

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

E21B 43/25

E21B 43/26 E21B 37/06

E21B 43/27



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01809200.4

[43] 公开日 2003 年 7 月 2 日

[11] 公开号 CN 1427919A

[22] 申请日 2001.4.3 [21] 申请号 01809200.4

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 5 [33] US [31] 60/194,755

[32] 2000. 6. 15 [33] US [31] 60/211,684

[86] 国际申请 PCT/EP01/03832 2001.4.3

[87] 国际公布 WO01/77487 英 2001.10.18

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.8

[71] 申请人 索菲泰克公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 埃里克·B·纳尔逊

伯恩哈德·伦维茨 基思·迪斯穆克

马修·塞缪尔 特雷弗·L·休斯

迈克尔·帕里斯 戈尔奇·萨拉马特

杰西·C·李 菲利普·弗莱彻

付淀奎 理查德·哈钦斯

加里·J·塔斯廷

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 10 页

[54] 发明名称 粘弹性表面活性剂基流体的粘度的降低

[57] 摘要

本发明公开了降低粘弹性表面活性剂流体粘度的组分的受控加入，或者电解质浓度的受控改变，或者粘弹性表面活性剂流体组成的方法和组合物。一方面，本发明涉及具有延迟活化作用的内部破乳剂的使用。另一方面，本发明涉及释放例如醇等破乳剂体系的前体的使用，所述破乳剂体系的释放是通过融化，缓慢溶解，与流体中存在的化合物反应或者在注入步骤期间或之后加到流体中，包胶涂层的破裂以及吸附在固体颗粒中的破乳剂的解吸等方法来进行。再一方面，本发明的醇包含在缓冲液中，以减小低-剪切粘度，并在所期望的处理阶段降低处理流体的流动阻力。

ISSN 1008-4274

1. 一种通过向井下注入含水流体处理地层的方法，所述含水流体包含浓缩量的粘弹性表面活性剂，该方法包括提供一种破乳剂体系或破乳剂体系的前体，所述破乳剂体系或破乳剂体系的前体导致流体注入后其粘度降低，但又不显著地影响其于地表注入时的粘度。
2. 权利要求 1 的方法，包括通过下列方法中的至少一种方法提供释放破乳剂体系的前体：融化，缓慢溶解，与流体中存在的化合物反应或者在注入步骤期间或之后加到流体中，包胶涂层的破裂以及吸附在固体颗粒中的破乳剂的解吸。
3. 权利要求 2 的方法，其中所述破乳剂体系为选自下列各种盐中的至少一种：过硫酸铵，氯化钾，六氟磷酸钠和水杨酸钠，其中所述的盐是以包胶形式提供的。
4. 权利要求 2 的方法，其中所述破乳剂体系为树脂涂布的支撑剂的反应的副产物。
5. 权利要求 2 的方法，其中所述破乳剂体系包含下列前体中的至少一种前体所释放的醇：酯，羧酸根，有机硫酸酯基盐，以及十二烷基硫酸钠。
6. 权利要求 1 的方法，其中该破乳剂体系包含羧酸。
7. 权利要求 6 的方法，其中该粘弹性表面活性剂为两性离子表面活性剂，且该破乳剂体系为柠檬酸。
8. 权利要求 2 的方法，其中该破乳剂体系包含由含有羧酸根离子的前体所释放的羧酸，所述释放是在降低粘弹性表面活性剂的 pH 之后通过酯的水解来进行的。
9. 权利要求 2 的方法，其中该破乳剂体系是通过融化前体释放的，所述前体为下列前体中的至少一种： $C_{12}\sim C_{18}$  的醇，烷基胺，烷烃，链烯烃，芳香烃，以及它们的混合物。
10. 权利要求 2 的方法，其中该粘弹性表面活性剂为阴离子的和/或阳离子的表面活性剂，且该破乳剂体系是通过溶解至少一种表面活性剂而释放的，这种表面活性剂的亲水性端基所带有的电荷与粘弹性表面活性剂流体的阴离子或阳离子表面活性剂的亲水性端基相反。
11. 权利要求 5 的方法，其中该破乳剂体系为下列破乳剂体系中的至少

一种：烷基硫酸盐，烷基卤化物，羧酸，羧酸盐，烷基磷酸盐，芳基磷酸盐，或者它们的混合物。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述破乳剂为  $C_{18}\sim C_{20}$  的烷基硫酸盐或者它们的混合物。

5 13. 权利要求 9 的方法，其中该破乳剂体系是通过缓慢溶解释放的，并且为下列破乳剂体系中的至少一种：烷基胺，烷烃，链烯烃及芳烃。

14. 权利要求 13 的方法，其中该破乳剂体系为十二烷基胺。

15. 权利要求 1 的方法，其中该破乳剂体系或者破乳剂体系的前体是以纳米颗粒的形式提供的。

10 16. 权利要求 1 的方法，其中该破乳剂体系包含醇。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述的醇为甲醇或乙醇。

18. 权利要求 1 的方法，其中该破乳剂体系减小低剪切粘度。

19. 权利要求 18 的方法，其中该破乳剂体系基本上不降低高剪切粘度。

15 20. 权利要求 18 的方法，其中该破乳剂体系是在缓冲液或前置液阶段加到粘弹性流体中的。

21. 权利要求 19 的方法，其中该破乳剂体系是在缓冲液或前置液阶段加到粘弹性流体中的。

20 22. 一种处理地层的方法，包括首先向井下注入无固体的含水流体，该无固体的含水流体包含浓缩量的阳离子粘弹性表面活性剂和选自甲醇和乙醇的醇，然后注入含有支撑剂的含水流体，该含有支撑剂的含水流体包含浓缩量的所述阳离子粘弹性表面活性剂。

23. 权利要求 22 的方法，其中该阳离子粘弹性表面活性剂为瓢儿菜基甲基二(2-羟乙基)氯化铵。

25 24. 权利要求 1 的方法，其中所述的处理包括下列处理中的至少一种：砾石充填，流体压裂，酸压裂和酸化。

25. 权利要求 1 的方法，其中所述破乳剂仅加到部分的所述粘弹性表面活性剂流体中。

30 26. 权利要求 1 的方法，其中所述粘弹性表面活性剂为阴离子表面活性剂，阳离子表面活性剂，非离子表面活性剂，两性离子表面活性剂，或者它们的组合。

27. 一种包括含水流体的处理地层的组合物，其中含有浓缩量的粘弹性

表面活性剂和致使流体粘度降低的破乳剂体系的前体。

28. 权利要求 27 的组合物，其中该破乳剂体系的前体为选自下列盐中的至少一种：过硫酸铵，氯化钾，六氟磷酸钠和水杨酸钠，而且所述的盐是以包胶形式提供的。

5        29. 权利要求 27 的组合物，其中该破乳剂体系的前体包含树脂涂布的支撑剂。

30. 权利要求 27 的组合物，其中该破乳剂体系的前体包含下列中的至少一种：酯，羧酸根，有机硫酸盐基盐，及十二烷基硫酸钠。

10       31. 一种包括含水流体的处理地层的组合物，其中含有浓缩量的两性离子表面活性剂和柠檬酸。

32. 权利要求 27 的组合物，其中该破乳剂体系的前体包含羧酸根离子。

33. 权利要求 27 的组合物，其中该破乳剂体系的前体包含下列中的至少一种： $C_{12}\sim C_{18}$  的醇，烷基胺，烷烃，链烯烃，芳香烃，以及它们的混合物。

15       34. 权利要求 27 的组合物，其中该粘弹性表面活性剂为阴离子和/或阳离子表面活性剂，且该破乳剂体系的前体为可以缓慢溶解的表面活性剂，其亲水性端基所带有的电荷与粘弹性表面活性剂流体的阴离子或阳离子表面活性剂的亲水性端基相反。

20       35. 权利要求 27 的组合物，其中该破乳剂体系的前体是以纳米颗粒的形式提供的。

36. 权利要求 27 的组合物，其中该阳离子粘弹性表面活性剂为瓢儿菜基甲基二(2-羟乙基)氯化铵。

## 粘弹性表面活性剂基流体的粘度的降低

5

### 技术领域

本发明涉及用于降低粘弹性表面活性剂(VES)流体粘度的组合物和方法，特别是用于处理地层和油气井的组合物和方法。

### 背景技术

10 粘弹性表面活性剂流体通常是通过混合适量的合适的表面活性剂如阴离子，阳离子，非离子和两性离子表面活性剂。粘弹性表面活性剂流体的粘度归因于流体中的组分所形成的三维结构。当粘弹性流体中的表面活性剂的浓度大大超过临界浓度时，并且在存在电解质的多数情况下，表面活性剂分子聚集成胶束等物质，其相互作用形成具有弹性性能的网状物。在本说明书的其余部分中，术语“胶束”将用作有机结合起来的相互作用的物质的通称。

15 粘弹性表面活性剂溶液一般是通过向表面活性剂的浓溶液中加入某些试剂而形成的，通常包括长链的季铵盐如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。在表面活性剂溶液中产生粘弹性的普通试剂是盐如氯化铵，氯化钾，水杨酸钠和异氰酸钠以及非离子有机分子如氯仿。表面活性剂溶液的电解质含量对于控制其粘弹性行为也是重要的。

20 巨大的兴趣是利用这种粘弹性表面活性剂作为井眼维护液。例如，参照美国专利 No. 4,695,389, No. 4,725,372, No. 5,551,516, No. 5,964,295 和 No. 5,979,557。

25 在流体中加入其它组分可以显著地降低流体的粘度，这被称之为“破乳”。这甚至可以因为流体中可能已经存在的组分如水或电解质而发生。例如，在油田应用中，粘弹性表面活性剂流体的粘度一经暴露于地层流体(例如原油、冷凝物和/或水)就会降低或丧失；而且这种粘度降低或丧失完成了储集层、断口或其它处理区域的清除。

