



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104114670 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201380009243. 5

C09K 8/60 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 02. 12

C09K 8/68 (2006. 01)

(30) 优先权数据

1251359 2012. 02. 14 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/052775 2013. 02. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/120844 FR 2013. 08. 22

(71) 申请人 罗地亚运作公司

地址 法国欧贝维利耶

(72) 发明人 T. 巴德尔 A. 卡迪克斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 黄念 林森

(51) Int. Cl.

C09K 8/035 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页

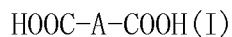
(54) 发明名称

用于抑制粘土的溶胀的新颖试剂、包含所述试剂的组合物以及实施所述试剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种新的添加剂作为用于抑制粘土的溶胀的试剂的用途,特别是在钻探领域。更具体地,本发明涉及特定的二胺与二酸盐作为用于抑制含水介质中粘土溶胀的试剂的用途,以及包含根据本发明的盐的钻井或水力压裂液组合物以及实施所述盐的钻探或水力压裂方法。

1. 二胺与二羧酸的盐作为粘土在含水介质中溶胀的抑制剂的用途,该二羧酸对应于下式 I:



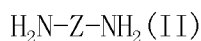
其中 A 是共价键或饱和的或不饱和的、直链的或支链的二价脂肪族烃基,在这两个 COOH 端基之间延伸的其主直链具有 1 至 3 的碳数。

2. 根据权利要求 1 所述的用途,该二酸选自丙二酸、琥珀酸、戊二酸、甲基丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、中康酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、马来酸、富马酸、衣康酸、甲基戊二酸以及戊烯二酸。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途,该二酸选自丙二酸、琥珀酸、戊二酸、甲基丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸以及甲基戊二酸。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的用途,该二酸选自琥珀酸、戊二酸以及甲基戊二酸。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的用途,该二胺是具有下式 II 的伯二胺:



其中 Z 是饱和的或不饱和的、直链的或支链的二价脂肪族或脂环族烃基,该烃基任选地间杂有杂原子,在两个 NH₂ 端基之间延伸的其主链具有小于或等于 12 的碳数。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的用途,该二胺选自以下二胺:乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基五亚甲基二胺、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、1,2-环己二胺、1,4-环己二胺、1,6-己二胺、双(3-氨基丙基)胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺以及双(六亚甲基)三胺。

7. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的用途,该二胺选自以下二胺:1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基五亚甲基二胺、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、1,2-环己二胺、1,4-环己二胺、1,6-己二胺、双(3-氨基丙基)胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺以及双(六亚甲基)三胺。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的用途,该二胺选自 2-甲基五亚甲基二胺和 1,6-己二胺。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的用途,该盐是二胺与二酸的混合盐,该二酸中的至少一种是如在权利要求 1 至 4 任一项中所定义的。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的用途,该含水介质为钻井液或水力压裂液。

11. 钻井液组合物或水力压裂液组合物,其特征在于它包含如在权利要求 1 至 10 任一项中所定义的二胺与二酸的至少一种盐、液体载体以及任选的被溶解或分散在该液体载体中的添加剂。

12. 根据权利要求 11 所述的组合物,该液体载体为水或水包油乳液。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的组合物,此外包括至少一种溶解或分散在该液体载体中的添加剂,其选自:

- 增粘剂,

- 降滤失剂,

- 与如权利要求 1 至 10 中任一项所定义的二胺与二酸的盐不同的粘土溶胀抑制剂。

14. 钻探方法,其中在至少一个步骤中使用根据权利要求 11 至 13 中任一项所述的钻井

液组合物。

15. 水力压裂方法,其中在至少一个步骤中使用根据权利要求 11 至 13 中任一项所述的水力压裂液组合物。

用于抑制粘土的溶胀的新颖试剂、包含所述试剂的组合物 以及实施所述试剂的方法

[0001] 本发明的主题是一种新颖的添加剂作为粘土溶胀抑制剂,尤其是在钻探领域中的用途。更具体地,本发明目的在于二胺与二酸的一种特定盐作为含水介质中粘土溶胀的抑制剂的用途,以及还有在于一种包含根据本发明的盐的钻井液组合物或水力压裂液组合物以及使用所述盐的钻探或水力压裂方法。

