



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110799620 B

(45) 授权公告日 2022.05.03

---

(21) 申请号 201880023478.2  
(22) 申请日 2018.04.05  
(65) 同一申请的已公布的文献号  
    申请公布号 CN 110799620 A  
(43) 申请公布日 2020.02.14  
(30) 优先权数据  
    62/483,273 2017.04.07 US  
    62/644,899 2018.03.19 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
    2019.09.30  
(86) PCT国际申请的申请数据  
    PCT/US2018/026247 2018.04.05  
(87) PCT国际申请的公布数据  
    W02018/187565 EN 2018.10.11

(73) 专利权人 沙特阿拉伯石油公司  
    地址 沙特阿拉伯达兰  
(72) 发明人 A·J·凯恩斯 K·L·赫尔  
    M·赛义德  
(74) 专利代理机构 北京市君合律师事务所  
    11517  
    代理人 顾云峰 吴瑜  
(51) Int.Cl.  
    C09K 8/528 (2006.01)  
    C09K 8/54 (2006.01)  
    C09K 8/72 (2006.01)  
    C09K 8/84 (2006.01)  
    审查员 喻丝雨

权利要求书2页 说明书10页

---

(54) 发明名称  
    用于受控地输送酸的组合物和方法  
(57) 摘要  
    本申请描述了用于将酸受控地输送到期望位置,例如到地层的组合物和方法。

1. 一种对含有烃储集的地层进行原位酸刺激的方法,所述方法包括使所述地层与水性流体接触,所述水性流体包括(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,所述水性流体中的所述铵盐和所述氧化剂在温度等于或高于65°C并且在1个大气压下时反应以产生酸,其中所述氧化剂包括溴酸盐。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述地层包含碳酸盐。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述地层包含砂岩。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述地层包含页岩。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述铵盐包括选自下组的盐:铵卤化物、硫酸铵、硝酸铵、磷酸铵、碳酸铵,及其混合物。

6. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述铵盐包括氯化铵。

7. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述铵盐包括过硫酸铵。

8. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述氧化剂包括溴酸钠。

9. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述水性流体还包含螯合剂。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述地层包含碳酸盐。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述铵盐包括选自下组的盐:过硫酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵(ammonium hydrogen sulfate)、硫代硫酸铵、硫酸氢铵(ammonium bisulfate)、磷酸铵、磷酸一氢铵、磷酸二氢铵、亚磷酸铵、亚硝酸铵,及其混合物。

12. 根据权利要求9所述的方法,其中所述螯合剂选自由下列组成的组:1,2-环己烷二胺四乙酸(CDTA)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、乙醇-二甘氨酸(EDG)、乙二胺四乙酸(EDTA)、N,N'-双(羧甲基)甘氨酸(NTA)、L-谷氨酸N,N-二乙酸、四钠盐(GLDA)、HEDTA(N-羟乙基-乙二胺三乙酸)、羟基氨基羧酸(HACA)、羟基亚乙基亚氨基二乙酸盐(HEIDA)和六偏磷酸钠(SHMP),及其衍生物和混合物。

13. 根据权利要求9所述的方法,其中所述螯合剂是六偏磷酸钠且所述铵盐包括过硫酸铵。

14. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述铵盐以0.001M至饱和的浓度存在于所述水性流体中。

15. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述氧化剂以0.001M至饱和的浓度存在于所述水性流体中。

16. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,在1个大气压下,所述水性流体中的所述铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于80°C时才反应以产生酸。

17. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,在1个大气压下,所述水性流体中的所述铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于100°C时才反应以产生酸。

18. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,在1个大气压且温度小于65°C的条件下,所述水性流体的pH大于5。

19. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述水性流体不含游离叔胺盐或反应以原位形成游离叔胺盐的化合物。

20. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述接触步骤包括通过连续油管或在生产管中挤入的方式将所述水性流体引入所述层中。

21. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述接触步骤包括通过相同的管道

将所述铵盐的水性流体和所述氧化剂的水性流体引入所述地层中并允许所述水性流体在所述管道内、所述地层内或井筒周围区域内原位形成。

22. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述接触步骤包括在分开的阶段中将所述铵盐的水性流体和所述氧化剂的水性流体引入所述地层中并允许所述水性流体在所述层内原位形成。

23. 一种对含有烃储集的地层进行原位酸刺激的水性流体,其中所述水性流体包括(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,所述水性流体中的所述铵盐和所述氧化剂在温度等于或高于65°C并且在1个大气压下时反应以产生酸,其中所述氧化剂包括溴酸盐。

24. 一种对地层进行原位酸处理的方法,所述地层选自注水井,注气井,水处理井和钻屑处理井,所述方法包括使所述层与水性流体接触,所述水性流体包括(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,所述水性流体中的所述铵盐和所述氧化剂在温度等于或高于65°C并且在1个大气压下时反应以产生酸,其中所述氧化剂包括溴酸盐。