30 但是，在某些情况下，应该很好地控制这种破乳，例如，当需要在特定时间或特定条件下对该流体进行破乳时，当需要加速降低粘度时，或者当储集层流体(如干气储集层中的流体)的自然流入未破乳或完全破乳了粘弹性表

面活性剂流体时。该公开描述了用于粘弹性表面活性剂流体破乳的组合物和方法。

5 凝胶破乳剂的普通用途是用于油井增产措施等所使用的常规聚合物基流体，因为与粘弹性表面活性剂基流体不同，当常规的聚合物基流体与烃或含水的地层流体不能自发地破乳，在地层中留下高粘度的流体，导致地层的渗透性降低，进而导致产量降低。使用最广泛的破乳剂是氧化剂和酶。破乳剂可以溶解或悬浮在处理流体的液相中(含水的，不含水的或乳状液)，并且在整个处理中暴露于聚合物(“内部”加入)，或者在处理之后的特定时间暴露于流体(“外部”加入)。对于常规的聚合物基体系而言，最普通的内部方法和组合物涉及可溶性的氧化剂或者酶；最普通的外部方法和组合物涉及包胶的酶或包胶的氧化剂；或者涉及采用包含破乳剂的前冲洗或后冲洗。破乳可以发生在井眼，砾石充填，滤饼，岩石基体中，发生在断口中，或者在另外添加或造成的环境中发生。

15 Hughes, Jones 和 Tustin 的英国专利 GB 2,332,223, “用作井眼维护液的粘弹性表面活性剂基胶凝组合物”，描述了延迟和控制粘弹性表面活性剂基胶凝组合物的粘度和凝胶化的方法。利用这些方法促进延迟的(“预凝胶”)流体进入多孔介质，然后触发粘弹性凝胶就地形成。

20 在美国专利 No. 4,735,731 中，Rose 等人描述了几种通过表面干预可逆地打破 VES 溶液粘度的方法。这些方法包括解热/冷却流体，调节 pH 或者使流体与有效量可混溶或不混溶的烃接触，然后使流体经受流体粘度基本得到恢复的条件。Rose 的可逆处理可用于钻井液，使泵入井中的流体足够粘，以便将钻屑携带至地表面，并且能够在地表面破乳以除去固体。Rose 所描述的破乳方法不能用于井下粘弹性溶液的破乳，而且似乎还对流体的粘度带来直接的影响。

25 因此，在地下油气井处理之后的预定时间或条件下和/或当粘弹性表面活性剂流体未被自然流入的储集层流体破乳时，需要使粘弹性表面活性剂流体破乳的方法。

### 发明内容

30 本发明所公开的是引发、控制和增强用破乳剂清除粘弹性表面活性剂流体的组合物和方法。所述破乳剂可以是内部破乳剂，外部破乳剂，或者它们

的组合。这些组合物和方法主要集中于但不限于基于阳离子表面活性剂如瓢儿菜基甲基二(2-羟乙基)氯化铵(下文中称为“EMHAC”)和两性离子表面活性剂甜菜碱表面活性剂的粘弹性表面活性剂体系的破乳剂。但是,也给出了使基于阴离子,阳离子,非离子和两性离子表面活性剂的粘弹性表面活性剂流体破乳的方法和组合物。

已知各种类型的醇、有机酸和盐可以降低粘弹性凝胶的粘度—甚至使凝胶完全“破乳”。对于试验的组合物,发现这些破乳剂具有如下效果:

破乳剂类型 表面活性剂类型	盐	醇	酸
阳离子	良好	良好	非常弱
阴离子	弱	良好	良好
两性离子	良好	良好	良好

本发明一方面提供延迟这种粘弹性表面活性剂胶凝组合物破乳的方法和组合物,同时又不损害压裂操作期间支撑剂悬浮和迁移所需的初始流体性能。因此,本发明涉及通过向井下注入含水流体来处理地层的方法,所述含水流体包含浓缩量的粘弹性表面活性剂,该粘弹性表面活性剂提供致使流体加入后粘度降低但不显著影响加入时流体在地表面时的粘度的破乳剂体系或破乳剂体系的前体。优化的剂型确保粘弹性凝胶在地表条件下迅速形成,并在传输和进入裂缝的过程中保持稳定。然后,在随后的时间,凝胶粘度通过凝胶破乳剂体系的受控释放而显著地降低。

下面的简化程序描述了本发明的组合物的优选应用方案:

(A) 在地表面,于传输和支撑性裂缝形成过程中:

混合并传输已知的粘弹性表面活性剂凝胶+展开于粘弹性表面活性剂凝胶中的添加剂 A。

20 (B) 在逆转传输方向之后(回流方式):

添加剂 A(或者是通过内部法或者是在加入第二添加剂之后加入)释放至少一种组分 B,其降低粘弹性表面活性剂凝胶的凝胶强度。设计两种过程来延迟粘弹性表面活性剂凝胶出现于裂缝和地层中的各时间点时凝胶强度的降低作用。

因此, 本发明一方面提供通过下列至少一种方法释放破乳剂体系的前体: 熔化, 缓慢溶解, 与流体中存在的化合物反应或者在注入步骤期间或之后加到流体中包胶涂层的破裂, 以及吸附在固体颗粒中的破乳剂的解吸。

5 当以内部破乳剂的形式应用时, 初始的添加剂 A 优选为水溶性的化合物。A 的性质, 特别是亲水亲油平衡值(HLB)和电荷特性, 使粘弹性表面活性剂凝胶的性质不会因为 A 的存在而受到严重的影响, 直到在回流过程中发生反应, 产生足够浓度的 B(以及更多的反应产物), 破坏胶束并降低流体的凝胶强度和流体粘度为止。

10 最优选的 A 的实例是酯, 异硫代硫酸盐, 肌氨酸盐, 醇硫酸盐, 醇醚硫酸盐, 醇酚醚硫酸盐, 羧酸根阴离子、乙氧基羧酸根阴离子和羧酸酯。这些产物将发生反应, 通过例如水解释放醇或羧酸破乳剂。

本发明的另一方面涉及包胶的盐。粘弹性表面活性剂流体通过在电解质的存在下形成胶束获得粘度。胶束可以呈多种形式, 包括蠕虫状、棒状、球状、薄片状或多孔状的胶束。最适宜的粘度仅在电解质浓度落入给定范围时  
15 才能实现。例如, 对于 EMHAC, 最佳范围通常为 0.6M~0.8M(摩尔)。在布置油井压裂液时, 其中存在包胶的盐不会影响其流变性能。裂缝闭合时, 支撑剂颗粒将压碎胶囊, 释放出额外的盐; 结果, 电解质的浓度将落在最佳范围之外, 流体的粘度将会降低。包胶的过硫酸铵特别有用。其他包胶的物质可以包括有机盐如水杨酸钠, 无机盐如  $\text{NaPF}_6$ (六氟磷酸钠)和  $\text{KCl}$ (氯化钾),  
20 以及液态烃或表面活性剂如十二烷基硫酸钠。事实上, 能够充分溶解于处理液中并且可以破坏胶束结构的任何盐均是适宜的。

该额外的盐还可以通过延迟产生氯化物的化合物的分解来释放。类似的作用也可以通过延迟水杨酸盐发生剂如水杨酸甲酯和水杨酸乙酯等的分解来实现。后面的化合物的分解释放醇, 其可以诱发进一步的粘度降低。

25 此外, 可以将上述进一步的实施方案中所指出的其它物质, 例如固体或液体有机化合物如醇(例如十二醇等)或者表面活性剂(十二烷基硫酸钠)进行包胶, 并以该方式使用。Walles 等人的美国专利 No. 4,741,401 公开了包胶物质的受控释放, 其中包胶的物质至少部分是以压碎胶囊的形式释放的。美国专利 No. 3,956,173 公开了包胶的钾盐, 包括氯化钾, 其中包胶的钾盐至少  
30 部分是通过将包胶的物质溶解于水中而释放的。其它机制, 如渗透性或化学



性扩散,也已经报导过。在所有的情况下,破乳剂均是通过包胶涂层的破裂释放的。

本发明的再一方面是涉及缓慢发挥作用的破乳剂。一种类型的缓慢发生作用的破乳剂为未固化或者部分固化的树脂涂布的支撑剂。当包括支撑剂的地层处理中包含这些破乳剂时,涂布于支撑剂上的树脂将在一定的时间或温度下固化,使支撑剂颗粒互相粘附。通常需要防止颗粒回流到井中。我们发现,在大多数树脂涂布的支撑剂中,固化剂(一般为酚或胺)与粘弹性表面活性剂流体不相容。可以将树脂配制成迅速或缓慢地释放固化剂,致使长时间或短时间地延迟粘弹性表面活性剂流体的降解。

10 一种类型的可溶性破乳剂包含其亲水性端基所携带的电荷与构成某些粘弹性表面活性剂流体的阴离子或阳离子表面活性剂的亲水性端基相反的表面活性剂,换言之,其带有与形成粘弹性表面活性剂流体的表面活性剂相反的电荷。已经清楚,  $C_{18}\sim C_{20}$  硫酸盐可以非常有效地降低阳离子粘弹性表面活性剂流体的粘度。作为实例,阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠( $C_{12}$ 硫酸盐)使基于季铵盐(如 EMHAC 等)的粘弹性表面活性剂流体破乳,但是硫酸盐的这种作用还需要延迟剂或延迟方法。其它的实例包括烷基或芳基磷酸盐或者羧酸如脂肪酸等肥皂。当这种物质不自然地缓慢溶解时,它们将需要进行包胶或吸附,以便如本文其它实施方案中所描述的缓慢地释放。例如,可以吸附在碳陶瓷支撑剂或沸石中。