背景技术

[0002] 在钻井作业过程中,尤其是当目的是采收地下石油和 / 或天然气田而进行钻井时,采用了钻井液旨在润滑、清洁并且冷却钻探工具和钻头,和 / 或排出在钻探过程中破碎的物质(清除的岩石或钻屑)。钻井液还用于清洁该井。它们还提供了在固结前支撑井壁所必需的压力。这种流体通常被称为“钻探泥浆”。在钻探之后,井壁总体上用水泥材料固结。

[0003] 在钻井过程中,特别是在旨在生产石油和 / 或天然气的钻井过程中,钻探经常是通过泥质岩(特别是通过页岩)进行的。

[0004] 泥质岩层所造成的问题是众所周知的。当通过使用水基钻井液钻探而渗透这些岩层时,通过离子交换和水合作用在泥质结构内发生复杂的化学反应。

[0005] 这些反应导致粘土的溶胀,钻探穿过的岩层的泥质颗粒的崩解或分散。

[0006] 这种粘土的溶胀不仅在钻探壁方面而且在钻井液方面以及在储集岩方面都造成问题。

[0007] 表述“储集岩”应理解为是指包括待提取的石油和 / 或天然气的岩层。

[0008] 由于粘土的水合作用,分散的颗粒污染了钻井液和储集岩,并且崩解对井壁的稳定性的不利。这些粘土的溶胀还通过干扰流体的流动或钻探工具的通道而引起操作问题。

[0009] 沿着井壁,溶胀造成突起,这些突起干扰钻井液和钻探工具的运动。此外,溶胀可能导致崩解,从而造成沿着的壁隆起。这些隆起和突起可在井中产生机械弱点。

[0010] 在钻井液中,崩解的泥质材料被释放到流体中并且呈现了流体的粘度控制的问题:该泥质材料,尤其是在高浓度的盐(盐水)的存在下,具有大大增加粘度的倾向。这种粘度的增加变得有害,并且如果它太高,会损害钻探工具。该井甚至可能变得不可用。

[0011] 此外,清除的泥质岩在钻井液中可能有聚集在一起的倾向(“钻头结球(bit-balling)”现象)。总体上,它被称为吸积现象。该吸积可能会干扰流体和工具的运动。此外,它们可以围绕钻头粘附并聚集在一起并且从而阻塞它。

[0012] 在泥质岩层中在钻探过程中由粘土的溶胀带来的问题是与粘土 / 钻井液相互作用的现象紧密相连的,尤其是在粘土 - 水接触过程中。

[0013] 现有技术 / 问题

[0014] 在石油开采领域中,上面提及的问题尤其是在使用无水钻井液(例如其中连续相是基于一种液烃的流体)得以解决。但是用这些类型的“油基”泥浆钻探具有很多缺点:该

流体的高昂成本, 钻探造成的流出物和碎屑的油的毒性并且尤其是污染。关于废物处理的现行法规从此导致处理成本和技术使得油基泥浆很经常不可能使用。

[0015] 因此, 目前, 研究与开发基本上集中在含水体系中以便找到限制粘土溶胀现象的添加剂。这些添加剂被称为“粘土溶胀抑制剂”并且它们的目的在于防止流体沿壁渗入到岩石中、渗入到悬浮的清除的岩石中, 并抑制溶胀和 / 或崩解。

[0016] 在这些添加剂之中, 它们特别是以下各项:

[0017] - 矿物盐类 (KCl、NaCl、CaCl₂ 等), 其中 KCl 无疑是用于抑制粘土的溶胀的最常用的盐。事实上, 钾离子是一种很好的抑制剂, 其降低了粘土片之间的静电排斥并因此降低了粘土的溶胀。尽管 Na⁺ 离子作为抑制剂不如 K⁺ 离子, NaCl 的使用也是广泛的, 尤其是与硅酸盐、多元醇或甲基葡萄糖苷组合时。矿物盐类的其他溶液, 如 CaCl₂、或 CaBr₂、ZnCl₂、MgCl₂ 或 MgBr₂ 以及 ZnBr₂ 也被广泛地用作溶胀抑制剂。然而, 越来越多地寻求避免在该领域中使用这些化合物, 因为无机盐类 (尤其是氯化物盐) 对用于固结井壁的水泥具有有害的作用,

[0018] - 有机一元酸盐类, 尤其是具有式 RCOO⁻M⁺ 其中 R = H 或 CH₃ 并且 M⁺ = Na⁺、K⁺ 或 Cs⁺ 的溶解的碱金属甲酸盐或碱金属乙酸盐,