25. 一种对地层进行原位酸处理的水性流体,所述地层选自注水井,注气井,水处理井和钻屑处理井,其中所述水性流体包括(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,所述水性流体中的所述铵盐和所述氧化剂在温度等于或高于65°C并且在1个大气压下时反应以产生酸,其中所述氧化剂包括溴酸盐。

## 用于受控地输送酸的组合物和方法

### 发明领域

[0001] 本申请涉及用于将酸受控地输送至例如地层的组合物和方法。

### 背景技术

[0002] 据估计,世界上很大一部分油气储量位于碳酸盐岩储层中,其值分别为60%和40%(斯伦贝谢市场分析,2007)。这些异相碳酸盐岩层的矿物质主要由方解石、白云石或其组合组成。增产方法通常依赖于使用合适的酸刺激技术,因为它们已被证明能成功且有效地溶解钙和镁基碳酸盐。已有几种酸平台被石油和天然气运营商广泛用于刺激碳酸盐岩层。这些酸平台包括但不限于使用强无机酸(例如,盐酸、HCl)、胶凝和乳化的酸、有机酸(如甲酸(CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)和乙酸(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>))及其组合。虽然这些技术是有效的,但仍需改进从而使例如酸更深地渗透到储层中,或使所用酸的量最小化,或两者都实现。

### [0003] 发明简述

[0004] 不仅是石油和天然气行业,其他行业如生物医学和半导体行业都需要将酸(无机或有机性质的酸)受控地输送到特定地点的位置,从而来应对与酸的腐蚀性质等相关的各种挑战,以及与处理酸相关的难点和安全问题。如上所述,石油和天然气行业使用酸系统来刺激烃储集(如碳酸盐岩储层)。一般用酸系统通过溶解地层产生虫洞或者通过减少由钻井引起的近井筒区域的损坏来创造一条更具传导性的流动路径使石油或天然气流过。

[0005] 一般使用强无机酸(如盐酸HCl)来刺激由方解石、白云石等组成的碳酸盐岩层。在现场,通常优选HCl处理,因其能与方解石和白云石反应产生易溶于水的产物,所以对地层几乎没什么损害。另外,HCl酸系统非常具有成本效益,因此在经济上是有利的。然而,由于腐蚀性以及快速反应动力学(岩石-HCl)导致活酸快速消耗等原因,这种处理方式在持久性和实际应用方面会引起很严重的问题。结果导致需要大量的酸,甚至即便如此,活酸仍没能更深地渗透到储层中。这种处理方式的其它缺点包括与在井场转移和处理腐蚀性酸相关的各种安全问题,以及在井筒附近发生不期望的酸反应从而导致钻井设备、管道和套管发生腐蚀。已有各种替代方法来解决这些问题,包括但不限于使用:(1)有机合成酸、(2)胶凝酸、(3)乳化酸和(4)产酸酶。

[0006] 在一个方面,本申请描述了涉及用于将酸受控地递送至特定位置的组合物和方法的技术,从而最小化本文所述的某些挑战。在一些实施方案中,用于将酸受控地递送至特定位置的组合物包括能够在所需位置或时间原位产生酸的组合物。在一些实施方案中,如本申请所述,组合物包含一种或多种氧化剂、一种或多种盐和可选的一种或多种螯合剂的组合。在一些实施方案中,本申请中描述的方法包括将酸受控地递送至含有烃储集的地层,例如碳酸盐层、砂岩层或页岩层。在一些实施方案中,将酸受控地输送至含有烃储集的地层减少了与酸处理相关的钻井设备、管道和套管腐蚀的发生。在一些实施方案中,将酸受控地递送至含有烃储集的地层能使酸渗透到所述层中的深度比其他方式所能达到的深度更深。

[0007] 在一些实施方案中,将酸受控地递送至含有烃储集的地层可以减轻在钻井过程中引起的层损害。在一些实施方案中,在钻井过程期间引起的层损害可能是滤饼损坏。滤饼损

坏可导致近井筒区域的渗透性降低,导致产量下降。在一些实施方案中,为了恢复渗透性,根据本申请所述的方法通过酸的控制输送来处理受损区域。在一些实施方案中,所述方法用于消除(dissolve)已传到烃储集深处中的滤饼损坏。在一些实施方案中,滤饼损坏由碳酸盐层引起。在一些实施方案中,滤饼损坏由碳酸钙引起。在一些实施方案中,本申请描述了一种将酸受控地输送到地层以处理钻井诱导的层损坏的方法。在一些实施方案中,对钻井诱导的层损害的处理涉及滤饼溶剂化。在一些实施方案中,对钻井诱导的层损坏的处理提升了滤饼渗透性。在一些实施方案中,对钻井诱导的层损坏的处理涉及滤饼去除。

