

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046475**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.03.19

(51) Int. Cl. **C09K 8/36 (2006.01)**
C09K 8/508 (2006.01)

(21) Номер заявки
202192482

(22) Дата подачи заявки
2020.03.19

(54) **СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДЫ В ДОБЫВАЮЩУЮ
СКВАЖИНУ УГЛЕВОДОРОДНОГО ФЛЮИДА ИЗ ПОДЗЕМНОГО ПЛАСТА**

(31) **102019000004191**

(56) **US-A-4330450**
EP-A2-0107226
US-A1-2009270280

(32) **2019.03.22**

(33) **IT**

(43) **2021.12.10**

(86) **PCT/IB2020/052536**

(87) **WO 2020/194145 2020.10.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
**Дель Гаудио Лучилла, Альбонико
Паола, Беллони Алессандра,
Москателли Давиде, Чезана Альберто
(IT)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу ингибирования проникновения воды в добывающую скважину углеводородного флюида из подземного пласта, содержащему подачу эмульсии воды в масле, содержащей маслянистую дисперсионную среду, водную дисперсную фазу, содержащую множество частиц по меньшей мере одного гидрогеля, содержащего по меньшей мере один катионный полимер; размещение указанной эмульсии воды в масле в контакте с указанным подземным пластом. Настоящее изобретение также относится к составу для обработки пристольной зоны для скважин по добыче углеводородных флюидов, содержащему вышеупомянутую эмульсию воды в нефти, и соответствующему процессу подготовки.

B1

046475

046475
B1

Настоящее изобретение относится к способу ингибирования проникновения воды в добывающую скважину углеводородного флюида из подземного пласта.

В частности, настоящее изобретение относится к способу ингибирования проникновения воды в добывающую скважину углеводородного флюида из подземного пласта, который включает закачку в пласт состава для обработки приствольной зоны, содержащего по меньшей мере одно химическое соединение, способное набухать за счет селективного поглощения присутствующей в нем пластовой воды (т.е. попутной воды), путем изменения локальной проницаемости пласта и, таким образом, блокирования проникновения дополнительной воды в добывающую скважину. Состав для обработки приствольной зоны представлен в виде дисперсии водной фазы в масляной дисперсионной среде. Эта рецептура заставляет закачиваемое соединение взаимодействовать главным образом или даже исключительно с пластовой водой, а не с остаточной водой, таким образом, не влияя на подвижность углеводородного флюида.

Для целей настоящего описания выражение "углеводородный флюид" означает флюид, содержащий углеводороды или в основном содержащий углеводороды, в газообразном, жидком состоянии или в форме газожидкостной смеси природного происхождения, присутствующий в подземном или подводном горном образовании, такой как нефть или природный газ. Нефть может опционально содержать воду в диспергированной форме. Далее в настоящем описании термины "нефть" и "масло" используются в качестве альтернативы.

Для целей настоящего описания выражение "остаточная вода" означает долю воды, присутствующей в порах горной породы, содержащей углеводородный флюид, или в пространствах между зернами породы, которые составляют эту формацию; остаточная вода, удерживаемая в пласте главным образом под действием сил поверхностного натяжения, практически не удаляется во время извлечения углеводородного флюида из пласта.

Для целей настоящего описания выражение "пластовая вода" означает долю воды, присутствующую в горной породе, содержащей углеводородный флюид, который может быть удален из пласта вместе с извлеченным углеводородным флюидом. Пластовая вода (или "попутная вода" в качестве альтернативного термина) может образовываться, например, путем инфильтрации воды из водоносного горизонта, расположенного вблизи пласта, или путем впрыска воды или пара в подпочву, осуществляемого для вытеснения флюида в сторону добывающей скважины.

Наличие воды в сочетании с углеводородным флюидом, извлеченным из подземного пласта, является проблемой, имеющей большое экономическое значение в области добычи нефти и, как правило, в газовой и нефтяной промышленности.

Извлечение углеводородного флюида в смеси с водой снижает эффективность извлечения самого флюида, увеличивает затраты и габариты оборудования, необходимого для разделения воды, увеличивает общие затраты на извлечение флюида и, наконец, создает проблему утилизации отделенной воды, которая загрязнена углеводородами.

Извлечение воды вместе с углеводородным флюидом из нефтяной скважины, помимо того, что приводит к частым перерывам в операциях по добыче, с тем чтобы обеспечить возможность осуществления мер по сдерживанию проникновения воды, в некоторых случаях может достигать такой степени, что приводит к закрытию скважины заранее, тем самым препятствуя полной эксплуатации нефтяного месторождения (например, когда нефтяное месторождение расположено вблизи водоносного горизонта).

