

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880010905.X

[51] Int. Cl.

C07F 7/00 (2006.01)
C09K 8/512 (2006.01)
C09K 8/60 (2006.01)
C09K 8/68 (2006.01)

[43] 公开日 2010年3月10日

[11] 公开号 CN 101668764A

[22] 申请日 2008.3.28

[21] 申请号 200880010905.X

[30] 优先权

[32] 2007.3.30 [33] US [31] 11/731,049

[86] 国际申请 PCT/US2008/004123 2008.3.28

[87] 国际公布 WO2008/121357 英 2008.10.9

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.29

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[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
代理人 段晓玲 韦欣华

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

锆基交联剂组合物及其在高 pH 值油田应用中的用途

[57] 摘要

本发明公开了一种交联组合物,所述交联组合物包含(a)含水液体;(b)可交联的有机聚合物;和(c)包含锆交联剂的溶液,所述锆交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为1:2至1:4、并且锆与N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为1:0.1至1:1的锆络合物。所述组合物可用于油田应用,以用于水力压裂和堵塞地层中的可渗透区和裂漏。

1. 锆交联剂，所述锆交联剂的制备方法包括将锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4 的锆三乙醇胺络合物与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺进行接触，其中锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)-乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1。
2. 权利要求 1 的方法，其中所述方法的温度在 25℃至 90℃的范围内。
3. 交联组合物，所述组合物包含：(a) 含水液体；(b) 可交联的有机聚合物；和 (c) 包含锆交联剂的溶液，所述锆交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4、并且锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1 的锆络合物。
4. 权利要求 3 的交联组合物，其中所述可交联的有机聚合物选自可溶剂化的多糖、聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酰胺。
5. 权利要求 4 的交联组合物，其中所述可交联的有机聚合物为可溶剂化的多糖。
6. 权利要求 5 的交联组合物，其中所述可交联的有机聚合物选自树胶、树胶衍生物和纤维素衍生物。
7. 权利要求 6 的交联组合物，其中所述可交联的有机聚合物为羟丙基瓜尔胶、羧甲基羟丙基瓜尔胶、或羧甲基纤维素。
8. 权利要求 3 的交联组合物，所述组合物还包含溶剂。
9. 权利要求 3 的交联组合物，其中所述可交联的聚合物与所述含水液体混合以形成基底凝胶，并且其中所述基底凝胶包含 pH 缓冲剂。
10. 权利要求 9 的交联组合物，其中所述 pH 缓冲剂为基于碳酸钠或氢氧化钠的缓冲剂以将 pH 值控制为 9 至 12。
11. 权利要求 5 的交联组合物，其中所述含水液体选自水、含水盐溶液以及水/有机溶剂混合物。
12. 权利要求 11 的交联组合物，其中所述含水液体为水、含水甲醇、含水乙醇、四甲基氯化铵的水溶液或氯化钾的水溶液。

13. 用于水力压裂地层的方法，所述方法包括以足以在地层中产生、重新打开和/或延长裂缝的流量和压力向所述地层中引入 (a) 含水液体； (b) 可交联的有机聚合物；和 (c) 包含锆交联剂的溶液，所述锆交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4、并且锆与 N,N,N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1 的锆络合物。
14. 权利要求 13 的方法，其中所述含水液体、可交联的有机聚合物、和包含锆交联剂的溶液在将它们引入到所述地层中之前接触。
15. 权利要求 13 的方法，其中所述地层通过井筒穿透，并且其中所述方法包括 (a) 通过使所述可交联的有机聚合物与所述含水液体混合来制备基底凝胶； (b) 将所述基底凝胶引入到所述井筒中； (c) 在将所述基底凝胶引入到所述井筒中的同时或之后，将所述包含锆交联剂的溶液引入到所述井筒中； (d) 使所述基底凝胶与所述包含锆交联剂的溶液在所述井筒中反应以形成交联的含水凝胶；和 (e) 以足以在所述地层中产生、重新打开和/或延长裂缝的流量和压力从所述井筒将所述交联的凝胶引入到所述地层中。
16. 权利要求 13 或 15 的方法，所述方法还包括将支撑剂引入到所述地层中。
17. 权利要求 13 或 15 的方法，其中的 pH 值在 9-12 的范围内。
18. 权利要求 17 的方法，其中所述地层的温度在 250-400°F (121-204°C) 的范围内。
19. 权利要求 18 的方法，其中所述温度在 275-325°F (135-163°C) 的范围内。
20. 权利要求 13 的方法，其中在所述交联的凝胶中存在的可交联有机聚合物的量在 0.1 至 1.2 重量% 的范围内；锆交联剂的量在 0.01 至 0.50 重量% 的范围内。
21. 权利要求 20 的方法，其中在所述交联的凝胶中存在的可交联有机聚合物的量在 0.25 至 0.75 重量% 的范围内，并且锆络合物的量在 0.05 至 0.25 重量% 的范围内。