[0008] 其中,本申请描述了对含有烃储集的地层进行原位酸刺激的方法,所述方法包括使所述层与水性流体接触,所述水性流体包含(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,在1个大气压下,所述水性流体中的所述铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于65°C时才反应以产生酸。

[0009] 其中,本申请还描述了对地层进行原位酸处理的方法,所述地层选自注水井,注气井,水处理井和钻屑处理井,所述方法包括使所述层与水性流体接触,所述水性流体包含(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,在1个大气压下,所述水性流体中的所述铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于65°C时才反应以产生酸。

[0010] 其中,本申请还描述了用于对含有烃储集的地层进行原位酸处理的水性流体,所述水性流体包含(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,在1个大气压下,所述水性流体中的所述铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于65°C时才反应以产生酸。

[0011] 其中,本申请还描述了用于对地层进行原位酸处理的水性流体,所述地层选自注水井,注气井,水处理井和钻屑处理井,其中所述水性流体包含(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,在1个大气压下,所述水性流体中的所述铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于65°C时才反应以产生酸。

[0012] 在以下发明详述和权利要求中阐述了本申请中描述主题的各种实施方案。

[0013] 发明详述

[0014] 可以设想,本申请的系统、装置、方法和流程包括使用来自下文中描述的实施方案的信息开发出的变型和改编。相关领域的普通技术人员可对下文中描述的膜、方法和过程做出改编和/或修改。

[0015] 在通篇说明书中,当组合物、化合物或产品被描述为具有、包括或包含特定组分,或者当流程和方法被描述为具有、包括或包含特定步骤时,可以设想,还存在基本上由所述组件组成或由所述组件组成的本申请的制品、装置和系统,并且存在基本上由所述处理步骤组成或由所述处理步骤组成的本申请的流程和方法。

[0016] 应当理解,步骤的顺序或执行某些动作的顺序是不重要的,只要保持所描述的方法的可操作性即可。此外,可以同时两个或多个步骤或动作。

[0017] 在本申请中(例如在背景技术部分中)对任何出版物的提及并非承认该出版物能用作针对所给出的任何权利要求的现有技术。背景技术部分是出于清楚的目的而给出的,并非对任何有关权利要求的现有技术的描述。提供的小标题是为了方便读者,并不旨在限制所要求保护的主体。

[0018] 如本文所述,在各个行业中需要将酸,无论是无机的或有机的,受控地递送至特定

地点的位置,通过这种方式来应对与例如酸的腐蚀性相关的各种挑战,以及在处理酸的过程中涉及的难点和安全问题。将酸受控地输送到特定地点的位置的一种方式是通过原位产生酸。本申请中所使用的“原位”酸生成通常是指在所要发生反应的“一个锅中”产生酸,这与在一个容器中产生酸并将其转移到另一个独立的容器中进行反应的情况相反。在一些实施方案中,原位产生酸包括在想要酸发生反应的所需位置处产生酸,例如在井下的地下藏中产生酸,而不是在地表面产生酸并将其转移至井下的地下藏。相应地,本申请特别描述了使用组合物来产生(例如,通过原位产生)酸的方法,所述组合物如本申请所述包含一种或多种氧化剂、一种或多种盐和可选的一种或多种螯合剂的组合。

[0019] 在一些实施方案中,本申请中描述的组合物可用于石油和天然气应用,例如用于刺激地层。在一些实施方案中,所述原位方法可以包括在到达层时或之后生成酸,例如通过连续油管或在生产管中挤入的方式(分别取决于该应用是酸压裂性的还是基质酸化的)将本申请中描述的试剂递送到所述层中。在一些实施方案中,所述酸在层的本身内产生。

[0020] 在一些实施方案中,所述地层含有烃储集。在一些实施方案中,所述地层包含碳酸盐。在一些实施方案中,所述地层包含砂岩。在一些实施方案中,所述地层包含碎屑沉积岩。例如,在一些实施方案中,所述地层包含页岩。

[0021] 在一些实施方案中,本申请中描述的组合物和方法可用于酸化井层(例如注水井或处理井)或注入井,以例如提高注入能力。注入井可以是注水井或注气井。处理井可以是水处理井或钻屑处理井。

[0022] 由于本申请中描述的组合物和方法可用于需要对酸进行控制输送(例如通过原位生成)的各种应用,因此本申请中描述的组合物和方法的应用不限于石油和天然气行业或本申请中设想的其他行业。

#### [0023] 组合物

[0024] 本申请特别描述了用于受控地递送酸的组合物,其包含本申请中所述的一种或多种氧化剂、一种或多种盐和可选的一种或多种螯合剂的组合。下文进一步描述示例性的氧化剂、盐和可选组分。

[0025] 在一些实施方案中,组合物包含用于受控地递送酸的水性流体,其中所述水性流体包含(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,在1个大气压下,所述水性流体中的所述铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于65°C时才反应以产生酸。

