

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044849**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.10.05

(51) Int. Cl. **C09K 8/502** (2006.01)
C09K 8/60 (2006.01)
C09K 8/82 (2006.01)

(21) Номер заявки
202191681

(22) Дата подачи заявки
2019.12.18

(54) **КОЛЛОИДНАЯ ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА, ПОДХОДЯЩАЯ ДЛЯ ИНВЕРСИИ ФАЗ,
ДЛЯ СТИМУЛЯЦИИ СКВАЖИН ДЛЯ ДОБЫЧИ УГЛЕВОДОРОДОВ**

(31) **P1800435; P1900145**
(32) **2018.12.19; 2019.05.08**
(33) **HU**
(43) **2021.11.03**
(86) **PCT/HU2019/050058**
(87) **WO 2020/128545 2020.06.25**

(56) **WO-A1-2016033533**
US-A1-2018320060
WO-A1-2018111229
US-A1-2007021636
CN-A-106833564
US-A-5888944

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
МОЛ МАДЬЯР ОЛАЙ- ЭШ
ГАЗИПАРИ НЬИЛЬВАНОСАН
МЮКЁДЁ РЕСВЕНЬТАРШАШАГ
(HU)

(72) Изобретатель:
Барга Ласло, Надь Роланд, Вагё
Арпад, Лакатош Иштван Янош,
Сентеш Габриэлла, Караффа Жужа
(HU)

(74) Представитель:
Хмара М.В. (RU)

(57) Изобретение относится к коллоидной композиции для стимуляции скважин для добычи природного газа или нефти с высоким водопритоком, которая при смешивании с водой образует структурированный высоковязкий барьер для ограничения водопритока и снижения объемного соотношения воды и углеводородов; кроме того, во время использования вблизи от скважин остаточная нефть, адсорбированная на поверхности углеводородного пласта-коллектора, и/или остаточная нефть, зацементированная в порах углеводородного пласта-коллектора, становится сжимаемой и извлекаемой. Коллоидная композиция содержит соединение, основанное на продукте реакции растительного масла. Эксперименты с новой композицией продемонстрировали, что ее можно успешно применять при значительно более широком диапазоне параметров, чем ранее, для получения барьера, приводящего к ограничению водопритока, а также для мобилизации и извлечения остаточной нефти, сцепленной с поверхностью скважины.

044849
B1

044849
B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к коллоидной композиции для стимуляции скважин для добычи природного газа или нефти с высоким водопритоком, которая при смешивании с водой образует структурированный высоковязкий барьер для ограничения водопритока и снижения объемного соотношения воды и углеводородов в добываемой текучей среде; кроме того, при использовании композиции вблизи от скважин остаточная нефть, сорбированная на поверхности углеводородного пласта-коллектора, и/или остаточная нефть, защемленная в порах углеводородного пласта-коллектора, становится сжимаемой и извлекаемой.

Предшествующий уровень техники

При добыче нефти и природного газа их вытеснение из пористых и трещиноватых систем обеспечивается за счет замещения углеводородной фазы водой. Активным элементом так называемого механизма вытеснения водой является изменение фаз, вызванное гравитационными и гидродинамическими силами. Поэтому после начальной фазы эксплуатационного периода скважины необходимы обводнение скважины и непрерывное извлечение воды. Вода для обводнения поступает из нижних слоев пластов-коллекторов (формирование водопримной воронки) и за счет притока воды по периметру скважины в качестве естественного процесса, а также за счет преднамеренного нагнетания воды (поддержание энергии пласта) и сброса ликвидируемой воды (для защиты окружающей среды), однако обводненность продукции в высокой степени зависит также от структуры пласта-коллектора, его гетерогенности, различий проницаемости и т.п. Для того чтобы снизить содержание воды в извлекаемом материале, необходимо снизить приток менее мобильной воды в системы хранения газа (газовые месторождения и подземные газохранилища). Обычно считается, что снижение водопритока в продуктивные скважины и опосредованное снижение водопритока из водонагнетательных скважин представляет собой выравнивание профилей приемистости нагнетательной скважины и притока добывающей скважины, что в принципе и на практике классифицируют как регулирование охвата пласта обводнением. Целью этих операций является улучшение эксплуатационных характеристик скважин, увеличение порового пространства, на которое влияет поток в зоне площади влияния скважины (повышение объемной эффективности), задержка прорыва воды и, в конечном итоге, снижение притока воды. Вредные влияния высокой доли воды в продукте скважин давно известны специалистам в данной области техники. В течение последних пятидесяти лет были разработаны многочисленные способы для устранения этой проблемы. При изучении литературы и патентов можно обнаружить, что почти 80% известных способов снижения водоотдачи в продуктивных скважинах основаны на формировании *in situ* водорастворимых полимерных гелей. При применении этих способов высоковязкие гели, образующиеся в условиях пласта-коллектора, использовали для частичной или полной закупорки высокопроницаемых каналов. Конкретные соединения, подходящие для формирования различных гелевых структур, обычно нагнетают в скважины под давлением в форме водных растворов, после чего при температуре и давлении в данном пласте-коллекторе в результате отсроченных процессов гелеобразования образуется гелевая структура, препятствующая притоку воды.

Расстояние от обрабатываемой скважины, на котором образуется гель, определяется скоростью гелеобразования, а по существу - его длительностью. Поэтому гелевый барьер перекрывает поток воды через крупные поровые каналы, но не ограничивает поток низкомолекулярных углеводородов через мелкие поры, преимущественно - смоченные нефтью каналы, которые не пропускают водорастворимые гелеобразующие компоненты, при этом значительно снижается объемное или массовое соотношение воды и углеводородов в извлекаемом потоке смешанного материала.

В течение последних десятилетий были запатентованы многочисленные варианты способов водо-вытеснения и подходящих желирующих агентов.

Исходя из типа экономически целесообразных гелеобразующих компонентов и известного способа формирования геля, можно выделить несколько характерных направлений развития способов. Общим признаком различных способов, отличающихся по технологическим решениям и используемым химикатам, является то, что скважины обрабатывают водными растворами, а гель образуется в водной среде в пластах-коллекторах. В зависимости от количества инжектированного раствора образуется неглубокий или глубокий барьер проницаемости, кроме того, в пористых и трещиноватых системах для снижения притока воды используют растворы для обработки различного состава. Интерес к применению барьерообразующих технологий, основанных на водорастворимых мономерах и полимерах, в последнее время значительно снизился, хотя добыча углеводородов все больше сдвигается в сторону частично разрабатываемых месторождений, то есть месторождений, где добыча осуществляется с большой долей воды. Это обусловлено ужесточением требований к охране окружающей среды и запретом на многие широко использовавшиеся химикаты предписаниями регламента REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals - регламент Европейского союза).

В случае стандартного способа раствор анионного или катионного водорастворимого полимера с отсроченной полимеризацией, такой как водный раствор низкомолекулярного полиакрилата, поливинилового спирта или полиамида, инжектируют в качестве гелеобразующего компонента в барьерный слой (US 9074125 B1). Затем для последующего поперечного сшивания в пласт-коллектор под давлением закачивают соли поливалентных металлов, способные сшивать полимерные цепи, такие как водные рас-

творы солей Cr^{3+} или солей Ca^{2+} , растворы цитрата алюминия или диметилмочевины, или растворы химически активных сшивающих агентов, таких как полиэтиленимин, или комплексообразующих агентов, или водные растворы фенолформальдегидных, мочевиновых или формальдегидных смол, где они смешиваются с раствором полимера и затем при определенной температуре и значении pH, отрегулированном неорганическими или органическими кислотами, протекают реакции последующей полимеризации (US 6174413, US 4498539). Эти гелеобразующие материалы обладают недостатком, состоящим в том, что они обычно содержат токсичные водорастворимые компоненты и поэтому создают угрозу для окружающей среды.

Другой большой группой используемых гелеобразующих компонентов являются соединения кремния, которые в форме полиакриламидсодержащих растворов вводят в пласт-коллектор, подлежащий обработке, в который затем нагнетают водные растворы, содержавшие CaCl_2 , биополимеры или другие соединения, содержащие многочисленные полярные группы, такие как полиолы, резорцинол, формальдегид, этилендиамин, пиперазин, которые катализируют реакции гелеобразования. Для стимуляции гелеобразования можно использовать от 0,5 до 3,0% активаторного соединения, такого как водный раствор N,N'-диметилмочевины, раскрытый в публикации US 7458424 B2. Недостатками этих способов является то, что процесс гелеобразования чувствителен ко многим параметрам, таким как концентрация реагентов, температура пласта-коллектора, состав пластовой воды и изменения ее pH, которые ограничивают воспроизводимость конечных свойств геля. Согласно патенту US 9074125 B1, для получения оптимального pH для поперечного сшивания использовали сильные или слабые кислоты, например - борную кислоту или уксусную кислоту.

