



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115038773 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 21

(21) 申请号 202080090946.5

(22) 申请日 2020.11.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115038773 A

(43) 申请公布日 2022.09.09

(30) 优先权数据
BR1020190254157 2019.11.29 BR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/BR2020/050491 2020.11.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/102545 PT 2021.06.03

(73) 专利权人 巴西石油公司
地址 巴西里约热内卢
专利权人 里约热内卢联邦大学

(72) 发明人 朱塞佩·桑帕约德阿尔梅达卡多佐
弗朗西斯卡·费雷拉多罗萨里奥

温贝托·欧斯塔基奥洛佩斯
亚历山大·巴尔博扎梅洛德卡瓦略
费莉佩·巴蒂斯塔阿尔温
约翰·弗朗西斯科·卡贾巴达席尔瓦
蒂亚戈·卡瓦尔坎特弗雷塔斯

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 梁笑 赵丹

(51) Int. Cl.
C09K 8/528 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2007158067 A1, 2007.07.12
US 4485874 A, 1984.12.04
荣新明等.《新型氨基亚甲基磷酸盐的合成及防垢性能评价》.石油与天然气化工.2011, 74-78.

审查员 郭钰铂

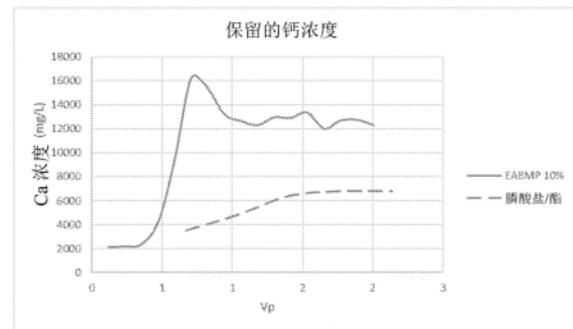
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

用于去除并抑制结垢的组合处理方法

(57) 摘要

本发明提出了在酸性介质中通过使用源自有机膦酸的抑制剂的储层岩中的结垢去除和抑制的组合处理方法(抑制挤注),旨在除了降低每次处理的成本 and 与过程相关的风险之外,使井结垢减轻操作中的干预时间最小化。



1. 一种用于去除并抑制结垢的组合处理方法,特征在于在仅一个处理中存在两种不同处理的组合,从而使生产井的干预时间最小化,其中所述两种不同处理的组合为去除并抑制结垢,以及

特征在于在酸性介质中使用基于源自有机磷酸的抑制剂的处理溶液,所述处理溶液起碳酸钙结垢的溶解和所产生的流体的抑制的作用,其中所述处理溶液包含氨基二亚甲基膦酸。

2. 一种用于去除并抑制结垢的组合处理方法,特征在于所述组合处理方法包括以下步骤:

a. 调节生产井以接收处理流体的注入,所述处理流体起溶解所述结垢的作用,其中所述处理流体包含氨基二亚甲基膦酸;

b. 将所述处理流体注入并定位在储层中;

c. 关闭所述生产井24小时的时间以允许所述处理流体与储层岩的相互作用;

d. 收集产生的流体样品的同时打开并恢复井生产;

e. 对产生的水性流体进行化学分析;

f. 试井以评估作为抑制剂释放曲线的函数的新的生产条件、抑制和处理寿命,其中所述新的生产条件包括整个生产系统的损害去除和阻塞去除。

用于去除并抑制结垢的组合处理方法

技术领域

[0001] 本发明提出了在酸性介质中通过使用源自有机磷酸的抑制剂对储层岩中的结垢进行去除并抑制的组合处理(抑制挤注, inhibition squeeze),旨在除了降低处理成本和与过程相关的风险之外,使减轻井中结垢的操作的干预时间最小化。

