约 10 摩尔水。优选所述组合物包含每摩尔锆三乙醇胺络合物约 0.25- 约 2.0 摩尔四(羟烷基)乙二胺。优选所述组合物包含每摩尔锆三乙醇胺络合物约 1.0- 约 5.0 摩尔水。

[0019] 任选,所述组合物可包含多元醇。多元醇的加入通过所述组合物影响可交联有机聚合物的交联速率。优选所述多元醇选自丙三醇、1,1,1-三(羟甲基)乙烷、1,1,1-三(羟甲基)丙烷、季戊四醇和山梨醇。更优选所述多元醇为丙三醇。

[0020] 多元醇的量通常为每摩尔锆三乙醇胺络合物约 0.0- 约 5.0 摩尔,优选约 0.5- 约 2.0 摩尔。

[0021] 所述组合物可还包含延迟剂,其中所述延迟剂为羟烷基氨基羧酸。优选,当所述组

合物包含延迟剂时,所述延迟剂选自二羟乙基甘氨酸、二羟甲基甘氨酸、二羟丙基甘氨酸、二羟异丙基甘氨酸、二羟丁基甘氨酸、一羟乙基甘氨酸、一羟甲基甘氨酸及其碱金属盐。更优选所述延迟剂为二羟乙基甘氨酸。

[0022] 所述组合物可还包含可交联有机聚合物。合适可交联有机聚合物的实例包括可溶剂化多糖、聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酸。优选所述有机聚合物为可溶剂化多糖并选自胶、胶衍生物和纤维素衍生物。胶包括瓜尔胶和刺槐豆胶及其它半乳糖甘露聚糖和葡甘露聚糖,如衍生自以下物质的那些:番泻叶、巴西木、tera、皂荚、刺梧桐树胶等。胶衍生物包括羟乙基瓜尔胶(HEG)、羟丙基瓜尔胶(HPG)、羧乙基羟乙基瓜尔胶(CEHEG)、羧甲基羟丙基瓜尔胶(CMHPG)、羧甲基瓜尔胶(CMG)等。纤维素衍生物包括包含羧基的那些,如羧甲基纤维素(CMC)、羧甲基羟乙基纤维素(CMHEC)等。所述可溶剂化多糖可单独或结合使用,然而通常使用单一材料。优选瓜尔胶衍生物和纤维素衍生物,如HPG、CMC和CMHPG。通常更优选HPG,这是由于其商业可用和所需性能。然而,当组合物的pH值小于6.0或超过9.0时或当地层的渗透性使人们希望将残余固体保持在低水平以防止损害地层时,交联组合物中可能更优选CMC和CMHPG。

[0023] 所述可交联聚合物通常与溶剂如水或混合的水/有机溶剂或与水溶液混合以形成基础凝胶。可使用的有机溶剂包括醇、二元醇、多元醇和烃如柴油。例如,所述聚合物可与水、水/醇混合物(如其中所述醇为甲醇或乙醇)或包含粘土稳定剂的水溶液混合。粘土稳定剂包括例如盐酸和氯化物盐,例如氯化四甲基铵(TMAC)或氯化钾。包含粘土稳定剂的水溶液可包含例如0.05-0.5%重量的稳定剂,以交联组合物的总重计。

[0024] 所述组合物可包含有效量的pH缓冲剂以控制pH值。所述pH缓冲剂可为酸性、中性或碱性的。所述pH缓冲剂通常能将pH控制在pH大约为3至pH大约为12。例如,在pH大约为4-5的条件下使用的组合物中,可采用乙酸基缓冲剂。在pH为5-7的条件下使用的组合物中,可采用富马酸基缓冲剂或二乙酸钠基缓冲剂。在pH为7-8.5的条件下使用的组合物中,可采用碳酸氢钠基缓冲剂。在pH为9-12的条件下使用的组合物中,可采用碳酸钠基缓冲剂或氢氧化钠基缓冲剂。如本领域中技术人员已知的,可使用其它合适pH缓冲剂。