Другим недостатком способов, в которых используют водорастворимые полимеры, является то, что они обнаруживают значительную адсорбцию к смоченной водой поверхности пластов-коллекторов на основе песчаника или известняка, что неблагоприятно снижает проницаемость пор пластов-коллекторов для углеводородов и содержание гелеобразующих полимеров в жидкости, используемой для обработки (B. Bai, J. Chon, M. Yin. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control). Из-за снижения содержания полимеров в водных растворах, используемых для обработки, образуются гели с низкой механической прочностью и термической стабильностью. Они также обладают недостатком, состоящим в том, что на процесс гелеобразования и длительность гелеобразования можно повлиять лишь узким спектром неорганических солей и узким диапазоном значений pH. Вследствие низкой вязкости водного раствора текучая среда, используемая для обработки, может свободно проникать в поры горной породы пласта-коллектора углеводородов с низкой проницаемостью, которые блокируются в процессе поперечного сшивания и поэтому полностью перекрывают поток природного газа или низкомолекулярных углеводородов. Во время последующих операций гелеобразования с использованием стандартных солей металлов в пласте-коллекторе возрастает концентрация различных солей Ca, Cr, Zr, Si, Na, K; все эти соли являются дорогими, а также вызывают значительное загрязнение окружающей среды. Образовавшиеся гели трудно или невозможно разрушить. Анализ неудачных полевых пилотных испытаний показал, что во многих случаях механизм гелеобразования в соответствии с химическим составом со 100%-ной надежностью срабатывал в условиях пласта-коллектора, но возникали проблемы с нагнетанием или доставкой жидкостей в целевую зону.

Другим направлением разработки материалов, которые можно использовать для получения водонепроницаемых барьеров, было получение и применение органических гидрогелей, образующихся *in situ* в пласте-коллекторе. Компания MOL Plc. и ее партнеры по исследованиям за последние десять лет разработали коллоидную дисперсную систему, подходящую для инверсии фаз и содержащую очищенный средний дистиллят нефти и анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества, для обеспечения ограничения водопритока во влажные газовые скважины, которая после нагнетания в пласт-коллектор и смешивания с пластовой водой образует микроэмульсию, а затем - структурированный высоковязкий барьер (например, гидрогель) (фиг. 1 и 2). Динамическая вязкость структурированных высоковязких барьеров с содержанием воды от 5 до 30 мас.%, образующихся из формирующей барьер композиции согласно новому примеру P-15, составляла от 1000 до 10000 мПа·с в диапазоне инверсии фаз. Как показано на фиг. 3, характеристики кривой вязкости, полученной посредством непрерывного титрования в диапазоне инверсии фаз, может служить основой для определения физических свойств барьера, характеризующих стабильность способа в заданных условиях в резервуаре, и для разработки новых патентоспособных композиций. После разработки процедуры обработки скважины, адаптированной к применению нового продукта, практическое применение указанной композиции обеспечило повышение объемного соотношения природного газа и воды от 0,25 до 0,80 (среднее значение за 3 месяца после обработки). Кроме того, была мобилизована остаточная нефтенасыщенность в нефтеносных пластах-коллекторах с газовыми шапками, так что после обработки был зарегистрирован значительный объем добычи жидких углеводородов в половине газовых скважин, введенных в эксплуатацию. Несмотря на заметные успехи в данной области, пилотные применения технологии также показали, что область применения способа ограничена, и он имеет серьезные ограничения как в области технического обеспечения, так и в области химии, что означает, что дальнейшая разработка способа является вполне обоснованной.

Практическое применение так называемого самоорганизующегося органического геля показало, что

механическая прочность и тенденция таких гелей к синерезису являются чувствительными к физическим и химическим параметрам пласта-коллектора. Среди этих параметров, быструю деградацию образовавшихся органических гидрогелей вызывали общая соленость, превышавшая $TDS=5 \text{ г/дм}^3$ (общее количество растворенных солей; от англ.: total dissolved solids), pH ниже 5, температуры выше 100°C , или кислые растворы, использованные для предварительной обработки скважин и смешивавшиеся с изопропиловым спиртом, содержащим воду, который использовали для обезвоживания площади влияния скважины перед обработкой. В результате, способ согласно предшествующему уровню техники, основанный на формировании *in situ* непроницаемого барьера из органического гидрогеля, можно использовать для стимуляции скважин для добычи газа только в условиях низкой солености, слабокислого или щелочного pH и низкой или средней температуры слоев-коллекторов. Соответственно, применимость разработанной фазоинвертирующей коллоидной дисперсной системы была ограничена довольно узким диапазоном большинства параметров пласта-коллектора. Вследствие ограниченной применимости разработанной процедуры и, соответственно, риска повышенных затрат компания прекратила дальнейшие эксперименты с обработкой скважин. Поэтому возникла необходимость разработки новой композиции, подходящей для более широкого диапазона параметров пласта-коллектора, которая при сохранении предпочтительных свойств предыдущего варианта была бы способной обеспечить значительно более стабильный барьер в пласте-коллекторе и, вследствие неполярного характера ее внешней фазы, была бы способной блокировать или ограничивать приток воды в скважину.

Следует отметить, что получение и структурный анализ мультикомпонентных самоорганизующихся гидрогелей в пласте-коллекторе углеводородов в диапазоне указанных в данной публикации параметров, является одной из новых, интенсивно развивающихся областей исследования структуры материалов. Поэтому научные знания, необходимые для разработки процессов производства для практических целей, в полном объеме еще отсутствуют. До настоящего времени использовали полумпирические способы для выявления взаимосвязей между составом и свойствами геля. Это особенно верно для органических гидрогелей, относительно которых нам не удалось найти достоверных научных данных в литературе.

На эффективность исследований и разработки также неблагоприятно влиял тот факт, что эксперименты с составом требовали использования новых коммерчески доступных поверхностно-активных веществ, которые можно было бы эффективно использовать для гидроизоляции в более широком диапазоне параметров пластов-коллекторов, которые были бы подходящими для формирования структурированных высоковязких барьеров и способными к инверсии фаз; поиск таких поверхностно-активных веществ был основан на систематической, рутинной замене поверхностно-активных компонентов, выбранных для разработки композиции коллоидной дисперсной системы, или получении других вариантов массовых соотношений, или выборе поверхностно-активных веществ других химических типов, относящихся к более широкому диапазону значений HLB (гидрофильно-липофильного баланса; от англ.: hydrophilic lipophilic balance), или других композиций органических растворителей, которые ранее не привели к успеху.

Прорыв в отношении эффективности был достигнут за счет случайного применения семейства соединений, являющихся продуктом реакции растительных масел, которые после инъекции в пласт-коллектор неожиданно изменили состав структурированной высоковязкой барьерной композиции и улучшили ее технологические свойства, в том числе неожиданно повысили физическую, химическую и термическую стабильность структурированного высоковязкого барьера на основе органического гидрогеля. В результате использования новой композиции инъектируемой в пласт-коллектор органической фазоинвертирующей коллоидной дисперсной системы и инверсии фаз после смешивания этой коллоидной дисперсной системы с пластовой водой с различным содержанием солей был получен структурированный высоковязкий барьер на основе органического гидрогеля с неожиданно повышенной физической, химической и термической стабильностью. Во время экспериментов по оптимизации композиции с использованием новых компонентов также было продемонстрировано, что эту композицию на основе углеводородов, пригодную для получения экстремально прочных барьеров в пластах-коллекторах углеводородов, выбранных для предыдущих применений, можно успешно использовать в более широком диапазоне параметров, чем ранее, как для формирования барьеров, ограничивающих водопритоки, так и для мобилизации и извлечения адсорбированной остаточной сырой нефти вблизи от скважины. Стабильность барьера *in situ* характеризуется, среди прочего, 90%-ным снижением подвижности пластовой воды относительно исходного значения (так называемый эффект памяти для подвижности остаточной пластовой воды) даже после закачивания очень больших количеств постпромывной воды (фиг. 4).

Таким образом, неожиданные выдающиеся технологические свойства коллоидной дисперсной системы на основе органических соединений, подходящей для инверсии фаз, по настоящему изобретению можно объяснить случайным использованием семейства добавок, выбранных посредством отбора удачных компонентов, совместно с разработанным внутри компании агентом, стабилизирующим гель. Поэтому разработку синтеза и способа применения мультикомпонентных продуктов реакции растительного масла и полиалкиленгликоля и растительного масла и/или полиалканоламина, используемых в новой композиции по настоящему изобретению, невозможно обеспечить посредством рутинной деятельности специалиста в данной области техники, поскольку новая композиция отличается по химическому составу

компонентов от композиций согласно предшествующему уровню техники, основанных на использовании исключительно известных компонентов, и от которых невозможно было ожидать таких полезных эффектов соединений с новой химической структурой и функцией.

Сущность изобретения

1. Композиция по настоящему изобретению, предназначенная для ограничения водопритока, причем указанная композиция основана на коллоидной дисперсной системе, подходящей для инверсии фаз, и содержит в пересчете на общую массу композиции новые компоненты:

а) от 60 до 90 мас.%, предпочтительно - от 70 до 80 мас.%, очищенного среднего дистиллята нефти, имеющего плотность d_4^{20} от 0,77 г/см³ до 0,79 г/см³ в диапазоне кипения от 140 до 240°C, предпочтительно - от 180 до 220°C, и имеющего характеристический фактор Ватсона K_w , составляющий от 11,6 до 12,2, предпочтительно - от 11,8 до 12,0,

б) от 2 до 12 мас.% известных анионных поверхностно-активных веществ или смесей таких поверхностно-активных веществ,

в) от 1 до 25 мас.% известного неионогенного поверхностно-активного вещества типа сложного эфира жирной кислоты и полиэтиленгликоля, имеющего водное число, составляющее от 5 до 8,

г) от 1 до 25 мас.% продукта реакции растительного масла, предпочтительно - подсолнечного масла или рапсового масла, и органического соединения, содержащего по меньшей мере две свободные гидроксильные группы и по меньшей мере один внутримолекулярный атом кислорода и/или азота, предпочтительно - продукта реакции с полиалкилгликолем или полиалканоламином, имеющим среднюю молярную массу M_n менее 650, причем этот продукт реакции имеет водное число, составляющее от 3 до 12, предпочтительно - от 5 до 9, и содержит до 35 мас.% не вступившего в реакцию растительного масла.