[0026] 在一些实施方案中,组合物包含用于对含有烃储集的地层进行原位酸刺激的水性流体,其中所述水性流体包含(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,在1个大气压下,所述水性流体中的所述铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于65°C时才反应以产生酸。

[0027] 在一些实施方案中,本申请中描述的组合物不包含叔胺或反应以原位形成叔胺盐的化合物。例如,在某些实施方案中,本申请中描述的组合物不包含三烷基胺(如三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三正丁胺),二甲基十二烷基胺(dimethyldodecylamine)或二甲基十四烷基胺(dimethyltetradecylamine)。

#### [0028] 氧化剂

[0029] 本申请中描述的用于受控地递送酸(例如,通过原位生成)的组合物包含一种或多种氧化剂。在一些实施方案中,所述一种或多种氧化剂存在于水性流体中。

[0030] 在一些实施方案中,氧化剂包括能够氧化铵盐的任何试剂。在一些实施方案中,氧化剂是无机氧化剂。在一些实施方案中,氧化剂包括选自下组试剂:过氧化物、过硫酸盐、高锰酸盐、溴酸盐、过溴酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、碘酸盐、高碘酸盐,及其混合物。在某些实施方案中,氧化剂是溴酸盐,例如碱金属溴酸盐。在某些实施方案中,氧化剂是溴酸钠或包含溴酸钠。在一些实施方案中,氧化剂是有机氧化剂。在一些实施方案中,氧化剂包括选自下组试剂:过乙酸和过甲酸。

[0031] 在一些实施方案中,氧化剂以范围为0.001M至饱和的浓度(所述浓度在20°C下测得)存在于水性流体中。在一些实施方案中,氧化剂以0.05M至1.0M、或0.05M至0.5M、或0.05M至0.4M、或0.05M至0.3M、或0.1M至0.3M范围内的浓度存在于水性流体中。在一些实施方案中,氧化剂以0.5M至10.0M、或0.5M至9.5M、或0.5M至9.0M、或1.0M至9.0M、或2.0M至9.0M、或3.0M至9.0M、或4.0M至9.0M或5.0M至9.0M、或6.0M至9.0M、或6.0M至8.0M、或6.5M至7.5M范围内的浓度存在于水性流体中。在一些实施方案中,氧化剂以1.0M至4.0M、或1.0M至3.0M、或1.5M至3.0M、或2.0M至3.0M范围内的浓度存在于水性流体中。

[0032] 在一些实施方案中,氧化剂包含溴酸盐,如溴酸钠,且以范围为0.001M至2.4M的浓度存在于水性流体中。在一些实施方案中,氧化剂包含溴酸钠且以0.01M至2.4M、或0.01M至2.2M、或0.01M至2.0M、或0.01M至1.8M、或0.01M至1.6M、或0.01M至1.4M、或0.01M至1.2M、或0.01M至1.0M、或0.01M至0.8M、或0.01M至0.6M、或0.01M至0.4M、或0.01M至0.2M、或0.01M至0.1M、或0.01M至0.09M、或0.02M至0.09M、或0.03M至0.09M、或0.04M至0.09M、或0.05M至0.09M、或0.06M至0.08M范围内的浓度存在于水性流体中。在一些实施方案中,氧化剂包括溴酸钠且以范围为0.1M至0.5M、或0.1M至0.4M、或0.1M至0.2M、或0.3M至0.4M、或0.15M至0.25M的浓度存在于水性流体中。

[0033] 在一些实施方案中,以胶囊形式提供氧化剂,以例如延迟其释放。包封的氧化剂是可商购的并且是本领域普通技术人员已知的。示例性的这种氧化剂包括过硫酸钠、过硫酸钾、溴酸钾等。

[0034] 在一些实施方案中,氧化剂的特征在于其需要阈值温度来与本申请中描述的组合物发生反应。例如,在一些实施方案中,在1个大气压下,氧化剂需要至少65°C、70°C、75°C、80°C、85°C、90°C、95°C、100°C、110°C、120°C、130°C或140°C的阈值温度,以与本申请中描述的组合物发生反应。在一些实施方案中,1个大气压下的氧化剂的特征在于其需要65°C至250°C范围内的阈值温度来与本申请中描述的组合物发生反应。在一些实施方案中,1个大气压下的氧化剂的特征在于其需要高于环境温度的阈值温度来与本申请中描述的组合物发生反应。

[0035] 在一些实施方案中,可以通过例如向组合物中加入一定量的酸来降低阈值温度。

[0036] 盐

[0037] 本申请中描述的用于受控地递送酸(例如,通过原位生成)的组合物包含一种或多种盐,其提供氢源。在一些实施方案中,所述一种或多种盐存在于水性流体中。

[0038] 在一些实施方案中,盐包括铵盐。在一些实施方案中,铵盐包括阴离子,其是抗氧化阴离子。在一些实施方案中,铵盐的所述阴离子是基于其反应性来选择的,该反应性在能使所得铵盐与特定氧化剂发生反应的温度测得。

