



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104893705 B

(45)授权公告日 2018.02.16

(21)申请号 201510164955.5

C07F 5/04(2006.01)

(22)申请日 2015.04.09

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 102618248 A, 2012.08.01,

申请公布号 CN 104893705 A

CN 102618248 A, 2012.08.01,

(43)申请公布日 2015.09.09

CN 102329602 A, 2012.01.25,

(73)专利权人 西南石油大学

CN 103497753 A, 2014.01.08,

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道8号

CN 101412905 A, 2009.04.22,

审查员 马骅

(72)发明人 刘通义 陈光杰 史群妮 谭坤
林波

(74)专利代理机构 成都市辅君专利代理有限公司
51120

代理人 杨海燕

(51)Int. Cl.

C09K 8/68(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种硼交联剂及用于制备适用于高温深井的硼交联压裂液

(57)摘要

本发明公开了一种硼交联剂及用于制备适用于高温深井的硼交联压裂液,该硼交联剂是一种硼基多元螯合物,以含硼化合物、螯合剂为主料,以水为溶剂,在一定pH值和温度下反应制成。该硼交联压裂液由以下组分按质量百分比组成:硼交联剂0.02~0.04%,增稠剂羟丙基胍胶0.3~0.6%,杀菌剂十二烷基二甲基氯化苄0.02~0.03%,粘土稳定剂氯化钾1~2%,高温稳定剂硫代硫酸钠0.02~0.03%,氟碳表面活性剂0.04~0.05%,PH调节剂氢氧化钠0.02~0.03%,其余为水。该硼交联剂可有效控制交联速度,以其制备的硼交联压裂液具有良好的抗高温、高剪切性能,并且摩阻低、易返排,具有广阔的市场前景。

1. 一种硼交联剂,通过如下方法制备:向反应釜中加入质量比为2:1的硼酸三甲酯和三乙醇胺作为反应物,加入氢氧化钠调节pH值为8,在68℃条件下反应3h后,再向反应釜中加入质量比为1:3的硼砂和异丙醇,并加入4倍三乙醇胺质量的水,搅拌均匀后,在80℃条件下反应2h,反应结束后,冷却得到产物即为硼交联剂。

2. 将权利要求1所述的硼交联剂用于制备适用于高温深井的硼交联压裂液,该硼交联压裂液由以下组分按质量百分比组成:硼交联剂0.02~0.04%,增稠剂羟丙基胍胶0.3~0.6%,杀菌剂十二烷基二甲基氯化苄0.02~0.03%,粘土稳定剂氯化钾1~2%,高温稳定剂硫代硫酸钠0.02~0.03%,氟碳表面活性剂0.04~0.05%,pH 调节剂氢氧化钠0.02~0.03%,其余为水。

一种硼交联剂及用于制备适用于高温深井的硼交联压裂液

技术领域

[0001] 本发明涉及油气田压裂液技术领域,具体涉及一种硼交联剂及其制备的适用于高温深井的硼交联压裂液,该压裂液体系抗温能力可达175℃。

背景技术

[0002] 随着油田开采技术的不断发展,油田的易采储量越来越少。目前,深井油气藏的勘探开发已经成为人们研究的重点。由于深井地层温度高、孔隙度小,这就对压裂液的耐温和耐剪切性能提出了很高的要求。

[0003] 交联剂是使压裂液保持良好性能的关键因素。最早使用的交联剂是硼酸盐、硫酸铝和锶酸盐,但所配置的压裂液均因交联快、基液粘度高而明显不利于泵送,耐温性能差等因素限制了其在高温深井中的应用。继而开发的交联剂有铝酸盐和硫酸铬钾等。70年代和80年代采用有机钛和有机螯合物作交联剂。但经过大量室内实验现场评价(包括取芯)发现,有机金属螯合物(钛、锆)冻胶压裂液对剪贴速率敏感,在高剪贴速率作用下交联键易断裂,压裂液对地层支撑伤害严重,相比之下,硼酸盐交联压裂液对地层及支撑裂缝伤害则要小的多。

