



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114316935 B

(45) 授权公告日 2023.03.21

(21) 申请号 202210026022.X

(22) 申请日 2022.01.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114316935 A

(43) 申请公布日 2022.04.12

(73) 专利权人 盘锦鸿鼎油气技术服务有限公司
地址 124013 辽宁省盘锦市兴隆台区管廊
街12号

专利权人 中国石油辽河油田公司冷家油田
开发公司

(72) 发明人 李峰 崔忠余 徐爽 乔诗涵
项鹏心 徐冲 黄武鸣 李霖
燕宇鹏 张欣新 李军 何德文
李牧 蒋硕 王建伟 王俊良
郭子龙

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569
专利代理师 王苗苗

(51) Int.Cl.
C09K 8/524 (2006.01)
C09K 8/528 (2006.01)

(56) 对比文件
US 4269271 A, 1981.05.26

审查员 张申申

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种微乳酸解堵体系及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及油藏开采技术领域,提供了一种微乳酸解堵体系及其制备方法。本发明提供的微乳酸解堵体系的制备原料包括可生物降解表面活性剂、有机酸、助表剂、助溶剂、植物型有机溶剂、离子调节剂、表面调节剂、络合剂和水。本发明提供的微乳酸解堵体系具有反应速度慢、溶蚀能力强、环境界面友好的特点,对地层中的无机物堵塞和有机质堵塞均具有较好的解除效果,还能溶蚀储层中的部分矿物组分,增加孔隙体积,提高渗透率;并且该微乳酸体系具有低表面张力,可以解除外来液体对储层和微孔隙带来的水锁伤害。本发明提供的微乳酸解堵体系所用的主要表面活性剂和有机溶剂均为可生物降解和环保型物质,对环境没有任何污染,具有广阔的应用前景。

1. 一种微乳酸解堵体系,其特征在于,由以下质量分数的制备原料制备得到:可生物降解表面活性剂8~20%,有机酸10~18%,助表剂4~15%,助溶剂4~15%,植物型有机溶剂9~20%,离子调节剂0.2~2%,表面调节剂0.05~2.5%,络合剂0.3~1%,余量的水;所述可生物降解表面活性剂包括非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂;所述有机酸为氨基磺酸、柠檬酸和草酸中的一种或几种;所述络合剂为柠檬酸、EDTA和抗坏血酸中的一种或几种;所述非离子表面活性剂为烷基酚聚氧乙烯醚;所述阴离子表面活性剂为 α -烯烴磺酸钠或脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐;所述表面调节剂为含氟表面活性剂;所述含氟表面活性剂为8碳全氟碳表面活性剂、10碳全氟碳表面活性剂和12碳全氟碳表面活性剂中的一种或几种;所述助表剂为烷基糖苷羧酸盐,或所述助表剂为甜菜碱两性离子表面活性剂和氧化胺类表面活性剂中的一种或几种;所述助溶剂为小分子有机醇;所述离子调节剂为一价金属盐;

所述微乳酸解堵体系的制备方法包括以下步骤:

(1) 将阴离子表面活性剂、水和助溶剂混合,得到第一料液;

(2) 将所述第一料液、有机酸、非离子表面活性剂和离子调节剂混合后在70~75℃下反应2~4h,得到第二料液;

(3) 将所述第二料液、植物型有机溶剂、助表剂和络合剂混合,在60~75℃下反应1~2h,得到第三料液;

(4) 将所述第三料液和表面调节剂混合,在60~65℃下反应1h,得到微乳酸解堵体系。

2. 根据权利要求1所述的微乳酸解堵体系,其特征在于,所述植物型有机溶剂包括D-柠檬烯油、松油醇和蓖麻油中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的微乳酸解堵体系,其特征在于,所述微乳酸解堵体系的pH值为2~3。

4. 权利要求1~3任意一项所述微乳酸解堵体系的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将阴离子表面活性剂、水和助溶剂混合,得到第一料液;