22. 堵塞地层中可渗透区或裂漏的方法，所述方法包括向所述区或所述裂漏中引入 (a) 含水液体； (b) 可交联的有机聚合物； 和 (c) 包含锆交联剂的溶液，所述锆交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4、并且锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1 的锆络合物。
23. 权利要求 22 的方法，其中所述含水液体、可交联的有机聚合物、和包含锆交联剂的溶液在将它们引入到所述地层中之前接触。
24. 权利要求 22 的方法，其中将所述包含锆交联剂的溶液和所述可交联的有机聚合物分别引入到所述可渗透区或地下裂漏的位点处，以便在所述地层中发生交联。
25. 权利要求 22 的方法，所述方法包括 (a) 通过使可交联的有机聚合物与含水液体混合来制备基底凝胶； (b) 将所述基底凝胶引入到所述可渗透区或地下裂漏的位点处； (c) 在将所述基底凝胶引入到所述可渗透区或地下裂漏的位点处的同时或之后，将所述包含锆交联剂的溶液引入到所述可渗透区或地下裂漏的位点处； (d) 使所述基底凝胶与所述交联剂发生反应以形成交联的含水凝胶，从而堵塞所述区和/或裂漏。
26. 权利要求 22 或 24 的方法，其中的 pH 值在 9-12 的范围内。
27. 权利要求 26 的方法，其中所述地层的温度在 250-400°F (121-204°C) 的范围内。
28. 权利要求 27 的方法，其中所述温度在 275-325°F (135-163°C) 的范围内。
29. 权利要求 22 的方法，其中在所述交联的凝胶中存在的可交联有机聚合物的量在 0.25 至 1.2 重量% 的范围内； 锆交联剂的量在 0.01 至 0.50 重量% 的范围内。
30. 权利要求 22 的方法，其中在所述交联的凝胶中存在的可交联有机聚合物的量在 0.40 至 0.75 重量% 的范围内； 锆交联剂的量在 0.05 至 0.25 重量% 的范围内。

锆基交联剂组合物及其在高 pH 值油田应用中的用途

发明领域

本发明涉及锆螯合物及其在油田应用中的用途，例如水力压裂和可渗透区堵塞。

发明背景

被称为水力压裂的技术可使从地下井（地层）产出的石油和天然气增产，其中包含悬浮支撑剂（例如砂石、矾土）的粘稠流体组合物（压裂液）经由导管诸如管道或套管以一定的流量和压力被引入到油井或天然气井中，所述压力可在含油或含气地层中产生、重新打开和/或延长裂缝。支撑剂经由流体组合物被携带到裂缝中，并且防止地层在释压后闭合。所述组合物的流体粘度限制流体组合物漏泄到地层中。流体粘度还使得支撑剂可在压裂作业期间悬浮于所述组合物中。在这些流体中，一般使用多糖和纤维素聚合物或其衍生物来提供粘度。通常将交联剂诸如硼酸酯、钛酸酯或锆酸酯掺入到所述流体组合物中以控制粘度。

一般而言，油井被压裂后，在产量降至采收已变得不再经济之前，从该油井中仅可开采出不足三分之一的可采油。提高从这样的地层采集的石油产量常常涉及尝试用驱动液置换剩余原油，所述驱动液为例如气体、水、盐水、蒸汽、聚合物溶液、泡沫、或胶束溶液。理想的是，此类技术（常被称为驱油技术）使得具有相当深度的石油层受迫成为生产井；然而实践中常常并非如此。含油层通常是非均质的，其中一些部分的渗透性高于其他部分。因此，沟槽频繁出现，使得驱动液优先流入到贫油的可渗透区（被称为漏失层），而不是流入到使得采油作业有利可图的包含充足石油的那部分地区。

由于漏失层而产生的采油困难可通过以下方式克服：在聚合物将被交联以形成凝胶的条件下，将有机聚合物和交联剂的水溶液注入到地层中，从而降低地层对驱动液（气体、水等）的渗透性。与某些基于铝、