[0002] 现有技术的描述

[0003] 在石油工业中通常使用的减轻井中污垢出现的处理称为抑制挤注。挤注通常包括从生产井向储层(reservoir)中定期注入抑制剂以防止结垢沉积(REBESCHINI, 2010, “Evaluation of chemical additives to dissolve inorganic scale of barium sulfate in oil wells.State University of Campinas,Campinas”)。在存在沉积物的情况下,如果该位置易于接近如在地面设施中,则可以机械地进行去除(浸渍、水力清理、刮擦),或者当沉积物的位置难以接近时,或者在机械方法不可行的位置例如在储层中时,可以化学地进行去除。化学处理通常在使用酸性特性的去除剂的情况下进行。然而,在不破坏地层(formation)的情况下,考虑到修井操作的高成本,结垢去除技术必须快速。在选择最合适的处理时,需要了解一些初步信息,例如沉积物的位置,存在固体的量、化学组成以及质地,以避免它们的再现(REZENDE等, 2009, ROS—Remote Operations Simulator.III National Meeting of Hydraulics of Wells,Campos do *Jordão*, SP, 六月07至10; REBESCHINI, 2010, Evaluation of the Mitigation of Inorganic Fouling of Barium Sulfate in Oil Wells with the Assistance of Numerical Simulation.第52版,第5年度,第7卷)。

[0004] 目前采油储层和井中的结垢抑制剂的溶解和/或结垢去除处理,以及挤注处理以不同步骤并且使用不同化学物质来进行。这些处理意味着除了与单独进行这些处理的多个过程相关的风险之外,井中的生产中断,产生生产损失。

[0005] 目前,存在数种用于抑制石油工业中的无机结垢的产品,它们具有防止碳酸钙以及硫酸钡和硫酸锶的盐类沉积物(石油生产操作中最常见的结垢类型)形成的功能。在这些抑制剂中,有机磷酸(磷酸盐/酯)脱颖而出,它们在抑制方面是更有效的。特别地,考虑到碳酸钙在酸性介质中的高溶解度,可以通过使用在酸性溶液中的有机磷的化合物(磷酸盐/酯)来达到一定水平的储层岩溶解,随后将抑制剂分子保留在岩层中以用于将来抑制多孔介质中的结垢形成。

[0006] 在“Cardoso,G.S.A., (2015).Study of increasing the efficiency of the treatment to inhibit scale by increasing the release/retention ratio of inhibitors in the rock-reservoir(Master’s Dissertation,UENF,Macaé,RJ)”中,公开了广泛应用且针对结垢抑制的方法,尽管该处理涉及使用源自磷酸的产品,然而对于沉积物的去除并不有效。

[0007] 文献“Tantayakom,V.,Fogler,H.S.,Charoensirithavorn,P.,Chavadej,S.(2005).Kinetic Study of Scale Inhibitor Precipitation in Squeeze Treatment, Crystal Growth&Design,5(1) 239-335”公开了通过使用结垢抑制剂例如(氨基三亚甲基

膦)酸(ATMP)来防止结垢形成的常用方法。该文章介绍了膦酸和/或其衍生物用途,其中唯一的目的是通过沉淀在储层岩中来保留抑制剂。

[0008] 文献“Elayatt,A.K.,Altarhoni,H.K.,Elaoud,M.A.M.,(2016).Evaluation of Diethylene Triamine pentamethylene Phosphonic Acid(DTPMP)as Scale Inhibitor of Calcium Carbonate Scales in Oil Field Water,American Journal of Engineering Research,5(12)130-142”论述了用作碳酸钙结垢抑制剂的膦酸盐/酯,其中建议连续地投入抑制剂。在抑制剂的评估中,二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)抑制剂(DTPMP)的应用脱颖而出。

[0009] 文献“Queiroz,A.C.C&Silva,S.J.P.(2017).The Influence of Acidic Stimulation and Scale Squeeze Treatments on the Productivity Index of Producing Wells(Final Term Paper,UFF,Niterói,RJ)”公开了关于酸性刺激与结垢挤注处理的组合在抵抗油井和储层中出现结垢中的有效性研究。该方法顺序地组合两种不同的处理,应用于硅质碎屑储层,特别地制成球粒以避免粘土矿物的溶胀。

[0010] 文献“Rebeschini,J.(2010).Evaluation of chemical additives to dissolve inorganic scale of barium sulfate in oil wells.(Master's Dissertation,UNICAMP,Campinas,SP)”介绍了对化学添加剂对于具体地溶解油井中的硫酸钡结垢的评估。该方法基于螯合剂例如二亚乙基三胺五乙酸五钠(DTPA)与二酯的比较,论述了二酯在水中的非混溶性条件以及评估具有足够HLB(亲水亲油平衡)的乳化剂的研究需要;即,其不损害二酯在水性介质中的特性。