[0019] - 二胺盐类, 如在专利申请 US 2006/0289164 中所描述的, 其抗衡离子是一元酸 (如甲酸)、无机酸、或其他酸如羟基酸 (苹果酸或柠檬酸); 以及更特别地己二胺与无机酸 (如盐酸) 或单官能有机酸 (如甲酸) 的盐类, 如在专利申请 US 2002/0155956 中所描述的,

[0020] - 用来固结壁的聚合物 (“井筒固结”)。因此目前使用的是部分水解的聚丙烯酰胺 (PHPA)。专利 FR 2185745 描述了这样一种用途。这些聚合物在壁的表面形成了一种聚合物膜, 封装清除的岩石, 并且从而抑制了粘土的水合作用。然而这些聚合物的性能是有限的, 因为他们具有在高浓度下使流体太粘的倾向。此外, 这些聚合物的性能在高温高压 (HTHP) 钻探条件下由于其有限的水解稳定性是有限的。此外, 这些聚合物在其使用期间由于其低剪切阻力而降解。因此, 需要替代解决方案。

[0021] 越来越严格的法规目的在于限制对人类或对环境危险的产品的使用和 / 或处置的风险。迟早, 在一些国家, 在钻井泥浆的过度酸化的情况下, 将不再有可能使用此类腐蚀性添加剂 (如己二胺), 或有可能使刺激性和 / 或腐蚀性产品进入大气中的添加剂 (例如羟基酸或甲酸)。因此, 需要替代解决方案。

[0022] 因此, 对于提供粘土溶胀抑制剂仍然存在一种需要, 这些粘土溶胀抑制剂在其应用中表现地甚至更好, 并且对人类或对环境的危险更小。

[0023] 发明简要说明

[0024] 为此目的, 本发明提供了二胺与二羧酸的一种盐作为抑制粘土在含水介质中溶胀的试剂的用途, 该二羧酸对应于下式 I:

[0025] H₂C(A)-COOH(I)

[0026] 其中 A 是共价键或者饱和的或不饱和的、直链的或支链的二价脂肪族烃基, 在这两个 COOH 端基之间延伸的其主直链具有 1 至 3 的碳数。

[0027] 本发明还涉及一种钻井液组合物或水力压裂液组合物, 其特征在于它包含根据本发明的二胺与二酸的至少一种盐、液体载体和任意的被溶解或分散在该液体载体中的添加剂。

[0028] 最后本发明涉及一种钻探方法（其中在至少一个步骤中使用了一种根据本发明的钻井液组合物）以及一种水力压裂方法（其中在至少一个步骤中使用了根据本发明的水力压裂液组合物）。

[0029] 发明详细说明

[0030] 用途

[0031] 本发明使用了二胺与二羧酸的盐，其中该二羧酸（被称为“二酸”）对应于上式 I。

[0032] 在此式中，A 是共价键或者饱和的或不饱和的、直链的或支链的二价脂肪族烃基，在这两个 COOH 端基之间延伸的其主直链具有 1 至 3 的碳数。

[0033] 将理解的是 A 不间杂有杂原子并且不携带其他官能基团（除在式 I 的链端的两个羧酸官能团之外），或者在其主链上或在可能的支链基团上。还将理解的是 A 不是环状的。

[0034] 优选地，当 A 为一个支链的脂肪族基团时，该一个或多个支链基团具有从 1 至 3 范围内的碳数。优选地，涉及的是甲基或乙基。

[0035] 有利地，当 A 为一个支链的脂肪族基团时，它包括最多两个支链基团，优选只有一个。

[0036] 作为根据本发明可接受的 A 基团的实例，可以提及的是：

[0037] $-(\text{CH}_2)_n-$ ，其中 n 为从 1 至 3 的一个整数，

[0038] $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_m-$ ，其中 m 为从 0 至 2 的一个整数，

[0039] $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_o-$ ，其中 o 为从 0 至 2 的一个整数，

[0040] $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_p-$ ，其中 p 为从 0 至 2 的一个整数，

[0041] $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_q-$ （顺式或反式），其中 q 等于 0 或 1，

[0042] $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_r-$ （顺式或反式），其中 r 等于 0 或 1，

[0043] $-\text{C}(=\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_s-$ ，其中 s 为从 0 至 2 的一个整数，

