



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 112014

(13) C2

(51) МПК

C09K 8/584 (2006.01)

E21B 43/22 (2006.01)

B01F 3/08 (2006.01)

B01F 17/22 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2014 14098

(22) Дата подання заявки: 29.12.2014

(24) Дата, з якої є чинними
права на винахід: 11.07.2016(41) Публікація відомостей
про заяву: 10.06.2016, Бюл.№ 11(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: 11.07.2016, Бюл.№ 13

(72) Винахідник(и):

Поп Григорій Степанович (UA),
Бодачівська Лариса Юріївна (UA),
Бондаренко Ольга Миколаївна (UA),
Поган Ольга Василівна (UA)

(73) Власник(и):

ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА
НАФТОХІМІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ,вул. Мурманська, 1, м. Київ-94, 02660,
Україна (UA)(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

UA 67023 C2, 10.04.2007

RU 2131513 C1, 10.06.1999

RU 2153576 C1, 27.07.2000

RU 2296791 C1, 10.04.2007

Поп Г.С. Емульсії та мікроемульсії,
стабілізовані олеохімічними поверхнево-
активними речовинами / Г.С. Поп, В.І.
Біленька, Л.Ю. Бодачівська // Катализ и
нефтехимия. - 2012. - №21. - С. 39-47Поп Г.С. Трансамідування жирних кислот і
тригліцеридів олій оксіетильваними
етилендіамінами / Г.С. Поп, Л.Ю.Бодачівська, Р.І. Мала // Катализ и
нефтехимия. - 2009. - №17. - С. 12-17

UA 60378 C2, 15.10.2003

(54) ІНВЕРТНА МІКРОЕМУЛЬСІЯ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ВИДОБУТКУ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ

(57) Реферат:

Винахід стосується видобутку вуглеводневої сировини з пластів і може бути використаний при розробці нафтових, газових і газоконденсатних родовищ. Інвертна мікроемульсія для оброблення нафтових, газових і газоконденсатних пластів містить рідку органічну фазу, маслорозчинну поверхнево-активну речовину (ПАР), хлорид кальцію і воду. Як ПАР вона містить олеодин-біс - продукт конденсації ріпакової олії з N,N'-біс(2-гідроксіетил)етилендіаміном. Додатково містить ізопропанол як співПАР, за наступного співвідношення компонентів, мас. %: вода - 5,0-28,0, хлорид кальцію - 1,5-16,0, олеодин-біс - 0,2-5,0, ізопропанол - 0,5-5,5, органічна фаза - решта. Винахід забезпечує збільшення коефіцієнта вилучення вуглеводневої сировини, підвищення термічної стабільності і стійкості проти розшаровування мікроемульсій в умовах підвищеної мінералізації водної фази при забезпеченні високого ступеня їх біорозкладання.

UA 112014 C2

Винахід належить до видобутку вуглеводневої сировини з пластів і може бути використаний при розробці нафтових, газових і газоконденсатних родовищ на будь-якій стадії розробки для інтенсифікації роботи видобувних свердловин і збільшення коефіцієнта віддачі вуглеводневмісних пластів.

5 Фізико-хімічні методи впливу на нафтовий пласт, а саме закачування поверхнево-активних речовин (ПАР) у вигляді мицелярних, емульсійних чи мікроемульсійних розчинів є одним з найбільш ефективних методів підвищення коефіцієнтів вилучення та інтенсифікації видобутку вуглеводневої сировини.

10 Добре відомі інвертні емульсійні склади для витіснення нафти з пластів, які містять, наприклад, оливорозчинну неіоногенну поверхнево-активну речовину (ПАР) неол АФ₉-4-2,0-6,0 %, водорозчинну ПАР аніонного типу - 6,0-12,0 %, рідкий вуглеводень - 10,8-30,0 % та воду - решта до 100 % [1]. Хоча цей склад є простим і ефективним в низькомінералізованих середовищах, він витратний і малоефективний при високих концентраціях електролітів. Термін стабільності таких емульсій при 80 °С не перевищує 12 годин.

