



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101027376 B

(45) 授权公告日 2012.06.27

(21) 申请号 200580032408.6

C09K 8/514 (2006.01)

(22) 申请日 2005.08.04

C09K 8/60 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09K 8/08 (2006.01)

10/911,898 2004.08.05 US

C09K 8/575 (2006.01)

C09K 8/74 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007.03.26

US 5146985 A, 1992.09.15,

(86) PCT申请的申请数据

审查员 袁帅

PCT/US2005/027662 2005.08.04

(87) PCT申请的公布数据

W02006/017623 EN 2006.02.16

(73) 专利权人 贝克休斯公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 P·A·凯利 A·D·加布里施

D·N·霍纳

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C09K 8/68 (2006.01)

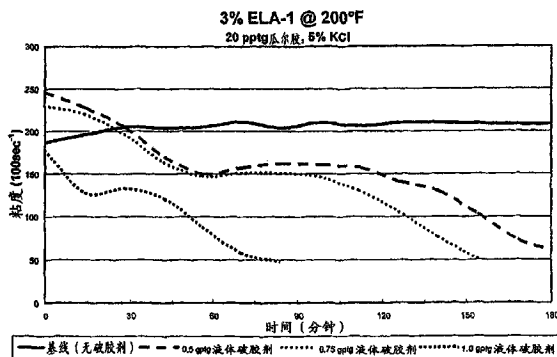
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

稳定用交联聚合物瓜尔胶和改性的瓜尔胶衍生物

(57) 摘要

用有效量的二醇例如乙二醇将用交联的瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝的含水粘弹性处理液稳定和改。这些液体特别在升高的温度下更加稳定，因为保持了粘度。这些添加剂还可以将粘度提高至其中为了保持给定的粘度而需要较少的交联的瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂的程度。这些稳定的、增强的含水粘弹性液体可被用作地下含烃地层例如水力压裂中的处理液。



1. 一种处理地下地层的方法,其包括:  
提供包含以下物质的含水胶凝化液体:  
含水基液;  
交联的瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂,所述瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂选自瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶、羧甲基瓜尔胶、羧甲基羟丙基瓜尔胶和它们的结合物;和  
1-10 体积%的二醇以提高该液体稳定性,基于该含水胶凝化液体;  
将该含水胶凝化液体注入穿过井筒并且注入地下地层;和  
对地下地层进行处理,  
其中存在于该含水基液中的该交联的瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂为全部液体的  
1.8-7.2kg/m<sup>3</sup>。
2. 权利要求 1 的方法,其中该含水基液是盐水。
3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中该二醇选自重均分子量为 40-120,000 的二醇或聚烷基二醇。
4. 权利要求 1 或 2 的方法,其中与除了不存在二醇之外其它方面相同的液体相比,该含水胶凝化液体具有提高的稳定性。
5. 权利要求 1 或 2 的方法,其中与除了不存在二醇之外其它方面相同的液体相比,该含水胶凝化液体具有用于获得相同粘度的更低的胶凝剂装填量。
6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中用于该交联的瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂的交联剂选自硼酸根离子、钛酸根离子和锆酸根离子。
7. 权利要求 1 或 2 的方法,其中对地下地层进行处理选自:  
在有效压力下使地层断裂,其中该含水胶凝化液体进一步包含支撑剂;  
将地层酸化,其中该含水胶凝化液体进一步包含酸;  
用砂砾填充地层,其中该含水胶凝化液体进一步包含砂砾;和  
它们的组合。
8. 权利要求 1 或 2 的方法,其中在该方法期间的一段时间内,该液体处于 27°C -177°C 的温度下。
9. 一种含水胶凝化液体,其包含:  
含水基液;  
交联的瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂,所述瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂选自瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶、羧甲基瓜尔胶、羧甲基羟丙基瓜尔胶和它们的结合物;和  
1-10 体积%的二醇以提高该液体稳定性,基于该含水胶凝化液体,  
其中存在于该含水基液中的该交联的瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂为全部液体的  
1.8-7.2kg/m<sup>3</sup>。
10. 权利要求 9 的含水胶凝化液体,其中该含水基液是盐水。
11. 权利要求 9 或 10 的含水胶凝化液体,其中该二醇选自重均分子量为 40-120,000 的二醇或聚烷基二醇。
12. 权利要求 9 或 10 的含水胶凝化液体,其中与除了不存在二醇之外其它方面相同的液体相比,该含水胶凝化液体具有提高的稳定性。
13. 权利要求 9 或 10 的含水胶凝化液体,其中用于该交联的瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶

凝剂的交联剂选自硼酸根离子、钛酸根离子和锆酸根离子。

## 稳定用交联聚合物瓜尔胶和改性的瓜尔胶衍生物

### 发明领域

[0001] 本发明涉及在烃回收操作期间使用的含水粘弹性液体,更特别地在实施方案中涉及用于稳定和改进行该含水粘弹性液体的方法和添加剂。

### [0002] 发明背景

[0003] 水力压裂是一种利用泵排量和水压使地下地层断裂或破裂的方法。一旦产生了一处或多处裂纹,则将相对于地层渗透性而言高渗透性的支撑剂泵送到裂缝中以撑开裂纹。当施加的泵排量和压力降低或者从地层中除去时,裂纹或裂缝不能完全闭合或愈合,因为高渗透性的支撑剂保持裂纹敞开。支撑的裂纹或裂缝提供了将开采的井筒与较大的地层区域相连的高渗透性路径,提高了烃的产量。

[0004] 合适的压裂液的开发是一种复杂的技术,因为该液体必须同时满足许多条件。例如,它们必须在高温和/或高泵排量和在完成压裂操作之前会造成液体降解和过早地使支撑剂沉析的剪切速率下稳定。已经开发了多种液体,但最商业化使用的压裂液是已经胶凝或发泡的含水型液体。当将液体胶凝时,通常使用可以交联或可以不交联的聚合物胶凝剂例如可溶剂化的多糖。在压裂操作期间,增稠或胶凝的液体有助于将支撑剂保持在液体中。

[0005] 在过去,将聚合物用作压裂液中的胶凝剂以将固体颗粒承载或悬浮于盐水中。另外,即使在胶凝的液体破坏之后聚合物也往往会在支撑剂上留下涂层,该涂层可能干扰支撑剂的作用。研究还表明,一些聚合物胶凝的载液中存在的“鱼眼”和/或“微凝胶”将堵塞孔喉,这导致受损的漏失并且造成地层破坏。而且,常规的聚合物是阳离子或阴离子的,这存在着可能破坏开采的地层的缺陷。

[0006] 典型的聚合物包括,但不一定限于,黄原胶、瓜尔胶和瓜尔胶衍生物。尽管在某些条件或应用下希望将这些聚合物用于含水的胶凝化处理液中,但优选的是将聚合物比例最小化或降低以避免或最小化一些所述的问题。

[0007] 如果可以设计出将用于处理液例如压裂液注入中的含水聚合物-胶凝化液体稳定和增强的组合物和方法,则这将是令人希望的。

### [0008] 发明概述

[0009] 因此,本发明的一个目的是提供一种随着时间流逝相对稳定的用聚合物稠化的含水处理液,例如用于烃回收操作中的那些。

[0010] 本发明的另一个目的是提供一种使用已经用容易获得的添加剂稳定化的含水粘弹性液体处理地下地层的方法。

[0011] 本发明的仍然另一个目的是提供一种在相对高的温度下稳定并且抑制沉淀的、用聚合物例如瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝的含水粘弹性液体。

[0012] 在实施本发明的这些和其它目的中,在一种形式中提供了一种处理地下地层的方法,其涉及到:提供包含以下物质的含水胶凝化液体:含水基液;交联的瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂;和一定含量的有效提高该液体稳定性的二醇。将该含水胶凝化液体注入穿过井筒并且注入地下地层。然后通过该液体处理地下地层。

[0013] 在本发明的另一个非限定性实施方案中进一步提供了一种含水胶凝化液体,其包

含：含水基液；交联的瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂；和一定含量的有效提高该液体稳定性的二醇。

[0014] 附图简述

[0015] 图 1 是对于不含添加剂和含有不同量的本发明添加剂的液体而言，在 200 °F (93°C) 下 20 磅 /1 千加仑 (pptg) (2.4kg/m<sup>3</sup>) 瓜尔胶、5% KCl 盐水的液体的粘度作为时间的函数的图；

[0016] 图 2 是对于含有 3 体积%的本发明的 ELA-1 添加剂以及其中有不同量的液体破胶剂的液体而言，在 200 °F (93°C) 下 20pptg(2.4kg/m<sup>3</sup>) 瓜尔胶、5% KCl 盐水的液体的粘度作为时间的函数的图；和