钛、锆和硼的化合物交联的、基于多糖或基于部分水解的聚丙烯酰胺的流体可用于这些驱油应用中。

无论是用于压裂地层还是用于降低地层中区域的渗透性，交联的流体或凝胶如今正被用于各种温度和 pH 值条件下的井中，其中与已知交联组合物的交联速率可能是不可接受的。

美国专利 4,883,605 公开了由四烷基锆酸酯和羟乙基-三(2-羟丙基)乙二胺形成的水溶性锆螯合物，以及该螯合物作为交联剂，在用于选择性地堵塞地层中的可渗透区或堵塞地下裂漏的水力压裂流体和凝胶中的应用。提交于 2006 年 12 月 21 日的共同未决的美国专利申请序列号 11/643513 公开了一种相关络合物，该络合物具有摩尔比为 1:1 的锆和 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)-乙二胺。

美国专利 4,883,605 和美国专利申请序列号 11/6435513 的产品可在许多更热、更深的油井应用中用作交联剂。然而，在多糖最为稳定的高 pH 值条件下（例如 pH 10），美国专利 4,883,605 的产品交联太慢（大于 10 分钟），从而导致“脱砂”。“脱砂”是在凝胶到达断裂区前之由于粘度不够而使砂石沉积在井筒底部的结果。共同未决的美国专利申请序列号 11/643513 的产品可在所期望的 3 至 8 分钟范围内交联，如使用 FANN 粘度计在 275°F（135°C）的温度、122rpm 的转速、212 秒倒数的剪切速率下测试所示。（FANN 结果可提供对流体在油井作业中的性能的预测方法。）尽管共同未决的美国专利申请序列号 11/643513 的产品可以在许多更热、更深的井中使用，但是它们并不能生成所需的高粘度，该高粘度可将砂石保持悬浮并维持在具有高 pH 值的更热、更深的井中所需的时长。

可商购获得的锆酸酯交联剂，例如四-三乙醇胺锆酸酯，在高 pH 值条件下交联过快，从而由于剪切降解而会使粘度显著降低，这也会导致脱砂。尽管如此，还是希望在 pH 值为 10 或更高的条件下使用交联组合物，此时交联组合物中使用的多糖最为稳定。

需要在高 pH 值（约 10 和更高）条件下交联速率介于羟乙基-三(2-羟丙基)乙二胺的锆络合物和三乙醇胺锆酸酯中间的组合物。

发明概述

本发明提供有效的交联剂，该交联剂为锆三乙醇胺络合物，其制备方法包括将锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4 的锆三乙醇胺络合物与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺接触，其中锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1。接触步骤的温度可以在 25°C 至 90°C 的范围内。反应通常在有机溶剂存在的条件下进行。

本发明还提供交联组合物，该交联组合物包含 (a) 含水液体；(b) 可交联的有机聚合物；和 (c) 包含锆交联剂的溶液，该锆交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4、并且锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 0.1:1 至 1:1 的锆络合物。任选地，还可将溶剂添加到该交联组合物中。

本发明的交联组合物可用于油田应用中，例如使用所述组合物来水力压裂地层。本发明的组合物还可用于堵塞地层中的可渗透区或裂漏。交联组合物中的组分可在将它们引入到地层中之前混合，或者可将所述组分引入到地层中，并且在可控制的一段时间后使其在地层中反应。

令人惊奇的是，根据已知的包含锆三乙醇胺络合物的交联组合物，本发明的交联组合物具有 3-8 分钟的期望的交联速率，并可生成良好的粘度。通过在下述模拟条件下测量，粘度优选地在 500 至 1000 厘泊(cp) 的范围内：使用 FANN 粘度计、温度为 275°F (135°C)、转速为 122rpm、剪切速率为 212 秒倒数、pH 值为 10、测量时间为交联 90 分钟之后。如果粘度过高，则凝胶会脱水收缩，其中聚合物发生过交联，而水与凝胶分离，导致形成凝胶小珠，而凝胶也就无法继续悬浮砂石或其他支撑剂。

本发明提供水力压裂地层的方法，该方法包括使用本文所述的交联组合物。本方法包括以足够产生、重新打开和/或延长地层中裂缝的流量和压力向地层引入 (a) 含水液体；(b) 可交联的有机聚合物；以及 (c) 包含锆交联剂的溶液，该锆交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4、并且锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1 的锆络合物。