[0011] 文献CN102718332A具体公开了在工业循环水系统中的去除和抑制方法,涉及淡水(低盐度)和地面操作设备。

[0012] 本发明有助于使修井时间最小化,将两种不同的处理组合成仅一种处理。这种组合除了减少井干预时间之外,还降低了每次处理的成本,并且还使与单独进行这些处理所需的多个步骤相关的风险最小化。

[0013] 本发明还涉及在宽的温度和压力的范围内,在高盐度的水性介质中与储层岩相互作用的关键步骤。

[0014] 此外,本发明实现了石油工业中结垢管理的创新,带来了与更高的过程效率(注入单一处理流体)相关的益处。预期除了减少操作风险和物流和化学产品的成本之外,还减少至少一半的生产停工时间。

[0015] 现有技术中没有文献公开在使用有机膦酸(膦酸盐/酯)例如本发明的有机膦酸(膦酸盐/酯)的情况下结垢的溶解和抑制的组合处理。

发明内容

[0016] 本发明涉及开发将两种不同的处理同时组合成仅一种处理,以使采油井中的干预时间最小化的方法。这种组合除了减少干预时间之外,还降低了每次处理的成本,并且还使相关风险最小化。更具体地,本发明包括使用在酸性介质中配制的源自有机膦酸的抑制剂,进行对储层岩的结垢去除和结垢抑制的组合处理(挤注)。

附图说明

[0017] 下面将参照附图更详细地描述本发明, 呈示意图形式并不限制本发明范围的这些附图代表其实施方案的实例。在附图中, 存在:

[0018] -图1示出了在具有定义为 V_p 的多孔体积的碳酸盐岩样品中注入抑制剂流体的实验室测试。通过使用ICP-OES技术(具有电感耦合等离子体源的光学发射光谱法)分析流出物来获得钙浓度。在这些抑制剂在多孔介质中的保留过程中, 对于EABMP抑制剂(氨基二亚甲基膦酸, 水溶液10v/v%)和商业膦酸盐/酯, 钙浓度曲线呈现为注入的抑制剂流体的多孔体积数(V_p)的函数。

[0019] -图2示出了在主处理之后有机膦酸(抑制剂)在水性流中的释放, 示出了在具有定义为 V_p 的多孔体积的碳酸盐岩样品中注入地层水的实验室测试。通过使用ICP-OES技术(具有电感耦合等离子体源的光学发射光谱法)分析流出物来获得磷浓度。磷浓度曲线呈现为注入的地层水的多孔体积的数的函数, 从而表明了先前保留在岩体中的有机膦抑制剂向水性介质中的释放。

具体实施方式

[0020] 当考虑到现有技术中发现的局限性时, 本发明提出的解决方案包括在酸性介质中使用源自有机膦酸的抑制剂, 进行在储层岩中的结垢去除和结垢抑制的组合处理(抑制挤注)。考虑到现有技术中发现的局限性, 本发明提出的解决方案包括在酸性介质中使用源自有机膦酸的抑制剂, 进行储层岩中的结垢去除和结垢抑制的组合处理(抑制挤注)。现在将参照上述附图详细描述本发明, 附图绝不意味或表示可能对本文要求保护的发明范围施加的限制。

[0021] 实施例1: 渗透率分析

[0022] 通过验证通过用不同抑制剂进行处理而引起的样品的渗透率的变化来评估储层岩样品的溶解强度和溶解程度, 如可以在表1看出的。

表 1: 主处理 (通过抑制剂溶解) 之前和之后渗透率的比较和渗透率损害评估

	ATMP 10% m/v	EABMP 10%v/v	商业磷酸盐/酯
对水的初始有效渗透率 - Kw (mD)	0,38	0,18	0,75
对油的初始有效渗透率 - 初始Ko (mD)	3,56	2,39	3,59
对水的最终有效渗透率 - Kwf (mD)	442,59	0,80	0,65
对油的最终有效渗透率 - Kof (mD)	89,16	4,89	3,48
初始束缚水饱和度 - Swi %	32,90	26,50	N/D
初始残余油饱和度 - Ros %	33,00	0,29	N/D