[0017] 图 3 是对于含有 4 体积%的本发明的 ELA-1 添加剂以及其中有不同量的液体破胶剂的液体而言，在 250 °F (121°C) 下 25pptg(3kg/m<sup>3</sup>) 瓜尔胶、5% KCl 盐水的液体的粘度作为时间的函数的图。

[0018] 发明详述

[0019] 已经发现，将二醇例如乙二醇加入到用瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝的含水液中可以提高该液体的粘度和 / 或使盐水液稳定。特别地，该胶凝的含水液在例如约 80 °F (27°C) - 约 350 °F (177°C) 的高温下更加稳定。该发现将使得该瓜尔胶和瓜尔胶衍生物聚合物体系能够在较高温度下使用，并且将有助于当使用较少的瓜尔胶聚合物、但通过使用二醇获得了相同粘度时在水力压裂操作之后将对地层的破坏最小化。即是说，将这些添加剂引入瓜尔胶聚合物体系可能可以减少获得为进行胶凝化液体应用或处理所必要的液体粘度所需的瓜尔胶聚合物含量。

[0020] 在本发明的方法中，作为一个非限定性例子，首先通过将瓜尔胶或瓜尔胶衍生物共混到含水液中而制备含水压裂液。含水基液可以是例如水、盐水、含水型泡沫或水 - 醇混合物。盐水基液可以是常规或将被开发的用作多种组分的合适介质的任何盐水。为方便起见，作为一个非限定性例子，在许多情形中盐水基液可以是可在用于完井液的场所中获得的盐水。

[0021] 任何合适的混合装置都可用于该方法。在间歇式混合的情形中，将聚合物瓜尔胶或瓜尔胶衍生物和含水液共混足以形成胶凝的或稠化的溶液的一段时间。可用于本发明的可水合聚合物可以是，但不一定限于具有半乳糖或甘露糖单糖组分的可水合多糖的任何一种，并且为油井服务工业中的技术人员所熟知。这些多糖能够在交联剂的存在下胶凝形成胶凝的基液，并且尽管交联并不绝对必须，但预期在许多情形中该聚合物将被交联。例如，作为非限定性例子，合适的可水合多糖是瓜尔胶类和衍生的瓜尔胶类。特定的例子是瓜尔胶和瓜尔胶衍生物。在本文中，瓜尔胶衍生物被定义为与具有不同于瓜尔胶的官能团的化合物反应的瓜尔胶。在一个非限定性实施方案中，胶凝剂是瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶、羧甲基瓜尔胶和羧甲基羟丙基瓜尔胶。在非限定性情形中，本发明的最优选的可水合聚合物是瓜尔胶和羧甲基羟丙基瓜尔胶以及羟丙基瓜尔胶。

[0022] 包含在压裂液中的多糖的含量并不特别关键，只要该液体的粘度足够地高以在液体注入步骤期间保持将支撑剂颗粒悬浮于其中。因此，取决于应用，以全部含水液的体积计约 15-60pptg(1.8-7.2kg/m<sup>3</sup>) 的浓度将可水合聚合物加入含水液。在本发明的另一个

非限定性范围内,该浓度为约 20-约 40pptg(2.4-4.8kg/m<sup>3</sup>)。在本发明的另一个非限定性变型中,存在于含水基液中的交联的瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂为全部液体的约 25-约 40pptg(约 3-约 4.8kg/m<sup>3</sup>)。

[0023] 在一些非限定性例子中得到在一些商购液体中的比例感觉:在例如图 1 和 2 的例子中使用的 20pptg(2.4kg/m<sup>3</sup>) 瓜尔胶液体中在 200 °F (93°C) 下将加入约 25-35pptg(约 3-约 4.2kg/m<sup>3</sup>) 交联的瓜尔胶。对于 25pptg(3kg/m<sup>3</sup>) 瓜尔胶液体而言,通常将在 250 °F (121°C) 下使用约 30-40pptg 瓜尔胶(约 3.6-约 4.8kg/m<sup>3</sup>)。

[0024] 除了可水合聚合物之外,本发明的压裂液通常包含交联剂例如硼酸盐。该交联剂可以是本领域那些技术人员已知的常规使用的硼酸盐交联剂的任何一种。这包括作为硼酸盐交联剂的硼盐或硼酸的任一种。在该实施方案中,优于其它交联剂,优选的是通过加入硼酸根离子给体材料而交联的瓜尔胶和衍生的瓜尔胶凝胶,因为它们与用其它交联剂交联的瓜尔胶凝胶相比更快地清除并且产生了更高的砂砾填充渗透性。然而,除了硼酸盐之外可用于该实施方案的其它交联剂可以包括,但不限于,钛酸盐、锆酸盐以及其它金属和半金属的高 pH 交联剂。