[0044] $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ，

[0045] $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ ，

[0046] $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 。

[0047] 根据一个有利的实施例，本发明的二酸选自丙二酸、琥珀酸、戊二酸、甲基丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、中康酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸、马来酸、富马酸、衣康酸、甲基戊二酸以及戊烯二酸。

[0048] 优选地，该二酸选自丙二酸、琥珀酸、戊二酸、甲基丙二酸、二甲基丙二酸、乙基丙二酸、甲基琥珀酸、乙基琥珀酸以及甲基戊二酸。

[0049] 还更优选地，该二酸选自琥珀酸、戊二酸以及甲基戊二酸。

[0050] 根据本发明的二胺与二羧酸的盐还使用一种二胺。

[0051] 根据一种有利的形式，该二胺是具有下式 II 的伯二胺：

[0052] $\text{H}_2\text{N}-\text{Z}-\text{NH}_2$ (II)

[0053] 其中 Z 是饱和的或不饱和的、直链的或支链的二价脂肪族或脂环族烃基，任选地间杂有杂原子，在两个 NH_2 端基之间延伸的其主链具有小于或等于 12，优选地从 4 至 12 的碳数。

[0054] 术语“间杂有杂原子的”将理解为是指该链可以间杂有一个或多个选自 N、S、O 或 P（优选 N）的原子。

[0055] 优选地,当 Z 为一个支链的(环)脂肪族基团时,该一个或多个支链基团具有小于或等于 3 的碳数。优选地,涉及的是甲基或乙基。有利地,当 Z 为一个支链的(环)脂肪族基团时,它包括最多两个支链基团,优选只有一个。

[0056] 作为根据本发明可接受的 Z 基团的实例,可以提及的是:

[0057] $-(\text{CH}_2)_{n'}-$, 其中 n' 为从 2 至 12, 优选从 4 至 12 的一个整数,

[0058] $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{m'}-$, 其中 m' 为从 1 至 11 的一个整数,

[0059] $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_{o'}-$, 其中 o' 为从 1 至 11 的一个整数,

[0060] $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{p'}-$, 其中 p' 为从 1 至 11 的一个整数,

[0061] $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{q'}$ -(顺式或反式), 其中 q' 为从 0 至 10 的一个整数,


[0062] $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{r'}$ -(顺式或反式), 其中 r' 为从 0 至 10 的一个整数,

[0063] $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{s'}$ -, 其中 s' 为从 0 至 10 的一个整数,

[0064] $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_{t'}$ -, 其中 t' 为从 0 至 10 的一个整数,

[0065] $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_{u'}$ -, 其中 u' 为从 0 至 10 的一个整数,

[0066] $-(\text{CH}_2)_{v'}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{w'}$ -, 其中 v' 和 w' 为从 1 至 6 的相同的或不同的整数, 并且 $v'+w'$ 为小于或等于 12,

[0067]  其中 x 为从 1 至 4 的一个整数。

[0068] 更优选地,该二胺选自以下二胺:乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基五亚甲基二胺、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、1,2-环己二胺、1,4-环己二胺、1,6-己二胺、双(3-氨基丙基)胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺以及双(六亚甲基)三胺。

[0069] 还更优选地,该二胺选自以下二胺:1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基五亚甲基二胺、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、1,2-环己二胺、1,4-环己二胺、1,6-己二胺、双(3-氨基丙基)胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺以及双(六亚甲基)三胺。

[0070] 根据一个特别优选的实施例,该二胺选自 2-甲基五亚甲基二胺和己二胺(1,6-己二胺)。

[0071] 根据本发明的用途的一种可替代的形式,该盐是二胺与二酸的混合盐,其中该二酸中的至少一种是如以上所定义的。术语“混合盐”应理解为是指至少两种不同的二酸与一种或多种二胺的盐。例如,它可以是二酸(如琥珀酸、戊二酸和己二酸)的混合物与二胺(如六亚甲基二胺)的盐。它也可以是二酸(如甲基戊二酸和乙基琥珀酸)的混合物与二胺(如 2-甲基五亚甲基二胺)的盐。

[0072] 根据本发明的二胺与二羧酸的盐作为含水介质中粘土溶胀的抑制剂的用途有利地是在含水介质中为钻井液或水力压裂液的用途。

[0073] 组合物

[0074] 在此描述的实施例目标还在于一种钻井液组合物或水力压裂液组合物。

[0075] 尽管在这两种地面增产(stimulation)技术之间存在的差异,它们在所使用的流体的组成方面具有一定数量的共同点并且特别地通过这两种技术所使用的流体对粘土的