[0023]

最终束缚水饱和度 - Swif %	N/D	28,46	N/D
最终残余油饱和度 - Rosf %	N/D	N/D	N/D
与Kw相关的刺激	1164,70	4,57	0,87
与Ko相关的刺激	25,04	2,05	0,97

[0024] Kw-对水的初始有效渗透率

[0025] Ko-对油的初始有效渗透率

[0026] Kwf-对水的最终有效渗透率

[0027] Kof-对油的最终有效渗透率

[0028] Swi-初始束缚水饱和度

[0029] Ros-初始残余油饱和度

[0030] Ros-初始残余油饱和度

[0031] Swif-最终束缚水饱和度

[0032] N/A-未确定

[0033] 图1表明在将抑制剂注入并保留在岩体中的过程期间,发生由于钙在水性介质中浓度的增加引起的碳酸盐岩体的溶解。表1中的渗透率分析证实,其中碳酸钙样品的溶解强度较大的处理是包含ATMP作为活性物质的处理,由于ATMP具有较大量的磷酸基团,因此需要较大量的碳酸钙来将其中和。该分析还证明了与商业磷酸盐/酯相比,EABMP的溶解能力更高。对于所提出的组合处理,商业磷酸盐/酯没有呈现出足够的溶解效率,在处理(刺激)之后渗透率没有增加。

[0034] 实施例2:结垢抑制活性物质的保留和释放的分析

[0035] 如可以从图2中看出,获得了用以评估在注入溶液(主处理)期间结垢抑制剂的保留的曲线。

[0036] 包含EABMP分子的抑制剂溶液表现出令人满意的碳酸盐溶解、在岩体中的保留、和在水性介质中高于用于抑制碳酸盐的沉淀的最小有效浓度的释放的行为,如通过流出物中的磷浓度所证实的。由于酸处理使碳酸钙岩体样品溶解的同时,保留了抑制结垢的分子,因此大量碳酸钙溶解在水性介质中,从而增大了溶液中的钙离子(Ca^{2+})浓度。

[0037] 由于ATMP分子在 Ca^{2+} 离子的存在下形成低溶解度的Ca-ATMP配合物,在岩体样品的孔隙中沉淀,因此可能无法获得作为注入的地层水的多孔体积的函数的流出物中磷浓度曲线以评估水相中ATMP磷酸盐/酯的释放。

[0038] 在图2中,当分析从注入开始的瞬间至抑制剂使介质完全饱和(介质的反应性趋于平衡)的点的曲线时,注意到,在样品溶解期间存在抑制剂在多孔介质中的保留。

[0039] 实施例3:结垢抑制剂释放分析

[0040] 此外,在多孔介质中的流动实验中评估了结垢抑制剂的释放。在挤注处理之后,抑制剂在生产期间释放到流体流中,从而在一定时间段内抑制结垢形成。目的是在碳酸钙岩体样品溶解之后确定所使用的包含有机磷酸的溶液的结垢抑制潜力,从而模拟井的重新打开以用于生产。

[0041] 使用EABMP和商业磷酸盐/酯的实验表明了抑制结垢的潜力,并且其逐渐释放到水性流体流中。在包含ATMP作为活性物质的实验中,存在Ca-ATMP配合物在多孔介质中的沉淀,并且在地层水注入到岩体中的情况下未获得抑制剂释放曲线。

[0042] 在使用EABMP和商业磷酸盐/酯的两个实验中,抑制剂浓度保持高于用于抑制所需的最小抑制剂浓度(MIC)。因此,这些抑制剂因此在其整个使用寿命内(释放到水性流中)有效地抑制碳酸钙。

[0043] 在主处理溶液的组成中包含商业磷酸盐的实验具有显著的使用寿命,证明了在一定时间段内抑制结垢的潜力。然而,商业磷酸盐对于所提出的组合处理表现出不令人满意的溶解。