本发明提供堵塞地层中可渗透区或裂漏的方法，该方法包括向所述区或所述裂漏中引入：(a) 含水液体；(b) 可交联的有机聚合物；以及 (c) 包含锆交联剂的溶液，该锆交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至

1:4、并且锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1 的锆络合物。

本发明提供了在油田应用诸如流体压裂和堵塞可渗透区中有效产生粘度的方法。令人惊奇的是，本发明的交联组合物可在所期望的 3 至 8 分钟的范围内，在一定的井温下，例如 121-177°C (250-350°F)，尤其是在 135-163°C (275-325°F) 下，发生交联以获得最大的粘度。然而，一般来讲，三乙醇胺锆络合物具有过快的交联速率，或者当与大量的水混合时或三乙醇胺与锆的摩尔比较高时，三乙醇胺锆络合物的交联速率又过慢。

发明详述

本文所用商标和商品名均用大写体表示。

本发明提供可用于油田应用的交联组合物中的有效交联剂。该锆交联剂可通过改性用于油田应用中的已知锆交联剂，即锆三乙醇胺络合物溶液来制备。

锆三乙醇胺络合物溶液可以商品名 TYZOR TEAZ 有机锆酸酯购自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。作为另外一种选择，锆三乙醇胺络合物溶液可以通过以下方法制备，该方法包括：将四烷基锆酸酯的 C₁-C₆ 醇溶液与二至四摩尔当量的三乙醇胺 (TEA) 接触，以生成最初的反应产物。许多四烷基锆酸酯（也称为四烷氧基锆）可用来制备本发明中使用的三乙醇胺锆酸酯溶液，如四异丙基锆酸酯、四正丙基锆酸酯、以及四正丁基锆酸酯。优选的四烷基锆酸酯为四正丙基锆酸酯，商品名为 TYZOR NPZ 有机锆酸酯，为溶于正丙醇的溶液，作为 ZrO₂ 具有约 28 重量% 的锆含量，得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。

锆三乙醇胺络合物溶液通过下述方法被改性：每摩尔锆对应添加 0.1 至 1.0 摩尔当量的 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺，得到包含锆交联剂的溶液，该交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4、并且锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1 的锆络合物。乙二胺的衍生物可商购获得，例如以商品名 QUADROL 多羟基化合物得自 BASF Corporation (Mount Olive, NJ)。三乙醇胺锆酸酯络合物与羟基烷基化

二胺衍生物的接触可在多种温度下进行，例如介于 25°C 和 90°C 之间，优选介于 50°C 和 80°C 之间。

本发明提供了交联组合物，该交联组合物包含 (a) 含水液体；(b) 可交联的有机聚合物；和 (c) 包含锆交联剂的溶液，该锆交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4、并且锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1 的锆络合物。任选地，还可将溶剂添加到该交联组合物中。

含水液体 (a) 通常选自水、含水盐溶液、以及水/有机溶剂混合物。可用的有机溶剂包括一元醇、二元醇、多元醇、和诸如柴油的烃。优选地，含水液体为水、含水甲醇、含水乙醇、或粘土稳定剂的水溶液。粘土稳定剂包括例如盐酸和氯化物盐，诸如四甲基氯化铵 (TMAC) 或氯化钾。优选的稳定剂为 TMAC 和氯化钾。

该组合物还包含可交联的有机聚合物 (b)。合适的可交联有机聚合物选自可溶剂化的多糖、聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酰胺。所述有机聚合物优选为可溶剂化的多糖，并且选自树胶、树胶衍生物和纤维素衍生物。树胶包括瓜尔胶和刺槐豆胶，以及其他半乳甘露聚糖树胶和葡甘露聚糖树胶，诸如衍生自番泻树、苏木、刺云实、皂荚树、刺梧桐树胶等的那些。树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。纤维素衍生物包括含羧基的那些，诸如羧甲基纤维素 (CMC)、羧甲基羟乙基纤维素 (CMHEC) 等。溶剂化多糖可单独使用或组合使用；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，诸如 HPG、CMC 和 CMHPG。由于商业可用性和期望的特性，因此 HPG 一般是更优选的。然而当所述组合物的 pH 值小于 6.0 或高于 9.0 时，或者当地层的渗透性使得人们希望将残留固体保持在低含量以防止破坏地层时，更优选 CMC 和 CMHPG 用于交联组合物中。