Композиция является гомогенным коллоидным раствором, который, в случае необходимости, может содержать от 1 до 4 мас.% других добавок, известных в нефтедобывающей промышленности.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что анионное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из соли щелочного металла алкилбензолсульфокислоты с линейной алкильной цепью, или соли щелочного металла альфа-олефинсульфокислоты, имеющей среднее число атомов углерода, составляющее от 10 до 16, или сульфата простого эфира альфа-спирта, имеющего среднее число атомов углерода, составляющее от 10 до 14, или любой их смеси.

3. Композиция по п.2, отличающаяся тем, что анионное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из натриевой соли додецилбензолсульфоната, натриевой соли сульфоната лаурилового простого эфира, натриевой соли альфа-олефинсульфоната и соли дидодецилбензолсульфоната джеффамина, или любой их смеси.

4. Композиция по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что неионогенное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из жирных кислот со средним числом атомов углерода, составляющим от 14 до 20, и сложных эфиров жирных кислот, полученных посредством реакции с полиэтиленгликолями или полиспиртами, имеющими среднюю молярную массу M_n , составляющую от 200 до 650, предпочтительно - имеющими M_n , равную 300, или любой их смеси.

5. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что неионогенное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из сложного эфира элайна и полиэтиленгликоля (PEG; от англ.: polyethylene glycol), сорбитана моноолеата, лаурилового простого эфира жирного спирта, простого эфира полигликоля и жирного спирта, полиэтоксильированного сорбитана лаурата и нонилфенолполиэтоксилата, или любых их смесей.

6. Композиция по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что органическое соединение, образующее продукт реакции согласно компоненту d), является органическим полиолом, имеющим среднюю молярную массу M_n , составляющую от 200 до 650, предпочтительно - имеющим M_n , равную 300, или полиалканоламином, или олигомером глицерина, или любой их смесью.

7. Композиция по п.6, отличающаяся тем, что органический полиол является полиалкиленгликолем или блок-сополимером полиалкиленгликолей, предпочтительно - полиэтилен гликолем, полипропиленгликолем, более предпочтительно - PEG 200 или PEG 300.

8. Композиция по п.6, отличающаяся тем, что полиалканоламин является диэтаноламином или триэтаноламином.

9. Композиция по п.6, отличающаяся тем, что олигомер глицерина является диглицерином или триглицерином.

10. Способ химической стимуляции для снижения доли воды в продуктивных скважинах и/или регулирования профилей потоков в непосредственной близости от водонагнетательных скважин, где способ включает стадию нагнетания композиции по пп.1-9 в продуктивную скважину или водонагнетательную скважину.

11. Способ по предыдущему пункту, отличающийся тем, что продуктивная скважина и/или водонагнетательная скважина находится в песчаниковом продуктивном пласте, карбонатном продуктивном пласте или карбонатном продуктивном пласте с двойной пористостью.

Краткое описание графических материалов

Фиг. 1. Визуальное представление микроэмульсий, образовавшихся из композиции по настоящему

изобретению, как функции содержания воды.

Фиг. 2. Вязкость эмульсий, полученных с использованием раствора для обработки, содержащего композицию из примера P-15, при 50°C.

Фиг. 3. Определение диапазона инверсии фаз с использованием репрезентативных значений вязкости гидроструктурированного высоковязкого барьера как функции содержания воды.

Фиг. 4. Давление нагнетания коллоидной дисперсной системы, подходящей для инверсии фаз, рекомендованной в качестве текучей композиции согласно примеру P-15 (композиция по настоящему изобретению, обеспечивающая формирование стабильного барьера).

Фиг. 5. Давление нагнетания коллоидной дисперсной системы, подходящей для инверсии фаз, с использованием композиции согласно примеру Pг-1 (эталонная композиция, обеспечивающая формирование нестабильного барьера).

Фиг. 6. Динамическая вязкость гелей, полученных с использованием композиции по настоящему изобретению и эталонной композиции и пластовой воды, содержащей соли с $TDS=20$ г/дм³, как функция содержания воды в геле (условия испытания: $T=80^\circ\text{C}$, $\eta=80$ л/с, ротационный вискозиметр Брукфильда DV-III Ultra).

Фиг. 7. Влияние солености на стабильность геля.

Фиг. 8. Вязкость как функция содержания воды в гелях с высоким содержанием соли, полученных с использованием композиции согласно примеру P-16.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

На основании широкого отбора исходных материалов было обнаружено, что соединения, относящиеся к следующим группам материалов, можно успешно использовать для получения барьера достаточной прочности.

Средний дистиллят нефти - это компонент композиции коллоидной дисперсной системы, подходящей для инверсии фаз, с наибольшей массовой долей, который является преимущественно насыщенной, имеющей узкий диапазон кипения фракцией, полученной посредством деароматизирующей заключительной очистки, которая преимущественно содержит углеводороды с парафиновыми цепями. Это подтверждается узким диапазоном кипения дистиллята - от 140 до 240°C, предпочтительно - от 180 до 220°C, этот диапазон кипения является благоприятным для формирования барьера, а также фактором K_w , составляющим от 11,6 до 12,2, предпочтительно - от 11,8 до 12,0, характеризующим парафиновый характер фракции. K_w - это характеристический фактор Ватсона, рассчитываемый на основании кривых дистилляции и данных по плотности и подходящий для оценки свойств сырой нефти и нефтепродуктов. Более подробную информацию о характеристическом факторе см. в публикации GARY, James H.; HANDWERK, Glenn E.; KAISER, Mark J. *Petroleum refining: technology and economics*. CRC press, 2007.

Анионное поверхностно-активное вещество предпочтительно является солью щелочного металла алкилбензолсульфокислоты с линейной алкильной цепью, или солью щелочного металла альфа-олефинсульфокислоты, имеющей среднее число атомов углерода, составляющее от 10 до 16, или сульфонатом простого эфира альфа-спирта, имеющего среднее число атомов углерода, составляющее от 10 до 14, или смесью поверхностно-активных веществ сходной химической структуры, включая, но без ограничения этим, натриевую соль додецилбензолсульфоната, натриевую соль сульфоната простого лаурилового эфира, натриевую соль альфа-олефинсульфоната и соль дидодецилбензолсульфоната джеффамина.

Неионогенные поверхностно-активные вещества - коммерчески доступные сложные эфиры жирных кислот, полученные в реакции коммерчески доступных жирных кислот, имеющих среднее число атомов углерода, составляющее от 14 до 20, и полиэтиленгликолей или полиспиртов, имеющих среднюю молярную массу M_n , составляющую от 200 до 650, предпочтительно - M_n , равную 300, включающие, но не ограниченные этим: сложный эфир элайна и PEG (Komad 704), сорбитана моноолеат (Span-80), лауриловый простой эфир жирного спирта (Genapol L3), полигликолевый простой эфир жирного спирта (Hostasog 323), полиэтоксифирированный сорбитана лаурат (Tween 20) и нонилфенолполиэтоксилат.

Третья группа компонентов, выполняющая функцию стабилизации геля, которая очень важна для высокой стабильности барьера, включает продукт реакции растительного масла, предпочтительно - рапсового масла и/или подсолнечного масла, и органического полиола, имеющего M_n , составляющую от 200 до 650, предпочтительно - M_n , равную 300, и содержащего по меньшей мере две свободные гидроксильные группы и по меньшей мере один внутрицепной атом кислорода или азота, предпочтительно - полиалкиленгликоля или блоксополимера полиалкиленгликолей, из которых предпочтительны полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, например - PEG 200, PEG 300, и/или полиалканоламинов, предпочтительно - диэтаноламина, или триэтаноламина, или олигомеров глицерина, таких как диглицерин или триглицерин.