20 其它缓慢溶解的破乳剂选自开始时在地表温度下既不溶解也不与粘弹性表面活性剂流体混溶的固体或液体物质。此时,特别是在升温时,破乳剂分子缓慢地释放到流体中并破坏胶束的结构。实例之一是在粘弹性表面活性剂流体形成乳状液的不混溶的流体。更具体的实例是烷基胺;优选的实例是十二烷基胺。其它实例包括具有适宜溶解速度的固体烃,如烷烃、链烯烃和芳香烃及其被取代的化合物。

25 本发明的再一方面涉及在熔点下释放的破乳剂。当粘弹性表面活性剂流体破乳剂为液体行使时,可以使用任何具有适宜熔点的物质。粘度的降低是可逆的;后来冷却流体不恢复流体的性能。 $C_{12}\sim C_{18}$  醇具有较高的熔点。其它的实例包括具有适宜熔点的烃,如烷烃、链烯烃和芳香烃及其被取代的化合物。也可以按本文其它实施方案中所描述的,使用具有较高熔点的固体包胶破乳剂。

本发明的再一方面涉及破乳剂的内含物,其为小颗粒形式或者多孔或无孔的天然或合成的小颗粒上的浸渍材料,例如通过吸附作用吸附在碳陶瓷支撑剂或沸石上。优选直径为 1/1000~10/1000 微米的颗粒(纳米颗粒),因为它们小到足以随部分的活化或其它处理流体一起进入基质中。如果活化的纳米颗粒或他们释放的破乳剂存在于流体中,则将它们称为内部型破乳剂,如果他们开始时进入基质然后释放出来或者释放破乳剂,紧接着流入要破乳的流体中,则将它们称为外部型破乳剂。这种体系可以在处理期间的任何时候加到整个活化或其它处理液中,例如加到缓冲液(pad)或者前冲洗液或后冲洗液中。

10 本发明的再一具体方面涉及在引入主流体之前引入第一流体缓冲液或前冲洗液中的醇的内含物。在各种处理液中,缓冲液使状况得到改善或优化,以便增强主流体的效率;例如,在压裂中,缓冲液可以是非支撑剂,其所包含的流体的组成不同于包含支撑剂的主流体。

如上所述,向粘弹性表面活性剂流体中引入醇可以降低其粘度。更准确地,醇降低低剪切速度(通常小于  $1\text{s}^{-1}$ )时的粘度,同时基本上不改变中等剪切速度(大约  $100\text{s}^{-1}$ )时的粘度。携带支撑剂的流体在低剪切速度下必须是粘性的。另一方面,压裂的创造和保持主要取决于中等至高剪切粘度。计划的压裂工作大多数包括使用无支撑剂的油井压裂液的第一缓冲阶段,然后是使用支撑剂的阶段。因此,在该缓冲阶段加入醇对该初始阶段不会产生显著的影响。对于余下的压裂工作来说,支撑剂在醇的加入停止时加入,以使流体传输支撑剂。

应当注意,醇还增加油井压裂液的泄漏行为。对于低渗透性的地层,尤其是当地层的渗透性小于 1 毫达西时,这种行为不是缺点,因为裂缝周围的地层将会被流体浸湿,提高清洗性能。因此,一旦压力得到释放,流体更容易从基质中流出,导致对裂缝的整个长度进行更好的清洗。由于大量的流体损失,因此,对于高渗透性的地层一般不推荐加醇。

在本发明的另一变体中,醇可以包含在预缓冲流体中。预缓冲流体通常包含水、溶剂和盐如 KCl,其一般在压裂处理的最开始阶段注入地层中。

应当理解,本发明的各种方法及其组合可以结合起来,以便例如相同或不同类型的破乳剂可以依次或同时使用。破乳剂还可以包含在部分流体中,例如包含在头流体或尾流体中。举例来说,快速活化的破乳剂通常包含在尾

流体中，以避免初始注入的流体过早地破乳。某些情况下，本发明的组合物即使在存在自然可利用的流体并最终使粘弹性表面活性剂流体破乳的情况下也是可以使用的，以便提高对破乳的控制。

还应当理解，本发明的压裂组合物还可以包含水、电解质表面活性剂和破乳剂之外的组分。例如，这种额外的组分为酸、碱、缓冲液、控制多价阳离子的螯合剂、冰点抑制剂等。

尽管本应用集中于烃类井的处理，但是本发明的方法和组合物还可以用于使用相同类型流体的其它应用，例如用于水井，用于煤层甲烷回收的处理中，以及用于地面或地下水污染的围堵或补救中。

10

#### 附图说明

图 1 示出了添加各种醇对典型的基于凝胶化组合物的粘弹性表面活性剂的流变学特性的影响；

图 2 示出了甲醇浓度对各种基于凝胶化组分的粘弹性表面活性剂在 60°C 和 80°C 下的归一化粘度的影响；

图 3 示出了加入各种甲基二酯对粘弹性凝胶的影响；

图 4 分别示出了己二酸根和己二酸在中性或低 pH 条件下对流体粘度的影响；

图 5 分别示出了戊二酸根和戊二酸在中性或低 pH 条件下对流体粘度的影响；

图 6 说明了在低或中性 pH 条件下支链烷烃羧酸的使用；

图 7 示出了相对于支撑剂装填时间的流体阻力，所述支撑剂被具有或没有包胶的过硫酸铵破乳剂的粘弹性表面活性剂流体处理过；

图 8 示出了包含较高熔点固体醇的粘弹性表面活性剂流体的粘度，先加热然后冷却该流体；

图 9 示出了在可固化支撑剂的存在下粘弹性表面活性剂流体粘度下降的动力学；

图 10 示出了粘度作为分别包含 2.25%重量和 4.5%重量 EMHAC 表面活性剂的溶液的氯化物浓度的函数。

30

#### 具体实施方式

下面描述使浓缩的粘弹性表面活性剂凝胶破乳的各种实施例:

#### 实施例 1: 醇的加入

通过加醇降低包含由长链季铵盐组成的粘弹性表面活性剂的水溶液的粘度。图 1 示出了添加各种醇对典型的基于凝胶化组合物的粘弹性表面活性剂的流变学特性的影响, 该组合物包含 3%重量的瓢儿菜基甲基二(2-羟乙基)氯化铵(EMHAC), 1%重量的异丙醇和 3%重量的氯化铵。

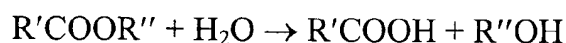
所有的试验醇均显著地减小低剪切速度时的粘度, 并且效率随着链长度( $C_1 \sim C_5$ )的增加而增加。

对于链长度较小的醇(特别是甲醇和乙醇), 在较高剪切速度下, 流体粘度基本上与没有醇的参照流体的测量值相同。据信, 在裂缝制造过程中, 多数油井压裂液经受约  $20 \sim 150 s^{-1}$  的剪切速度, 因而醇的添加可以减小低剪切速度时的粘度(如同冲洗过程一样)同时基本上不降低裂缝中的有效粘度。

图 2 示出了  $60^\circ C$  和  $80^\circ C$  时甲醇浓度对基于凝胶化组合物的粘弹性表面活性剂的归一化粘度(具有甲醇的  $\eta_{ls-1}$ )/(没有甲醇的  $\eta_{ls-1}$ )的影响。在  $60^\circ C$  时, 凝胶 A(3%重量的表面活性剂, 1%重量的异丙醇, 3%重量的  $NH_4Cl$ )被约 0.5%重量的甲醇破乳, 而使凝胶 B(3.375%重量的表面活性剂, 1.125%重量的异丙醇, 0.75%重量的均聚-聚丙烯酰胺, 即疏水改性的聚丙烯酰胺, 3%重量的  $NH_4Cl$ )破乳则需要小于或等于 2%重量的甲醇。在  $60^\circ C$  下, 凝胶 C(3.375%重量的表面活性剂, 0.75%重量的均聚的聚丙烯酰胺, 3%重量的  $NH_4Cl$ )允许的甲醇浓度比溶胶 B 高, 但在  $80^\circ C$  时, 凝胶 C 可以很容易地被仅约 0.5%重量的甲醇破乳。因此, 使凝胶破乳所需的醇临界浓度取决于醇的类型, 流体组成和温度。

#### 实施例 2: 醚的加入

该方法依靠酯( $R'COOR''$ )的使用, 该酯对粘弹性凝胶的流变学特性影响很小, 但却可以在浓度大于或等于凝胶破乳所需的临界浓度时分解产生醇( $R''OH$ ), 其中  $R'$  和  $R''$  为芳香性、饱和或不饱和的烃链。



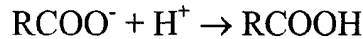
有某些有机酸也足以使包含 VES 的凝胶破乳(见实施例 3), 所以加酯实际上是非常有效的, 只要水解在适宜的时间发生。利用适宜的二元或三元酯也可以取得类似的效果。

图 3 示出了加入不同的甲基二酯对实施例 1 中所定义的凝胶 B 的影响。与更亲水的二酯(戊二酸二甲酯, 己二酸二甲酯, 丙二酸二甲基二乙基酯和壬二酸二甲酯)相比, 更亲水的酯(衣康酸二甲酯, 丙二酸二甲酯, 苹果酸二甲酯和草酸二甲酯)以 3~4%重量的浓度加入时对凝胶的低剪切粘度几乎没有影响。当完全分解时, 4%重量的草酸二甲酯产生 2.2%重量的甲醇, 其如图 2 所示, 足以使凝胶 B 在 60°C 破乳或者使凝胶 C 在 80°C 破乳。