包含锆交联剂的溶液 (c) 为如前文所述经 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺改性的三乙醇胺锆酸酯溶液。任选地，该溶液可包含附加的有机溶剂。可用的有机溶剂包括例如一元醇、二元醇、和多元醇。

可交联的聚合物通常与例如水或水/有机溶剂混合物的含水液体，或与水溶液混合以形成基底凝胶。例如，含水液体选自水、含水醇（例如，

其中醇为甲醇或乙醇)，以及包含粘土稳定剂的水溶液。粘土稳定剂包括例如盐酸和氯化物盐，诸如四甲基氯化铵 (TMAC) 或氯化钾。包含粘土稳定剂的水溶液可包含按所述交联组合物的总重量计例如 0.05 至 0.5 重量% 的稳定剂。

所述组合物可包含任选组分，包括常用于油田应用的那些添加剂。因此，所述组合物还可包含一种或多种支撑剂、减阻剂、杀菌剂、烃、化学破坏剂、稳定剂、表面活性剂、地层控制剂等。支撑剂包括砂石、矾土、玻璃珠、尼龙粒料、铝丸以及类似材料。减阻剂包括聚丙烯酰胺。烃包括柴油。化学破坏剂以可控方式破坏被交联的聚合物（凝胶），并且包括酶、碱金属过硫酸盐、和过硫酸铵。稳定剂包括诸如盐酸和氯化物盐的粘土稳定剂，例如四甲基氯化铵 (TMAC) 或氯化钾。稳定剂还可以包括甲醇、碱金属硫代硫酸盐、和硫代硫酸铵。

根据单独的组分、所期望的交联时间、温度以及被压裂的地层或被堵塞的可渗透区中存在的其他条件，以足以获得所期望的交联性能的有效量来加入这些任选组分。

基底凝胶可进一步包含有效量的 pH 缓冲剂以控制 pH 值。在本发明中，所述缓冲剂优选为基于碳酸钠或氢氧化钠的缓冲剂，该缓冲剂提供 9 至 12 的 pH 值，优选提供约 10 的 pH 值。可使用本领域的技术人员已知的其他合适的 pH 缓冲剂。次优选的为酸性或中性 pH 缓冲剂。例如，在 pH 值为约 4-5 下使用的组合物中可使用基于乙酸的缓冲剂。在 pH 值为 5-7 下使用的组合物中可使用基于富马酸的缓冲剂或基于双乙酸钠的缓冲剂。在 pH 值为 7-8.5 下使用的组合物中，可使用基于碳酸氢钠的缓冲剂。

通过将含有锆交联剂的溶液同其他组分以任何顺序混合来制备交联组合物。例如，在油田的一个特定应用中，将锆交联剂的溶液和任选组分引入到地层中，而将可交联的有机聚合物以及含水液体以另一单独的液流引入到地层中。作为另外一种选择，可将所有组分预混，并作为单一的液流引入到地层中。有利的是，所述组分可能以不同的组合形式来混合，并且更有利的是，可在即将使用前混合所述组分，以能够简便地改变和调节交联速率。

本发明提供水力压裂地层的方法，该方法包括以足以在地层中产生、重新打开、和/或延长一条或多条裂缝的流量和压力向地层中引入：含水

液体、可交联的有机聚合物、以及锆交联剂的溶液，该交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4 并且锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1 的锆络合物。也可加入溶剂和其他任选组分。

在水力压裂地层方法的一个实施方案中，使包含锆交联剂的溶液与可交联的聚合物在将它们引入到地层中之前接触，使得交联剂和聚合物发生反应形成交联的凝胶。然后，将凝胶以足以在地层中产生、重新打开、和/或延长裂缝的流量和压力引入到地层中。

在该方法中，通过将可交联的有机聚合物与含水液体混合来制备基底凝胶。通过将基底凝胶和含有锆交联剂的溶液混合来制备交联的凝胶组合物。任选地，锆溶液可包含另外的溶剂。基底凝胶还可包含 pH 缓冲剂。