[0039] 在一些实施方案中,基于预期应用选择铵盐。例如,在预期应用为刺激碳酸盐层的

实施方案中,可能需要产生高度水溶性的HCl作为原位酸。在这种情况下,可以选择氯化铵作为铵盐。在预期应用为刺激砂岩层的其他实施方案中,可能需要原位生成除HCl之外的酸,例如和/或/此外通过选择氟化铵和氯化铵中的一种或多种作为铵盐。

[0040] 在一些实施方案中,铵盐包括铵卤化物。在一些实施方案中,所述铵卤化物包括氟化铵、氯化铵、溴化铵、碘化铵及其混合物。在一些实施方案中,铵盐包括氟化铵。在一些实施方案中,铵盐包括二氟化氢铵。在一些实施方案中,铵盐包括氯化铵。

[0041] 在一些实施方案中,铵盐包含阴离子,所述阴离子同时也是氧化剂。例如,在一些实施方案中,铵盐包括过硫酸铵。

[0042] 在一些实施方案中,铵盐包括多原子阴离子,例如硫酸根、硫酸氢根、硫代硫酸根、亚硝酸根、硝酸根、亚磷酸根、磷酸根、磷酸一氢根、磷酸二氢根、碳酸根及其组合。其他类似的多原子阴离子是化学领域技术人员已知的。

[0043] 在一些实施方案中,铵盐包括一种或多种N-取代的铵盐。在一些实施方案中,所述N-取代的铵盐是单取代的或二取代的,例如被一个或两个烷基取代。在一些实施方案中,所述N-取代的铵盐是三取代的,例如被三个烷基取代。示例性的烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基等。在一些实施方案中,铵盐不是三取代的铵盐。在一些实施方案中,铵盐不是四取代的铵盐。

[0044] 在一些实施方案中,盐以范围为0.001M至饱和的浓度(所述浓度在20°C下测得)存在于水性流体中。在一些实施方案中,盐以范围为0.1M至1.0M、或0.2M至0.9M、或0.3M至0.8M、或0.4M至0.7M、或0.5M至0.6M的浓度存在于水性流体中。在一些实施方案中,盐以范围为0.1M至10.0M、或0.5M至10.0M、或1.0M至10.0M、或1.5M至10.0M、或2.0M至10.0M、或2.5M至9.5M、或3.0M至9.0M、或3.5M至8.5M、或4.0M至8.5M、或4.5M至8.5M、或5.0M至8.5M、或5.5M至8.5M、或6.0M至8.5M、或6.5M至8.5M、或7.0M至8.0M的浓度存在于水性流体中。

[0045] **螯合剂**

[0046] 本申请中描述的用于受控地递送酸(例如,通过原位生成)的组合物可选地包含一种或多种螯合剂。在一些实施方案中,所述一种或多种螯合剂存在于水性流体中。

[0047] 在一些实施方案中,螯合剂包括能够螯合在受控地递送酸(例如,通过原位生成)的期间形成的一种或多种盐的任何试剂。

[0048] 在一些实施方案中,螯合剂是有机螯合剂。

[0049] 在一些实施方案中,螯合剂是无机螯合剂。

[0050] 示例性的螯合剂包括但不限于1,2-环己烷二胺四乙酸(CDTA)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、乙醇-二甘氨酸(EDG)、乙二胺四乙酸(EDTA)、L-谷氨酸N,N-二乙酸、四钠盐(GLDA)、羟基氨基羧酸(HACA)、HEDTA(N-羟乙基-乙二胺三乙酸)、羟基亚乙基亚氨基二乙酸盐(HEIDA)、N,N'-双(羧甲基)甘氨酸(NTA)、六偏磷酸钠(SHMP)、EDTA四铵,及其衍生物和混合物。在某些实施方案中,螯合剂包括SHMP。

[0051] 在一些实施方案中,基于组合物中存在的特定类型的铵盐选择螯合剂。例如,在一些实施方案中,铵盐包括多原子含磷或含硫的抗衡离子,并且螯合剂选自本领域已知的螯合剂以溶解包含多原子含磷或含硫的抗衡离子的盐。示例性的这种包含多原子含磷或含硫抗衡离子的铵盐包括,但不限于,过硫酸铵、硫酸铵、亚硫酸氢铵、磷酸铵等。可用于包含这种铵盐的组合物示例性螯合剂包括无机螯合剂如SHMP。在一些实施方案中,螯合剂可用