(2) 将所述第一料液、有机酸、非离子表面活性剂和离子调节剂混合后在70~75℃下反应2~4h,得到第二料液;

(3) 将所述第二料液、植物型有机溶剂、助表剂和络合剂混合,在60~75℃下反应1~2h,得到第三料液;

(4) 将所述第三料液和表面调节剂混合,在60~65℃下反应1h,得到微乳酸解堵体系。

一种微乳酸解堵体系及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及油藏开采技术领域,尤其涉及一种微乳酸解堵体系及其制备方法。

背景技术

[0002] 低渗油气藏在注水开发过程中,由于地层本身物性差、储层粘土水化膨胀、回注污水污物产生结污垢沉淀等,均会堵塞地层孔道,使油层渗透率降低,注水井注水压力升高,注水量下降。

[0003] 目前,对于存在堵塞的油藏在解除污染时通常采用酸化解堵等措施。常规的酸化解堵采用的试剂以无机酸为主,无机酸解堵具有处理半径小、容易产生二次伤害等缺点,导致酸化解堵的效果会受到很大的影响;并且在储层改造过程中,大量外来液体侵入储层,容易造成水锁效应,对低渗或超低渗储层造成严重伤害,而现有的无机酸解堵仅能实现解堵,无法降低水锁对储层的伤害。此外,目前使用无机酸进行解堵的方法仅对无机物堵塞的油藏效果较好,对于油溶性的有机质堵塞物的没有解堵效果。

[0004] 微乳液是由表面活性剂、助表面活性剂、水、烃类化合物等组成的热力学稳定体系,目前,有报道中采用微乳液体系作为助排剂对堵塞的油藏进行解堵。但是,这种微乳液体系仅对油溶性有机质堵塞物具有解除效果,对无机物堵塞的油藏解堵效果较差。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种微乳酸解堵体系及其制备方法。本发明提供的微乳酸解堵体系可以同时解除地层中的无机物堵塞和有机质堵塞,且具有较强的解水锁能力。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 一种微乳酸解堵体系,包括以下质量分数的制备原料:可生物降解表面活性剂8~20%,有机酸10~18%,助表剂4~15%,助溶剂4~15%,植物型有机溶剂9~20%,离子调节剂0.2~2%,表面调节剂0.05~2.5%,络合剂0.3~1%,余量的水;所述可生物降解表面活性剂包括非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。

[0008] 优选的,所述非离子表面活性剂为烷基酚聚氧乙烯醚;所述阴离子表面活性剂为脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐、磺酸盐和羧酸盐中的一种或几种。

[0009] 优选的,所述表面调节剂为含氟表面活性剂。

[0010] 优选的,所述含氟表面活性剂为8碳全氟碳表面活性剂、10碳全氟碳表面活性剂和12碳全氟碳表面活性剂中的一种或几种。

[0011] 优选的,所述有机酸为氨基磺酸、柠檬酸和草酸中的一种或几种。

[0012] 优选的,所述络合剂为柠檬酸、EDTA和抗坏血酸中的一种或几种。

[0013] 优选的,所述植物型有机溶剂包括D-柠檬烯油、松油醇和蓖麻油中的一种或几种;

[0014] 所述助表剂为甜菜碱两性离子表面活性剂和氧化胺类表面活性剂中的一种或几种;

[0015] 所述助溶剂为小分子有机醇;

[0016] 所述离子调节剂为一价金属盐。

[0017] 优选的,所述微乳酸解堵体系的pH值为2~3。

[0018] 本发明还提供了上述方案所述微乳酸解堵体系的制备方法,包括以下步骤:

[0019] (1)将阴离子表面活性剂、水和助溶剂混合,得到第一料液;

[0020] (2)将所述第一料液、有机酸、非离子表面活性剂和离子调节剂混合后在70~75℃下反应2~4h,得到第二料液;