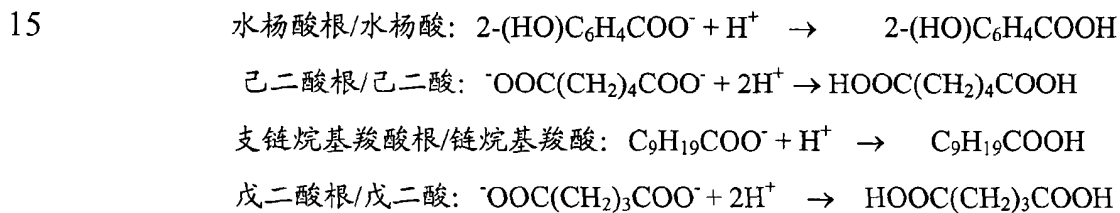
同样, 可以使用更亲水的乙基二酯如草酸二乙酯或者甲基单酯如乙酸甲酯或甲酸甲酯实现类似的凝胶延迟破乳。

### 实施例 3: 有机酸盐的加入

一些有机酸是有效的凝胶破乳剂。该有机酸可以包胶或盐的形式提供。然后在酸性条件下发生下列反应:



盐的选择应当使  $\text{RCOO}^-$  对粘弹性凝胶中的平衡离子具有很小或者没有影响。适宜的阴离子的实例为:



在该实施例中, 初始流体的 pH 大于羧酸的  $\text{pK}_a$ , 所以  $\text{RCOO}^-$  的浓度大于  $\text{RCOOH}$  的浓度。在合适的时间时, 产生较低的 pH 条件, 致使  $\text{RCOOH}$  的浓度增加, 并且变得大于  $\text{RCOO}^-$  的浓度。较低的 pH 条件可以通过酯的水解来产生, 如实施例 1 中所阐述的。此外, 选择酯的类型和浓度, 使其对粘弹性表面活性剂凝胶的流变学特性的影响很小或没有。

图 4 示出了在不同 pH 条件下添加己二酸对凝胶组合物的粘度(在剪切速度为  $1\text{s}^{-1}$  和 25°C 下的测量结果)的影响, 所述凝胶组合物包含 3.375%重量的瓢儿菜基甲基二(2-羟乙基)氯化铵(EMHAC), 1.125%重量的异丙醇, 0.75%重量的均聚-聚丙烯酰胺和 4%重量的氯化钾。己二酸根是有效的平衡离子, 其可在中性 pH 下增强流体粘度, 但是等浓度的己二酸在低 pH 条件下降低粘度。

同样, 图 5 示出了不同浓度的戊二酸在不同 pH 条件下对相同凝胶组合物的粘度(在剪切速度为  $1\text{s}^{-1}$  和 25°C 下的测量结果)的影响。在中性 pH 下戊

二酸根仅使流体粘度略微降低，但是相同浓度的戊二酸却在低 pH 条件下降低流体粘度。

最后，图 6 表明支链烷烃羧酸在低 pH 条件下是有效的破乳剂，但在中性 pH 下，即支链烷烃羧酸根与支链烷烃羧酸的浓度大约相同的条件下，凝胶保持高粘度。图 6 中的试验是对包含 4.5%重量瓢儿菜基甲基二(2-羟乙基)氯化铵(EMHAC)，1.5%重量异丙醇，0.5%重量均聚-聚丙烯酰胺和 3%重量氯化铵的凝胶组合物进行的。

优选具有两性离子表面活性剂如甜菜碱表面活性剂，柠檬酸  $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{COOH}$  的破乳剂体系。

10 实施例 4: 有机硫酸盐的加入

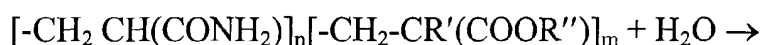
长链醇可以通过加酸水解下列有机硫酸盐而产生: (i)R-OSO<sub>3</sub>X, 其中 R 为饱和的直链形烃链且 X 为碱金属(例如十二烷基硫酸钠, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na)或者(ii)RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>X (醇醚硫酸盐), 其中 R 为饱和的直链形烃链, 通常具有 10~15 个碳原子, n 为 2~10, X 通常为钠、镁或者铵。

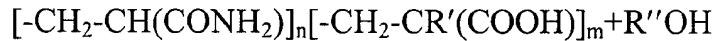
15 R-OSO<sub>3</sub>X 或者 RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>SO<sub>4</sub>X 在升温(一般大于 >50°C)下的加酸水解可以释放催化水解的硫酸, 例如在酸性条件下, R-OSO<sub>3</sub>X + H<sub>2</sub>O → ROH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。一定浓度的烷基硫酸盐(例如十二烷基硫酸钠, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na)或者醇醚硫酸盐(例如 C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2-3</sub>SO<sub>4</sub>NH<sub>4</sub>)是粘弹性表面活性剂凝胶组合物中有效的辅助表面活性剂, 在所述粘弹性表面活性剂凝胶组合物中, 粘弹性表面活性剂组分为阳离子, 例如瓢儿菜基甲基二(2-羟乙基)氯化铵(EMHAC)。

因而, 在压裂处理的应用中, 低浓度的有机硫酸盐辅助表面活性剂可以用来加强泵送和支撑性裂缝形成期间凝胶的强度和粘度, 然后能够释放足够浓度的长链醇, 以使回流阶段的凝胶破乳。

25 实施例 5: 聚合物的加入

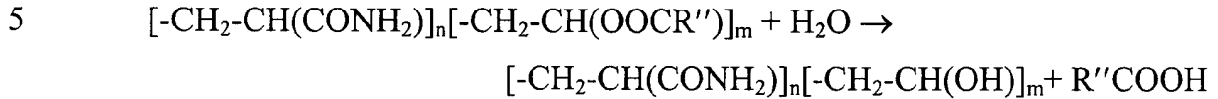
在基于凝胶组合物的粘弹性表面活性剂的应用中, 所述凝胶组合物包含粘弹性表面活性剂及与之混合的疏水改性的水溶性聚合物, 破乳剂化合物的延迟释放可以通过聚合物上疏水基团的水解来实现。例如, 醇破乳剂可以利用下列反应, 通过与丙烯酰胺的共聚物中的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯基团的加酸水解来产生:





式中 R' 为氢或甲基, R'' 为直链或支链的饱和烃链。

在可供选择的方法中, 羧酸破乳剂可以通过与丙烯酰胺的共聚物中的乙烯基链烷酸酯基团的下列加酸水解来产生:



式中 R'' 为直链或支链的饱和烃链。

例如, 新癸酸乙烯酯/丙烯酰胺共聚物的加酸水解产生支链烷烃羧酸, 其如图 6 所示, 在低 pH 下是有效的破乳剂。在图 6 中报导的试验是针对含有 4.5% 重量瓢儿菜基甲基二(2-羟乙基)氯化铵(EMHAC), 1.5% 重量异丙醇, 0.5% 重量均聚-聚丙烯酰胺和 3% 重量的氯化铵的凝胶组合物而进行的; 所述粘度是在 25°C 和 1s<sup>-1</sup> 剪切速度下测量的。

#### 实施例 6: 包胶

基础粘弹性表面活性剂流体是通过向水中加入 3% 体积的 EMHAC 和 3% 重量的氯化铵而制备的。然后利用该流体在 43°C 下进行二支撑剂装填的传导性试验。在这些试验中, 将粘性流体与支撑剂的混合物加到井中。然后在压力下封井。然后向井中泵入盐水, 并随着时间测量保持一定流速所需的压力。流动阻力的降低表明, 粘性流体正在破乳。粘性流体的移动称为冲洗。将浓度为 10 磅/1000 加仑的包胶过硫酸铵加到流体中作为传导性试验之一的破乳剂, 将浓度为 15 磅/1000 加仑的包胶过硫酸铵加到流体中作为另一传导性试验的破乳剂。没有添加剂的流体用作空白传导性试验。支撑剂为 20/40 目的渥太华(Ottawa)砂子。比较结果示于图 7 中, 其中将流动阻力或回流压力(在压力传感器上以伏特表示)对时间作图, APS 代表过硫酸铵。

在传导性试验期间一旦关闭, 包胶的过硫酸铵胶囊就会破裂, 并释放使粘弹性表面活性剂流体破乳的过硫酸铵。显然, 破乳剂存在时的初始冲洗压力基本上较小, 而且完成冲洗所需的时间也很短。

#### 实施例 7: 六氟磷酸钠的加入

通过向水中加入 2% 体积的 EMHAC 和 3% 重量的氯化铵制备基础的粘弹性表面活性剂流体。向部分该流体中加入不同量的六氟磷酸钠 NaPF<sub>6</sub>。然后在室温(约 21°C)或在 60°C 测定流体的粘度。结果示于下面的表 1 中。

NaPF <sub>6</sub> 的重量百分数	cP/21°C	cP/60°C
0.00	165	96
0.03	45	
0.04	33	
0.05	12	33
0.06	6	15
0.07	6	12
0.08	6	9
0.10	6	3

这表明，六氟磷酸钠可以有效地使凝胶破乳，而且破乳的程度可以通过改变盐量来控制。如果包胶，则盐将通过裂缝关闭(压碎胶囊)和/或渗透作用和/或溶解作用释放。

#### 实施例 8: 在熔点下释放的醇

- 5 通过向水中加入 2%体积的 EMHAC 和 3%重量的氯化铵制备基础的粘弹性表面活性剂流体。向该流体中加入 5 磅/1000 加仑熔点为  $45\pm 3^\circ\text{C}$  的 C<sub>16</sub>~C<sub>18</sub> 醇破乳剂。将空白流体(未加醇)和试验流体置于往复式毛细管粘度计中，并随着流体温度的升高监测流体的粘度。结果如图 8 所示。Y 轴左边的标记是以华氏度表示的温度；表明在约 2 小时后达到最大温度的温度曲线由粗线表示。空白流体的粘度由黑三角表示；试验流体的粘度曲线由点划线表示(未提供粘度测量值的标度)。