作为另外一种选择，可通过井筒穿透地层，使得锆交联剂的溶液与基底凝胶的接触发生在井筒中，并且从井筒将交联的凝胶引入到地层中。这种经由井筒穿透水力压裂地层的方法包括 (a) 通过使可交联的有机聚合物与含水液体混合来制备基底凝胶；(b) 将基底凝胶引入到井筒中；(c) 在将基底凝胶引入到井筒中的同时或之后，将包含锆交联剂的溶液引入到井筒中，该锆交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4、并且锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1 的锆络合物；(d) 使基底凝胶与锆交联剂的溶液发生反应以形成交联的含水凝胶；和 (e) 以足以在地层中产生、重新打开和/或延长裂缝的流量和压力自井筒将交联的凝胶引入到地层中。pH 缓冲剂可在将基底凝胶和锆溶液引入到井筒中之前，单独地与基底凝胶混合。

在产生一条或多条裂缝后，此方法还可包括将包含锆交联剂的溶液、可交联的有机聚合物以及支撑剂的交联组合物引入到所述一条或多条裂缝中。优选地，在用于产生一条或多条裂缝的交联组合物不包含支撑剂的情况下实施锆交联剂溶液的第二次引入。

本发明的锆交联剂溶液的另一个用途涉及选择性堵塞地层中的可渗透区和裂漏的方法，该方法包括向所述区或地下裂漏的位点处引入：含水液体、可交联的有机聚合物、以及包含锆交联剂的溶液，该锆交联剂包含其中锆与三乙醇胺的摩尔比为 1:2 至 1:4、并且锆与 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺的摩尔比为 1:0.1 至 1:1 的锆络合物。

在堵塞地层中可渗透区或裂漏方法的第一实施方案中，使含水液体、可交联的有机聚合物和包含锆交联剂的溶液在将它们引入到地层中之前接触，使得所述聚合物和所述锆络合物发生反应以形成交联的含水凝胶，然后将所述凝胶引入到地层中。

在堵塞地层中可渗透区和裂漏方法的一个可供选择的实施方案中，可分别将包含锆交联剂的溶液和可交联的有机聚合物同时或相继地引入到所述区或地下裂漏的位点处，使得交联发生于地层中。该方法包括：(a) 通过使可交联的有机聚合物与含水液体混合来制备基底凝胶；(b) 将所述基底凝胶引入到可渗透区或地下裂漏的位点处；(c) 在将基底凝胶引入到所述区或地下裂漏的位点处的同时或之后，将包含锆交联剂的溶液引入到所述区或地下裂漏的位点处；(d) 使基底凝胶与交联剂发生反应以形成交联的含水凝胶，从而堵塞所述区和/或裂漏。基底凝胶还可包含 pH 缓冲剂。

可交联的有机聚合物与锆络合物的相对量可以变化。可使用少而有效的量，二者的量将根据条件而变化，所述条件为例如地层类型、实施所述方法（例如流体压裂，可渗透区堵塞或裂漏堵塞）处的深度、温度、pH 值等。一般而言，每种组分的使用量越少越好，只要能提供实现所期望结果所需的粘度水平，即压裂地层或堵塞可渗透区或裂漏，促使从地层中充分采集石油或天然气。

例如，一般可通过使用按凝胶的总重量计最多约 1.2 重量%，通常在 0.1 至 1.2 重量% 范围内的可交联有机聚合物来制备用于流体压裂的合适凝胶。按可提供以凝胶的总重量计 0.01 至 0.50 重量% 的锆络合物的量来使用交联组合物。优选地，使用约 0.25 至约 0.75 重量% 的可交联有机聚合物，并且使用约 0.05 至约 0.25 重量% 的锆络合物。

在堵塞可渗透区或裂漏的方法中，一般使用按凝胶的总重量计约 0.25 至 1.2 重量%，优选 0.40 至 0.75 重量% 的可交联有机聚合物。一般使用按凝胶的总重量计 0.01 至 0.50 重量%，优选 0.05 至 0.25 重量% 的锆络合物。

用于交联有机聚合物的锆络合物的量是使锆离子浓度按总重量计在约 0.0005 重量% 至约 0.1 重量% 范围内的量。锆离子的优选浓度按总重量计在约 0.001-0.05 重量% 的范围内。

可在约 3 至 11 的 pH 值下, 使用本发明的锆交联剂溶液和交联组合物。对于低温应用 (150-250°F, 66-121°C), 可使用基于二氧化碳的增能流体。在此情况下, 交联组合物的 pH 值优选为约 3 至约 6。对于中等温度应用或高温应用 (250-400°F, 121-204°C), 优选 pH 值约 9 至约 11, 更优选 pH 10。有利的是, 本发明的锆交联剂溶液和交联组合物在 275-325°F (135-163°C) 的温度下使用。