15 Відома інвертна емульсія для обробки нафтових пластів, що містить як оливорозчинну поверхнево-активну речовину вуглеводневий розчин естерів кислот талової олії і триетаноламіну - Нефтенол НЗ, а як водорозчинний хімреагент - хлорид кальцію, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: рідкий вуглеводень - 10,0-20,0; нефтенол НЗ - 0,3-5,0; хлорид кальцію - 0,3-1,5; вода - решта [2]. Нефтенол НЗ являє собою маслянисту рідину від світло-коричневого до коричневого кольору, густиною при 20 °С 900-930 кг/м³ і температурою застигання мінус 40 °С (ТУ 2483-007-17197708-93).

Недоліком цього винаходу є низька термостабільність інвертної емульсії в умовах високої мінералізації водної фази та низька біорозкладаність.

25 Найбільш близькою до запропонованого технічного рішення є інвертна емульсія з підвищеною термостабільністю в умовах високої мінералізації водної фази при збереженні нафтовитісняючої здатності наступного складу, мас. % [3]: рідкий вуглеводень - 10,0-20,0; нефтенол НЗт - 0,3-5,0; хлорид кальцію - 0,8-2,0; вода - решта.

30 Нефтенол НЗт - розчин солі алкілполіамінів і жирних кислот загальної формули R₁-[NH₂+(CH₂)₃]_nNH₃+[RCOO]_n, де n=2...3, R, R₁ - вуглеводневі ланцюги жирних кислот з ряду C₈-C₂₄ у вуглеводневому розчиннику (газі, дизельному паливі) з добавкою полярного розчинника - жирних спиртів C₅-C₈ кубового залишку виробництва бутилових спиртів, сивушних масел. Нефтенол НЗт являє собою маслянисту рідину від світло-коричневого до коричневого кольору, густиною при 20 °С 810-820 кг/м³ і температурою застигання не вище мінус 40 °С.

35 Недоліками цього винаходу є те, що Нефтенол НЗт є складним композиційним продуктом з низьким ступенем біологічного розкладання і має недостатню технологічну ефективність як в процесі приготування, так і використання при капітальному ремонті свердловин, підвищенні й інтенсифікації видобутку вуглеводневої сировини. Недостатня міжфазова активність цього складу на межі з пластовими флюїдами і низька солюбілізуюча здатність не дозволяють отримувати стабільні вискодисперсні мікроемульсії з високими коефіцієнтами вилучення вуглеводнів з порового середовища. Застосування таких мікроемульсій обмежене тільки нафтовими пластами.

40 Задачею винаходу є збільшення коефіцієнта вилучення вуглеводневої сировини, підвищення термічної стабільності і стійкості проти розшаровування мікроемульсій в умовах підвищеної мінералізації водної фази при забезпеченні високого ступеня біорозкладання мікроемульсій і розширенні сфери їх застосування на газових і газоконденсатних родовищах.

45 Поставлена задача вирішується тим, що інвертна мікроемульсія для оброблення продуктивних (нафтових, газових і газоконденсатних) пластів містить рідку органічну фазу, маслорозчинну поверхнево-активну речовину, хлорид кальцію і воду, відрізняється тим, що як маслорозчинну поверхнево-активну речовину вона містить олеодин-біс продукт конденсації ріпакової олії з N, N'-біс(2-гідроксіетил)етилендіаміном, і додатково як співПАР - ізопропанол, за наступного співвідношення компонентів, мас. %:

вода	5,0-28,0
хлорид кальцію	1,5-16,0
олеодин-біс	0,2-5,0
ізопропанол	0,5-5,5
рідка органічна фаза	решта.