10 随着流体温度穿越醇的熔点，流体粘度显著地降低。试验后期，流体温度降低至醇熔点以下。流体粘度未能恢复，表明体系形成胶束的能力被永久性地破坏。

- 15 实施例 9: 树脂涂布的支撑剂

- 20 利用 200ml 标有刻度的量筒在室温下进行沉降试验。所有试验的基础粘弹性表面活性剂流体均为 3%体积的 EMHAC 和 4%重量的氯化钾，其在  $170\text{s}^{-1}$  剪切速度下于 Fann 35 粘度计上测得的初始粘度为 168cP。所有试验中使用的支撑剂的尺寸为 20/40 目，以确保具有可比性的表面积。根据制造商的说明书，在这些研究中使用的可固化支撑剂的树脂含量在 1.8~4.0%重量之间变化，但对于每种支撑剂而言为常数。采用下列混合步骤：在大口烧杯中剧烈摇晃 200ml 混有 100g 支撑剂(相当于装填 4.2ppg(每加仑的磅数)的支撑



剂)的流体, 得到均匀的悬浮液, 并将其转移至 200ml 标有刻度的量筒中。然后观测可见的分离和支撑剂完全沉降所需的时间。通过 Fann 35 粘度计测量铺开的流体的粘度, 并与流体的初始粘度相比较。表 2 首先给出了可固化树脂涂布的支撑剂的沉降时间, 然后给出了用于对照的未涂布的支撑剂的典型沉降时间。“Visc. [cP]@170s<sup>-1</sup>”表示剪切速度为 170s<sup>-1</sup> 时以厘泊表示的粘度。以(Borden)表示的支撑剂为得自得克萨斯休斯敦 Borden Chemical 公司的油田产品; 以(Santrol)表示的支撑剂为得自得克萨斯弗雷斯诺的 Santrol; 以(CARBO)表示的支撑剂为得自得克萨斯 Irving 的 CARBO Ceramics 公司。

10

表2

树脂涂布的支撑剂	看得见的分离	完全沉降	粘度 [cP] @ 170 s <sup>-1</sup>
SBU (Borden)	3 小时 14 分钟	4 小时 28 分钟	33
SBU 6000 (Borden)	7 小时 16 分钟	21 小时 53 分钟	33
CR4000 D (Borden)	3 小时 40 分钟	4 小时 37 分钟	39
opti-prop	3 小时 54 分钟	5 小时 23 分钟	33
SHS (Santrol)	20 分钟	40 分钟	30
SDC (Santrol)	2 小时 2 分钟	2 小时 55 分钟	36
Super-LC (Santrol)	1 小时 8 分钟	1 小时 47 分钟	33
Super TF (Santrol)	4 小时 4 分钟	7 小时 18 分钟	87
CR4000 D	3 小时 40 分钟	4 小时 37 分钟	39
AcFrac (Borden)	5 小时 42 分钟	7 小时 23 分钟	36
未涂布的支撑剂	看得见的分离	完全沉降	粘度 [cP] @ 170 s <sup>-1</sup>
CarboPROP (CARBO)	<23 小时 23 分钟	30 小时 8 分钟	159
CarboHSP (CARBO)	1 小时 51 分钟	4 小时 22 分钟	153
CarboECONOPROP (CARBO)	6 小时 6 分钟	28 小时 50 分钟	156
CarboLITE (CARBO)	21 小时 39 分钟	27 小时 57 分钟	153

图 9 给出了在可固化支撑剂(装填 4.2ppg 的支撑剂)的存在下 VES 流体粘度下降的动力学。为了清楚地理解该图,图 9 已经被分割开来。图 9 基于上述试验的结果,并且得到表 2 中所示的结果的支持。

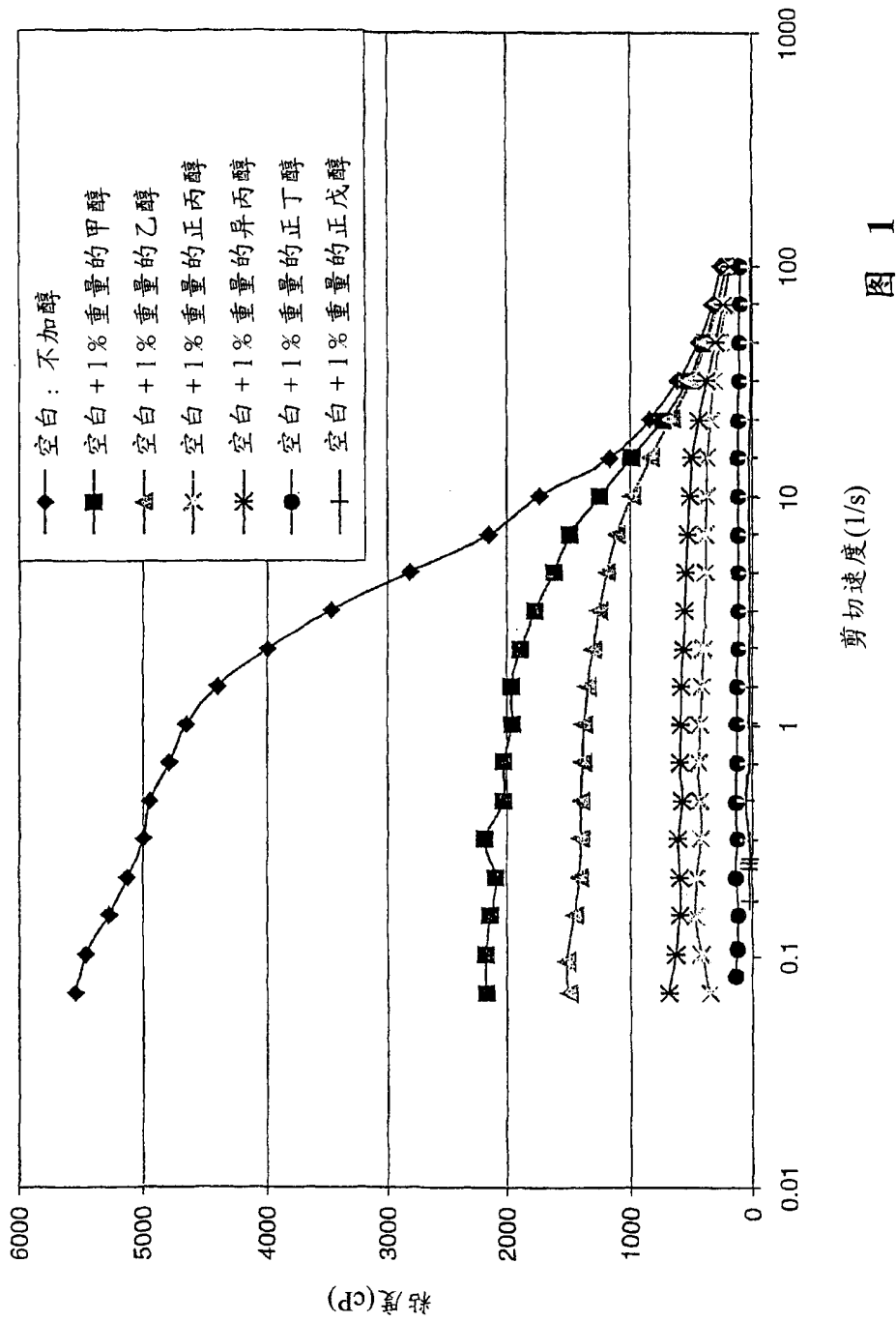
#### 实施例 10: 缓慢溶解的化合物

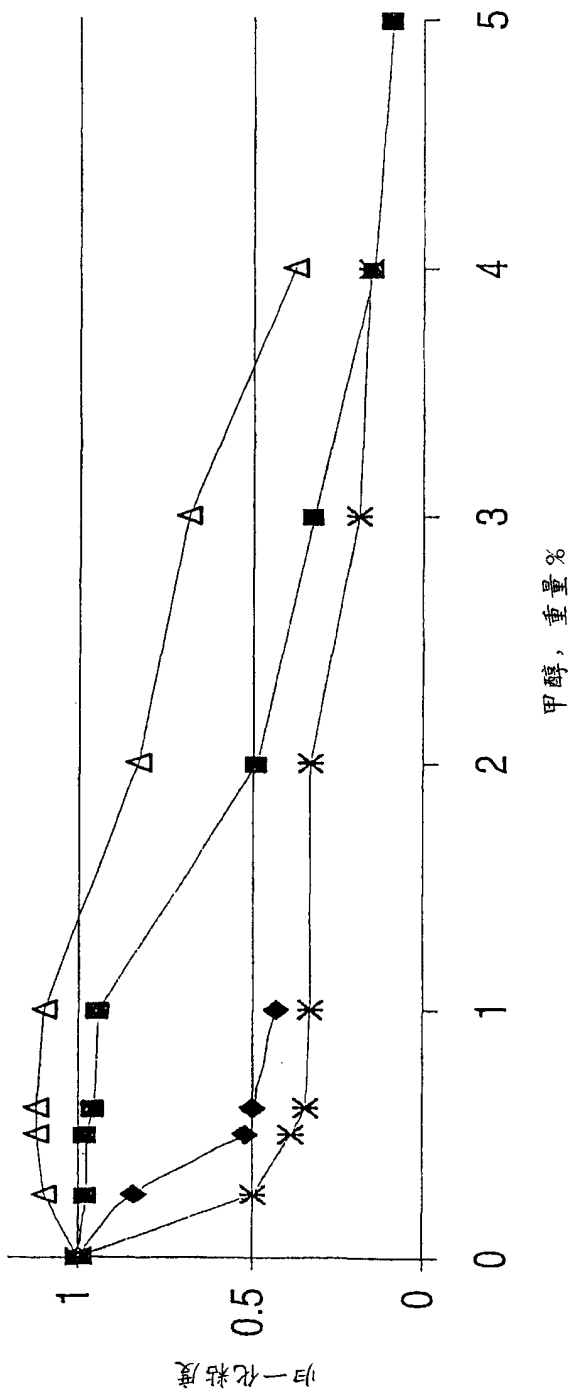
- 5 通过向水中加入 3%体积的 EMHAC 和 3%重量的氯化铵制备基础的粘弹性表面活性剂流体。向该流体中加入 1%体积的液体十二烷胺,其不能混溶并与基础流体形成乳状液。然后将该流体在 60°C 下储存。观察到该粘弹性表面活性剂流体在 4 小时之后破乳。