[0025] 所述组合物可包含任选组分,包括是油田应用常用添加剂的那些。因此,所述组合物可还包含一种或多种以下物质:支撑剂、减摩剂、杀菌剂、烃、化学破碎剂(breaker)、稳定剂、表面活性剂、成型控制剂等。支撑剂包括沙、矾土、玻璃珠、尼龙球、铝球及类似物质。减摩剂包括聚丙烯酰胺。烃包括柴油。化学破碎剂以受控方式使交联聚合物(凝胶)破裂并包括酶、碱金属过硫酸盐、过硫酸铵。稳定剂包括甲醇、碱金属硫代硫酸盐、硫代硫酸铵。稳定剂也可包括粘土稳定剂如盐酸和氯化物盐,例如氯化四甲基铵(TMAC)或氯化钾。

[0026] 根据各组分、所需交联时间延迟、被压裂的地层或被封堵的渗透区中存在的温度和其它条件,以足够获得所需交联性能的有效量添加这些任选组分。

[0027] 通过将锆三乙醇胺络合物与四(羟烷基)乙二胺、水和任选组分以任意顺序混合来制备交联组合物。例如,在油田中的特别应用中,可将锆三乙醇胺络合物与四(羟烷基)乙二胺、水和任选多元醇预混合并引入地层中。可将可交联有机聚合物作为独立流引入地层中。或者,将所有组分预混合并作为单一流引入地下地层中。有利的是,所述组分可在不同组合中混合,且更有利的是,可就在使用之前将所述组分混合以能易变和调节交联速率。

[0028] 当组合物包含聚合物时,所述组合物可用于油田应用如将地下地层水力压裂的方

法和将地下地层中渗透区或裂漏封堵的方法中。

[0029] 因此,本发明提供将地下地层水力压裂的方法,所述方法包括以足够的流速和压力将交联组合物引入地层中,以在地层中产生、重新打开一条或多条裂缝和/或使裂缝扩展,其中所述组合物包含铝三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水、可交联有机聚合物和任选多元醇、延迟剂、pH 缓冲剂及其两种或多种的组合。

[0030] 将地下地层水力压裂的方法的一个实施方案中,在将交联组合物和可交联聚合物引入地层之前使它们接触,从而所述交联剂和聚合物反应形成交联凝胶,其中将凝胶引入地层中。该方法中,通过将铝三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水和任选多元醇混合制备交联组合物。通过将可交联有机聚合物与溶剂或与水溶液混合制备基础凝胶,其中所述溶剂为水或混合的水/有机溶剂。该方法还包括使交联组合物与基础凝胶接触;使交联组合物与基础凝胶反应,形成交联凝胶;和以足够的流速和压力将交联凝胶引入地层,以在地层中产生、重新打开裂缝和/或使裂缝扩展。所述交联组合物、基础凝胶或两者可还包含延迟剂和/或 pH 缓冲剂。

[0031] 或者,所述地下地层可能被井筒穿透,从而交联组合物与基础凝胶的接触在井筒中进行并将交联凝胶从井筒引入地层。该将被井筒穿透的地下地层水力压裂的方法包括(a) 通过将铝三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水和任选多元醇混合制备交联组合物;(b) 通过将可交联有机聚合物与溶剂或与水溶液混合制备基础凝胶,其中所述溶剂为水或混合的水/有机溶剂;(c) 将基础凝胶引入井筒中;(d) 与将基础凝胶引入井筒同时或在其之后,将交联组合物引入井筒;(e) 使基础凝胶与交联剂反应形成交联水凝胶;和(e) 以足够的流速和压力将交联凝胶从井筒引入地层,以在地层中产生、重新打开裂缝和/或使裂缝扩展。在将基础凝胶和交联组合物引入井筒之前将 pH 缓冲剂、延迟剂或两者独立与基础凝胶、交联组合物或两者混合,所述延迟剂为羟烷基氨基羧酸。