В современном мире известны различные способы снижения извлечения воды из нефтяной скважины. Один из этих способов предусматривает закачку в пластовую породу химических соединений, таких как полимеры, гели и пены, способных образовывать механический барьер, непроницаемый для воды, блокирующий преимущественные пути воды в горной породе к добывающей скважине. Механический барьер может быть получен путем взаимодействия *in situ* (на месте), т.е. в подземной формации, двух или более реагентов, вводимых отдельно, которые образуют непроницаемое для воды барьерное соединение.

Известные на современном уровне способы ингибирования проникновения воды в добывающую скважину углеводородного флюида из подземного пласта имеют несколько недостатков.

Во-первых, эффект уменьшения проникновения воды является кратковременным. Это приводит к частым перерывам в добыче, что позволяет осуществлять дальнейшие заправки состава для обработки приствольной зоны в пласт с последующим снижением производственных мощностей.

Во-вторых, соединения, вводимые в соответствии со способами известного уровня техники, обладают низкой селективностью по отношению к пластовой воде. Эти соединения, по сути, также могут взаимодействовать с остаточной водой или даже с водой, диспергированной или эмульгированной в нефти, также вызывая снижение подвижности углеводородного флюида и, следовательно, его выхода при извлечении.

Для преодоления вышеупомянутых недостатков в заявке WO 2016/166672 заявитель описал состав для обработки приствольной зоны, содержащий частицы гидрогелей с микрометрическими или нанометрическими размерами. Этот состав для обработки приствольной зоны содержит дисперсию или эмульсию в органическом растворителе сополимера, образованного по меньшей мере одним (мет)акриловым мономером и по меньшей мере одним сомономером, содержащим по меньшей мере одну этиленовую

ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь. Этот состав для обработки приствольной зоны очень эффективен в сдерживании проникновения воды в добывающие скважины углеводородных флюидов благодаря высокой селективности микрогелей и наногелей по отношению к воде.

Несмотря на продемонстрированные отличные характеристики, на эффективность гидрогелей, описанных в WO 2016/166672, влияет содержание солей в воде, присутствующей в пласте. Фактически, было замечено, что вышеуказанные гидрогели демонстрируют высокую способность к набуханию, т.е. набуханию за счет поглощения воды, когда соленость воды находится в диапазоне 10-80 г/л. В водах с более высоким содержанием соли (соленость > 80 г/л) гидрогели, как правило, поглощают мало воды или вытесняют уже поглощенную воду.

Еще одним недостатком известных в данной области составов для обработки приствольной зоны на основе гидрогеля является не всегда эффективная адгезия частиц гидрогеля к поверхности пластовой породы. Фактически, в некоторых случаях, особенно в тех случаях, где пластовые флюиды добываются под высоким давлением, возможно, что операции по добыче углеводородного флюида, выполняемые после обработки скважины составами для обработки приствольной зоны на основе вышеупомянутых гидрогелей, также влекут за собой извлечение тех же гидрогелей. Поэтому желательно иметь составы для обработки приствольной зоны, способные обеспечить более длительное и прочное размещение полимерного материала гидрогеля в обрабатываемом пласте.

С учетом вышеуказанного уровня техники Заявитель поставил перед собой основную задачу преодоления отмеченных выше недостатков способов, известных на современном уровне техники, по крайней мере частично.

В рамках этой задачи целью настоящего изобретения является создание способа ингибирования проникновения воды в добывающую скважину углеводородного флюида, который позволяет эффективно уменьшить количество воды, извлекаемой вместе с углеводородным флюидом, тем самым устраняя недостатки, связанные с деятельностью по отделению воды от углеводородного флюида и удалению воды, загрязненной углеводородами.

Второй целью настоящего изобретения является создание способа ингибирования проникновения воды в добывающую скважину углеводородного флюида, который может быть эффективно использован в пластах, характеризующихся горными породами, имеющими различные геологические характеристики (например, пористость, наличие трещин и т.д.).

Еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение способа ингибирования проникновения воды в добывающую скважину углеводородного флюида, который может быть применен в присутствии пластовой воды, имеющей соленость в широком диапазоне значений, причем способ может быть эффективно применен, в частности, даже в присутствии пресной воды или воды с высоким содержанием соли.