于螯合金属阳离子。例如,在一些实施方案中,螯合剂特别擅长螯合钙盐,例如在使碳酸盐层与本申请中所述的组合物接触的步骤中产生的钙盐。在一些实施方案中,螯合剂特别擅长螯合镁盐,例如在使碳酸盐层与本申请中所述的组合物接触的步骤中产生的镁盐。在一些实施方案中,螯合剂特别擅长螯合铁,以例如控制铁的水平并帮助减轻与其相关的腐蚀。在一些实施方案中,将包含螯合物的组合物用于处理含有烃储集的地层,例如碳酸盐层。在一些此类实施方案中,所述铵盐是过硫酸铵,所述氧化剂是溴酸钠。在一些此类实施方案中,令人惊讶地发现SHMP显示出协同效应,其体现在与没有螯合剂的组合物相比,它不仅螯合钙盐以使沉淀最小化,而且还促进碳酸钙的额外的溶解。

[0052] 在一些实施方案中,螯合剂以范围为0.001M至饱和的浓度(所述浓度在20°C下测得)存在于水性流体中。在一些实施方案中,螯合剂以范围为0.005至0.01、或0.005M至0.09M、或0.005M至0.08M、或0.005M至0.07M、或0.005M至0.06M、或0.005M至0.05M、或0.01M至0.04M、或0.02M至0.04M、或0.025M至0.04M、或0.03M至0.04M的浓度存在于水性流体中。

[0053] 在一些实施方案中,螯合剂以范围为11b螯合剂/1000加仑水性流体至300

[0054] 1b/1000加仑水性流体、或51b螯合剂/1000加仑水性流体至3001b/1000加仑水性流体、251b螯合剂/1000加仑水性流体至3001b/1000加仑水性流体、或501b螯合剂/1000加仑水性流体至3001b/1000加仑水性流体、或1001b螯合剂/1000加仑水性流体至3001b/1000加仑水性流体、或2001b螯合剂/1000加仑水性流体至3001b/1000加仑水性流体的浓度存在于水性流体中。

[0055] 在一些实施方案中,水性流体包含至多50wt%的螯合剂。在一些实施方案中,水性流体包含至多45wt%的螯合剂。在一些实施方案中,水性流体包含至多40wt%的螯合剂。在一些实施方案中,水性流体包含至多35wt%的螯合剂。在一些实施方案中,水性流体包含至多30wt%的螯合剂。在一些实施方案中,水性流体包含至多25wt%的螯合剂。在一些实施方案中,水性流体包含至多20wt%的螯合剂。在一些实施方案中,水性流体包含至多15wt%的螯合剂。在一些实施方案中,水性流体包含至多10wt%的螯合剂。在一些实施方案中,水性流体包含至多5wt%的螯合剂。

[0056] 用于受控地递送酸的方法

[0057] 在一些实施方案中,本发明描述了用于受控地递送酸的方法,所述方法包括提供水性流体,所述水性流体包含(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,在1个大气压下,所述水性流体中的所述铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于65°C时才反应以产生酸。

[0058] 在一些实施方案中,本发明提供了用于原位酸生成的方法,所述方法包括提供水性流体,所述水性流体包含(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,在1个大气压下,所述水性流体中的所述铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于65°C时才反应以产生酸。

[0059] 在一些实施方案中,本发明提供了对含有烃储集的地层进行原位酸刺激的方法,所述方法包括使所述层与水性流体接触,所述水性流体包含(a)能够被氧化以产生酸的铵盐和(b)能够氧化所述铵盐的氧化剂,其中,在1个大气压下,所述水性流体中的所述铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于65°C时才反应以产生酸。

[0060] 在一些实施方案中,所述接触步骤包括通过连续油管或在生产管中挤入的方式将

所述水性流体引入所述层中。

[0061] 在一些实施方案中,方法如本申请中所述,其中所述接触步骤包括通过相同的管道(例如,相同的连续油管)将所述铵盐的水性流体和所述氧化剂的水性流体引入所述层中并允许在所述管道内、所述层内或井筒周围区域内原位形成所述水性流体。

[0062] 或者,在一些实施方案中,方法如本申请中所述,其中所述接触步骤包括在分开的阶段中将所述铵盐的水性流体和所述氧化剂的水性流体引入所述层中(可选地通过相同或不同的管道,例如,相同或不同的连续油管)并允许在所述层内原位形成所述水性流体。在一些实施方案中,首先将所述铵盐的水性流体引入所述层中。在一些实施方案中,首先将所述氧化剂的水性流体引入所述层中。