[0044] EABMP在溶解并抑制碳酸钙结垢的组合且同时的处理(使用单一流体)中是有效的。观察到有效的溶解,抑制剂保留并且随后以高于最小所需浓度的浓度释放到水性流中,而不会造成损坏,并刺激多孔岩体。所提出的方法可以扩展到对在高浓度 Ca^{2+} 离子的存在下的沉淀耐受的其他类别的有机磷酸(磷酸盐/酯)。

[0045] 应注意的是,尽管已经关于附图描述了本发明,但本领域技术人员可以根据具体情况对其进行修改和调整,但条件是该修改和调整在本文所限定的发明范围内。

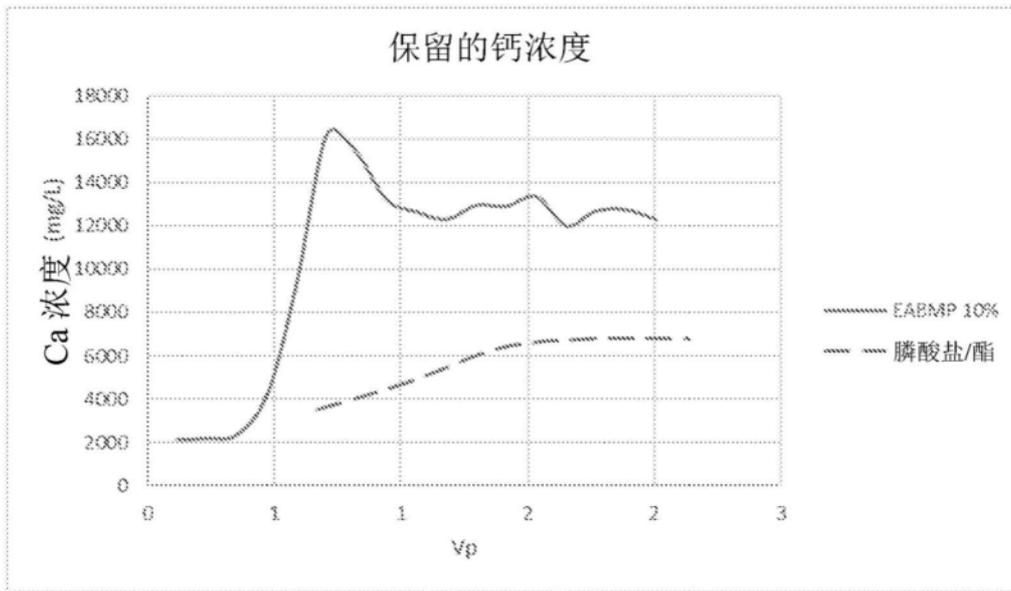


图1

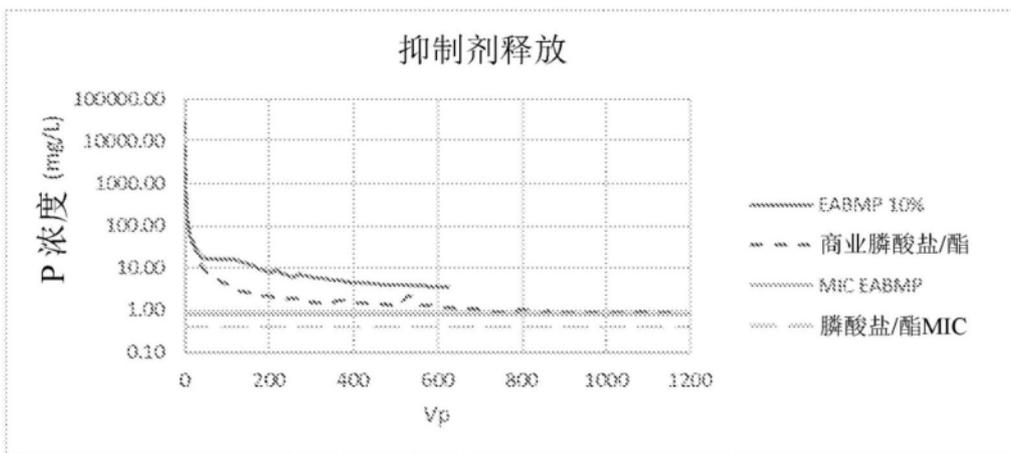


图2