В настоящее время заявитель обнаружил, что эти и другие цели, которые будут лучше проиллюстрированы в последующем описании, могут быть достигнуты с помощью состава для обработки приствольной зоны, содержащего микрометрическую или нанометрическую дисперсию водной фазы в масле, где водная дисперсная фаза содержит частицы гидрогеля, содержащего цепочки катионного полимера, полученного, например, из мономеров, содержащих по меньшей мере одну катионную группу (например, первичную, вторичную, третичную или четвертичную аммониевую группу).

Фактически, было замечено, что присутствие катионных групп на полимере приводит к образованию гидрогелей на основе катионных полимеров с высокой способностью к набуханию по отношению к воде. Предпочтительно, на водопоглощающие и удерживающие свойства этих гидрогелей мало влияет степень солености воды, в частности, если соленость обусловлена присутствием двухвалентных катионов (например, Ca^{2+} , Mg^{2+}), которые в большей степени влияют на производительность гидрогелей известного уровня техники.

Удивительно, но более того, гидрогели, содержащие катионные полимеры, более прочно связываются с карбонатными породами, вероятно, из-за электростатических взаимодействий, которые устанавливаются между положительными зарядами полимера и отрицательными зарядами, присутствующими на поверхности карбонатных пород. Таким образом, после размещения внутри пласта материалы в соответствии с настоящим изобретением изменяют проницаемость горной породы более стабильным и долговечным способом, чем гидрогели известного уровня техники.

Гидрогели, описанные здесь, в дополнение к высокой водопоглощающей способности, стабильны при температуре и солености воды, типичных для нефтяного или газового пласта (например, при температуре в диапазоне 50-90°C).

В частности, набухшие от воды гидрогели могут противостоять длительному контакту с водой с высоким содержанием солей, не подвергаясь значительной структурной деградации.

В соответствии с первым аспектом, настоящее изобретение, следовательно, касается способа ингибирования проникновения воды в добывающую скважину углеводородного флюида из подземного пласта, который включает

подачу эмульсии воды в масле, содержащей масляную дисперсионную среду,

водную дисперсную фазу, содержащую воду и множество частиц по меньшей мере одного гидрогеля, содержащего по меньшей мере один катионный полимер, причем указанный катионный полимер не содержит никаких анионных единиц/групп;

размещение указанной эмульсии воды в масле в контакте с указанным подземным пластом.

Согласно второму аспекту настоящее изобретение относится к составу для обработки приствольной зоны для добывающих скважин углеводородных флюидов, содержащему эмульсию воды в масле, содержащую

масляную дисперсионную среду,

водную дисперсную фазу, содержащую множество частиц по меньшей мере одного гидрогеля, содержащего по меньшей мере один катионный полимер, где указанный катионный полимер не содержит анионных звеньев/групп.

Указанный состав для обработки приствольной зоны эффективен в настоящем способе, что позволяет снизить обводненность при операциях по изоляции водоносных горизонтов в добывающей скважине углеводородного флюида из подземного пласта.

Согласно еще одному аспекту, настоящее изобретение относится к способу получения эмульсии воды в масле, содержащей

масляную дисперсионную среду,

водную дисперсную фазу, содержащую множество частиц по меньшей мере одного гидрогеля, содержащего по меньшей мере один катионный полимер,

указанный процесс включает следующие последовательные этапы:

подачу масляной дисперсионной среды, содержащей по меньшей мере один маслянистый флюид;

подачу водной дисперсной фазы, содержащей воду, по меньшей мере один мономер, имеющий по меньшей мере одну катионную группу, и, опционально, по меньшей мере один сомономер;

эмульгирование указанной водной дисперсной фазы в указанной масляной дисперсионной среде в присутствии по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества и по меньшей мере одного инициатора радикальной полимеризации, образующего свободные радикалы для полимеризации указанного мономера, имеющего по меньшей мере одну катионную группу и опционально указанного сомономера.

Для целей настоящего описания и формулы изобретения глагол "включать" и все термины, вытекающие из него, как они используются здесь в описании и в формуле изобретения, также включают значение глагола "состоять из" и терминов, вытекающих из него.

Числовые пределы и интервалы, выраженные в настоящем описании и прилагаемых формулах, также включают упомянутое числовое значение или числовые значения. Кроме того, все значения и подинтервалы предельного или числового интервала должны рассматриваться как специально включенные, как если бы они были явно упомянуты.