Примеры растительных масел по настоящему изобретению включают, но не ограничиваются этим, рапсовое масло, подсолнечное масло, оливковое масло, пальмовое масло, соевое масло, кокосовое масло и т.п., и их смеси. В Венгрии предпочтительно растительные масла являются продуктами, полученными посредством прессования больших количеств семян рапса и меньшего количества семян подсолнечника, в составе которых обнаруживаются, например, пальмитиновая кислота, содержащая 16 атомов углерода

и входящая в состав рапсового масла, а также олеиновая кислота, содержащая одну ненасыщенную связь и 18 атомов углерода, α -линоленовая кислота, содержащая три двойные связи, и линолевая кислота, содержащая две двойные связи. Кроме основных компонентов, эти растительные масла могут содержать производные омега-3, омега-6 и омега-9 жирных кислот, а также липиды фосфорной кислоты и свободные жирные кислоты. Средний состав рапсового масла является следующим: 18:1 олеиновая кислота: 62 мас.%, 18:2 линолевая кислота: 20 мас.%, 18:3 α -линоленовая кислота: от 9 до 10 мас.%, 16:0 пальмитиновая кислота: от 3 до 4 мас.%, 18:0 стеариновая кислота: 2 мас.%, другие ненасыщенные транс-жирные кислоты: 4 мас.%. В приведенном перечне обозначение перед названием соединения показывает количество двойных связей в соответствующей углеродной цепи. В процессе получения группы стабилизирующих гель продуктов к растительному маслу, предпочтительно - к базовому материалу в виде подсолнечного масла и/или рапсового масла, добавляют в качестве реагентов полиолы при температуре от 15°C до 60°C, предпочтительно - от 15 до 30°C, в молярном соотношении от 0,3 до 2,0, предпочтительно - от 0,5 до 1,8, более предпочтительно - от 0,7 до 1,4 (в пересчете на общее содержание свободных и связанных в сложных эфирах карбоновых кислот, рассчитанное на основании средней молярной массы исходного материала - растительного масла), а затем к смеси добавляют от 0,2 до 3 мас.%, предпочтительно - от 0,2 до 1,0 мас.%, гидроксида калия или натрия, после чего проводят реакцию смеси при температуре от 140 до 200°C, предпочтительно - от 150 до 180°C, в течение периода времени от 1 до 12 ч, предпочтительно - от 3 до 8 ч, при постоянном перемешивании. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Композицию полученного таким образом стабилизатора геля проверяют посредством определения ее водного числа и содержания не вступившего в реакцию растительного масла посредством гель-хроматографии. Продукт подходящего качества имеет водное число, составляющее от 3 до 12, предпочтительно - от 5 до 9, и содержание не вступившего в реакцию растительного масла до 35 мас.%. Растительное масло, используемое для получения компонента d) по настоящему изобретению также участвует своими гидроксильными группами в реакциях с органическим соединением, содержащим по меньшей мере две свободные гидроксильные группы и по меньшей мере один внутрицепной атом кислорода и/или азота, что приводит к получению смеси продуктов, состоящей из широкого спектра структурно различных соединений в низкой концентрации, которые трудно идентифицировать, и которые почти невозможно различить даже при использовании очень точных аналитических способов. Наши наблюдения демонстрируют, что узкий диапазон массовых долей соединений с различными молекулярными структурами в реакционной смеси и, соответственно, воспроизводимость композиции при ее приготовлении, а также соответствующие пропорции гидрофобных и гидрофильных функциональных групп можно обеспечить посредством точного измерения водных чисел и ограничения концентраций не вступившего в реакцию растительного масла.

Анализ водного числа используют для определения гидрофильно-липофильной природы поверхностно-активных веществ, и он может обеспечить представление о степени эффективности эмульгатора и о том, какие группы - гидрофильные или олеофильные - преобладают в поверхностно-активном веществе. Более подробную информацию можно найти в публикации VERDINELLI, Valeria, et al., *Hydrophilic-lipophile balance (HLB) of n-alkane phosphonic acids and their salts*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 316.1-3: 131-135.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "регулирование профиля потока" относится к искусственному/преднамеренному вмешательству с целью компенсации избирательного профиля потока, на который влияет гетерогенность горной породы вблизи от продуктивных и водонагнетательных скважин.

Регулирование профиля потока не применимо в случае технологий, в которых формирование геля и/или полимеризацию выполняют с использованием предварительной специфической (не *in situ*) технологии, и не проводят нагнетание в продуктивные и водонагнетательные скважины; скорее, оно применимо в случае поисковых и разведочных скважин в углеводородной промышленности, в способах бурения и разрыва пласта.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "снижение доли воды" относится к применению способа обработки слоя-коллектора, который приводит к сокращению количества извлекаемой воды, которая первоначально может составлять до 98% в нефтяных скважинах, и указанный способ приводит к снижению доли воды на 5-60%. В отличие от предшествующего уровня техники, настоящее изобретение снижает содержание воды за счет спонтанного образования стабильного барьера.

Способ по настоящему изобретению можно использовать в песчаных продуктивных пластах, карбонатных продуктивных пластах и карбонатных продуктивных пластах с двойной пористостью.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "песчаный продуктивный пласт" относится к пористой горной породе, содержащей углеводороды, основным компонентом которой являются силикатные минералы, имеющие пористость, составляющую от 5 до 40%, и проницаемость, составляющую от 10 до 5000 мД. Количество водорастворимых карбонатных пород (консолидирующих минералов) в песчаных отложениях также значительно, их концентрация варьируется в диапазоне от 5 до 40%, предпочтительно - от 10 до 25%.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "карбонатный продуктивный пласт" относится к содержащей углеводороды, трещиноватой, кавернозной или имеющей двойную пористость горной породе, основной компонент которой образуют водорастворимые минералы, преимущественно - кальцит и доломит, в концентрации от 50 до 80%.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "карбонатный продуктивный пласт с двойной пористостью" относится к карбонатному продуктивному пласту, поровое пространство которого преимущественно состоит из трещин и/или каверн с небольшой долей матричной пористости.

Посредством использования избранных представителей указанных выше групп компонентов и определения их оптимальных массовых долей можно приготовить целевую композицию по настоящему изобретению, адаптированную к продуктам скважины, выбранной для обработки, в частности - газовой и/или нефтяной скважины, и к свойствам породы-коллектора и пластовой воды.

Наблюдения авторов изобретения показали, что при смешивании коллоидной дисперсной системы по настоящему изобретению, подходящей для инверсии фаз, с пластовой водой нефтяных или газовых скважин содержание воды в системе достигает концентрации от 3 до 10 мас.%, которая необходима для формирования барьера, после чего система спонтанно преобразуется в широком диапазоне температур в высоковязкий структурированный барьер. Барьер, образующийся из композиции по настоящему изобретению при смешивании ее с пластовой водой, предпочтительно имеет форму гидрогеля, так что в дальнейшем термин "гидрогель" используется как взаимозаменяемый с термином "высоковязкий барьер" без ограничения возможного значения термина "барьер" гидрогелями. Исследования колонок горных пород из реальных продуктивных пластов показали, что смешивание пластовых вод, содержащихся в порах продуктивного пласта, с композицией по настоящему изобретению приводило к образованию такого типа гидрогеля, который препятствует притоку воды в качестве барьера, тогда как углеводород, содержащийся в продуктивном пласте, может в незначительной степени диффундировать в зависимости от размеров и химической структуры молекулы углеводорода. Образовавшаяся гидрогелевая структура действует как барьер для притока воды вплоть до содержания воды, составляющего от 20 до 40 мас.%, которое требуется для сохранения стабильности образовавшейся гидрогелевой структуры, и только при более высоких уровнях смешивания с водой барьер преобразуется в низковязкую микроэмульсию с водной внешней фазой. Однако вследствие длины поровых каналов породы-коллектора и времени, необходимого для транспортировки материала, связанного с деградацией барьера, процесс полной деградации может длиться даже в течение нескольких лет.

Указанные результаты подтверждаются гидродинамическими испытаниями на приток при температуре пласта с использованием жидкостей для обработки с содержанием соли, равным 9 г/дм^3 . Фиг. 4 демонстрирует результат эксперимента на приток с использованием композиции по настоящему изобретению (пример Р-9, композиция будет описана ниже) в природной пористой среде. Для сравнения, фиг. 5 демонстрирует результат эксперимента с жидкостью для обработки, отличающейся от композиции по настоящему изобретению и имеющей состав согласно предшествующему уровню техники (пример Рr-1, композиция будет описана ниже). Фиг. 4 демонстрирует характерное давление нагнетания как функцию нагнетаемого объема во время эксперимента на приток с использованием жидкости для обработки, содержащей композицию из примера Р-9. Как можно видеть из рисунка, во время начальной стадии нагнетания воды градиент давления является крайне малым - до 2-3 бар/м. В противоположность этому, на переднем фронте микроэмульсии, образующейся из коллоидной дисперсной системы, подходящей для инверсии фаз, смешанной с пластовой водой, обнаруживается очень высокое давление, а в области заднего фронта давление по существу стабилизировано на уровне от 300 до 350 бар/м после образования барьера. Двойная барьерная система существенно не изменяется даже при нагнетании больших объемов воды, то есть создается стабильное сопротивление притоку, которое является хорошей гарантией длительного и эффективного ограничения водопритока в системах-коллекторах и снижения доли воды в газопродуктивных скважинах.

Фиг. 5 демонстрирует результат эксперимента на приток со сходным протоколом нагнетания. Однако в этом случае производили нагнетание жидкости для обработки с композицией согласно предшествующему уровню техники (жидкость для обработки содержала композицию Рr-1). Можно видеть, что при температуре пласта практически полностью отсутствует формирование стабильного барьера, то есть композиция согласно предшествующему уровню техники является абсолютно неподходящей для формирования барьера при температуре пласта и для снижения притока воды в продуктивных скважинах.

При исследовании потребительских свойств композиции по настоящему изобретению неожиданно было обнаружено, что стабильность новой композиции барьерообразующего материала против деструктивных эффектов, повреждавших различные ранее использовавшиеся барьерные структуры, неожиданно повысилась (см. фиг. 6 и 7). В частности, повысилась солеустойчивость, причем верхняя предельная концентрация соли, равная примерно 5 г/дм^3 для ранее использовавшейся композиции, увеличилась до 30 г/дм^3 . Кроме того, верхний температурный предел стабильности увеличился от 100 до 120°C , а максимальная динамическая вязкость гидрогелевого барьера (при градиенте скорости сдвига, равном 8 с^{-1} , 80°C и содержании соли, равном 20 г/дм^3) увеличилась от $10,4$ до $1130 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Диапазон содержания во-

ды, соответствующий вязкости, равной 1100 мПа·с, на графике зависимости вязкости от содержания воды, характеризующем прочность барьера, увеличился от 5,3 до 12,2 мас.% (см. фиг. 8). Это увеличение способности к захвату воды может продлить срок существования барьера для воды на гелевой основе примерно на 50%.