溶胀的抑制是必要的。

[0076] 钻井液

[0077] 钻井液是本领域技术人员已知的。流体的准确组成可取决于流体的目的。它可以特别取决于流体将经受的温度和压力,取决于井穿过的岩石的性质,以及取决于钻探设备的性质。

[0078] 总体上,钻井液(也称为钻探泥浆)是一种包括添加剂的液态和/或气态系统。钻井液的主要作用是:

[0079] - 确保钻屑从井的底部升高到表面,

[0080] - 为了防止钻屑的沉降的目的在停止循环期间保持钻屑在悬浮中以便重新启动钻探而不堵塞,由于流体的触变性质这是有可能的,

[0081] - 冷却和润滑工具以避免运动金属部件的过早磨损,

[0082] - 由于通过钻探泥浆所施加的静水压而支撑井壁并使之有可能控制从岩层通过的流体的流入。

[0083] 该泥浆对设备应该既不是腐蚀性的也不是磨损的,对人员也不是有毒的或危险的,并且它不应该存在火灾风险。

[0084] 在钻井液中,流变和过滤特性经常通过添加剂来调整。电解质的性质以及它们在泥浆配制品中的浓度是通过考虑地层的特征来选择的。

[0085] 在被认为是对钻井液组合物重要的添加剂之中,是粘土溶胀抑制剂。

[0086] 水力压裂液:

[0087] 水力压裂是一种由石油和天然气产业广泛使用的来提高低渗透储层的开采的技术。将压裂液在高流速和高压力下泵送到井的底部,使得所施加的压力在储集岩中产生裂缝。

[0088] 因此,其原理是简单的:将一种加压的流体注入到岩石中以便使其破裂并且打开裂缝,烃类可以通过这些裂缝流动到井中。

[0089] 该原理的实施是更复杂的:必需将不同的添加剂添加到注入流体中以便防止在注入操作结束时压力一减小裂缝就闭合。

[0090] 为了保持在注入过程中裂缝打开,常用的添加剂是一种支撑剂。

[0091] 使用例如陶瓷珠、调整的砂粒,它们将渗透到裂缝使得这些裂缝保持打开。总体上,将一种增稠剂加入到压裂液中使得这些支撑剂颗粒在注入过程中被带入裂缝并且不在井的底部形成一种沉淀。此沉淀在水平井的情况下将是特别不利的。

[0092] 大多数岩层含有细粘土的微粒并且更特别地在储集岩是泥质性质的情况下,压裂液中的水会使粘土溶胀,这将限制裂缝的网络对烃类的通道的渗透性。此外,在压裂操作过程中,被称为“粘土细屑”的粘土颗粒可以从壁脱离并且然后(至少部分地)堵塞支撑剂(“支撑剂充填层”)的颗粒之间的空隙并因此大大降低该井的生产。因此,在水力压裂液组合物的情况下,还需要加入添加剂以便防止粘土的溶胀。

[0093] 根据本发明的钻井液组合物或水力压裂液组合物的特征在于它包括根据本发明的二胺与二酸的至少一种盐、一种液体载体和任选地溶解或分散在该液体载体中的添加剂。

[0094] 根据本发明的二胺与二酸的盐是在本说明书中如上所定义的并且它充当粘土溶

胀抑制剂。

[0095] 粘土溶胀抑制剂在钻探或压裂液组合物中的含量有利地是按重量计从 0.01% 至 10%，优选地是从 0.1% 至 5%，并且还更优选地是从 0.3% 至 3%。

[0096] 常规地，液体钻井液是“水基的”或“油基的”。油基泥浆比水基泥浆更昂贵，但在钻探非常深的井的情况下（HP/HT（高压 / 高温）钻探条件）可以是优选的。根据本发明的二胺与二酸的盐可以与这两种类型的载体使用。然而，水基载体（水基泥浆）是优选的。该液体载体优选地是水或水包油乳液。

[0097] 根据本发明的钻井液组合物或水力压裂液组合物有利地包括溶解或分散在液体载体中的添加剂。它们可以特别选自：

[0098] - 增粘剂，特别是合成的聚合物；

[0099] - 降滤失剂，例如选自淀粉或改性淀粉、羧甲基纤维素（CMC）、聚阴离子纤维素（PAC）、或树脂；

[0100] - 与根据本发明的二胺与二酸的盐不同的粘土溶胀抑制剂，诸如例如 KCl、甘油、硅酸盐或多种聚合物（如部分水解的聚丙烯酰胺（PHPA）和聚亚烷基二醇（PAG））。