Для целей настоящего описания термин "эмульсия воды в масле" (также называемая "инвертная эмульсия") означает дисперсию, содержащую по меньшей мере две несмешивающиеся фазы. Эти несмешивающиеся фазы включают масляную дисперсионную среду (также называемую "внешней фазой") и водную дисперсную фазу (также называемую "внутренней фазой"). Водная дисперсная фаза диспергируется в дисперсионной среде в виде капель, в случае, если фаза в основном жидкая, как в процессе приготовления состава для обработки приствольной зоны, или в виде частиц, в случае, если водная фаза в основном гелеобразна, как в случае состава для обработки приствольной зоны, полученного после полимеризации. Термин "капля" или "частица" используется в настоящем описании применительно к дискретным частям дисперсной фазы в дисперсионной среде без каких-либо последствий в отношении формы, размеров или других характеристик частиц. Указанные капли или частицы в соответствии с настоящим изобретением также определяются как микрометрические или нанометрические в отношении их размеров менее 1 мм и более 1 мкм или более 10 нм и до 1 мкм соответственно.

Для целей настоящего описания "частица (или капля) гидрогеля" представляет собой частицу или каплю, которая содержит трехмерную структуру (сеть) гидрофильных полимерных цепей, которые практически нерастворимы в воде; указанная трехмерная структура может быть коллоидным гидрогелем, в котором вода является дисперсионной средой. В составе для обработки приствольной зоны в соответствии с настоящим изобретением указанные капли или отдельные частицы гидрогеля, которые составляют эмульсию, определяемую здесь как вода в масле, предпочтительно содержат минимальное количество воды по весу, более предпочтительно меньшее или равное количеству по весу катионного полимера. Таким образом, можно получить гидрогель с высокой концентрацией полимера, который обеспечивает высокое набухание после размещения в нужном месте пласта.

Способ в соответствии с настоящим изобретением позволяет повысить эффективность извлечения углеводородного флюида, такого как нефть или природный газ, предпочтительно нефть, из подземного пласта.

Способ в соответствии с настоящим изобретением может быть выгодно использован для повышения эффективности извлечения как жидкого флюида, такого как нефтяное масло, так и газообразного флюида, такой как природный газ.

Способ в соответствии с настоящим изобретением основан на размещении внутри пласта по мень-

шей мере одной эмульсии воды в масле, содержащей множество частиц гидрогеля, содержащего по меньшей мере один катионный полимер, который способен избирательно взаимодействовать с водой пласта, поглощая ее в своей трехмерной структуре. Набухание гидрогеля после поглощения воды предотвращает или, по крайней мере, замедляет проникновение углеводородного флюида в добывающую скважину.

Способ изобретения может быть применен к горным породам, имеющим различные геологические характеристики. В частности, способ подходит для уменьшения проникновения воды в преимущественно трещиноватые горные породы или преимущественно пористые горные породы.

Кроме того, способ изобретения эффективен даже для вод с относительно высокой соленостью до 150 г/л.

Инвертная эмульсия воды в масле согласно настоящему изобретению содержит по меньшей мере одну масляную непрерывную фазу, в которой диспергирована водная дисперсная фаза, содержащая вышеупомянутые катионные полимеры.

Эмульсия воды в масле в соответствии с настоящим изобретением не предусматривает использования какого-либо самоинвертирующего агента, такого как сульфосукцинатное поверхностно-активное вещество.

Масляная дисперсионная среда может содержать любой маслянистый флюид, подходящий для этой цели. Масляная дисперсионная среда выполняет функцию транспортировки частиц гидрогеля в горной породе до их контакта с пластовой водой, пересекая нефтяное масло, которая может присутствовать.

Маслянистый флюид, используемый для целей настоящего изобретения, практически нерастворим в воде и растворим или частично растворим в нефти. Термин "практически нерастворимый в воде" означает, что маслянистый флюид имеет растворимость в воде при 25°C ниже или равна 5 г/л, предпочтительно ниже или равна 1 г/л.

Термин "частично растворимый в нефти" означает, что маслянистый флюид имеет растворимость в нефти при 25°C, равную или превышающую 100 г/л.

Предпочтительно, чтобы маслянистый флюид находился в жидком состоянии в диапазоне температур, используемых в добывающих скважинах, особенно в диапазоне от -5 до 90°C. Маслянистый флюид может быть полярным или, предпочтительно, неполярным.

Предпочтительные примеры маслянистых флюидов, пригодных для целей настоящего изобретения являются: углеводородные растворители C₆-C₂₅, более предпочтительно C₁₀-C₁₅, алифатические или ароматические (например, керосин); амиды с числом атомов углерода от 7 до 25; спирты с числом атомов углерода от 7 до 25; эфиры с числом атомов углерода от 7 до 25 (например, диэтиловый эфир, диоктиловый эфир, дифениловый эфир); эфиры с числом атомов углерода от 7 до 25; кетоны с числом атомов углерода от 7 до 25.