50 Олеодин-біс - продукт конденсації кислот ріпакової олії з N, N'-біс(2-гідроксіетил)етилендіаміном при 150-160 °С, взятих у мольному співвідношенні 1:3,2. За фізичними властивостями це в'язка, мастилоподібна маса коричневого кольору з густиною 950-990 кг/м³, температурою застигання 8-12 °С і біологічною розкладаністю впродовж 21 доби за

SEC L 33 T 82-93 %. За кімнатної температури (20-25)°C він добре розчиняється у вуглеводнях, а з водою утворює дисперсії молочного кольору. Методами ПМР, ІЧ- та мас-спектроскопії встановлено, що активною основою олеодину є N, N'-біс(2-гідроксietил)-етиле́нмоноаміди жирних кислот - переважно олеїнової, лінолевої, ліноленової і ерукової кислот з двома гідроксигрупами. Інша частина включає гліцерин, моногліцериди і високодисперсні N, N'-біс(2-гідроксietил)етиле́ндіаміди вищих жирних кислот. Олеодин-біс має виражену дифільну будову - розвинену ліпофільну частину з довжиною вуглеводневого ланцюга C₁₄₋₂₂ й гідрофільними - CONH та -ОН-групами, що створює всі передумови для максимального їх концентрування на межі поділу фаз та зниження міжфазового натягу до 10⁻²-10⁻³ мН/м. Сумісна дія складових аміноамідів надає високих емульгуючих та структуроутворюючих властивостей, які проявляються у швидкому і легкому приготуванні емульсійних систем з граничною стабілізацією дисперсної водної фази.

Як рідку органічну фазу використовують доступні вуглеводневі розчинники - дизельне паливо, газовий конденсат, легкі нафти; метилові і етилові естери вищих жирних кислот олій (бідизель), оливи та їх суміші, включаючи відпрацьовані аналоги - оливи різного призначення, використані олії, тваринні жири тощо.

Хлоридом кальцію слугує CaCl₂ кальцинований, плавлений або рідкий, що випускається за ГОСТ 450-77, а співПАР - ізопропанол (ІП) марки "хч", що виробляється за ГОСТ 9805-84.

Воду використовують прісну чи мінералізовану (пластову). В експериментах використовували воду заданої мінералізації шляхом розчинення хімічно чистого хлориду кальцію у воді.

Інвертні емульсії готують диспергуванням розрахункової кількості водного розчину CaCl₂ в заданій кількості розчину олеодин-біс та ІП у рідкому вуглеводні чи споріднених гідрофобних рідинах за інтенсивного механічного перемішування впродовж 10-20 хв.

Витісняючу здатність емульсії визначають в умовах довідмиву залишкової нафти (конденсату) на лінійній моделі однорідного пласта, що являє собою скляну колонку довжиною 500 мм, внутрішнім діаметром 30 мм, заповнену дезінтегрованим керном Уренгойського нафтогазоконденсатного родовища фракції 0,12-0,25 мм. Модель під вакуумом насичують водою, ваговим способом визначають пористість і проникність моделі по воді. Після цього в модель під тиском нагнітають нафту (конденсат) до тих пір, поки на виході з неї не з'явиться чиста (без води) нафта (конденсат). За результатами розраховують початкову нафтонасиченість.

В експериментах використовують природну нафту густиною 868 кг/м³ і динамічною в'язкістю 13,1 мПа·с при 20 °C, або газовий конденсат з вмістом парафіну близько 3 %, T_{кип} 48-277 °C, густиною 863 кг/м³ і кінематичною в'язкістю при 20 °C 4,66 сСт. Початкове витіснення проводять водою (три порових об'єми) і визначають коефіцієнт витіснення нафти по воді. Потім через модель фільтрують один поровий об'єм випробовуваної мікроемульсії і три порових об'єми води; визначають приріст і загальний коефіцієнт витіснення нафти (конденсату).

Термостабільність високодисперсних емульсійних систем визначають при 80 °C, а стійкість до розшаровування при кімнатній температурі (15-30)°C в герметично закритих скляних пробірках.

Досягнення заявленого результату пояснюється наступними прикладами.