实施例

在实施例和对照中, 组合物的制备均在包括搅拌器、温度计、冷凝器、进氮口和滴液漏斗的密闭容器中进行。所有百分比均为重量百分比, 除非另外指明。温度单位为摄氏度。实施例的组合物的交联特性以与锆酸酯交联的羧甲基羟丙基瓜尔胶 (CMHPG) 的粘度的函数提供。

对照 1

将三乙醇胺 (135.2g) 加入到 100g 四正丙基锆酸酯溶液 (TYZOR NPZ 有机锆酸酯, 得自 E. I. duPont de Nemours and Company, Wilmington, DE) 中。将反应混合物加热至 60°C, 并维持 4 小时。反应完成后, 将所得的四(三乙醇胺)锆酸酯溶液在旋转蒸发器上减压浓缩, 得到 155g 粘稠的包含 13.2% 锆的黄色油。

对照 2

将羟乙基-三(2-羟丙基)乙二胺 (146g) 加入到 220.3g 四正丙基锆酸酯中。将反应混合物加热至 60°C, 并维持 4 小时, 得到 346g 包含羟乙基-三(2-羟丙基)乙二胺锆酸酯的浅黄色液体, 其中含 12.4% 锆。

比较实施例 A

将四-2-羟丙基乙二胺、QUADROL 多羟基化合物 (66.3g) 以二胺与锆的摩尔比为 1:1 的量加入到 100g 四正丙基锆酸酯 (TYZOR NPZ 有机锆酸酯) 中。将所得的混合物加热至 60°C, 并维持 2 小时。在加热期间, 白色固体从反应物料中析出。用 4.1g 水稀释后, 固体溶解。所得的四-2-羟丙基乙二胺的锆络合物溶液在 80°C 下继续加热 4 小时, 得到 170g 包含 12.1% 锆的浅黄色液体。

实施例 1

向装配有热电偶、滴液漏斗、N₂ 排气管以及冷凝器的 500mL 烧瓶中加入 100g TYZOR NPZ 有机锆酸酯。开始搅拌并加入 135.3g 三乙醇胺。将混

合物在 60°C 下加热 2 小时，然后加入 33.2g QUADROL 多羟基化合物。将溶液继续在 60°C 下加热 2 小时，得到 268g 包含 7.7% 锆的稳定溶液。

实施例 2

向装配有热电偶、滴液漏斗、N₂ 排气管以及冷凝器的 500mL 烧瓶中加入 100g TYZOR NPZ 有机锆酸酯。开始搅拌并加入 135.3g 三乙醇胺。将混合物在 60°C 下加热 2 小时，然后加入 66.3g QUADROL 多羟基化合物。将溶液继续在 60°C 下加热 2 小时，得到 300g 包含 6.9% 锆的稳定溶液。

实施例 3

向装配有热电偶、滴液漏斗、N₂ 排气管以及冷凝器的 500mL 烧瓶中加入 100g TYZOR NPZ 有机锆酸酯。开始搅拌并加入 67.7g 三乙醇胺和 33.2g QUADROL 多羟基化合物。将溶液加热至 60°C 并维持 2 小时。在冷却时，加入 34.7g 正丙醇，得到 234g 包含 8.8% 锆的澄清橙色溶液。

实施例 4

向装配有热电偶、滴液漏斗、N₂ 排气管以及冷凝器的 500mL 烧瓶中加入 100g TYZOR NPZ 有机锆酸酯。开始搅拌并加入 67.7g 三乙醇胺和 66.3g QUADROL 多羟基化合物。将溶液加热至 60°C 并维持 2 小时，得到 234g 包含 8.8% 锆的澄清橙色溶液。

基底凝胶的制备

向瓦林混碎机罐中加入 1 升蒸馏水。向其中加入 2g 50% 的四甲基氯化铵粘土稳定剂的水溶液。开始搅拌，并将 3.6g 羧甲基羟丙基瓜尔胶 (CMHPG) 喷洒在搅拌溶液的涡旋中。用双乙酸钠将所得的浆液的 pH 值调节至 6，并持续搅拌 30 分钟。然后用 10% 的氢氧化钠溶液将 pH 值调节至 10.3。停止搅拌，并在使用前让该凝胶静置 30 分钟或更久。