[0004] 近期研究开发的延迟硼交联剂,具有清洁无毒、粘弹性好、交联键有剪切可逆性、对地层伤害低、交联时间可调、冻胶破胶彻底等特性,使之成为目前压裂液研究和应用的主要方向。

[0005] 90年代初,抗高温有机硼交联剂迅速发展,耐温150℃左右的有机硼延迟交联压裂液较多。斯伦贝谢公司的硼交联压裂液专利(US5445223),采用聚合物包裹硼离子控制延迟交联时间,提高耐温性能,其耐温可达176℃,但未见系列产品和矿场应用的报道。

[0006] 我国从90年代中期开始研制抗高温的硼交联剂,并在一些油田开始使用,这些交联剂有许多缺陷:不稳定、易沉淀、施工摩阻高、抗温能力差、交联快,满足不了压裂液的施工要求。因此,在延迟硼交联剂的基础上,研制一种能够满足高温深井并容易进行施工的压裂液显得尤为重要。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种硼交联剂,该交联剂是一种硼基多元螯合物,是以含硼化合物、螯合剂为主料,以水为溶剂,在一定pH值和温度下反应制成,可有效控制交联速度,并在高温、高剪切条件下使硼交联压裂液具有良好的流变性能。

[0008] 本发明的另一目的还在于提供将上述硼交联剂用于制备适用于高温深井的硼交联压裂液,该硼交联压裂液用上述制备的硼交联剂和其他组分在一定pH值和温度下反应制成,具有良好的抗高温、高剪切性能,并且摩阻低、易返排,具有广阔的市场前景。

[0009] 为达到以上技术目的,本发明提供以下技术方案。

[0010] 一种硼交联剂,通过如下方法制备:

[0011] 向反应釜中以2:1的质量比加入含硼化合物和螯合剂,用氢氧化钠调节pH值为7~

9,在60~70℃条件下反应2~4h,得到一元螯合物,再向反应釜中以1:3的质量比加入含硼化合物和螯合剂,再加入溶剂水,水的质量为一元螯合物中所用螯合剂质量的4倍,搅拌均匀后,在75~85℃条件下反应2~3h,得到多元螯合物,将产物冷却后即得硼交联剂。

[0012] 所述含硼化合物为硼砂、硼酸盐或硼酸三甲酯,所述螯合剂为甲醇、多元醇、多元炔或三乙醇胺,所述多元醇可以为二元醇、三元醇等,多元炔可以为二元炔、三元炔等。

[0013] 将上述硼交联剂用于制备适用于高温深井的硼交联压裂液,该硼交联压裂液由以下组分按质量百分比组成:硼交联剂0.02~0.04%,增稠剂羟丙基胍胶0.3~0.6%,杀菌剂十二烷基二甲基氯化苄0.02~0.03%,粘土稳定剂氯化钾1~2%,高温稳定剂硫代硫酸钠0.02~0.03%,氟碳表面活性剂0.04~0.05%,PH调节剂氢氧化钠0.02~0.03%,其余为水。

[0014] 该硼交联压裂液的制备方法如下:

[0015] 按配比,先向Warring混调器中加入一定量水、氯化钾、十二烷基二甲基氯化苄、氢氧化钠、硫代硫酸钠、氟碳表面活性剂,再向里面加入干粉状的羟丙基胍胶并不断搅拌,待液体起粘后,再向其中加入交联剂,持续搅拌30min,即得到所述硼交联压裂液。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0017] (1)在所述硼交联剂分子中,有机螯合物与硼离子成键,这就减少了硼离子与羟丙基胍胶的成键几率,有效地控制了压裂液的交联速度,交联时间在3~10min内可调。压裂液交联速度的可控性大大降低了压裂液在井筒中产生的摩擦阻力,适用于深井压裂。