[0063] 温度

[0064] 在一些实施方案中,使用本申请所述组合物和方法进行的酸的控制递送包括控制产生酸的温度。例如,在一些实施方案中,设计本申请所述的组合物(即,选择组分),使得其需要一定的所需阈值温度以使氧化剂与盐反应产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,铵盐和氧化剂仅在温度等于或高于65°C时才反应以产生酸。例如,在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要至少65°C、70°C、75°C、80°C、85°C、90°C、95°C、100°C、110°C、120°C、130°C or 140°C的温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为65°C至250°C的阈值温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为65°C至200°C的阈值温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为65°C至175°C的阈值温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为65°C至150°C的阈值温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为65°C至125°C的阈值温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为70°C至125°C的阈值温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为75°C至125°C的阈值温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为75°C至120°C的阈值温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为75°C至115°C的阈值温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为75°C至110°C的阈值温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为75°C至105°C的阈值温度以产生酸。在一些实施方案中,在1个大气压下,本申请所述组合物需要范围为80°C至100°C的阈值温度以产生酸。

[0065] 在一些实施方案中,使用本申请所述组合物和方法产生酸所需的热量天然存在于需要产生酸的位置。例如,在一些实施方案中,热量来自地层,例如石灰岩、砂岩或页岩层。应当理解,在1个大气压下,用于在层内(层中的压力大于1个大气压)产生酸的实际阈值温度可能小于本申请中所述的温度。

[0066] 其他参数

[0067] 在一些实施方案中,方法(或组合物)如本申请中所述,其中所述水性流体在1个大气压以及小于65°C的温度下的pH大于5。在一些实施方案中,所述pH大于6。在一些实施方案中,所述pH大于7。在一些实施方案中,所述pH大于8。

[0068] 在一些实施方案中,本申请描述了用于对含有烃储集的地层进行原位酸刺激的方

法,其中所述层包含碳酸盐。在一些实施方案中,本申请描述了用于对含有烃储集的地层进行原位酸刺激的方法,其中所述层包含砂岩。在一些实施方案中,本申请描述了对含有烃储集的地层进行原位酸刺激的方法,其中所述层包含页岩。

[0069] 在一些实施方案中,方法(或组合物)如本申请中所述,其中所述铵盐包括选自下组的盐:铵卤化物、硫酸铵、硝酸铵、磷酸铵、碳酸铵,及其混合物。在一些实施方案中,所述铵盐包括氯化铵。在一些实施方案中,所述铵盐包括过硫酸铵。在一些类似实施方案中,所述铵盐以0.001M至饱和的浓度存在于所述水性流体中。

[0070] 在一些实施方案中,方法(或组合物)如本申请中所述,其中所述氧化剂包括选自下组的试剂:过氧化物,过硫酸盐,高锰酸盐,溴酸盐,及其混合物。在一些实施方案中,所述氧化剂包括溴酸盐。在一些实施方案中,所述氧化剂包括溴酸钠。在一些实施方案中,所述氧化剂以0.001M至饱和的浓度存在于所述水性流体中。

[0071] 在一些实施方案中,方法(或组合物)如本申请中所述,其中所述水性流体还包含螯合剂。示例性的这种螯合剂如上所述。在一些实施方案中,所述螯合剂用于隔离例如在对碳酸钙层进行原位酸刺激时产生的钙盐。在一些实施方案中,所述铵盐包括选自下组的盐:过硫酸铵、硫酸铵、硫酸氢铵(ammonium bisulfate)、磷酸铵,及其混合物。在一些实施方案中,螯合剂选自由下列组成的组:1,2-环己烷二胺四乙酸(CDTA)、二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、乙醇-二甘氨酸(EDG)、乙二胺四乙酸(EDTA)、N,N'-双(羧甲基)甘氨酸(NTA)、L-谷氨酸N,N-二乙酸、四钠盐(GLDA)、HEDTA(N-羟乙基-乙二胺三乙酸)、羟基氨基酸(HACA)、羟基亚乙基氨基二乙酸盐(HEIDA)和六偏磷酸钠(SHMP),及其衍生物和混合物。

[0072] 在某些实施方案中,所述螯合剂是六偏磷酸钠(SHMP)并且所述铵盐包括过硫酸铵。

[0073] 在一些实施方案中,方法(或组合物)如本申请中所述,其中所述水性流体不含游离叔胺盐或能反应以原位形成游离叔胺盐的化合物。例如,在一些实施方案中,所述水性流体不包含三烷基胺如三甲胺、三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、二甲基十二烷基胺(dimethyldodecylamine)或二甲基十四烷基胺(dimethyltetradodecylamine)。

## 实施例

[0074] 为了可以更全面地理解本申请,示出以下实施例。应当理解,这些实施例仅用于说明目的,不应被解释为以任何方式进行限制。

[0075] 实施例1. 使用原位生成的强无机酸溶解CaCO<sub>3</sub>。

[0076] 本实施例中使用表1中所示的某些缩写:

表 1		
化合物	化学式	缩写
过硫酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	APS
氯化铵	$\text{NH}_4\text{Cl}$	AC
氟化铵	$\text{NH}_4\text{F}$	AF
溴酸钠	$\text{NaBrO}_3$	SB
六偏磷酸钠	$(\text{NaPO}_3)_6$	SHMP
碳酸钙	$\text{CaCO}_3$	-