[0101] 有利地，根据本发明的钻井液组合物此外包括至少一种溶解或分散在液体载体中的添加剂，选自：

[0102] i) 增粘剂，例如天然粘土（经常是膨润土）、合成聚合物或生物聚合物；

[0103] ii) 降滤失剂，用来固结滤饼以便限制钻井液（诸如例如淀粉和改性淀粉、羧甲基纤维素（CMC）、聚阴离子纤维素（PAC）、或树脂）对岩石的侵入；

[0104] iii) 粘土的溶胀和分散的其他抑制剂诸如例如 KCl、甘油、硅酸盐或多种聚合物（如部分水解的聚丙烯酰胺（PHPA）和聚亚烷基二醇（PAG））；

[0105] iv) 增重剂如重晶石（硫酸钡 $BaSO_4$ ）和方解石（碳酸钙 $CaCO_3$ ），这是用于提供泥浆适合的密度最广泛使用的。还指出了赤铁矿（ Fe_2O_3 ）或方铅矿（PbS）的使用。

[0106] 必要时，也有可能使用阻塞剂诸如例如粒状剂（坚果壳）、纤维状剂（甘蔗、木纤维）以及片状剂（牡蛎壳、谷物）。

[0107] 此外，其他添加剂可以结合到钻井液的组成中。因此，例如，可以提及的是自由基转移剂、杀生物剂、螯合剂、表面活性剂、消泡剂、腐蚀抑制剂。

[0108] 水力压裂液组合物总体上包括液体载体（其优选地是一种含水流体）、溶解或分散在该液体载体中的添加剂以及一种支撑剂。该支撑剂的选择取决于地层的地质性质和要生产的烃的类型，优选地选自砂、陶瓷和聚合物（任选地处理的）。

[0109] 其中可以并入水力压裂液组合物的添加剂是：

[0110] i) 增粘剂诸如例如合成聚合物（尤其是聚丙烯酰胺和聚丙烯酰胺共聚物）或生物聚合物（如瓜尔胶和改性的瓜耳胶）或形成巨胶束型的有组织的相的表面活性剂；

[0111] ii) 交联剂如硼酸盐或锆酸盐，该交联剂使之有可能赋予流体粘弹性流变；

[0112] iii) 粘土的溶胀和分散的其他抑制剂诸如例如 KCl、甘油、硅酸盐或多种聚合物（如部分水解的聚丙烯酰胺（PHPA）和聚亚烷基二醇（PAG））；

[0113] iv) 减阻剂如聚丙烯酰胺和非常高摩尔质量的聚丙烯酰胺共聚物；

[0114] v) 使之有可能刚在裂缝的刚形成后将其清理的试剂如氧化剂或酶，这些试剂将在压裂液的泵送过程中降解用于流变控制或减阻的聚合物。

[0115] 此外,根据本发明的压裂液组合物可以包括使之有可能缓冲 pH 的试剂、杀菌剂、表面活性剂或降滤失剂。

[0116] 方法

[0117] 在此的实施例还针对一种钻探方法,其中在至少一个步骤中使用如前所述的钻井液组合物。

[0118] 钻探操作总体上包括用钻头挖掘一个孔,连接到端到端用螺丝拧紧的空心管。通常,泥浆最初在平台上可利用的制造槽中配制,其中将各种成分与泥浆的基础流体(包括在水溶液中的添加剂)混合,并贯穿钻探前进的整个过程注入到管道的管线中。此泥浆随后通过钻孔提升排出管道,并携带在钻探操作过程中分离的岩石成分。随后从钻孔提取泥浆以便在被重新注入空心钻杆之前清除其中包含的岩石(通常是通过筛选或离心)。

[0119] 在此的实施例还针对一种水力压裂方法,其中在至少一个步骤中使用如前所述的水力压裂液组合物。

[0120] 水力压裂是通过使用在高压下从地面钻探注入的流体通过机械应力压裂岩石进行的,以便提高大孔性和在更小程度上的微孔性。

[0121] 水力压裂包括在高压下将水力压裂液注入储集岩以便扩散在其中的裂缝,这使之有可能有助于生产在其中发现的烃类。

[0122] 压裂操作是刚在井的挖掘之后进行以便启动其生产阶段,或者在一定的操作时间之后当生产趋于下降时进行。例如,水力压裂是如下进行的:

[0123] 1. 在待破碎的区域,裂缝由一个射孔枪(通过射孔套管)启动的。

[0124] 2. 钻井液(先前在地面设备中配制的)在高压下被泵入。

[0125] 3. 或者在整个压裂操作中,或者(更经常地)当破裂的进展是足以在其中引入此支撑剂时将支撑剂加入到压裂液中。

[0126] 4. 当裂缝的进展被判断为是令人满意的时,中断注入并使井保持静止同时随流体注入氧化剂或酶降解聚合物(流变剂或减阻剂)。

[0127] 5. 然后使该井重新开始生产。

[0128] 测量

[0129] 粘度和屈服点

[0130] 钻探或压裂液具有以两个主要参数为特征的典型的宾汉流体(Bingham fluid)行为,一方面是由 PV 表示的并以厘泊(cP 或 m. Pa. s)表达的流动粘度或塑性粘度和另一方面由 YP 指代的屈服点(Pa)。

[0131] 这些参数是使用配备有 40mm 的直径具有 1mm 的间隙的沟槽板/板型的几何形状的 AR2000 流变仪(TA 仪器(TA Instruments), 萨里,英国)实验确定的。该流变仪被用来在 25°C 下在 1 与 1000s⁻¹ 之间进行剪切速率扫描。应力(τ)根据剪切速率($\dot{\gamma}$)绘制并且塑性粘度和屈服点值是使用下面的适合于屈服的流体的宾汉方程(Bingham equation)确定的:

$$[0132] \quad \tau = YP + PV \times \dot{\gamma}$$

[0133] 实验曲线的调整以及 YP 和 PV 的实验值的确定是使用由美国热分析仪器公司(TA Instruments)提供的流变学优势数据分析(Rheology Advantage Data Analysis)V5.7.0 数据处理软件进行的。

[0134] 胶凝极限

[0135] 添加剂的粘土溶胀抑制效果是通过评估其在给定体积的流体中对可变量的被称为 API 粘土的标准化粘土的溶胀的影响来测定的 (API 代表美国石油协会, 其在 Recommended Practice for Drilling Fluid Materials, API Specifications 13A 16th edition Feb 2004 (用于钻井液材料的建议惯例, API 规范 13A 第 16 版 2004 年 2 月) 中使测试粘土的特征标准化)。

[0136] 可以引入的粘土的最大值 (称为胶凝极限) 是可以分散在 100ml 的含有溶胀抑制剂的流体中同时保持流体的自由体积的粘土的最大质量。超出此值, 粘土占据流体的整个体积并观察到胶凝。

[0137] 胶凝极限是粘土在 60°C 的温度下在流体中 16h 的水合时间之前在环境温度下静置 4 小时后测定的。在此水合过程中, 将样品在滚子烘箱中搅拌使之有可能避免粘土的沉积, 因此确保全部样品的均匀水合。样品均质化的这种方法在石油工业通常被称为热轧。

[0138] 本发明的其他细节或优点鉴于以下非限制性实例将变得更加清楚可见。

[0139] 实例

[0140] 所使用的脂肪族二胺是 2-甲基戊烷-1,5-二胺, 99.6%, 罗地亚公司 (Rhodia) (MPMD) 和 1,6-己二胺, 100%, 罗地亚公司 (HMD)。AGS (罗地亚公司) 是己二酸 (15% 至 35%)、戊二酸 (40% 至 60%) 和琥珀酸 (10% 至 25%) 的一种混合物。

[0141] 实例 1: 粘土溶胀抑制剂的制备

[0142] 在具有机械搅拌器、温度探针、滴液漏斗和冷凝器的 500ml 四颈圆底玻璃烧瓶中在搅拌下引入 82.2g 的 HMD (0.707mol) 和 10g 的水。使用电加热套使介质的温度达到 50°C。随后非常缓慢地加入化学计量的量的琥珀酸 (83.5g, 即 0.707mol) 并且交替地加入水 (87g) 以确保其溶解同时控制反应的放热。