Новый уровень эффективности композиции по настоящему изобретению также подтверждается тем фактом, что при использовании композиций, отличающихся от композиции по настоящему изобретению, невозможно получить барьер с достаточной стабильностью в соленых пластовых водах, содержащих 10 г/дм³ соли. Новая композиция также продемонстрировала значительное снижение чувствительности к рН, что привело к снижению нижнего предела применимости композиции от значения рН пластовой воды, равного 6, до значения рН, равного 4, что показывает, что гидрогели достаточной прочности можно получить даже в слабокислом диапазоне значений рН. Качественный отбор композиций органических гидрогелей, полученных в лабораторных условиях, был проведен следующим образом на основании результатов ранее проведенных экспериментов с практическим применением и последующей оценки характеристик влияния.

1. Первое отборочное испытание было основано на измерении растворимости компонентов гелеобразующих композиций. Если любой из потенциальных компонентов не соллобилизировался или лишь частично соллобилизировался в среднем дистилляте нефти, который составляет основную массу композиции, и если при его использовании никакой другой компонент не мог обеспечить полную соллоблизацию этого компонента, вследствие чего возникала мутность раствора, такой компонент следовало исключить из дальнейшей разработки.

2. Второй отбор был проведен на основании характеристик, определенных на основании практического опыта гелеобразования. Приготовили серию образцов посредством смешивания экспериментальной композиции с реальной пластовой водой в различных пропорциях и измерили динамическую вязкость гелей с использованием градиента скорости сдвига, равного 8 с⁻¹. С использованием этих данных построили графики зависимости вязкости от содержания воды. Для характеристики прочности геля определяли диапазон содержания воды в метастабильном геле, образующемся при заданных значениях вязкости при использовании пластовой воды, как показано на фиг. 3. Во время исследования определили диапазон содержания воды ($\Delta_{\min,100\%}=5\%$), подходящий для формирования высокопрочного барьера, на основании разности содержаний воды в точках пересечения графика с прямой на уровне вязкости, равном 1100 мПа·с, тогда как минимальный достижимый диапазон содержания воды ($\Delta_{\min,100\%}=10\%$) определяли на основании разности содержаний воды в точках пересечения графика прямыми на уровне половинной высоты графика, то есть при вязкости, равной 550 мПа·с ($\Delta_{\min,100\%}=10\%$).

3. На третьем, заключительном этапе отбора производили измерение солеустойчивости и механической прочности против других химических агентов, а также термической стабильности при хранении гелей, полученных с использованием пластовых вод специфического состава из композиций, соответствовавших требованиям к механической прочности (анализ стабильности гелей и их состава); кроме того, измеряли проницаемость композиции и геля, полученного при применении композиции на конкретных использованных или модельных породных формациях.

4. Пределы применимости, определенные на основе лабораторных испытаний используемых сырьевых материалов и характеристик влияния синтезированных стабилизаторов гелей и готовых композиций, приведены в соответствующих таблицах.

Описание примеров осуществления изобретения

Коммерчески доступные рафинированные средние дистилляты нефти, анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества и новые стабилизаторы гелей - синтезированные продукты реакций растительного масла и полиола и растительного масла и полиалканоламина использовали для приготовления иллюстративных композиций по настоящему изобретению. Данные по средним дистиллятам и синтезированным стабилизаторам гелей приведены в табл. 1. Из этих данных видно, что наибольшую массовую долю в композициях по настоящему изобретению составляет преимущественно насыщенная, имеющая узкий диапазон кипения фракция, полученная в процессе заключительного деароматизирующего рафинирования и содержащая преимущественно парафиновые углеводороды. Это подтверждается узким диапазоном кипения дистиллята, предпочтительным для формирования барьера, и характеристическим фактором K_w , равным 11,9, характеризующим его парафиновый характер. Обнаружено, что два средних дистиллята одинаково подходят для создания барьеров, но более высокая температура кипения и поэтому более безопасное обращение с Dunasol 180/220 были признаны предпочтительными для практических применений.

Таблица 1

Фракции углеводородов и характеристики продуктов реакции растительного масла и полиолов из композиции по настоящему изобретению

Характеристики компонента	Средний углеводородный дистиллят		NA-DEA RT	NA-PEG RT	RO-PEG RT	RO-DEA RT
	Dunasol 180/220	Dula-C	-	-	-	-
Торговое наименование	Dunasol 180/220	Dula-C	-	-	-	-
Производитель	MOL Plc.	MOL Plc.	Экспериментальный	Экспериментальный	Экспериментальный	Экспериментальный
d_4^{20} , г/см ³ (ASTM D 1298-12)	0,775-0,795	0,761-0,788	0,88-0,93	0,88-0,93	0,88-0,93	0,88-0,93
Начальная температура кипения, °С (ASTM D 86)	180	135	-	-	-	-
Конечная температура кипения, °С (ASTM D 86)	220	210	-	-	-	-
K_w (спецификация API)	11,9	11,8	-	-	-	-
Содержание S, млн ⁻¹ (ASTM D 1298-12)	Макс. 10	Макс. 10	-	-	-	-
Водное число ¹	-	-	5,8	6,8	6,5	8,9
Количество неизмененного растительного масла, нормировка по площадям пиков, ГПХ ²	-	-	20	28	23	33

¹Способ определения водного числа: этот анализ используют для определения гидрофильно-липофильной природы поверхностно-активных веществ, и он разработан Greenwald, Brown and Fineman (P. Becher, Emulsions, МК Вр., 1965). Взвесить 1 г материала, подлежащего анализу, на аналитических весах и растворить в 30 см³ ранее приготовленной смеси циклогексана и диоксана (содержание циклогексана равно 4%). Затем титровать полученный образец дистиллированной водой до появления устойчивой мутности. Количество см³ дистиллированной воды, необходимое для появления мутности, означающей конец титрования, дает водное число исследуемого материала.

²Определение концентрации не вступившего в реакцию растительного масла: Анализ посредством гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Согласно настоящему изобретению максимальное значение концентрации в композиции продукта реакции равно 35 мас.%, Условия измерения: растворитель (элюент): тетрагидрофуран; объемная скорость растворителя: 1 см³/мин; температура: 35°C; колонки, используемые для разделения: колонки Ultrastayragel с диаметром пор, равным 10000 Å, 1000 Å, 100 Å, соединенные последовательно, детектор показателя преломления.

Стабилизаторы геля, описанные в табл. 1, были получены посредством реакции NA подсолнечного масла технического качества или RO рапсового масла или смеси различных типов NO растительных масел и различных полиольных соединений с использованием щелочных катализаторов. Способ включает смешивание исходного материала растительного масла в нагреваемом реакторе с мешалкой при 25°C с выбранным полиольным реагентом или смесью полиольных реагентов и неорганическим щелочным катализатором. Реагенты - исходное растительное масло и полиол - реагировали в присутствии неорганических щелочей, предпочтительно - КОН или NaOH, в молярном соотношении, составляющем от 0,5 до 1,8, предпочтительно - от 0,7 до 1,4, причем молярное соотношение относится к средней молярной массе растительного масла, рассчитанной на основании общего числа свободных и связанных сложноэфирной связью карбоксильных групп, при температуре от 140 до 200°C, в течение периода времени от 1 до 12 ч, предпочтительно - от 2 до 8 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до температуры, составляющей от 15 до 30°C, и помещали в контейнер.

В использованных рабочих условиях реакции частичной переэтерификации растительного масла или образования его амидов приводили к образованию новых соединений с амидной и/или сложноэфирной связью, содержащих одну или более свободных гидроксильных групп.

В исследованиях эффективности экспериментальных композиций использовали избранные образцы реальной или искусственной реалистичной модельной пластовой воды в широком диапазоне солености (TDS в диапазоне от 3 до 30 г/дм³), соответствующем солености пластовых вод, чаще всего встречаю-

щихся при добыче углеводородов (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики пластовой воды, использованной для оценок эффективности

Обозначение пластовой воды	Происхождение	Общее содержание солей (TDS), г/дм ³	Содержание Na, млн ⁻¹	Содержание хлоридов, млн ⁻¹	pH
MoV-1	Месторождение Alguo	5,0	1164	417	8
MoV-2	Искусственная модельная вода	9,4	3800	5000	5,3
MoV-3	Искусственная модельная вода	20,0	7600	11210	5,5
MoV-4	Искусственная модельная вода	30,1	11070	16310	5,6
Дистиллированная вода	Дистиллированная вода	0	0	0	7

В табл. 3 суммированы типы поверхностно-активных веществ и стабилизаторов геля, использованные в рабочих примерах.