[0077] 在以下实施例中，缩写“g”代表克，缩写“mL”代表毫升，缩写“ppm”代表百万分率且也可表示为毫克/升。

[0078] APS&SB: 在玻璃管中制备在25mL水中含0.5g APS和0.5g SB的水溶液。向所述混合物中加入0.10g的 $\text{CaCO}_3$ 。然后将管密封并置于100℃的循环油加热浴中。加热6小时后，将反应容器冷却至室温。分离液体并通过电感耦合等离子体 (ICP) 进行分析以确定溶液中钙的浓度 (953ppm)，其相当于溶液中可用 $\text{Ca}^{2+}$ 的60%。(观察到 $\text{CaSO}_4$ 沉淀。)

[0079] APS、SB&SHMP: 在玻璃管中制备25mL水中含0.25g APS、0.25g SB和0.5g SHMP的水溶液。向所述混合物中加入0.10g的 $\text{CaCO}_3$ 。将管密封并置于100℃的油加热浴中。加热1小时后，将反应容器冷却至室温。分离液体并通过电感耦合等离子体 (ICP) 进行分析以确定溶液中钙的浓度 (1210ppm)，其相当于溶液中可用 $\text{Ca}^{2+}$ 的76%。这个实施例证明了令人惊讶的意外发现，即在APS、SB和SHMP的组合下观察到了协同效应。也就是说，SHMP似乎不仅整合 $\text{CaSO}_4$ ，而且与不含SHMP的其他相同的水溶液相比还能促进 $\text{CaCO}_3$ 的溶解。

[0080] AC&SB: 在120mL玻璃管中制备25mL水中含0.75g SB和0.75g AC的水溶液。测得pH为6.5。将管密封并在150℃的加热浴中放置2小时。然后将管冷却至室温，确定pH为1.07。然后，将0.5g粉碎的方解石 (印第安那石灰岩) 加入管中。发生剧烈溶解，并将溶液在油浴中再加热至150℃以确保反应完成。在将系统冷却至室温后，分离液体并通过电感耦合等离子体 (ICP) 进行分析以确定溶液中钙的浓度 (8070ppm)，其相当于溶液中可用 $\text{Ca}^{2+}$ 的100%。

[0081] AF&SB: 在125mL高压釜反应器中制备在25mL水中含0.5g溴酸钠和0.5g氟化铵的水溶液。将高压釜密封并在250℃的烘箱中放置8小时。然后将高压釜冷却至室温，确定pH值降至3，这表明形成了酸。值得注意的是，通过长时间加热流体系统可以微调该系统的pH值。

[0083] 实施例2.使用原位生成的强无机酸来处理滤饼。

[0084] 使用高温高压 (HTHP) 压滤机和水基钻井泥浆 (WBM) 制备滤饼。使用Fann Multi-Mixer将WBM配制成密度为9.581b/加仑,以将去离子水 (DI-H<sub>2</sub>O, 308.2mL)、消泡剂7500L (2.0mL)、BARABUF (1.0g)、黄原胶 (0.50g)、N-VIS P PLUS (4.0g)、NaCl (58.7g)、CaCO<sub>3</sub> (<4μm; 10.0g) 和CaCO<sub>3</sub> (20μm; 20.0g) 组合起来。然后使用HTHP压滤机形成滤饼。用2%KCl饱和和3μm圆盘。然后将100mL WBM加入高压釜中。然后在设定温度之前将盘固定并装入高压釜中。施加300psi并让滤饼构建16小时。

[0085] 然后用本申请所述示例性水性流体对滤饼进行现场处理,所述水性流体是包含NH<sub>4</sub>Cl (2.00g)、NaBrO<sub>3</sub> (2.83g)、DI-H<sub>2</sub>O (32.5mL) 的混合物。保持滤饼与水性流体接触1小时。在25°C和60°C时,水性流体的pH在6-7的范围内,并且滤饼溶解以产生钙,其被测得浓度为约85ppm(即,相当于溶解的碳酸钙小于约1mg)。在120°C下,水性流体的pH为0,并且滤饼溶解产生的钙被测得浓度为约352ppm(即,相当于约27mg溶解的碳酸钙),碳酸钙的溶解更明显。这证实本申请所述的温度触发的原位酸系统可用于溶解滤饼中的碳酸钙,以此作为改善渗透性的一种手段。

[0086] 其他实施方案

[0087] 以上描述了本申请的某些实施方案。然而,明确指出,本申请不限于那些实施方案,对本公开物中明确描述的内容的添加和修改也包括在本申请的范围内。此外,应当理解,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,本公开物中描述的各种实施方案的特征并不相互排斥,并且可以以各种组合和排列存在,即使这些组合或排列没有被明示也是如此。因此,本公开物不应限于某些实施方式,而是应仅受所附权利要求的精神和范围的限制。