[0032] 产生裂缝后,所述方法还可包括将交联组合物引入裂缝中,所述交联组合物包含铝三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水、可交联有机聚合物、支撑剂和任选多元醇。该将交联组合物第二次引入优选在用于产生裂缝的交联组合物不包含支撑剂的情况下进行。随后可从地层中回收交联组合物。

[0033] 本发明交联组合物的另一用途涉及选择性地地下地层中渗透区和裂漏封堵的方法,所述方法包括将交联组合物引入渗透区或地下地层裂漏位置,所述交联组合物包含铝三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、可交联有机聚合物、水和任选多元醇。在将交联组合物引入渗透区或裂漏位置之前将 pH 缓冲剂、延迟剂或两者与交联组合物混合,所述延迟剂为羟烷基氨基羧酸。

[0034] 将地下地层中渗透区或裂漏封堵的方法的第一实施方案中,在将可交联有机聚合物和交联组合物引入地下地层之前使它们接触,从而聚合物与交联剂反应形成交联水凝胶,然后将凝胶引入地层中。

[0035] 将地下地层中渗透区或裂漏封堵的方法的另一实施方案中,分别将交联组合物和可交联有机聚合物同时或依次引入渗透区或地下裂漏位置,从而在地下地层内发生交联。该方法包括(a) 通过将铝三乙醇胺络合物、四(羟烷基)乙二胺、水和任选多元醇混合制备交联组合物;(b) 通过将可交联有机聚合物与溶剂或与水溶液混合制备基础凝胶,其中所述溶剂为水或混合的水/有机溶剂;(c) 将基础凝胶引入渗透区或地下裂漏位置;(d) 与将

基础凝胶引入渗透区或地下裂漏位置同时或在其之后,将交联组合物引入渗透区或地下裂漏位置;(e)使基础凝胶和交联剂反应形成交联水凝胶来封堵所述区和/或裂漏。

[0036] 可交联有机聚合物与交联合物的相对量可变化。使用小但有效的量,这对两者都将随着条件变化,如地下地层类型、进行所述方法(如流体压裂、渗透区封堵或裂漏封堵)的深度及温度和 pH 等。通常各组分使用量小至将提供产生所需结果(即将地下地层压裂或将渗透区或裂漏封堵)必须的粘度水平以促进从地层充分地采集油或气。

[0037] 例如,通过采用至多约 1.2%重量可交联有机聚合物和至多约 0.50%重量锆三乙醇胺络合物的交联组合物制备用于水力压裂的令人满意的凝胶,百分比都以总重计。优选采用约 0.25-约 0.75%重量可交联有机聚合物和采用约 0.05-约 0.25%重量锆三乙醇胺络合物。

[0038] 将渗透区或裂漏封堵的方法,通常采用约 0.25-1.2%重量可交联有机聚合物,优选 0.40-0.75%重量,以总重计。通常采用约 0.01-0.50%重量锆三乙醇胺络合物,优选 0.05-0.25%重量,以总重计。

[0039] 用于使所述有机聚合物交联的锆三乙醇胺络合物的量为提供约 0.0005%重量-约 0.1%重量(以总重计)锆离子浓度的量。锆离子的优选浓度为约 0.001-0.05%重量,以总重计。

[0040] 通常本发明交联组合物可在 pH 为约 3-11 时使用。就低温应用(150° -250 °F, 66° -482°C)而言,可使用二氧化碳基增能流体。在这种情况下,优选所述交联合物的 pH 为约 3-约 6。就较高温度应用(300 °F -400 °F, 149° -204°C)而言,优选 pH 为约 9-约 11。选用的交联组合物将根据所用 pH 值变化。

[0041] 实施例

[0042] 测试方法

[0043] 基础凝胶的制备:

[0044] 将一升自来水加入装备有三叶片桨搅拌器的 Waring 混合器罐。开始搅拌并加入 3.6g 多糖聚合物,然后加入粘土稳定剂(氯化四甲基铵)和缓冲剂(选定来将 pH 值调整到 4.0-7.0)以制备溶液。调节搅拌速率以在溶液顶部保持轻微的涡流并连续料拌 30 分钟,该过程产生“301b/1000 加仑”基础凝胶。30 分钟后,采用以下物质将基础凝胶的 pH 值调整到所需最终 pH 值:(1) 乙酸盐缓冲剂, pH 为 4-5;(2) 富马酸或二乙酸钠基缓冲剂, pH 为 5-7;(3) 碳酸氢钠基缓冲剂, pH 为 7-8.5;或(4) 碳酸钠或氢氧化钠基缓冲剂, pH 为 9-11。停止搅拌并使基础凝胶静置 30 分钟。

[0045] 或者,就“201b/1000 加仑”基础凝胶而言,将 2.4g 聚合物加入一升自来水中。就“601b/1000 加仑”基础凝胶而言,将 7.2g 聚合物加入一升自来水中。

[0046] 漩涡闭合测试:

[0047] 将一份 250ml 基础凝胶计量到干净的 Waring 混合器罐中。开始搅拌并调整速率以产生露出叶片螺母的漩涡。记录控制混合器速度的 Variac(自耦变压器)上的设置并为了重现性在所有测试下将其保持恒定。将一定量的交联剂注射到搅拌基础凝胶漩涡边缘并立刻启动秒表,其设定时间=0。当凝胶粘度增大到足够使流体覆盖混合器罐叶片上的螺母且漩涡保持闭合时,记录时间。该时间,即启动秒表的时间和漩涡保持闭合的时间之间的差异为漩涡闭合时间。如果所述漩涡在 10 分钟内没有闭合,停止测试并记录漩涡闭合时间超

过 10 分钟。交联凝胶的起始和最终 pH 也分别记录成 pH_b 和 pH_f。这种漩涡闭合测试提供了获得对通过交联剂完成聚合物交联所需时间的良好估计的方法。漩涡的完全闭合显示交联度较大。

[0048] 采用相同的基础凝胶和交联剂重复该测试。然而,在注射交联剂后立即注射特定量的二羟乙基甘氨酸延迟剂。以类似方式记录漩涡闭合时间。下面提供了交联组合物的结果。

[0049] 注释 1:采用总组合物的 0.2%重量的氯化四甲基铵作为粘土稳定剂。

[0050] 注释 2:采用在 1gal/1000gal 的 50% TMAC 水溶液中制备的 301b/1000 加仑羧甲基纤维素 (CMC) 基础凝胶来测量 pH 为 4 时的漩涡闭合时间。

[0051] 注释 3:采用在 1gal/1000gal 的 50% TMAC 水溶液中制备的 201b/1000 加仑羧甲基纤维素 (CMC) 基础凝胶来测量 pH 为 5 时的漩涡闭合时间。

[0052] 注释 4:采用 601b/1000gal 羧甲基羟丙基瓜尔胶 (CMHPG) 基础凝胶来测量 pH 为 10 时的漩涡闭合时间。

[0053] 实施例 1

[0054] 将 200g 锆酸四正丙酯的正丙醇溶液 (含 20.7% Zr, 产自 E. I. duPont de Nemours and Company) 装入配备有热电偶、滴液漏斗、氮鼓泡器 (nitrogen bleed) 和冷凝器的 500-ml 烧瓶中。开始搅拌并加入 135.3g 三乙醇胺。将混合物加热到 60°C 并保持 2 小时。接下来,加入 62.3g 四 (2-羟丙基) 乙二胺 (Quadrol[®] polyol, 产自 BASF Corp.) 及 21g 丙三醇和 21g 水的混合物。在 60°C 下将溶液搅拌另外 2 小时,得到 439g 含 9.3% Zr 的橙色溶液。

[0055] 实施例 2

[0056] 将 313.7g 锆四 (三乙醇胺) 络合物 (产自 E. I. du Pont de Nemours and Company) 装入配备有热电偶、滴液漏斗、氮鼓泡器和冷凝器的 500-ml 烧瓶中。开始搅拌并加入 132.6g 四 (2-羟丙基) 乙二胺。在 60°C 下将溶液搅拌 2 小时,得到 446g 含 9.3% Zr 的橙色溶液。