[0018] (2)本发明制备的硼交联压裂液耐温能力可达175℃,在175℃下经过511S⁻¹剪切5min后,再在170S⁻¹下长时间剪切后其表观粘度在100mPa·S以上,说明该硼交联压裂液抗高温、耐高剪切性能优良,完全能满足高温储层的压裂施工要求。

[0019] (3)本发明制备的硼交联压裂液已经在我国多个探井得到应用,事实证明,该硼交联压裂液可成功应用于高温深井,并且施工摩阻低、返排效果好、压裂增产效果显著。

[0020] (4)该硼交联压裂液所用原料价廉易得,配制方法简单,过程容易控制。

附图说明

[0021] 图1为该硼交联压裂液在130℃、140℃,170S⁻¹下粘度随时间变化的曲线。

[0022] 图2为该硼交联压裂液在170℃、170S⁻¹下粘度随时间变化的曲线。

[0023] 图3为该硼交联压裂液在175℃、170S⁻¹下粘度随时间变化的曲线。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和实施例进一步说明本发明。

[0025] 一、适用于高温深井的硼交联压裂液的制备

[0026] 实施例1

[0027] (1)硼交联剂的制备:

[0028] 向反应釜中加入质量比为2:1的硼酸三甲酯和三乙醇胺作为反应,加入氢氧化钠调节pH值为8,在68℃条件下反应3h后,再向反应釜中加入质量比为1:3的硼砂和异丙醇,并加入4倍三乙醇胺质量的水,搅拌均匀后,在80℃条件下反应2h,反应结束后,冷却得到产物即为硼交联剂。

[0029] (2) 以上述硼交联剂用于制备适用于高温深井的硼交联压裂液:

[0030] 以总质量为100%,先向Warring混调器中加入一定量水、2%氯化钾、0.02%氢氧化钠、0.02%十二烷基二甲基氯化苄、0.03%硫代硫酸钠、0.04%氟碳表面活性剂,在不断搅拌的条件下向里面加入0.6%羟丙基胍胶,待液体起粘后,向里面加入0.035%硼交联剂,持续搅拌30min,可得到OCB-I型硼交联压裂液。

[0031] 以总质量为100%,先向Warring混调器中加入一定量水、2%氯化钾、0.025%氢氧化钠、0.02%十二烷基二甲基氯化苄、0.025%硫代硫酸钠、0.04%碳氟表面活性剂,在不断搅拌的条件下向里面加入0.5%羟丙基胍胶,待液体起粘后,向里面加入0.04%硼交联剂,持续搅拌30min,可得到OCB-II型硼交联压裂液。

[0032] 二、适用于高温深井的硼交联压裂液的性能评价

[0033] (1) 抗温抗剪切性能

[0034] 取实施例1制备的OCB-I型硼交联压裂液49mL、60mL,用RT-20高温流变仪监测其抗剪切性能,剪切速率分为两个阶段设置。第一阶断:剪切速率 511S^{-1} ,温度从室温开始升温,剪切时间为5min;第二阶段:剪切速率 170S^{-1} ,按不同施工规模设定剪切时间,自动纪录剪切速率、粘度、温度等参数。

[0035] 图1是该硼交联压裂液在 130°C 、 140°C , 170S^{-1} 下的热剪切过程中粘度1.5小时时间内变化曲线。由图可知,两种温度下压裂液的粘度均在剪切10min以后就达到了 $100\text{mPa}\cdot\text{S}$ 以上,并且在80min内一直保持较高的粘度,表明在此条件下,该硼交联压裂液具有良好的抗温抗剪切性能。

[0036] 图2是该硼交联压裂液在 170°C 、 170S^{-1} 下的热剪切过程中粘度2小时时间内变化曲线。由图可知,该硼交联压裂液体系具有特别优良的抗温抗剪切性能。在 170°C 的异常高温条件下,在长达120min的时间内,硼交联压裂液粘度都保持在 $100\text{mPa}\cdot\text{S}$ 以上,为深井大型压裂提供了良好的液体条件。同时也表明该硼交联压裂液的抗温性能还有提升的空间。