锆酸酯交联的基底凝胶的粘度测定

向瓦林混碎机罐内的 250mL 剧烈搅拌的基底凝胶样本中加入 0.00032 摩尔的锆 (0.2-1.0mL，具体取决于交联剂溶液中锆的百分比 - 下文称为标准装填密度)。持续搅拌约 15-180 秒。将 25mL 包含交联剂的凝胶样本放入具有 R-1、B-3 配置的 FANN 50 粘度计的杯中，并在 275°F (135°C) 的温度、122rpm 的转速、212 秒倒数的剪切速率下测定粘度。

表 1 给出了与已知锆酸酯 (对照) 和本发明的那些锆酸酯交联的 30 磅/1000 加仑 (3600g/1000L) 的 CMHPG 凝胶的性能。在本表中，“Zr，

%”是指在对照和实施例中制备的锆溶液中锆的重量百分比。“Zr, 溶液, mL”是指加入到基底凝胶中的锆络合物溶液的体积。“Zr, 摩尔数”是指加入到基底凝胶中的锆的摩尔数。“链烷醇胺”是指加入的链烷醇胺; TEA 为三乙醇胺; “L-699”为羟乙基-三(2-羟基异丙基)乙二胺。加入的链烷醇胺的摩尔数在括号内给出。“羟基烷基化胺”是指加入的羟基化胺, 其中在这些实施例中, 该羟基化胺为 QUADROL 多羟基化合物。加入的羟基化胺的摩尔数在括号内给出。“水(摩尔数)”是指加入的水的量, 摩尔数在括号中给出。“Fann 最大时间”是指在将锆溶液加入到基底凝胶中之后交联的凝胶达到最大粘度所用的时间, 以分钟表示。“最大时间时的粘度”是指在达到 Fann 最大时间时, 以厘泊(cp)表示的最大粘度。“90 分钟时的粘度”是指在将锆溶液加入到基底凝胶中之后 90 分钟时凝胶的粘度, 以 cp 表示。

表 1: 性能结果

实施 例	Zr, %	Zr 溶 液, mL	Zr, 摩尔 数	链烷醇胺 (摩尔数)	羟基烷基化 二胺 (摩尔数)	水 (摩尔 数)	Fann 最大时 间, 分钟	最大时 间的粘 度, Cp	90 分钟 时的粘 度, Cp
对照 1	3.2	0.18	1	TEA (4)			1.5	1125	660
对照 2	2.4	0.27	1	L-699 (1)			12	300	225
比较 实施 例 A	2.1	0.24	1		QUADROL (1)	1	7	650	445
1	7.7	0.39	1	TEA (4)	QUADROL (0.5)		4	1375	925
2	6.9	0.43	1	TEA (4)	QUADROL (1)		3	800	610
3	8.8	0.34	1	TEA (2)	QUADROL (0.5)		4.5	1245	810
4	8.8	0.34	1	TEA (2)	QUADROL (1)		7.5	825	580

从表中可以看出, 对照 1 中的锆三乙醇胺交联组合物产生了优异的粘度; 然而, 据测其达到最大粘度的时间为 1.5 分钟, 表明交联速率过快。

在油田中，在此交联速率下，可预料在到达地层中待压裂或堵塞的区域之前，会发生剪切降解以及交联凝胶的粘度丧失。

在对照 2 中，羟乙基-三(2-羟丙基)乙二胺络合物的交联速率则过慢。在油田中，如果产生粘度的速度如此慢，则在此慢交联速率下，可预料在流体到达待压裂的区域之前，砂石会从交联流体中脱出。

从表中可以看出，提交于 2006 年 12 月 21 日的共同未决的美国专利申请序列号 11/643513 的三乙醇胺络合物（比较实施例 A）的交联速率在所期望的 3-8 分钟的范围内。然而，粘度的发展以及保留值达不到最高温的井的要求。在油田中，这会导致砂石过早沉积，采油效果也就无法令人满意。作为另外一种选择，可能需要加入更多的聚合物（导致更高的成本）以提供足够的粘度。

在实施例 1-4 中，包含本发明的溶液的交联速率在所期望的 3-8 分钟的范围内，并且粘度的发展以及保留值非常优异。在这些交联速率下，交联组合物可用于油田中以压裂或堵塞，甚至可用于更热、更深的地层。此外，在 90 分钟时具有更大的粘度保留值，表明其为可用于实践中的更强的交联剂，并且可以使用较少的聚合物（降低成本）。