[0057] 实施例 3-14

[0058] 就实施例 3-14 而言,重复实施例 2 的过程。各实施例中,加入 313.7g 锆四 (三乙醇胺) 络合物。各实施例中加入的 Quadrol[®] polyol、丙三醇和水的量提供于表 1 中。

[0059] 表 1

[0060]

实施例	Quadrol® polyol, g	丙三醇, g	水, g
3	132.6	42	42
4	66.3	21	42
5	132.6	21	21
6	66	21	21
7	132.6		21
8	132.6	21	
9	132.6	21	42
10	132.6	42	
11	132.6	42	21
12	132.6		42
13	66.3	21	
14	66.3		

[0061] 对实施例 1-14 的组合物进行漩涡闭合时间测试。此外,对锆四(三乙醇胺)络合物商品 **Tyzor®** TEAZ 有机锆酸盐进行漩涡闭合时间测试。按照以上注释 2 和 3 采用漩涡闭合测试在 pH 为 4 和 pH 为 5 进行闭合时间测试。各组分的量和结果提供于以下表 2 中。

[0062] 表 2. pH 为 4 和 5 时的漩涡闭合时间

[0063]

实施例号	% Zr	^a Zr 摩尔	TEA ^b 摩尔	HPED ^c 摩尔	丙三醇 摩尔	水 摩尔	gpt ^d	漩涡闭 合时间 (min.)		
								pH 为 4	pH 为 5	
Zr-TEA ^e	13.2	1	4	0	0	0	0.32	10:00	0.48	0:32
1	9.3	1	2	0.5	0.5	2.5	0.68	1:19	1.04	1:12
2	9.3	1	4	1	0	0	0.44	0:53	0.68	0:01
3	7.8	1	4	1	1	5	0.52	1:02	0.80	0:55
4	8.9	1	4	0.5	1	5	0.48	1:14	0.80	3:28
5	8.5	1	4	1	0.5	2.5	0.48	0:48	0.72	1:02
6	9.8	1	4	0.5	0.5	2.5	0.44	0:40	0.64	1:07
7	8.9	1	4	1	0	2.5	0.48	0:23	0.68	0:03
8	8.9	1	4	1	0.5	0	0.48	0:51	0.68	0:31
9	8.1	1	4	1	0.5	5	0.52	0:37	0.76	0:59
10	8.5	1	4	1	1	0	0.48	2:34	0.72	0:41
11	8.1	1	4	1	1	2.5	0.52	1:27	0.76	0:24
12	8.5	1	4	1	0	5	0.48	0:38	0.72	0:01
13	10.3	1	4	0.5	0.5	0	0.40	1:18	0.60	0:17
14	10.9	1	4	0.5	0	0	0.36	2:16	0.56	0:10

[0064] ^aZr 是指实施例 1-14 各自制备的锆络合物的摩尔量和测试中所用的锆四(三乙醇胺)络合物商品的摩尔量。

[0065] ^bTEA 为三乙醇胺。

[0066] ^cHPED 为四(2-羟丙基)乙二胺(Quadrol® polyol, 产自 BASFCorp.)。

[0067] ^dgpt 是指加仑/千加仑。

[0068] ^eZr-TEA 为锆四(三乙醇胺)络合物。

[0069] 表 2 显示:通过提高羟烷基乙二胺、四(2-羟丙基)乙二胺、HPED 的水平同时保持

丙三醇和水的水平恒定,在 pH 为 4 和 pH 为 5 时交联速率提高。提高水的水平同时保持 HPED 多元醇和丙三醇的水平恒定,在 pH 为 4 时提高了交联速率,在 pH 为 5 时影响小。然而,保持 HPED 多元醇和水的水平恒定并提高丙三醇的水平,降低了交联速率。因此,通过正确选择所用 HPED 多元醇、丙三醇和水的水平,可将交联速率调整到更快或更慢以满足指定应用的所需速率。