#### 实施例 11: 化合物的缓慢分解

- 10 图 10 表明氯化物的释放是如何影响粘弹性表面活性剂的粘度的。下部的曲线(以菱形标记的)对应于 2.25%重量的 EMHAC 浓度,上部的曲线(实心的正方形)对应于 4.5%重量的 EMHAC 浓度,显示出随着氯化物含量增加的粘度展开。该图表明,该溶液的粘度在 0.6~0.8%重量的盐浓度时达到最大值,并在氯化物浓度超过 1.5%重量时迅速下降。为了实现所需盐浓度的变化,
- 15 试图将烷基卤化物优选烷基氯化物加到 VES 溶液中。

前述有关本发明具体实施方案的描述不是为了完全列举出本发明的各种可能的实施方案。本领域的技术人员应当意识到,可以对本文所述的具体实施方案作出修改,这种修改也将落入本发明的范围。





◆—凝胶A; T=60°C" —■—凝胶B; T=60°C —△—凝胶C; T=60°C —✱—凝胶C; T=80°C

图 2

- ◆— 衣康酸二甲酯
- \*— 苹果酸二甲酯
- 戊二酸二甲酯
- ▲— 丙二酸二甲乙酯
- 丙二酸二甲酯
- ◇— 草酸二甲酯
- △— 己二酸二甲酯
- ▲— 壬二酸二甲酯

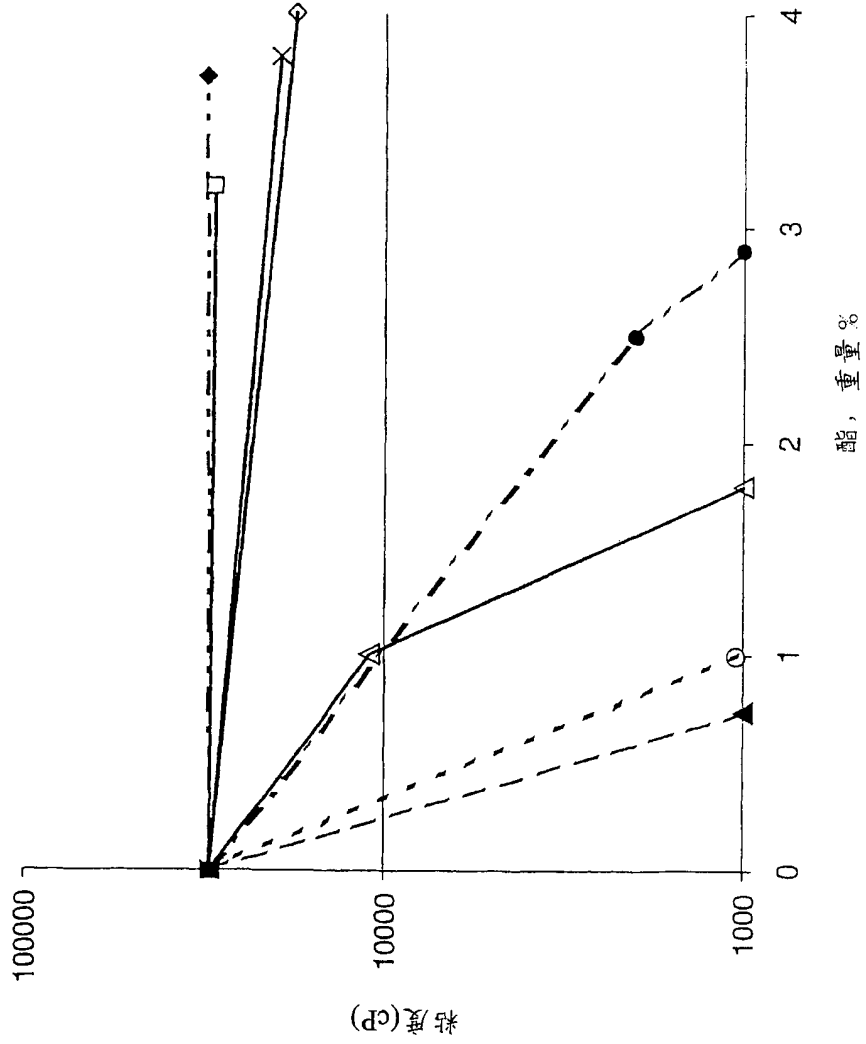


图 3

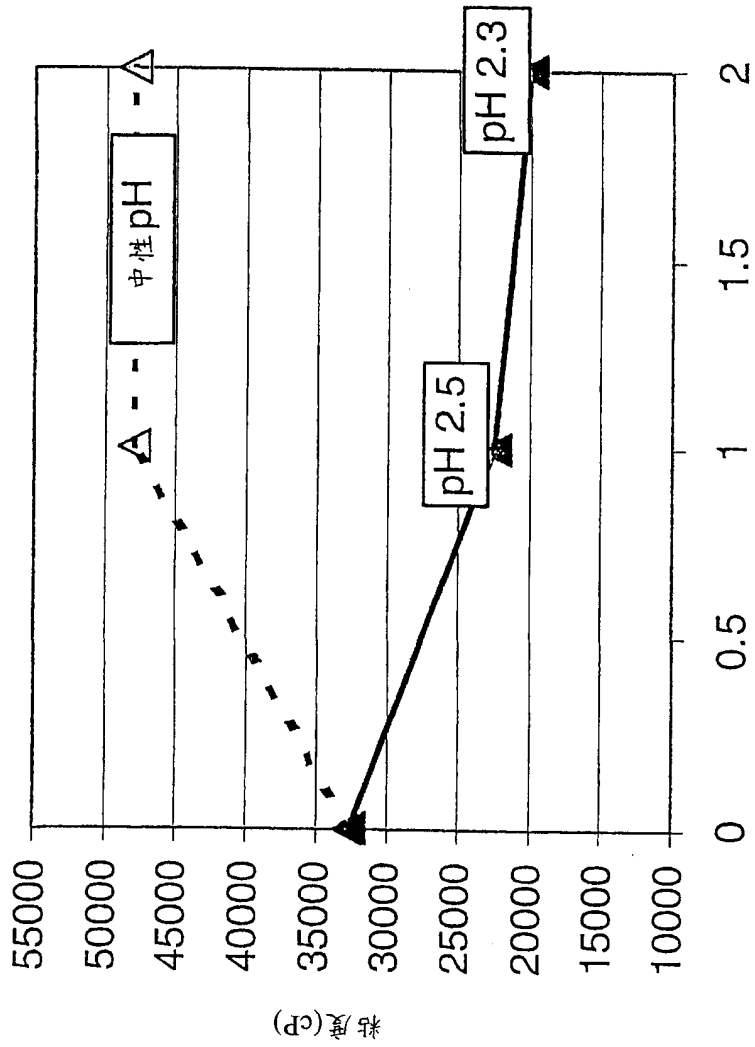
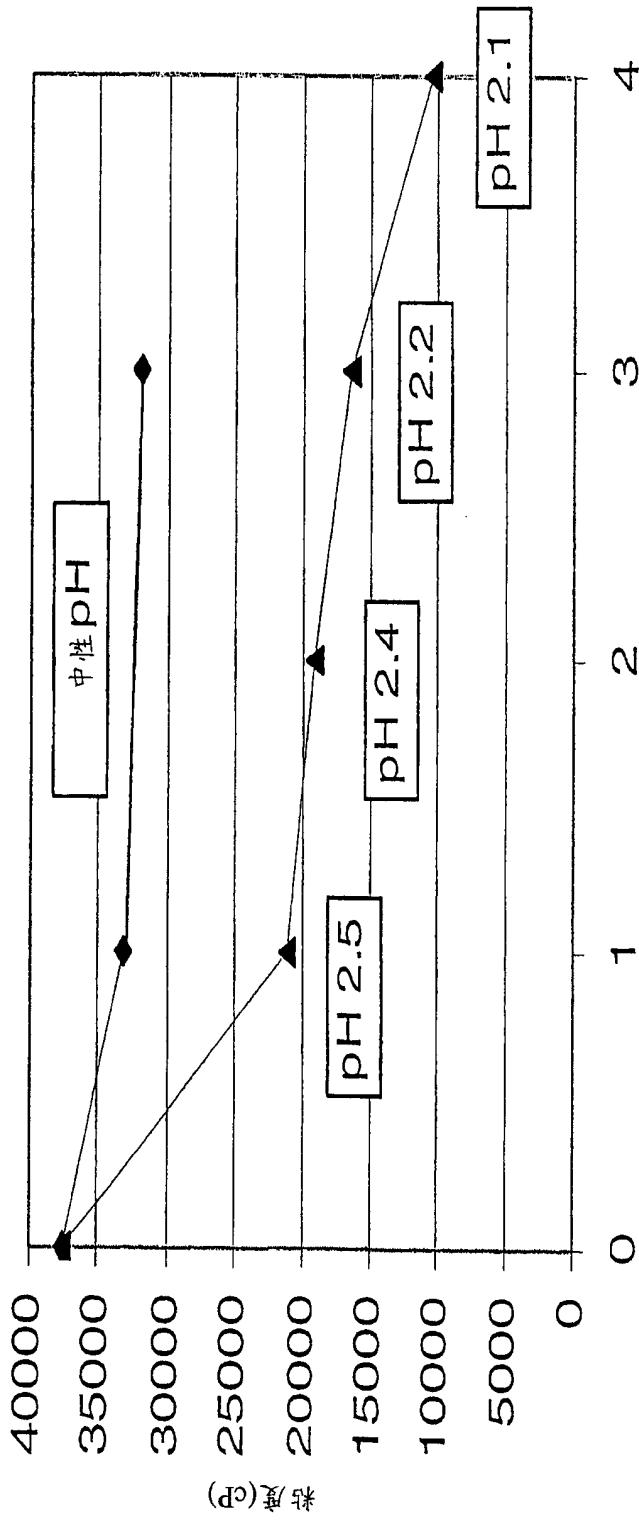