[0021] (3)将所述第二料液、植物型有机溶剂、助表剂和络合剂混合,在60~75℃下反应1~2h,得到第三料液;

[0022] (4)将所述第三料液和表面调节剂混合,在60~65℃下反应1h,得到微乳酸解堵体系。

[0023] 本发明提供了一种微乳酸解堵体系,包括以下质量分数的制备原料:可生物降解表面活性剂8~20%,有机酸10~18%,助表剂4~15%,助溶剂4~15%,植物型有机溶剂9~20%,离子调节剂0.2~2%,表面调节剂0.05~2.5%,络合剂0.3~1%,余量的水;所述可生物降解表面活性剂包括非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂。本发明提供的微乳酸解堵体系中包括有机酸和可生物降解表面活性剂,二者能够发生亲核加成反应和氧化反应,经过分子间的电子云重排,生成两性离子型聚表剂,该聚表剂的水溶性、发泡能力、耐盐和耐高温能力强,能够使得微乳酸体系更加稳定,而且无污染;并且由于加入了有机酸,本发明提供的微乳酸体系呈酸性,溶蚀能力强,可以解除地层中的无机物堵塞,还可以部分溶蚀储层中的一些矿物组分,起到清除沉积、增加孔隙度、提高渗透率的作用,而且有机酸的反应速度较慢,在地层中的有效作用距离更长,还具有环境界面友好的特点,不会产生污染。

[0024] 本发明提供的微乳酸解堵体系还包括络合剂,能够使形成的微乳酸体系具备络合功能,可以将溶解后的金属离子通过络合的形式掩蔽起来,消除二次沉淀,使得酸化解堵的效果大大增强。

[0025] 本发明提供的微乳酸解堵体系还包括植物型有机溶剂,植物型有机溶剂是一种高效环保型的溶剂,而且是一种非极性溶剂,可以与聚表剂通过非化学键结合,最终形成外相为水溶性活性分子层、内相为有机溶剂的微乳酸体系,使得微乳酸体系更加稳定,同时使微乳酸体系具备溶解有机质的能力,在解堵过程中可以解除孔隙中的有机质堵塞,对页岩油气井的解堵和增产更加有效。

[0026] 另外,本发明提供的微乳酸体系具有纳米级的粒径,可以进入到微小的孔隙和微裂缝中进行作用;与其它酸液解堵剂相比,本发明提供的微乳酸体系具有更低的表面张力和界面张力,还具有双向润湿的功能,在解堵的过程中可以通过渗吸的能力深入到孔隙深处,通过降低表面张力、改变岩石润湿性,减少或消除水锁,降低残余水饱和度,增大油相相对渗透率,达到解堵增加产量效果;更重要的是,本发明的微乳酸解堵体系在作用完后可以顺利的返排出来,不会造成二次沉淀伤害。

[0027] 此外,本发明提供的微乳酸解堵体系所用的主要表面活性剂和有机溶剂均为可生物降解和环保型物质,对环境没有任何污染,通过不同类型试剂的复配,可以满足不同地层、不同的使用目的,具有广泛的应用前景。

[0028] 综上所述,本发明提供的微乳酸解堵体系在低渗透油气藏的酸化解堵增产改造中具备无法比拟的优势。

[0029] 本发明还提供了上述方案所述微乳酸解堵体系的制备方法,本发明提供的制备方法步骤简单,容易操作,且所得微乳酸解堵体系具有纳米级乳液颗粒,且热力学稳定,耐高温性好。

[0030] 实施例结果表明,将本发明提供的微乳酸解堵体系为均相乳液,乳液微粒的直径小于50nm,耐高温可以达到300℃以上,将本发明的微乳酸体系配制成0.3%的水溶液,所得水溶液的表面张力可以达到23~25mN/m,界面张力小于2mN/m;在注入井的流体中加入0.3%的微乳酸解堵体系,砂岩地层中能够恢复75%~85%的渗透率;具有超强的解水锁能力,解堵半径更大、返排更快,低渗储层返排率高达80%以上。