Таблица 3

Характеристики коммерчески доступных поверхностно-активных продуктов и экспериментальных поверхностно-активных веществ, использованных в композициях из рабочих примеров

Обозначение поверхностно-активного вещества	Химический тип	Тип поверхностно-активного вещества	Происхождение
DBS	Соль додецилбензолсульфонат натрия	Анионный	Коммерческий
LES	Соль лауретсульфат натрия	Анионный	Коммерческий
AOS	Соль альфа-олефинсульфонат натрия	Анионный	Коммерческий
GE	Соль дидодецилбензолсульфонат джеффамина	Анионный	Коммерческий
Tween-20	Сорбитана моноолеат	Неионогенный	Коммерческий
KOMAD-704	Сложный эфир элайна и PEG-300	Неионогенный	Коммерческий

Elain-PEG-200E	Сложный эфир элайна и PEG-200	Неионогенный	Коммерческий
Elain-PEG-600E	Сложный эфир элайна и PEG-600	Неионогенный	Экспериментальный
Genapol L3	Лауриловый простой эфир жирного спирта	Неионогенный	Коммерческий
Hostacor 323	Полигликолевый простой эфир жирного спирта	Неионогенный	Коммерческий
NO-PEG-300 RT	Продукт реакции смешанного растительного масла и PEG-300	Неионогенный стабилизатор геля	Экспериментальный
RO-PEG-300 RT	Продукт реакции рапсового масла и PEG-300	Неионогенный стабилизатор геля	Экспериментальный
NA-PEG-300 RT	Продукт реакции подсолнечного масла и PEG-300	Неионогенный стабилизатор геля	Экспериментальный
NA-PEG-200 RT	Продукт реакции подсолнечного масла и PEG-200	Неионогенный стабилизатор геля	Экспериментальный
NA-DEA RT	Продукт реакции подсолнечного масла и диэтаноламина	Неионогенный стабилизатор геля	Экспериментальный
RO-TEA RT	Продукт реакции рапсового масла и триэтаноламина	Неионогенный стабилизатор геля	Экспериментальный
RO-DEA RT	Продукт реакции рапсового масла и диэтаноламина	Неионогенный стабилизатор геля	Экспериментальный

В табл. 4 обобщены полезные свойства продуктов сравнения (примеры Pr-1 и Pr-2), подходящих для пластовой воды с низким содержанием солей (до г/дм^3), согласно предшествующему уровню техники, контрпримеров Ре-4, Ре-5, Ре-6, Ре-7, Ре-8, полученных во время первой стадии разработки настоящего изобретения, и иллюстративной композиции Р-9 согласно настоящему изобретению. Эксперименты были выполнены на колонке природного песчаника длиной 7 см при рабочей температуре, равной 80°C , посредством последовательного нагнетания в общей сложности 20 Vp пластовой воды и 2 Vp композиции по настоящему изобретению.

При исследовании влияния экспериментальных композиций структурную стабильность образовавшихся структурированных высоковязких барьеров оценивали по ширине диапазонов содержания воды, ограниченных значениями вязкости, равными 1100 и 550 мПа·с, которые считывали с характеристической кривой взаимосвязи между динамической вязкостью гидрогелей и содержанием воды. Гель должен, насколько это возможно, сохранять стабильный водонепроницаемый барьер, образовавшийся из него в порах горной породы, при как можно более широком диапазоне содержания воды. Из-за притока текучей среды в пласт-коллектор и разности давлений во время извлечения барьер будет медленно пропускать воду, разрушаться и поступать в добываемый материал во время эксплуатации скважины. Соответственно, чем шире диапазон содержания воды в метастабильном барьерном гидрогеле, тем дольше он сможет выполнять свою функцию барьера для воды. При сравнении данных, приведенных в табл. 4, также было обнаружено, что в случае пластовой воды с низким содержанием солей композиции, соответствующие требованиям к формированию барьеров согласно современным техническим знаниям (примеры Pr-1, Pr-2 и Ре-6), можно приготовить с использованием поверхностно-активных веществ, сходных с известными, или с использованием стабилизатора геля по настоящему изобретению. Поэтому в случае низкого содержания солей, в пределах допустимой погрешности, композиция по настоящему изобретению (Р-9) является столь же эффективной, как и композиции согласно предшествующему уровню техники.

Таблица 4

Примеры растворимости в углеводородах компонентов композиции и выбор компонентов композиции на основании механической прочности (пластовая вода MoV-1: TDS 5 г/дм³)

Характеристики	Номера примеров								
	Pr-1	Pr-2	Pr-3	Pe-4	Pe-5	Pe-6	Pe-7	Pe-8	P-9
Композиция, масс. %									
Dunasol 180/220	80	80	80	80	80	78	80	78	-
Dula-C	-	-	-	-	-	-	-	-	79
DBS	2	0	1	2	2	2	2	-	2
LES	3	5	-	3	3	3	3	7	3
AOS	-	-	4	-	-	-	-	-	-
GE	-	-	-	-	-	-	-	2	-
KOMAD 704	15	15	-	-	-	15	-	11	14
Tween 20	-	-	-	15	-	-	-	-	-
Elain-PEG-200E	-	-	-	-	15	-	-	-	-
Genapol-L3	-	-	-	-	-	2	-	2	-
Elain-PEG-600E	-	-	-	-	-	-	15	-	-
NO-PEG-300RT	-	-	15	-	-	-	-	-	2
Растворимость компонентов	T	T	T	Z	Z	T	FSZ	FSZ	T
Прочность гелей									
DV _{80°C} = при 1100 мПа·с ΔV, масс. % ΔV _{min} = 5 масс. %	11,5	16,0	17,3	-	-	15,2	-	-	12,7
DV _{80°C, 50%} = 550 мПа·с ΔV _{50%} , масс. % ΔV _{50%, min} = 10 масс. %	14,5	21,0	22,1	-	-	19,5	-	-	18,5

P: композиции по настоящему изобретению;

Pr: ранее разработанные эталонные композиции;

Pe: композиции, отличающиеся от композиций по настоящему изобретению;

ΔV_{°C} и DV_{80°C} = диапазон содержания воды в гелях с вязкостью более 1100 мПа·с;

ΔV_{min}: диапазон минимального содержания воды для образования геля;

T: общая растворимость;

Z: мутность при частичной растворимости;

FSZ: разделение фаз, нерастворимо.

В табл. 5 можно сравнить прочностные свойства гелей, полученных с использованием эталонной композиции (пример Pr-1), контрпримеров (Pe-10, Pe-11, Pe-14), отличающихся от композиции по настоящему изобретению, и композиций по настоящему изобретению (примеры P-12, P-13, P-15 и P-16) и различных содержащих соли пластовых вод. Результаты измерений хорошо иллюстрируют различия прочности гелей между гелями согласно предшествующему уровню техники и композициями, содержащими новые компоненты, стабилизирующие гель. Иллюстративная эталонная композиция Pr-1 согласно предшествующему уровню техники и пластовая вода с содержанием соли TDS, равным 9,4 г/дм³, не обеспечивали стабильный гель, поскольку его динамическая вязкость DV_{80°C} равна всего 220 мПа·с. Только дополнительное использование новых стабилизаторов гелей может обеспечить требуемую стабильность геля (примеры P-12, P-13). То же самое можно отметить в случае гелей, полученных с использованием композиций согласно эталонным рецептурам из контрпримеров Pr-1 и Pe-14 и пластовой воды с TDS=14 г/дм³, вязкость которых не возрастала выше 70 мПа·с даже при добавлении других дополнительных поверхностно-активных веществ. В противоположность этому, прочность геля возрастала до подходящего уровня при использовании стабилизатора гелей и изменении массовых долей компонентов (пример P-15).

В случае пластовой воды с TDS=20 г/дм³ ранее разработанная эталонная композиция Pr-1 больше не переходила в гелеобразное состояние (DV_{80°C}=0 мПа·с). Однако в этом случае при добавлении анионного поверхностно-активного вещества LES и неионогенного поверхностно-активного вещества КО-

MAD-704 гель, полученный с использованием двух различных стабилизаторов геля (NA-PEG-300-RT и RO-DEA-RT), уже был стабильным (пример P-16) в соответствии с требованиями к применению.

Таким образом, применение нового типа стабилизаторов геля по настоящему изобретению привело к неожиданному, технически значимому повышению стабильности. Такое повышение солестойкости иллюстрируется кривыми зависимости динамической вязкости от содержания воды на фиг. 6 и 8, а также показанным на фиг. 7 изменением динамической вязкости $DV_{30^{\circ}\text{C}}$ гелей, полученных с использованием композиции по настоящему изобретению и эталонным примером Pr-1, как функции содержания солей (TDS) в пластовой воде, использованной для получения геля. Фиг. 6 и 8, иллюстрирующие взаимосвязь между динамической вязкостью и содержанием воды в гелях, полученных с использованием композиции из примера P-16 и пластовой воды с содержанием соли (TDS), равным 30 г/дм^3 , демонстрируют дальнейший потенциал для повышения солестойкости. Отметим, что фигуры со 2 по 4 фактически являются кривыми с разрывом, поскольку вязкость в диапазоне инверсии фаз также может превышать 5000-8000 мПа·с, что выходит за пределы диапазона измерения датчика реометра Т-С. Поэтому DV_{max} определяли с использованием датчика Т-Ф. Что касается подвижности испытательных образцов в пористых средах, то следует отметить, что тенденции в расчетных данных являются зеркальными изображениями кривых вязкости, что означает, что подвижность текучих сред снижается на несколько порядков при повышении содержания воды.

С учетом того, что большинство пластов-коллекторов углеводородов имеют гораздо более высокую соленость, чем $\text{TDS}=5 \text{ г/дм}^3$, новая композиция является гораздо более важной, чем ранее разработанная текучая среда для обработки, чувствительная к солености. Таким образом, настоящее изобретение решило техническую проблему, которая до сих пор не была решена, так как вследствие воспроизводимости композиции не происходит загрязнения и снижения качества воды в пласте-коллекторе, остающейся после применения. Поскольку композиция основана на биоразлагаемых производных растительных масел, их применение в поверхностно-активной технологии создает меньшую нагрузку на окружающую среду, чем сходные способы, в которых обычно используют более опасные химикаты.