图 4



戊二酸, 重量%

图 5

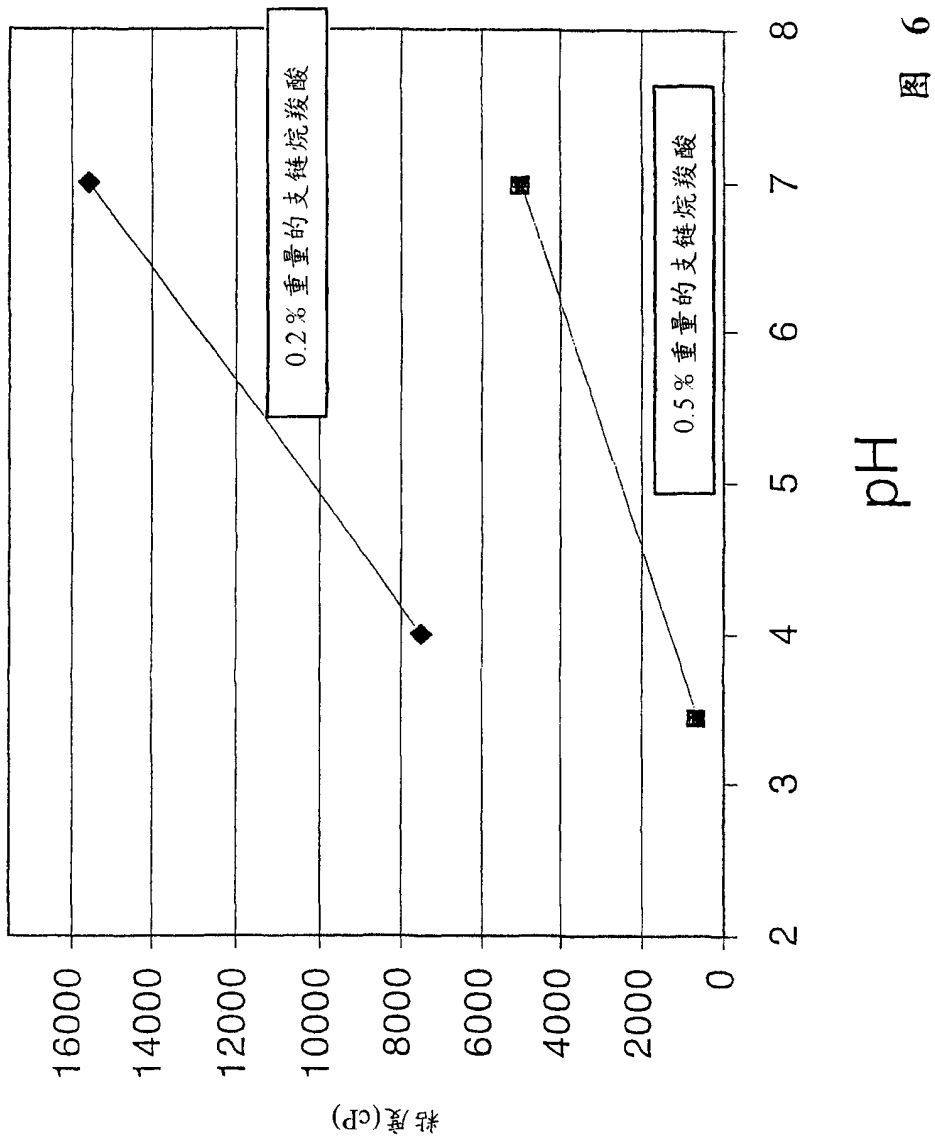
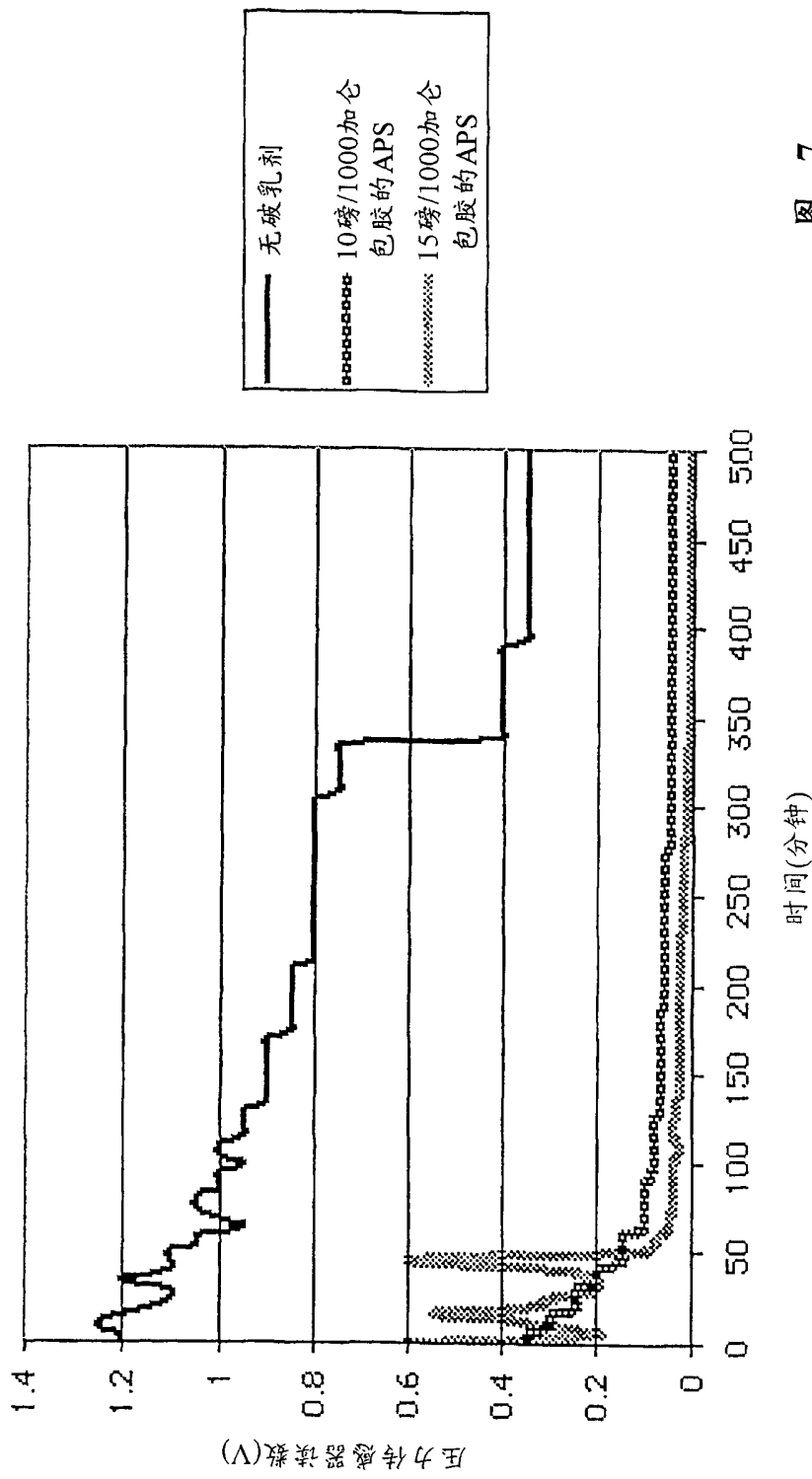