[0025] 在硼酸盐交联剂的情形中,该交联剂是在溶液中提供硼酸根离子的任何材料。溶液中硼酸根离子的含量取决于 pH。因此,该交联剂可以是任何便利的硼酸根离子源,例如碱金属和碱土金属的硼酸盐以及硼酸。在本发明的一个非限定性实施方案中,该交联添加剂优选是以全部含水液的约 0.25 至高于 10.0pptg(0.03 至高于 1.2kg/m<sup>3</sup>) 的范围存在的普通类型的硼砂。在本发明的另一个非限定性变型中,以全部含水液的体积计,交联剂的浓度为约 1.0-约 3.0pptg(0.12-0.34kg/m<sup>3</sup>)。类似的考虑适用于其它交联剂的使用。

[0026] 本发明的添加剂包括,但不一定限于二醇。在一个非限定性实施方案中,二醇具有这样的分子量:约 40 至重均分子量约 120,000,作为选择至多约 50,000,并且在本发明的另一个非限定性实施方案中至多约 7,500 的聚烷基二醇。作为选择,分子量下限可以降至约 50,并且在另一个非限定性实施方案中降至约 60。分子量约 62 的乙二醇将落入所有范围内。适用于本发明的二醇的其它特定例子包括,但不一定限于,单亚乙基二醇、二甘醇、单亚丙基二醇、二丙二醇、单亚丙基二醇、二丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、2-甲基-1,3-丙二醇等。在本发明的一个非限定性实施方案中,任选地不存在三醇和更高官能度的醇。

[0027] 可溶于载液的树脂被用于一些现有的液体中,但在一个非限定性实施方案中上述树脂不存在于其中。这些可溶于载液的树脂包括,但不一定限于,苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异丁烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚丁烯、聚苯乙烯、聚乙烯-丙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯和其混合物。

[0028] 在一个非限定性实施方案中,基于含水液,添加剂的含量为约 1-约 10 体积%。在另一个非限定性变型中,该含量为约 3-约 5 体积%。

[0029] 如所述的那样,已经发现用这些添加剂处理的含水胶凝化液体与除了不存在该添加剂之外其它方面相同的液体相比具有提高的稳定性。在例如等于或大于约 80 °F (27°C)-约 350 °F (177°C) 或更高的升高的温度下,特别如此。作为选择,该温度可以为约 175 °F (79°C)-约 250 °F (121°C) 或更高。在一个非限定性实施方案中,使液体在处理

地下地层期间经受这些温度持续可能影响它们的稳定性的一段时间,例如至少半小时。在另一个非限定性变型中,该时间为至少 8 小时。将理解的是:对于认为本发明取得了成功而言,本发明的胶凝化液体完全地稳定是不必要的,尽管确定的稳定性的确是一个目标。对于认为本发明取得了成功而言,稳定性获得了改进就已经足够。

[0030] 还已经发现,使用本发明的添加剂可以提高聚合物胶凝的含水液的粘度。因此,由于瓜尔胶聚合物相对更加昂贵,因此可以将比通常用量减少的瓜尔胶聚合物与本发明的添加剂一起使用以获得相同的粘度,由此降低胶凝化液体的总成本。

[0031] 在水力压裂应用中,在加入瓜尔胶聚合物之后通常将支撑剂加入基液。支撑剂,固体颗粒或砂砾,包括但不限于,例如石英砂颗粒、玻璃和陶瓷珠、烧结的铝矾土颗粒、分级的碳酸钙、分级的盐、胡桃壳碎片、铝片、尼龙片等。支撑剂通常以约 1-14 磅 / 加仑压裂液组合物的浓度 (120-1700kg/m<sup>3</sup>) 使用,但根据断裂设计要求,可以使用更高或更低的浓度。这些固体还可用于液体损失控制应用。

[0032] 一种基本方法是从例如输送砂砾填充液的常规泵的下游将支撑剂注入载液或处理盐水中。为此,使支撑剂悬浮于稠化的盐水中。因此,可以在位于用于输送砂砾填充液或其它处理液的泵的下游的注入点通过小的注入泵将支撑剂送入载液。