[0037] 图3是该硼交联压裂液在 175°C 下, 511S^{-1} 剪切5min, 170S^{-1} 剪切80min的剪切的粘度-时间曲线图,该图表明,在 175°C 下, 511S^{-1} 剪切5min,在 170S^{-1} 剪切80min的过程后,硼交联压裂液表观粘度仍然在 $100\text{mPa}\cdot\text{S}$ 以上,显示了良好的抗温抗剪切性能。

[0038] (2) 配伍性

[0039] 取中原油田某一探井的原油和地层水,与实施例1制备的OCB-I型硼交联压裂液的破胶水化液做配伍性实验。硼交联压裂液水化液的粘度为 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$,将地层原油和破胶水化液分别按3:1、3:2、1:3的体积比混合,高速搅拌后,恒温在 95°C 的水浴锅内,观察记录2hr后,破乳率为98%。然后取破胶水化液与地层水,按1:2、1:1、2:1的体积比混合,恒温在 70°C 的水浴锅内,无沉淀和絮凝现象。由此说明:该硼交联压裂液与地层流体具有较好的配伍性,可满足地层要求。

[0040] (3) 岩芯伤害能力和滤失性能

[0041] 取实施例1制备的OCB-I和OCB-II型硼交联压裂液各60mL,用Cole-lab仪器公司生产的RPT-124动态滤失伤害仪对地层岩芯进行伤害评价,所得实验结果见表1。由表1中数据可知,两种硼交联压裂液对地层的伤害能力较小。测定不同温度下OCB-I型硼交联压裂液的滤失系数,可得到如表2的结果,表2表明,该硼交联压裂液具有良好的控制滤失性能。

[0042] 表1压裂液伤害实验性能评价

压裂液类型	伤害前渗透率	伤害后渗透率	伤害率 (%)	滤失系数 $10^{-4}\text{m}/\text{min}^{0.5}$
[0043] OCB- I	0.1193×10^{-3}	0.0940×10^{-3}	21.21	5.23
OCB- II	0.1233×10^{-3}	0.0906×10^{-3}	26.52	5.83

[0044] 表2硼交联压裂液滤失系数

[0045]

温度, $^{\circ}\text{C}$	滤失系数 $10^{-4}\text{m}/\text{min}^{0.5}$
80	4.5
100	5.1
120	5.6
130	5.9
150	5.4
160	4.8
170	4.6
177	4.1

三、适用于高温深井的硼交联压裂液的应用

[0046] 实例1:

[0047] 冀东油田某一探井,地层温度为 172°C ,是施工地层温度最高的一口井,其压裂层位:ES₃³;井段:4740.9~4761.0m;厚度:9.6m;层数:4。由于该油井很深,地层地质情况复杂,施工难度大,过去的施工成功率一直比较低。后来,该地区使用OCB-I型硼交联压裂液体系进行压裂,其中,压裂方式:油套混注,合层压裂;施工管串组合要求:N80- Φ 73mm外加厚油管;喇叭口位置:3200.0m;对井口的要求:1000#采油树;该井设计加砂(0.45-0.90mm高强度陶粒)61.6吨,硼交联压裂液 340m^3 ,胶化水 95m^3 ,该井施工摩阻低,施工压力平稳,压裂后返排效果良好,日增天然气 30000m^3 ,创造了硼交联压裂液高温大型水力压裂的纪录。

[0048] 实例2:

[0049] 中原油田某一探井,该井施工井段:3619.7-3946m;施工方式:油套混注,投一压二;孔隙度:15.0-23.0%;支撑剂陶粒: 120m^3 ;地层温度: 160°C 。该井采用OCB-II型硼交联压裂液体系进行压裂,其中该井设计加0.45/0.90陶粒 80m^3 ,压裂液 745m^3 ,活性水 90m^3 ,压裂后,该井平均每日增油8.5吨,有效期为60天,共累计增油20.4万吨。