В экспериментальном применении композиции по настоящему изобретению скважину вначале просушивают посредством нагнетания инертного газа, предпочтительно - азота, и/или смешивающегося с водой органического растворителя, предпочтительно - изопропанола, перед обработкой скважины. Для того чтобы облегчить образование гидроструктурированного высоковязкого барьера скважину оставляли в покое на период от 20 дней до 70 дней, предпочтительно - от 30 дней до 50 дней, после чего начинали медленное программированное извлечение в направлении, противоположном нагнетанию в скважину. Продукты начальной добычи в форме жидкой эмульсии подвергали разложению эмульсии. В качестве особого преимущества способов обработки было обнаружено, что композиция могла обеспечить извлечение аккумулированной и сцепленной нефти из площади влияния скважины, которая была диспергирована в жидкости для обработки в форме эмульсии, что приводило к избыточной добыче нефти после начала повторной эксплуатации скважины, которая поступала к сборному пункту и перерабатывалась. Этот эффект, обусловленный сильными пластоочищающими свойствами композиции, особенно выгоден в случае так называемых "верхних" месторождений, расположенных выше выработанных месторождений нефти, то есть для разработки месторождений, имеющих газовую шапку. Кроме того, в соответствии с природой используемой технологии, скважина не будет потеряна даже в случае неудачной обработки, поскольку извлечение всего инжектированного органического материала может даже восстановить исходное состояние скважины. Полевые эксперименты показали, что желаемый эффект не удастся получить в обработанном пласте, если нарушаются технические спецификации (композиция) согласно настоящему изобретению.

Таблица 5

Характеристики прочности различных композиций и гелей, полученных с пластовыми водами различной солености

Характеристики	Номера примеров										
	P-1r	Pe-10	Pe-11	P-12	P-13	Pr-1r	Pe-14	P-15	P-1r	P-15	P-16
Композиция, масс. %	TDS=9,4 г/дм ³					TDS=14 г/дм ³			TDS=20 г/дм ³		
Dunasol 180/220	80	79	78	80	80	80	79	79	79	79	80
DBS	2	-	2	-	-	2	2	-	2	-	-
LES	3	5	3	8	9	3	3	8	3	8	9
KOMAD 704	15	-	15	8	9	15	15	8	15	8	2
NO-PEG-300 RT	-	-	-	4	2	-	-	4	-	4	-
Genapol-L3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SPAN-80	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Изопропиловый спирт, %	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	-
Hostacor 323	-	1	2	-	-	-	1	-	-	-	-
RO-PEG-300 RT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9
Растворимость компонентов	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T
Прочность гелей											
DV _{80°C} = при 1100 мПаc ΔV, масс. % ΔV _{min} = 5 масс. %	-	-	-	10,0	10,0	-	-	7,7	-	7,7	12,0
DV _{80°C, 50%} = 550 мПаc ΔV _{50%,} масс. % ΔV _{50%, min} = 10 масс. %	-	-	-	15,5	14,0	-	-	11,7	-	11,7	17,5
DV _{min} , 1100 мПаc	220	806	77	>1100	>1100	68	37	>1100	10	>1100	>1100

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для стимуляции скважин для добычи углеводородов, основанная на коллоидной дисперсной системе, подходящей для инверсии фаз, которая содержит:

а) от 70 до 80 мас.% очищенного среднего дистиллята нефти, имеющего температуру кипения в диапазоне от 135 до 240°C, плотность d_{4}^{20} , составляющую от 0,77 до 0,795 г/см³, и имеющего характеристический фактор Ватсона K_w , составляющий от 11,6 до 12,2,

б) от 2 до 12 мас.% анионного поверхностно-активного вещества, где анионное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из соли щелочного металла алкилбензолсульфоновой кислоты с линейной алкильной цепью, или соли щелочного металла альфа-олефинсульфоновой кислоты, имеющей среднее число атомов углерода, составляющее от 10 до 16, или сульфата простого эфира альфа-спирта, имеющего число атомов углерода, составляющее от 10 до 14, или любой их смеси;

в) от 1 до 25 мас.% неионогенного поверхностно-активного вещества, где неионогенное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из жирных кислот со средним числом атомов углерода, составляющим от 14 до 20, и сложных эфиров жирных кислот, полученных посредством реакции полиэтиленгликолей или полиспиртов, имеющих среднюю молекулярную массу M_n , составляющую от 200 до 650, или любой их смеси;

г) от 1 до 25 мас.% продукта реакции растительного масла и органического соединения, содержащего по меньшей мере две свободные гидроксильные группы и по меньшей мере один внутримолекулярный атом кислорода и/или азота, причем это органическое соединение, образующее продукт реакции, представляет собой органический полиол, имеющий среднюю молекулярную массу M_n , составляющую от 200 до 650, или полиалканоламин, или олигомер глицерина, или любую их смесь, причем указанный продукт реакции содержит до 35 мас.% непрореагировавшего растительного масла.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что анионное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из натриевой соли додецилбензолсульфоната, натриевой соли сульфоната лаури-

лового простого эфира, натриевой соли альфа-олефинсульфоната и соли дидодецилбензолсульфоната джеффамина, или любой их смеси.

3. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что неионогенное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из сложного эфира элайна и полиэтиленгликоля (PEG), сорбитана моноолеата, лаурилового простого эфира жирного спирта, простого эфира полигликоля и жирного спирта, полиэтокселированного сорбитана лаурата и нонилфенолполиэтоксилата, или любой их смеси.

4. Композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что органический полиол является полиалкиленгликолем или блок-сополимером полиалкиленгликолей, предпочтительно - полиэтиленгликолем, полипропиленгликолем, более предпочтительно - PEG 200 или PEG 300.

5. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что полиалканоламин является диэтаноламином или триэтаноламином.

6. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что олигомер глицерина является диглицерином или триглицерином.

7. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что очищенный средний дистиллят нефти имеет температуру кипения в диапазоне от 180 до 220°C.

8. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что очищенный средний дистиллят нефти имеет характеристический фактор Ватсона K_w , составляющий от 11,8 до 12,0.

9. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что неионогенное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из жирных кислот со средним числом атомов углерода, составляющим от 14 до 20, и сложных эфиров жирных кислот, полученных посредством реакции полиэтиленгликолей или полиспиртов, имеющих среднюю молекулярную массу M_n , равную 300, или любой их смеси.

10. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что растительное масло представляет собой подсолнечное масло или рапсовое масло.

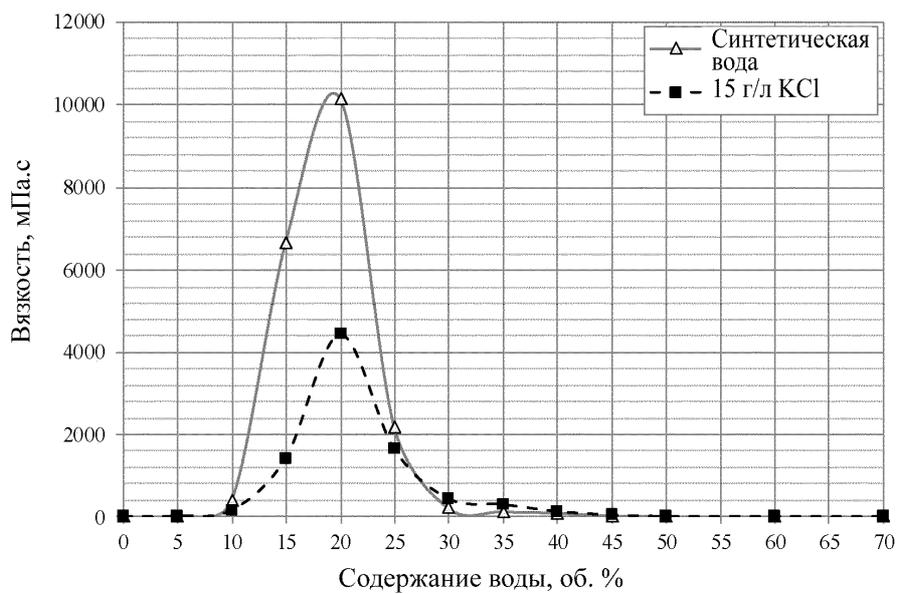
11. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что полиол представляет собой полиалкиленгликоль.

12. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что полиол имеет среднюю молекулярную массу M_n , равную 300.

13. Способ химической стимуляции для снижения доли воды в продуктивных скважинах и/или для регулирования профилей потоков в непосредственной близости от водонагнетательных скважин, который включает стадию нагнетания композиции по пунктам с 1 по 12 в продуктивную скважину или водонагнетательную скважину.