[0070] 对比实施例 A

[0071] 将 352g (0.799mol) 锆酸四正丙酯装入配备有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗、热电偶和氮鼓泡器的 1000ml 烧瓶中。开始搅拌并加入 230.8g (0.83mol) 羟乙基-三(2-羟丙基)乙二胺(产自 Tomen Corporation, Tokyo, Japan)。将反应物加热到 60°C 并保持 2 小时。保持期后,将反应物冷却到室温,得到包含 12.3% Zr 的粘性透明黄色液体。

[0072] 对比实施例 B

[0073] 将 364g (0.826mol) 锆酸四正丙酯装入配备有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗、热电偶和氮鼓泡器的 1000ml 烧瓶中。开始搅拌并加入 493.4g (3.3mol) 三乙醇胺。将反应物加热到 60°C 并保持 2 小时。保持期后,采用 20mm Hg 真空并除去释放的正丙醇。然后将反应物冷却到室温,得到包含 13.2% Zr 的粘性透明黄色液体。

[0074] 对比实施例 C

[0075] 将 368.6g (0.609mol) 氧氯化锆的 30% 溶液装入配备有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗、热电偶和氮鼓泡器的 1000ml 烧瓶中。开始搅拌并加入 40g (0.83mol) 水。接着在高速搅拌、同时将温度保持为 20-30°C 下快速加入 181.3g (1.77mol) 85% 乳酸。在 20-30°C 下将反应物另外搅拌 1 小时,然后用 25% 氢氧化钠水溶液将其中和至 pH 为 6.7-7.3。然后将反应物加热到 80°C 并保持 4 小时。保持期后将反应物冷却到室温,得到包含 5.4% Zr 的透明浅黄色液体。

[0076] 除实施例 2、7、8、10 和 12 的组合物外,对作为交联组合物的对比实施例 A-C 各自的组合物进行漩涡闭合时间测试。按照以上注释 4 采用漩涡闭合测试在 pH 为 10 时进行闭合时间测试。就较高温度应用而言,通常采用聚合物负荷较高 (50-60lb/1000gal) 和 pH 较高 (pH9-11) 的基础凝胶流体。在这些条件下,通常优选漩涡闭合测试为 1 分钟-5 分钟的交联速率。组分的量和结果提供于下面表 3 中。

[0077] 表 3. pH 为 10 时漩涡闭合时间

[0078]

实施例	% Zr	Zr ^a 摩尔	TEA ^b 摩尔	HPED ^c 摩尔	丙三醇 摩尔	水 摩尔	gpt ^d	漩涡闭合 时间 (min) pH10
对比 A	12.4						1.44	>10
对比 B	13.2	1	4	0	0	0	1:36	0:14
对比 C	5.4						3:36	0:05
2	9.3	1	4	1	0	0	1.92	1:05
7	8.9	1	4	1	0	2.5	2.0	2:16
8	8.9	1	4	1	0.5	0	2.0	3:35
10	8.5	1	4	1	1	0	2:08	2:56
12	8.5	1	4	1	0	5	2:12	4:28

[0079] ^aZr 是指实施例 1-14 各自制备的锆络合物的摩尔量和测试中所用的锆四(三乙醇胺)络合物商品的摩尔量。

[0080] ^bTEA 为三乙醇胺。

[0081] ^cHPED 为四(2-羟丙基)乙二胺(Quadrol® polyol, 产自 BASFCorp.)。

[0082] ^dgpt 是指加仑 / 千加仑。

[0083] 表 3 显示 : 通过正确选择四(2-羟丙基)乙二胺、丙三醇和 / 或水的水平, 本发明交联组合物提供在所需 1-5 分钟范围内的交联时间。表 3 还显示 : 对比锆酸酯交联组合物, 其不包含锆三乙醇胺络合物和四(羟烷基)乙二胺, 闭合时间太快或者太慢。