具体实施方式

[0031] 本发明提供了一种微乳酸解堵体系,包括以下质量分数的制备原料:可生物降解表面活性剂8~20%,有机酸10~18%,助表剂4~15%,助溶剂4~15%,植物型有机溶剂9~20%,离子调节剂0.2~2%,表面调节剂0.05~2.5%,络合剂0.3~1%,余量的水。

[0032] 如无特殊说明,本发明使用的何种原料均为市售。

[0033] 以质量分数计,本发明提供的微乳酸解堵体系的制备原料包括可生物降解表面活性剂8~20%,优选为10~19%。在本发明中,所述可生物降解表面活性剂优选为非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂;所述阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂的质量比优选为6~10:23~25,更优选为6:25或10:23;所述非离子表面活性剂优选为烷基酚聚氧乙烯醚,更优选为壬基酚聚氧乙烯醚-9;所述阴离子表面活性剂为脂肪醇硫酸盐、脂肪醇磺酸盐和脂肪醇羧酸盐中的一种或几种,更优选为脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐(AEC)和 α -烯炔磺酸钠(AOS)或脂肪醇甲酯磺酸钠(MES);在本发明的具体实施例中,优选将壬基酚聚氧乙烯醚-9和 α -烯炔磺酸钠配合使用,或者将壬基酚聚氧乙烯醚-9和脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐配合使用。

[0034] 以质量分数计,本发明提供的微乳酸解堵体系的制备原料包括有机酸10~18%,优选为12~17%。在本发明中,所述有机酸优选为氨基磺酸、柠檬酸和草酸中的一种或几种。

[0035] 以质量分数计,本发明提供的微乳酸解堵体系的制备原料包括助表剂4~15%,优选为6~14%。在本发明中,所述助表剂优选为甜菜碱两性离子表面活性剂、烷基糖苷羧酸盐和氧化胺类表面活性剂中的一种或几种;所述甜菜碱两性离子表面活性剂优选为十八烷基羟乙基磺基甜菜碱;所述氧化胺类表面活性剂优选为氧化胺。在本发明中,所述助表剂可以充分溶合有机相和水相,使其充分接触发生反应,并有利于微乳酸体系的稳定。

[0036] 以质量分数计,本发明提供的微乳酸解堵体系的制备原料包括助溶剂4~15%,优选为6~14%。在本发明中,所述助溶剂优选为小分子有机醇,所述小分子有机醇的碳原子数优选为2~6;具体的,所述小分子有机醇优选为乙醇、异丙醇和乙二醇丁醚中的一种或几种。本发明以小分子有机醇为助溶剂,能够促进有机溶的分散和溶解,提高互溶能力。

[0037] 以质量分数计,本发明提供的微乳酸解堵体系的制备原料包括植物型有机溶剂9~20%,优选为12~18%。在本发明中,所述植物型有机溶剂优选包括D-柠檬烯油、松油醇和蓖麻油中的一种或几种;本发明采用植物型有机溶剂,不仅能实现地层中有机质的溶解,且所用溶剂安全环保,不会产生环境污染。

[0038] 以质量分数计,本发明提供的微乳酸解堵体系的制备原料包括离子调节剂0.2~2%,优选为0.5~1.5%。在本发明中,所述离子调节剂优选为一价金属盐;所述一价金属盐优

选为NaCl、KCl、NH₄Cl和NaNO₃中的一种或几种；本发明通过加入离子调节剂调节微乳酸中的离子含量，提高微乳酸体系的稳定性。

[0039] 以质量分数计，本发明提供的微乳酸解堵体系的制备原料包括表面调节剂0.05~2.5%，优选为0.06~2.0%。在本发明中，所述表面调节剂优选为含氟表面活性剂，所述含氟表面活性剂优选为8碳全氟碳表面活性剂、10碳全氟碳表面活性剂和12碳全氟碳表面活性剂中的一种或几种；本发明选择的表面调节剂具有性能稳定、配伍性好、环保等特点，能够与体系中的表面活性剂配合，降低微乳酸体系的表面张力。