[0033] 在本发明的另一个非限定性实施方案中,该液体可以含有硫代硫酸钠,硫代硫酸钠还被用于凝胶稳定性,通常用于其中液体处于 200 °F (93°C) 或更高温度的应用。在没有本发明的二醇添加剂的情形中,硫代硫酸钠的浓度可以为约 1- 约 20pptg (约 0.12- 约 2.4kg/m<sup>3</sup>) 的数量级。在还使用二醇的应用中,仍然可以采用该相同范围内的硫代硫酸钠比例,尽管将预期的是更典型的比例将为约 1- 约 10pptg (约 0.12- 约 1.2kg/m<sup>3</sup>)。

[0034] 尽管在本文中更通常地将本发明的粘弹性液体描述为在压裂液中使用,但预期的是它们将在酸处理液、砂砾填充液、增产液等中找到应用。当然,当处理液是压裂液时,该液体还含有至少有效量的支撑剂以撑开裂缝,并且在充足和有效的水压和泵排量下将该液体注入地层以使地层断裂。当处理液是酸处理液时,其进一步含有有效量的足够浓度的无机或有机酸以将地层酸化。处理液的这些其它组分是本领域公知的。

[0035] 在本发明的另一个实施方案中,处理液可以含有添加剂,其包括,但不一定限于,其它的稠化剂、水润湿性表面活性剂、粘土稳定化添加剂、除垢剂、生物聚合物降解添加剂、pH 缓冲剂、杀生物剂、表面活性剂、抗乳化剂、消泡剂、无机防垢剂、着色剂、粘土控制剂和其它常用组分。可以将各种破胶剂与破胶助剂一起用于本发明的方法和组合物中以减少或“破坏”液体的凝胶,该破胶剂包括,但不一定限于,酶、氧化剂、多元醇、氨基酸等。在本发明的一个非限定性实施方案中,在较低的温度 (低于约 200 °F 或约 93°C) 下不推荐氧化剂,因为它们可能过多地降低交联状 (cross-liked) 粘度。可以使用例如在 James B. (Crews of Baker Hughes) 的美国专利 No. 6, 617, 285 中描述的那些多元醇;该专利的全部内容在此引入作为参考。可以使用例如在同样是 James B. (Crews of Baker Hughes) 的美国专利 No. 6, 706, 769 中描述的那些氨基酸破胶剂,并且进一步将该专利的全部内容在此引入作为参考。

[0036] 进一步参照以下实施例来描述本发明,这些实施例并不意指限制本发明,相反是进一步说明各个实施方案。

[0037] 实施例 1

[0038] 图 1 示出了在 200 °F (93 °C) 的升高温度下在瓜尔胶凝胶化液体中,含有不同浓度的 ELA-1 ( 试验的液体添加剂 1 ;乙二醇) 的液体和一个没有所述添加剂的试验的图。这些液体含有常用含量的常规添加剂:消泡剂、杀生物剂、表面张力降低剂、抗乳化剂、粘土稳定剂、pH 缓冲剂、凝胶稳定剂和硼酸盐交联剂。最下方的灰色曲线对应于基线 - 其中没有如预期的那样将稳定剂加入液体中,其粘度低。图 1 的目的是示出借助于使用本发明的稳定剂获得的有效稳定性。注意:0% ELA-1 的曲线是在 200 °F (93 °C) 下没有 ELA-1 的典型的 20pptg (2.4kg/m<sup>3</sup>) 交联液体的性能。含有 ELA-1 的其它液体具有显著提高的粘度。

#### [0039] 实施例 2

[0040] 图 2 表示在 200 °F (93 °C) 下含有 3 体积% ELA-1 的液体的基线试验和使用液体破胶剂与所有实施例 1 的添加剂,以证实即使低聚合物液体的粘度也可以用 ELA-1 稳定,并仍然可以通过使用破胶剂降低粘度。使用的液体破胶剂是前述的美国专利 No. 6, 617, 285 的多元醇。将理解的是,以加仑 /1 千加仑 (gptg) 给出的比例本质上是无量纲的,并且容易转化成相同数值的其它单位 (例如升 /1 千升)。

#### [0041] 实施例 3

[0042] 图 3 表示在 250 °F (121 °C) 下含有 4 体积% ELA-1 的液体的基线试验和使用液体破胶剂与所有实施例 1 的添加剂,以证实即使低聚合物液体的粘度也可以用 ELA-1 稳定,并仍然可以通过使用破胶剂降低粘度。使用的液体破胶剂是实施例 2 的多元醇与前述美国专利 No. 6, 706, 769 的乙二胺四乙酸四钠 (Na<sub>4</sub>EDTA) 的共混物。