图 6





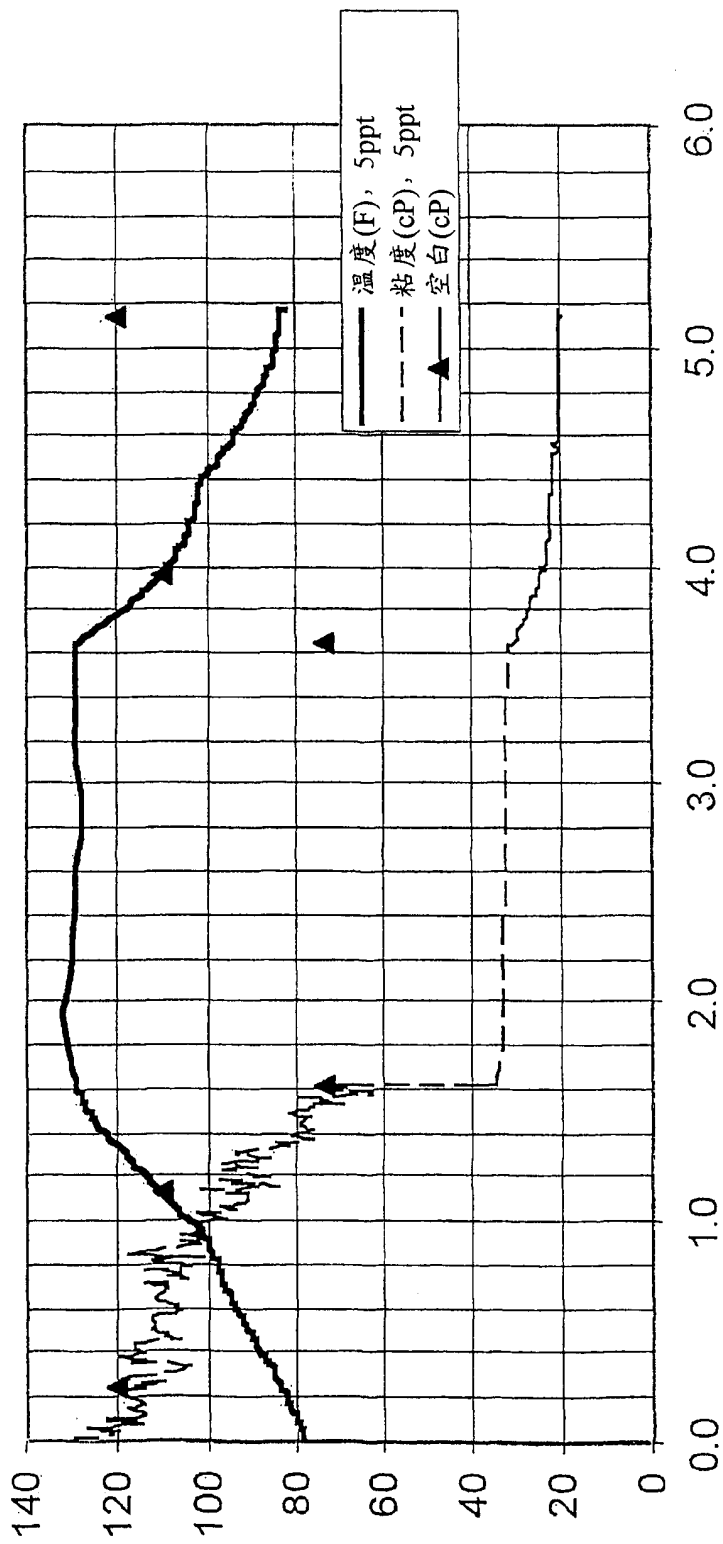


图 8  
占用的时间(小时)

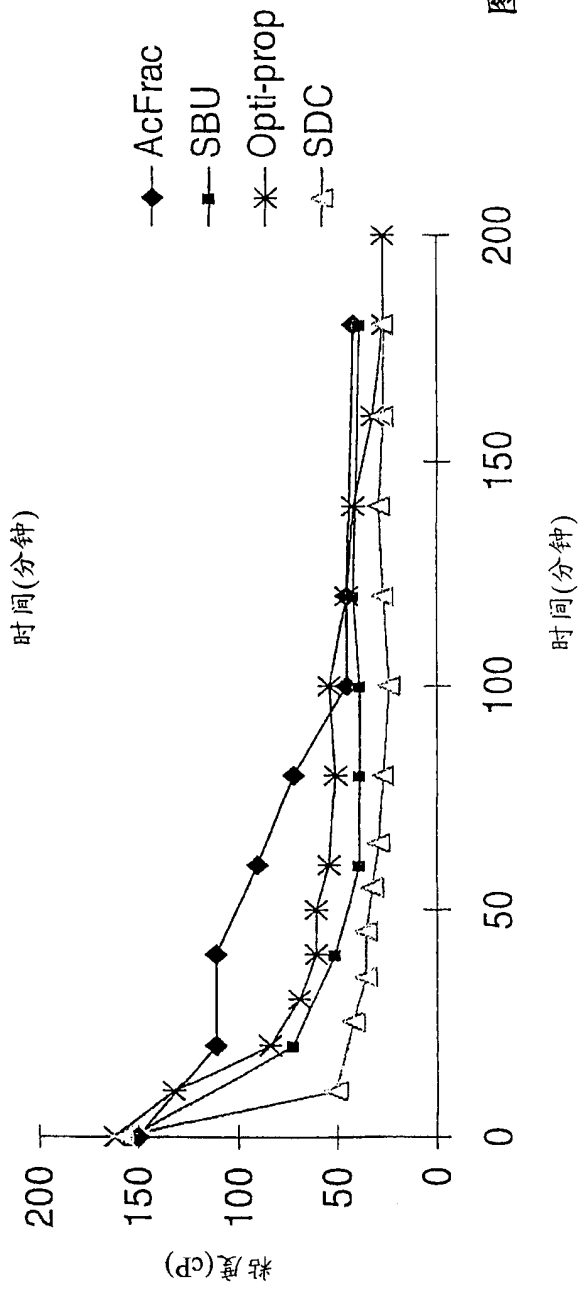
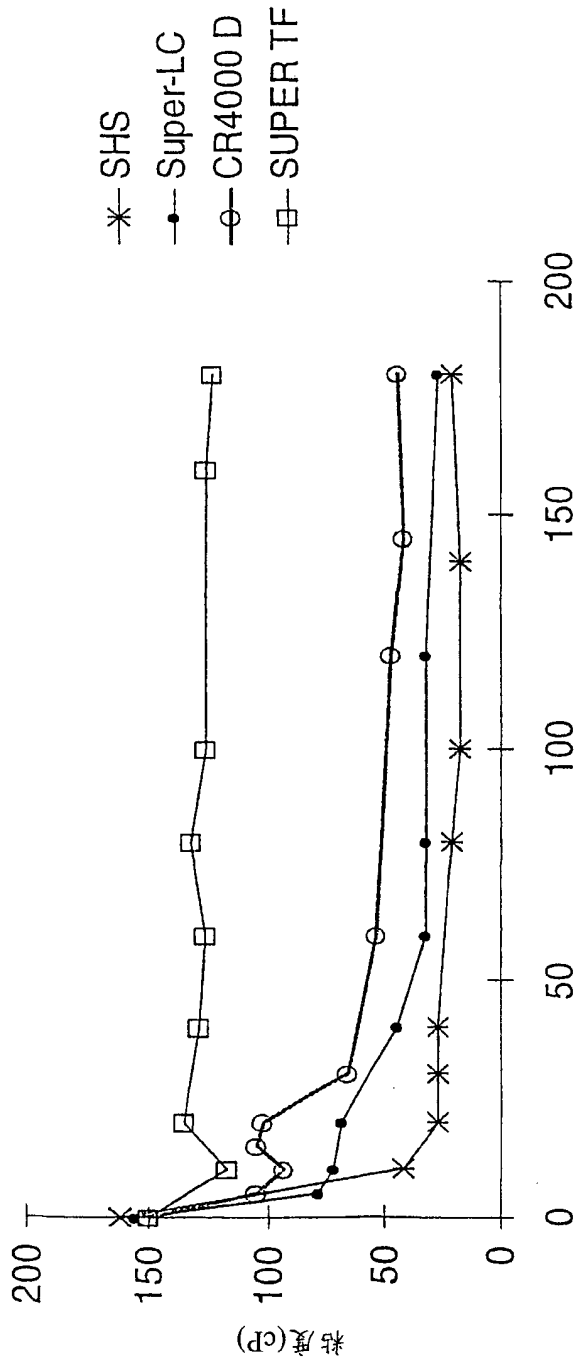


图 9

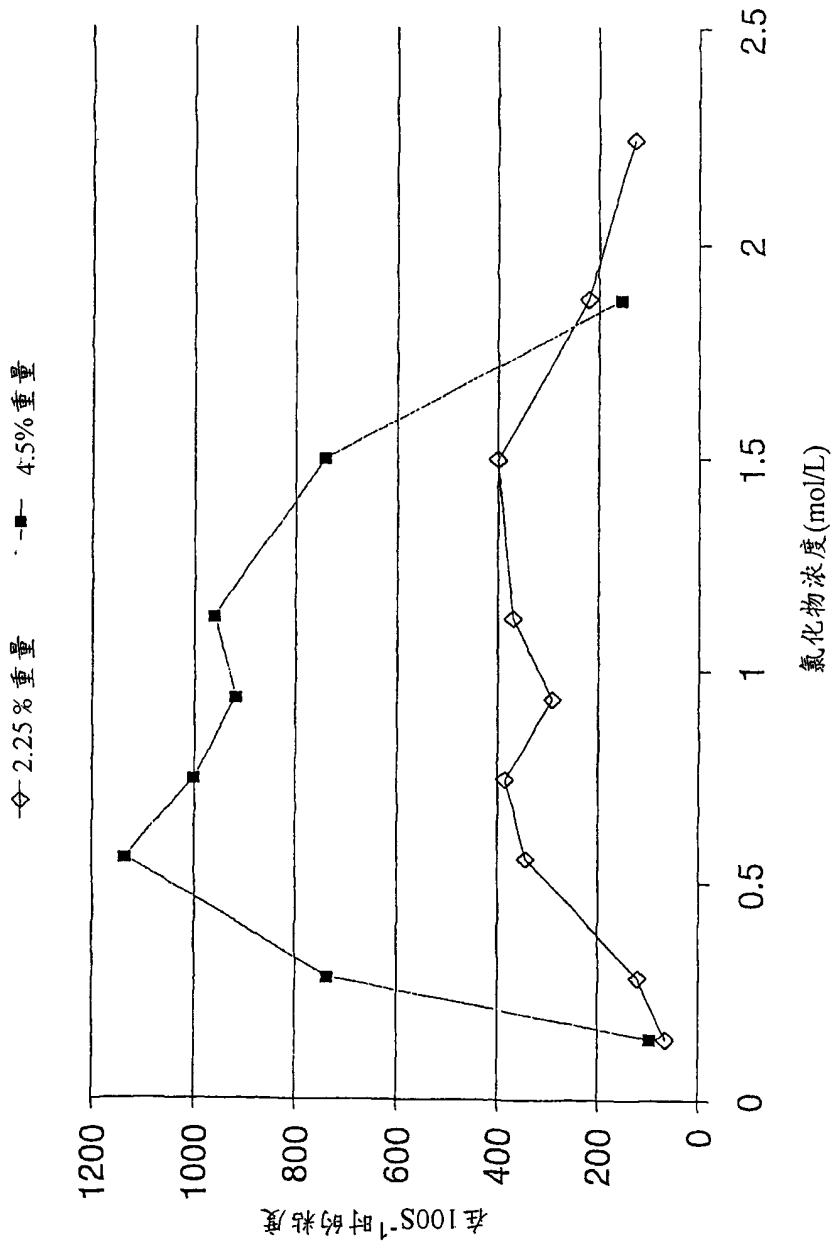


图 10