[0040] 以质量分数计，本发明提供的微乳酸解堵体系的制备原料包括络合剂0.3~1%，优选为0.4~0.8%。在本发明中，所述络合剂优选为柠檬酸、EDTA和抗坏血酸中的一种或几种。

[0041] 本发明还提供了上述方案所述微乳酸解堵体系的制备方法，包括以下步骤：

[0042] (1) 将阴离子表面活性剂、水和助溶剂混合，得到第一料液；

[0043] (2) 将所述第一料液、有机酸、非离子表面活性剂和离子调节剂混合后在70~75℃下反应2~4h，得到第二料液；

[0044] (3) 将所述第二料液、植物型有机溶剂、助表剂和络合剂混合，在60~75℃下反应1~2h，得到第三料液；

[0045] (4) 将所述第三料液和表面调节剂混合，在60~65℃下反应1h，得到微乳酸解堵体系。

[0046] 本发明将阴离子表面活性剂、水和助溶剂混合，得到第一料液。在本发明中，所述混合在室温下进行即可；本发明对所述混合的具体方式没有特殊要求，采用本领域技术人员熟知的方式，能够将上述原料混合均匀即可，具体如搅拌。

[0047] 得到第一料液后，本发明将所述第一料液、有机酸、非离子表面活性剂和离子调节剂混合后在70~75℃下反应2~4h，优选在72~73℃下反应2.5~3.5h，得到第二料液。本发明优选先将所述第一料液加热至60~65℃，然后向第一料液中加入离子调节剂混合均匀，然后再加热至70~75℃，加入有机酸和非离子表面活性剂，搅拌至溶解并混合均匀，之后保持加热温度进行反应。在反应过程中，有机酸与表面活性剂发生亲核加成反应和偶和反应，进而生成聚表剂。

[0048] 得到第二料液后，本发明将所述第二料液、植物型有机溶剂、助表剂和络合剂混合，在60~75℃下反应1~2h，优选在65~70℃下反应1.3~1.5h，得到第三料液。在本发明中，优选将第二料液的加热温度保持在60~75℃，然后加入植物型有机溶剂、助表剂和络合剂，并在搅拌条件下进行反应；在本发明中，此处发生的反应为乳化反应和络合反应。

[0049] 得到第三料液后，本发明将所述第三料液和表面调节剂混合，在60~65℃下反应1h，得到微乳酸解堵体系。在本发明的具体实施例中，优选将所述第三料液的加热温度保持在60~65℃，然后加入表面调节剂，在搅拌条件下进行反应；此处发生的反应为乳化反应；反应完成后，得到棕色均匀液体，即为本发明的微乳酸体系。

[0050] 采用本发明的方法得到的微乳酸体系为均匀透明的棕色液体，长时间放置不分层，且乳液液滴的粒径小于50nm。

[0051] 下面将结合本发明中的实施例，对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。

[0052] 实施例1

[0053] 取80mL水加入到烧杯中，放入到水浴中，将可生物降解表面活性剂、助溶剂加入到

容器中搅拌均匀,得到第一料液。其中,加入的可生物降解表面活性剂为AOS(α -烯炔磺酸钠),加入量为6g;助溶剂为异丙醇和乙二醇丁醚9.6g,异丙醇和乙二醇丁醚的质量比为1:1;

[0054] 将第一料液加热到65℃,加入离子调节剂,搅拌溶解成均匀液体。其中离子调节剂为氯化钠,加入量为0.4g;

[0055] 将上述所得到的液体加热到75℃,加入25g非离子表面活性剂和25g有机酸;所述非离子表面活性剂为壬基酚聚氧乙烯醚-9;所加入的有机酸为柠檬酸和氨基磺酸,其中氨基磺酸和柠檬酸的质量比为1:1.5。将上述液体在75℃下反应2h,得到第二料液。