Приклад 1. У розчин з 5 г олеодину-біс в 44 г етилового естеру ВЖК ріпакової олії (Етерол) при інтенсивному механічному перемішуванні невеликими порціями (по 10 %) почергово уводять водний розчин із 16 г хлориду кальцію в 28,5 г води та 6,5 г (10 раз по 0,65 г кожний) ізопропанолу, починаючи з ІП. Після уведення всієї кількості розчину CaCl₂ та ІП перемішування продовжують до утворення прозорої мікроемульсійної системи або грубодисперсної емульсії. Отримана емульсія характеризується густиною 968 кг/м³, термостабільністю >9 діб, стійкістю до розшаровування впродовж понад 90 діб і біорозкладаністю 83 %. Склад і властивості отриманої мікроемульсії зведено в таблиці (приклад 1).

Таблиця

Склад і властивості мікроемульсій для збільшення коефіцієнта вилучення вуглеводнів

№ прикла ду	Склад емульсій, % об.						Властивості емульсій			
	Олеодин-біс, % мас.	Водна фаза, % мас.		Вуглеводнева фаза		Ізопропан ол, % мас.	Термостабіль ність при 80 °С, діб	Стійкість до розшаровува ння, діб	Біорозкла дання, %	Приріст коефіцієнта витіснення, %
		H ₂ O	CaCl ₂	Назва	% мас.					
Витіснення нафти										
Прот отип	Нефтен о л-НЗт 5,0	73,0	12,0	Гексан ова фр.	10,0	C ₅₋₈ -ОН	>1	7	28	0,35
1	5,0	28,0	16,0	Етерол	45,5	5,5	>9	>90	83	0,43
2	2,0	16,5	8,5	Етерол	69,1	3,9	>9	>90	85	0,37
3	0,2	5,0	1,5	Етерол	91,0	0,5	>9	>90	86	0,32
4	5,5	28,0	16,0	Етерол	45,0	5,5	>9	>90	82	0,43
5	0,1	4,9	1,5	Етерол	91,0	0,5	1	9	86	0,27
6	2,0	16,5	16,5	Етерол	61,1	3,9	3	8	80	0,29
7	5,0	28,0	16,0	Етерол	44,5	6,5	4	10	82	0,41
8	0,2	4,9	1,5	Етерол	91,0	0,4	0,8	3	86	0,29
9	5,0	30,0	14,0	Етерол	44,5	6,5	9	10	82	0,42
Витіснення конденсату										
10	3,0	16,5	8,5	Конд-т	68,0	4,0	>9	>90	54	0,38
11	3,0	16,5	8,5	Диз. пал.	68,0	4,0	>9	>90	51	0,37
12	5,0	28,0	10,0	Олива МС-20	53,0	4,0	>9	>90	82	0,42

Аналогічно готують інші зразки емульсій. Склад і співвідношення компонентів в них та характеристичні властивості наведено також в таблиці.

5 Одержані мікроемульсії за своїми властивостями досить близькі. Завдяки тонкому диспергуванню внутрішньої водної фази до крапель, менших за 600 нм, вони однорідні, стабільні, оптично прозорі чи з опалесценцією.

Здатність до витіснення вуглеводнів (нафта, конденсат), наведеними в таблиці мікроемульсіями, визначали наступним чином.

10 В модель пласта з проникністю по воді 3,3 мкм² і початковою нафтонасиченістю 71,1 % pompували три порові об'єми води. Залишкова нафтонасиченість після заводнення склала 34,0 %, коефіцієнт витіснення нафти водою - 0,52. Через модель фільтрували один поровий об'єм об'ємів мікроемульсії такого складу, мас. %: Етерол - 44,0; ПАР Олеодин-біс - 5,0 CaCl₂-16,0; вода - 28,5; ІП - 6,5. Об'ємівку емульсії протискували трьома поровими об'ємами води. Залишкова нафтонасиченість моделі після закачування об'ємівку мікроемульсії і просування її водою становила 3,8 %, загальний коефіцієнт витіснення нафти - 0,95, приріст коефіцієнта витіснення - 0,43 (таблиця, приклад 1).

20 Аналогічно досліджували нафтовитіснення об'ємівками мікроемульсій інших зразків (приклади 2-9), а також моделей, насичених конденсатом (приклади 10-12). Отримані величини приросту коефіцієнтів нафто(конденсато)витіснення приведені в таблиці.