Углеводородные маслянистые флюиды особенно предпочтительны, например, маслянистые флюиды на рынке под названием LAMIX 30® (смесь C₁₁-C₁₄ углеводородов, содержащие n-алканы, изоалканы, циклические углеводороды (содержание ароматических углеводородов не более 2% от массы смеси)) и Versalis E-solv G® (смесь алифатических и ароматических углеводородов).

Другими примерами маслянистых флюидов, подходящих для целей настоящего изобретения, являются: лигроин, керосиновые фракции, дизельное и биодизельное топливо, ароматические растворители, такие как ксилол, толуол и тетралин.

Масляная дисперсионная среда может содержать смесь двух или более маслянистых флюидов.

Выбор маслянистого флюида может зависеть от нескольких факторов, например, от полярности извлекаемого углеводородного флюида, от совместимости маслянистого флюида с окружающей средой и других факторов. Специалист в данной области техники также с помощью настоящего описания может выбрать маслянистый флюид, подходящий для конкретного применения настоящего изобретения.

В одном варианте осуществления маслянистый флюид может присутствовать в эмульсии воды в масле в количестве в диапазоне 50-99% по весу эмульсии воды в масле.

В одном варианте осуществления масляная дисперсионная среда может присутствовать в массовом соотношении по отношению к водной дисперсной фазе в диапазоне от 50:50 до 95:5.

Водная дисперсная фаза содержит множество частиц по меньшей мере одного гидрогеля, содержащего воду и по меньшей мере один катионный полимер.

Предпочтительно катионный полимер содержит по меньшей мере одну мономерную единицу, соответствующую водорастворимому мономеру, имеющему по меньшей мере одну полимеризуемую ненасыщенность этилена и по меньшей мере одну катионную группу, предпочтительно аммониевую группу. Предпочтительно, вышеупомянутая аммониевая группа представляет собой группу -N⁺-R¹R²R³, где R¹, R² и R³, одинаковые или разные, представляют собой H или C₁-C₄-алкильную группу.

Термины "мономер" и "мономерное звено", соответствующие указанному мономеру, как они используются здесь в описании и в формуле изобретения, относятся к полимеризуемым соединениям и к соответствующим структурным звеньям, полученным из них после полимеризации, которые связываются друг с другом, приводя к образованию полимера (или сополимера, если он образован из мономеров

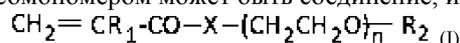
или состоит из мономерных звеньев, отличающихся друг от друга). При полимеризации этиленненасыщенных мономеров с механизмом полиприсоединения мономер и соответствующая мономерное звено имеют одинаковую исходную формулу.

Катионные мономеры, пригодные для образования полимерных гидрогелей в соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно выбирают из водорастворимых солей [2-(метакрилоил-окси)этил]триметиламмония, 2-(акрилоилокси)этилтриметиламмония и их смесей. Предпочтительными водорастворимыми солями являются галогениды, более предпочтительно хлориды или бромиды.

Катионные полимеры могут быть катионными гомополимерами или катионными сополимерами. В предпочтительном варианте осуществления катионные полимеры представляют собой катионные сополимеры, полученные, начиная с одного или нескольких катионных мономеров и одного или нескольких (гидрофильных сомономеров) без катионных групп. Использование гидрофильных сомономеров без катионных групп позволяет модулировать гидрофильные свойства катионного полимера, а следовательно, и гидрогеля, без введения чрезмерного количества положительных зарядов на полимерной цепи, что может сделать эмульсию нестабильной.

В одном варианте осуществления гидрофильный сомономер содержит по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь.

Например, гидрофильным сомономером может быть соединение, имеющее формулу (I) ниже



где R₁ - это H или CH₃;

R₂ выбирается из H, C₁-C₄-алкила или акрилатной группы COCR₃=CH₂, где R₃ представляет собой H или CH₃;

X - это O или NH;

n - целое число в диапазоне от 0 до 500, предпочтительно в диапазоне от 0 до 200, еще более предпочтительно в диапазоне от 4 до 100.

В предпочтительном варианте осуществления в приведенной выше формуле (I) X представляет собой атом кислорода, причем сомономером при этом является акриловая или метакриловая кислота или (поли)оксиэтиловый эфир указанных кислот.