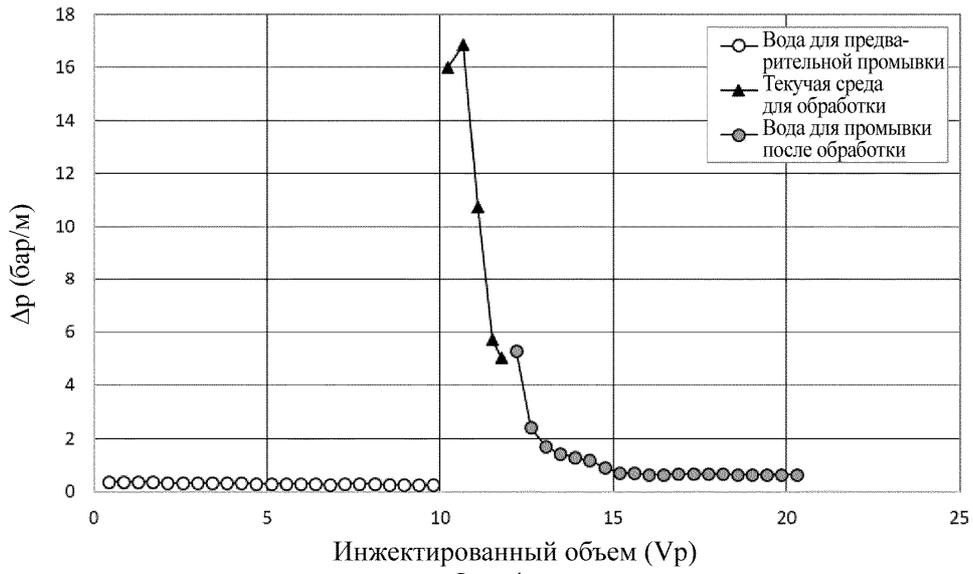
Фиг. 1



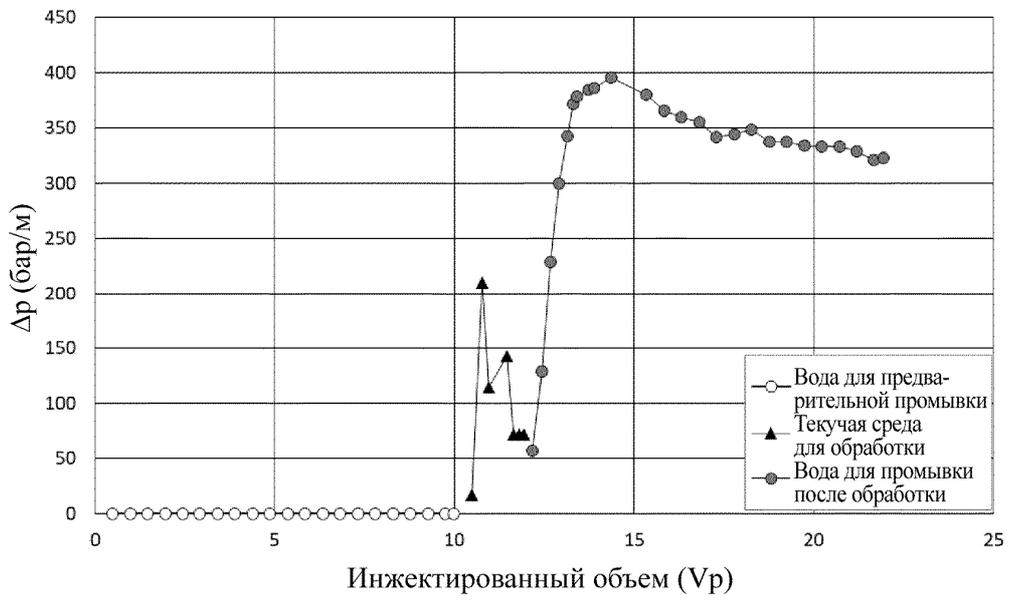
Фиг. 2



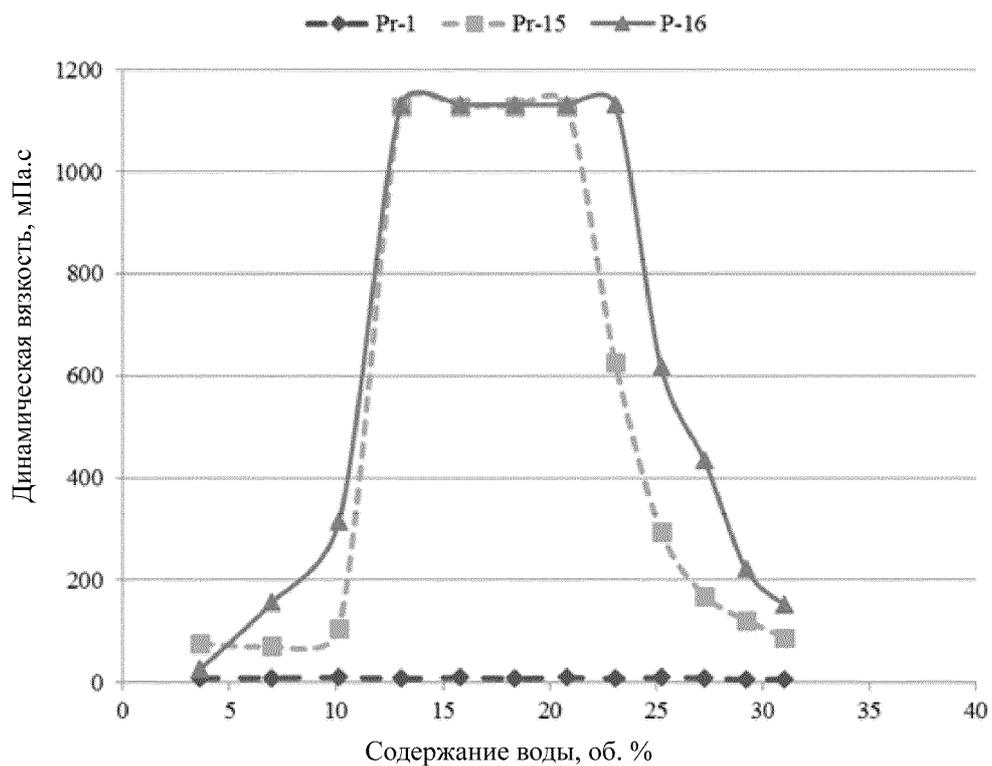
Фиг. 3



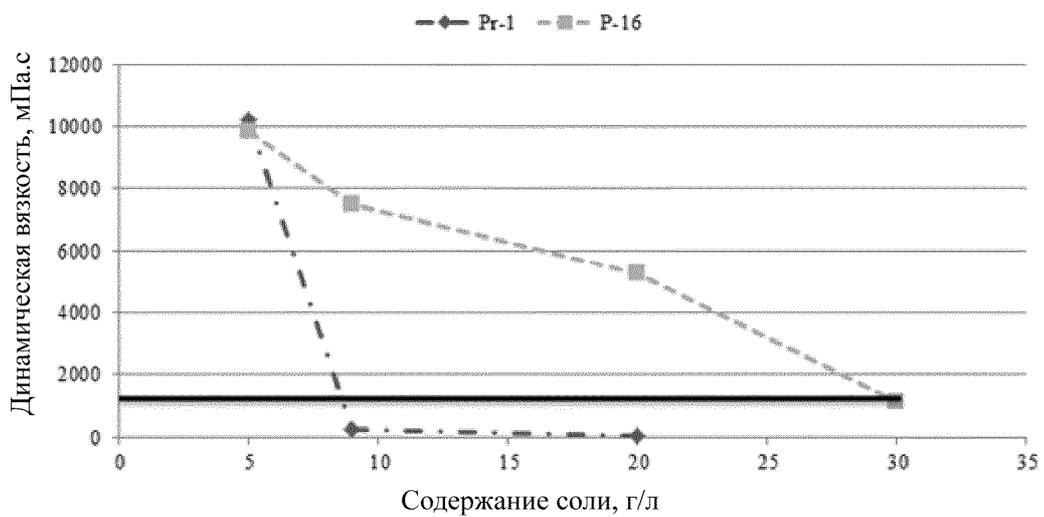
Фиг. 4



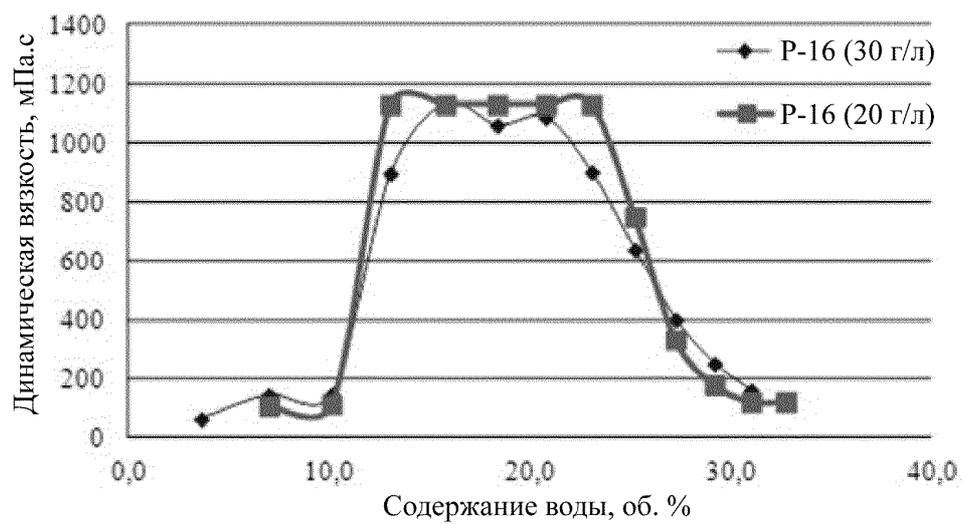
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8