[0043] 在前述说明书中,已经参照其特定实施方案描述了本发明,并且已经说明了能够有效地提供具有稳定的表面活性剂凝胶粘度的处理液。然而,将明显的是可以对其作出各种改进和改变,只要不偏离如附属的权利要求书中阐述的本发明更宽的精神或范围。因此,该说明书将被看作是说明性意义的而非限制意义的。例如,落入所请求保护的参数内、但未特别地在特定组合物中证实或试验的盐水、瓜尔胶或瓜尔胶衍生物胶凝剂、二醇和其它组分的特定组合也预期在本发明的范围内。



图 1

基线数据@200° F  
20 pptg 瓜尔胶, 5% KCl

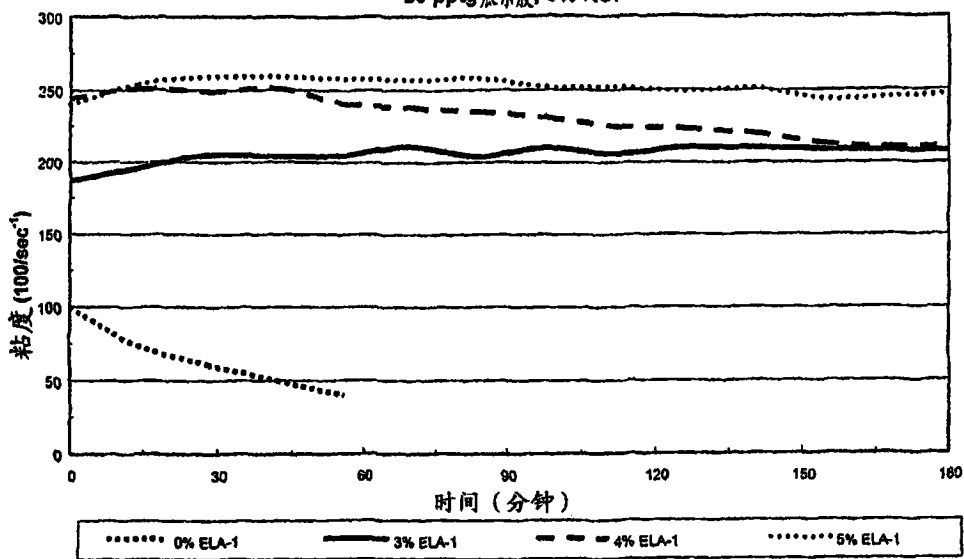


图 2

3% ELA-1 @ 200° F  
20 pptg 瓜尔胶, 5% KCl

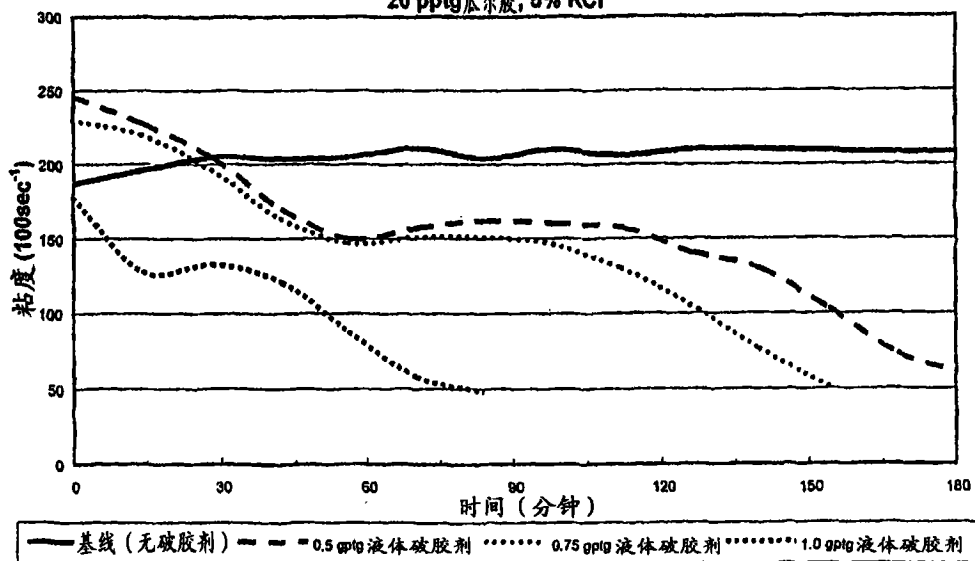


图 3