[0050] 现场施工证明,该深井抗高温硼交联压裂液具有良好的抗高温高剪切能力和返排能力,尤其是在地质情况差的探井依然可以取得良好的施工效果,这充分说明了该硼交联压裂液市场前景广阔,是一种性能优良的压裂液体系。

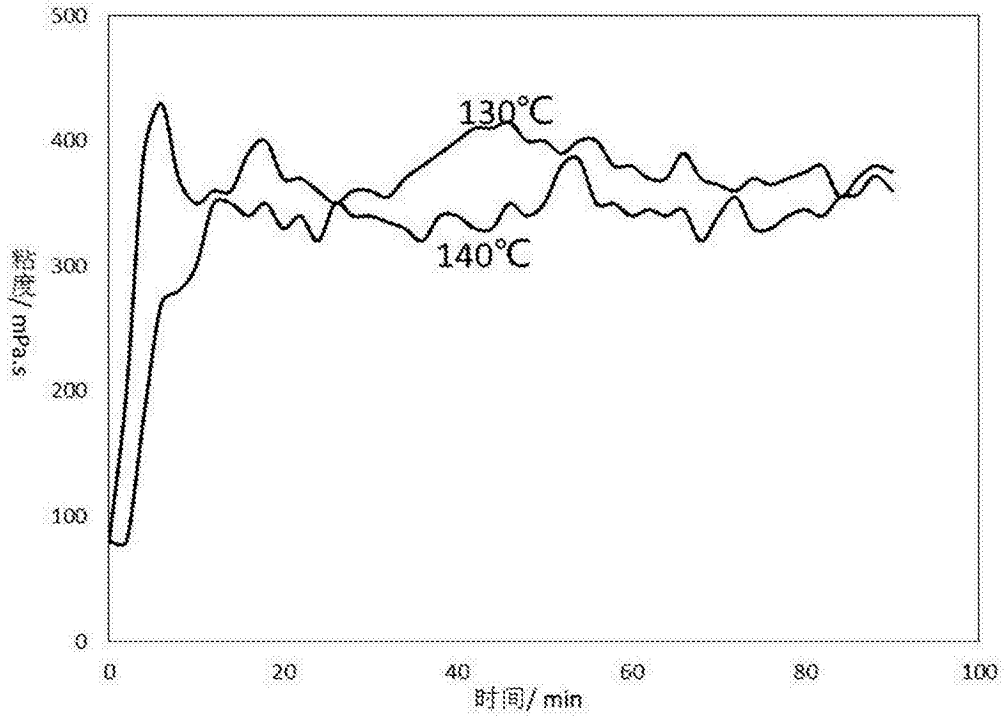


图1

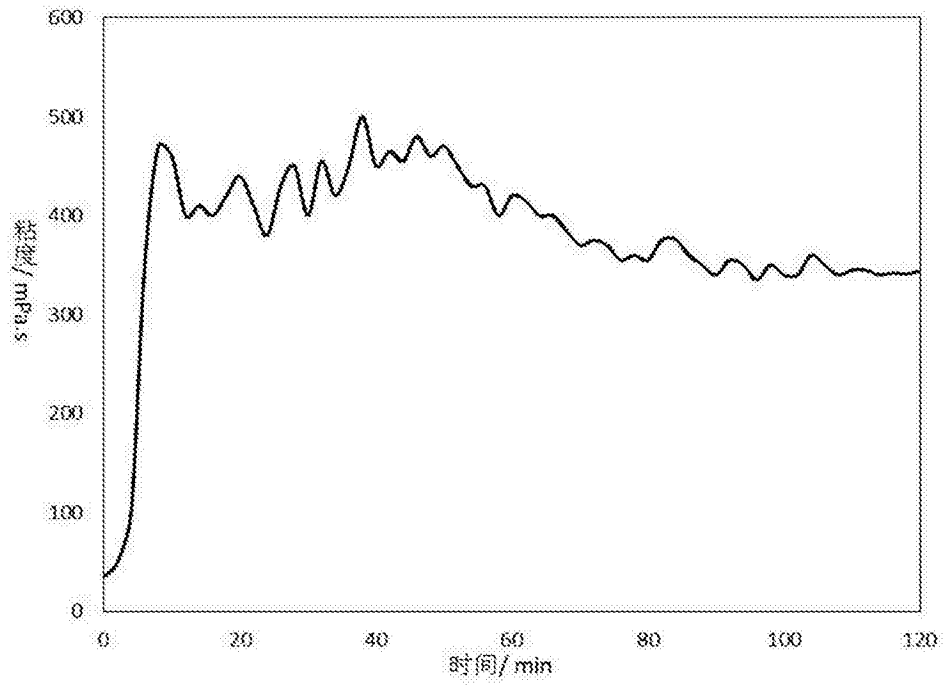


图2

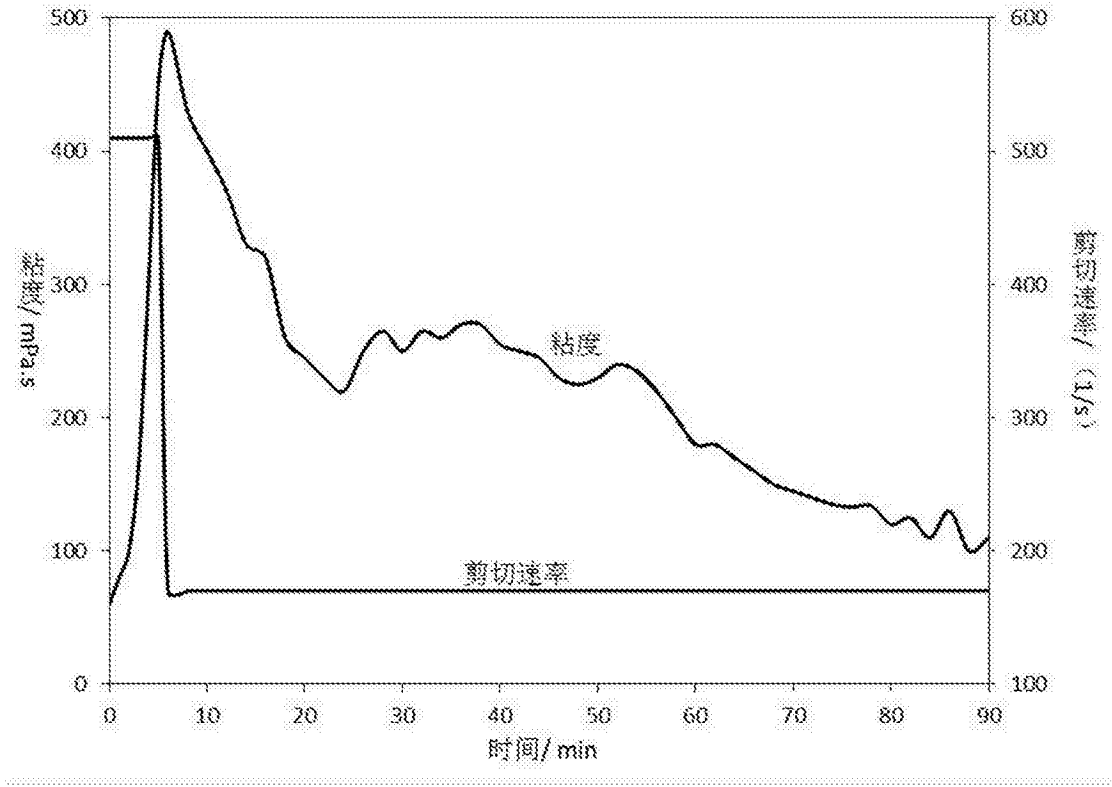


图3