[0143] 在最大值, 使反应介质达到 108°C。该反应介质是澄清的。

[0144] 随后在冰浴中冷却该反应介质。将该盐结晶。最后加入 100ml 的乙醇以便引起更多的盐沉淀。滤出该盐并用乙醇洗涤并且然后在烘箱中于 60°C 下干燥过夜。

[0145] 获得的己二胺琥珀酸盐的重量是 145.7g (即 88% 的实验产率)。按重量计 10% 的此盐的水溶液呈现出的 pH 为 7。

[0146] 实例 2 至 6 以及 C1 至 C6:

[0147] 字母 C 表示受关注的对比实例。

[0148] 实例 2 至 6 以及 C2、C3 与 C5 是以与实例 1 中所描述的类似的方式制备的。对于所有的这些盐, 按重量计 10% 的水溶液的 pH 为约 7。

[0149] 对比实例 C1、C4 和 C6 不是根据以上描述的程序进行的。实例 C1 和 C4 的二胺是在以下描述的粘土溶胀实验过程中直接使用的。实例 C6 的聚丙烯酸 (M_n 2000g/mol) 是在粘土溶胀试验的配制品的制备过程中通过加入 (作为羧酸官能团) 化学计量的量的己二胺官能团被中和的。

[0150] 在表 1 中总结了这些组合物:

[0151] 表 1:

[0152]

实例	C1	C2	C3	C4	C5	C6	1	2	3	4	5	6
酸												
盐酸	x			x								
甲酸		x										
己二酸			x		x							
聚丙烯酸						x						
琥珀酸							x		x			
甲基戊二酸								x			x	
戊二酸										x		
AGS												x
二胺												
HMD	x	x	x			x	x	x				
MPMD				x	x				x	x	x	x

[0153] 粘土溶胀测试（热辊测试）：

[0154] 粘土的溶胀是通过在滚子烘箱中在 60°C 下的 16h 的水合测试测定的。胶凝极限是通过在环境温度下 4h 的静置时间后样品的直接观察测定的。

[0155] 不同的粘土溶胀抑制剂是在 1% 的活性胺在去离子水中测量的。将可变质量的 API 粘土加入到 20ml 的含抑制剂的流体中，以便确定每种溶胀抑制剂的胶凝极限。

[0156] 由此制备的样品的流变特性的特征还在于一种如前所述的流变测量并且塑性粘度和屈服点参数是使用宾汉方程测定的。为了比较不同溶胀抑制剂的相对特性的目的，给出了对于 37.5g/100ml 的流体的相同粘土浓度的流变特性。

[0157] 实例 1 至 6 以及对比实例 C1 至 C6 的测试结果以及流变特性在下表 2 中报道。

[0158] 表 2：

[0159]

实例	抗衡离子	二胺*	胶凝极限 (g/100 ml)	塑性粘度 PV (mPa.s, 在 37.5 g/100 ml 下)	屈服点 YP (Pa, 在 37.5 g/100 ml 下)
C1	氯化物	HMD	37.5	20	22
C2	甲酸	HMD	35.0	22	24
C3	己二酸	HMD	32.5	33	33
1	琥珀酸	HMD	32.5	20	20
2	甲基戊二酸	HMD	32.5	24	21
C4	氯化物	MPMD	37.5	18	15
C5	己二酸	MPMD	35.0	39	43
C6	聚丙烯酸	MPMD	30.0	91	110
3	琥珀酸	MPMD	37.5	33	24
4	戊二酸	MPMD	37.5	26	18
5	甲基戊二酸	MPMD	40.0	22	17
6	AGS	MPMD	37.5	45	23

[0160] *二胺以按重量计 1%。

[0161] 屈服点越低,粘土溶胀抑制剂的性能越好。高胶凝极限和低粘度也是一个优势。

[0162] 在其主链上的直链二酸 C6 的盐的使用(即实例 C3 和 C5 的己二酸)以及多元酸(如聚丙烯酸)的使用(实例 C6)引起了所希望的抑制特性的非常显著的恶化。

[0163] 另一方面,似乎是根据本发明的有机二酸的盐的使用使之有可能提供具有高经济价值的特性的折中:

[0164] - 在与参比试验 C1、C2 和 C4 可比较的水平上保持粘土溶胀的抑制特性,

[0165] - 避免使用氯化物(其对在该领域中所使用的胶结物具有有害作用),

[0166] - 在介质的酸化的情况下,防止挥发性有机一元酸(如甲酸)的突发性排放。