[0056] 将第二料液的温度调整到65℃,加入植物型有机溶剂、助表剂和络合剂,其中,植物型有机溶剂为松油醇,加入量为17g;助表剂为烷基糖苷羧酸盐,加入量为7g,络合剂为EDTA,加入量为0.9g,搅拌1h,得到第三料液。

[0057] 将所得第三料液继续加热保持在65℃,加入表面调节剂,表面调节剂为10碳全氟碳表面活性剂,加入量为4g,搅拌1h,得到棕色均匀液体,即为微乳酸解堵体系,体系的pH值为3,乳液微粒的直径小于50nm。

[0058] 将所得微乳酸解堵体系配制成0.3wt%的水溶液,所得水溶液的表面张力为24.54mN/m,界面张力为0.85 mN/m,润湿角为28.4°。将所得微乳酸体系在300℃下放置4h,体系的粒径、表面张力、界面张力和润湿角未发生明显变化。并且解水锁能力强,返排率可以达到80%以上,渗透率的恢复值大于2。

[0059] 将实施例1制备的微乳酸解堵体系在低渗透油藏注水井中使用,该低渗透油藏注水井中同时存在无机堵塞和有机堵塞,在注入井的流体中加入0.3%的微乳酸解堵体系,注水压力由14MPa下降到12MPa,解堵效果显著。

[0060] 实施例2

[0061] 取75mL水加入到烧杯中,放入到水浴中,将可生物降解表面活性剂、助溶剂加入到烧杯中搅拌均匀,得到第一料液。其中,加入的可生物降解表面活性剂为AEC(脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐),加入量为10g;助溶剂为异丙醇和乙二醇丁醚,加入量为8g,异丙醇和乙二醇丁醚的质量比为1:1;

[0062] 将第一料液加热到60-65℃,加入离子调节剂,搅拌溶解成均匀液体。其中离子调节剂为氯化钠,加入量为2g;

[0063] 将上述所得到的液体加热到70℃,加入23g非离子表面活性剂和18g有机酸。所加入的非离子表面活性剂为壬基酚聚氧乙烯醚-10;所加入的有机酸为柠檬酸。将上述液体在70℃下反应3h,得到第二料液。

[0064] 将第二料液的温度调整到60℃,加入植物型有机溶剂、助表剂和络合剂,其中,植物型有机溶剂为D-柠檬烯油,加入量为17g;助表剂为十八烷基羟乙基磺基甜菜碱和氧化胺21g,十八烷基羟乙基磺基甜菜碱和氧化胺的比例为2:1,络合剂为柠檬酸,加入量为0.8g。搅拌1h,得到第三料液。

[0065] 将第三料液继续加热保持在60℃,加入表面调节剂,表面调节剂为8碳全氟碳表面活性剂和10碳全氟碳表面活性剂,两者的比例为1:3,总加入量为4g,搅拌1h,得到棕色均匀液体,即为微乳酸解堵体系,体系的pH值为3,乳液微粒的直径小于9-14nm。

[0066] 将所得微乳酸配制成0.3wt%的水溶液,所得水溶液的表面张力为23.24mN/m,界面

张力为0.34 mN/m,润湿角为19.3°。将所得微乳酸体系在300℃下放置4h,体系的粒径、表面张力、界面张力和润湿角未发生明显变化。并且解水锁能力强,返排率可以达到78%以上,渗透率的恢复值大于2。

[0067] 将实施例2制备的微乳酸解堵体系在低渗透油藏注水井中使用,该低渗透油藏注水井中同时存在无机堵塞和有机堵塞,在注入井的流体中加入0.3%的微乳酸解堵体系,注水压力由14MPa下降到11.9MPa,解堵效果显著。

[0068] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。