З аналізу таблиці видно, що у порівнянні з прототипом приріст коефіцієнта витіснення нафти запропонованою мікроемульсією збільшується з 0,18-0,34 до 0,32-0,43, біорозкладаність - з 28 % до 51-86 %, а термостабільність і стійкість до розшаровування підвищуються більш ніж на порядок в умовах підвищеної мінералізації водної фази (16 % CaCl₂ проти 12 % за прототипом).

25 За вмісту в інвертній емульсії менше 0,2 мас. % олеодину-біс (приклад 5) і менше 0,5 мас. % ІП та 5,0 мас. % води (приклад 8), або більше 16 мас. % хлориду кальцію (приклад 6) утворюються грубодисперсні емульсії з невеликим (0,27-0,29) приростом коефіцієнта витіснення, тому ці значення прийняті за граничний вміст вказаних реагентів у запропонованих композиціях. Збільшення концентрації олеодину-біс понад 5,0 мас. % (приклад 4) та ізопропанолу понад 5,5 % (приклад 7) недоцільне, оскільки воно не приводить до приросту коефіцієнта витіснення. Склади з вмістом води більше 28,0 мас. % (приклад 9) мають підвищену в'язкість, порівняно малу термостабільність і стійкість до розділення фаз, а тому не включені до оптимального складу.

Таким чином, поставлений технічний результат досягнуто: коефіцієнт вилучення вуглеводневої сировини збільшено на 9-14 %; термічну стабільність і стійкість проти розшаровування мікроемульсій в умовах підвищеної мінералізації водної фази підвищено більше ніж в 10 раз; біорозкладання мікроемульсій збільшено на 23-58 % і продемонстрована

5 можливість використання запропонованих мікроемульсій не тільки на нафтових, а й на газоконденсатних родовищах.

Безпосередньо на родовищах інвертну мікроемульсію рекомендується застосовувати таким чином.

10 Для підвищення коефіцієнта віддачі пластом вуглеводневої сировини у заводнений пласт, після застосування методу розробки шляхом закачування води, через буферну засувку нагнітальної свердловини закачують розрахункову кількість приготовленої емульсії (з розрахунку експериментально встановленої кількості 0,5-11 м³ на погонний м продуктивної товщі пласта). Буферну засувку закривають і залишають свердловину на добу для розчинення органічних відкладень. Після цього в пласт нагнітають воду або водний розчин полімеру.

15 Для інтенсифікації припливу вуглеводневої продукції з пласта шляхом декольматції ПЗП розрахункову кількість приготовленої мікроемульсії протискують в пласт через буферну засувку видобувної свердловини емульсійним розчином або водою в динамічному режимі репресія-депресія впродовж 8-12 годин. Після цього свердловину освоюють одним із відомих методів.

Використані джерела

20 1. Патент РФ 2065033, кл. Е 21 В 43/22. Инвертная эмульсия для обработки нефтяных пластов. Опубл. 10.08.1996.

2. Патент РФ 2110675, кл. Е 21 В 43/22. Инвертная эмульсия для обработки нефтяных пластов. Опубл. 10.05.1998.

25 3. Пат. 2196224 РФ, МКИ⁷ Е 21В43/22. Инвертная эмульсия для обработки нефтяных пластов / Гаевой Е.Г., Магадов Р.С., Назаров А.В. и др. - № 99120474/03; Заявлено 30.09.1999; Опубл. 10.01.2003.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

30 Інвертна мікроемульсія для оброблення нафтових, газових і газоконденсатних пластів, що містить рідку органічну фазу, маслорозчинну поверхнево-активну речовину (ПАР), хлорид кальцію і воду, яка **відрізняється** тим, що як маслорозчинну поверхнево-активну речовину вона містить олеодин-біс - продукт конденсації ріпакової олії з N,N'-біс(2-гідроксіетил)етилендіаміном, і додатково як співПАР - ізопропанол, за наступного співвідношення компонентів, мас. %:

вода	5,0-28,0
хлорид кальцію	1,5-16,0
олеодин-біс	0,2-5,0
ізопропанол	0,5-5,5
рідка органічна фаза	решта.