В другом предпочтительном варианте осуществления в приведенной выше формуле (I) X представляет собой NH-группу, причем сомономером при этом является акриламидный мономер.

В особо предпочтительном варианте осуществления сомономер формулы (I) имеет только одну этиленовую ненасыщенность, то есть, сомономер формулы (I) R₁ представляет собой CH₃, R₂ выбирается из H и C₁-C₄-алкила, X представляет собой O или NH, а "n" представляет собой целое число в диапазоне 4-50.

В другом предпочтительном варианте осуществления сомономер формулы (I) представляет собой дифункциональный мономер, содержащий по меньшей мере две этиленовые ненасыщенности.

Предпочтительно, сомономер формулы (I) имеет молекулярную массу в диапазоне 200-10000 Да, более предпочтительно в диапазоне 200-5000 Да, еще более предпочтительно в диапазоне 200-3000 Да.

В особенно предпочтительном варианте осуществления гидрофильный сомономер выбран из: акрилата метилового эфира поли(этиленгликоля), метакрилата метилового эфира поли(этиленгликоля), акриламида, метакриламида и их смесей.

Акрилат метилового эфира поли(этиленгликоля) или метакрилат метилового эфира поли(этиленгликоля) предпочтительно имеют молекулярную массу в диапазоне 200-10000 Да, предпочтительно в диапазоне 200-5000 Да, более предпочтительно в диапазоне 200-3000 Да.

В настоящем описании молекулярные массы полимеров выражены как среднее значение по массе (M_w), которое может быть определено, например, с помощью гелепроникающей хроматографии (GPC).

Предпочтительно, соотношение между общим весом гидрофильных сомономеров и суммой веса катионных мономеров и опциональных сомономеров находится в диапазоне от 1 до 50%, предпочтительно в диапазоне от 3 до 40%, еще более предпочтительно в диапазоне от 5 до 35%. В другом варианте осуществления весовое соотношение указанного сомономерного звена и указанного мономерного звена находится в диапазоне 5-50%, предпочтительно в диапазоне 10-35%, еще более предпочтительно в диапазоне 20-30%.

Для целей настоящего описания и прилагаемой формулы изобретения, если не указано иное, общий вес катионных мономеров и опциональных сомономеров не включает вес каких-либо сшивающих агентов.

Частицы гидрогеля могут иметь средний диаметр в широком диапазоне значений. Например, в одном варианте осуществления частицы гидрогеля могут иметь средний диаметр в диапазоне 1-1000 мкм, предпочтительно в диапазоне 5-500 мкм, более предпочтительно в диапазоне 10-200 мкм. Для целей настоящего описания гидрогели, имеющие частицы таких размеров, также называются "микроргелями".

Размеры микроргелей сопоставимы с размерами трещин в трещиноватых горных породах. Таким образом, микроргели в соответствии с настоящим изобретением могут быть с выгодой использованы для ингибирования проникновения воды в добывающую скважину, расположенную в трещиноватом горном

пласте.

В другом варианте осуществления частицы гидрогеля могут иметь средний диаметр в диапазоне 10-500 нм, более предпочтительно в диапазоне 50-300 нм. Для целей настоящего описания гидрогели, имеющие частицы таких размеров, также называются "наногелями". Таким образом, наногели в соответствии с настоящим изобретением могут быть с выгодой использованы для ингибирования проникновения воды в добывающую скважину, расположенную в пористых горных породах, где поры пласта имеют в среднем размеры порядка нанометров.

Средний диаметр частиц вышеупомянутых микрогелей и наногелей может быть определен с помощью измерений динамического рассеяния света (DLS) или, в случае микрогелей, также с помощью составного микроскопа.

Эмульсии воды в масле в соответствии с настоящим изобретением могут быть получены с помощью способов и устройств, известных в данной области техники. В частности, микрогели могут быть получены обратной суспензионной полимеризацией или обратной миниэмульсионной полимеризацией.

В одном варианте осуществления обратная суспензионная полимеризация может быть выполнена путем эмульгирования водной дисперсной фазы, содержащей воду и по меньшей мере один катионный мономер, в масляной дисперсионной среде, содержащей по меньшей мере один маслянистый флюид, в присутствии по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества и по меньшей мере одного инициатора радикальной полимеризации.

В присутствии инициатора полимеризации и поверхностно-активного вещества мономер и сомономер вступают в реакцию и образуют частицы сополимера, которые остаются заключенными в каплях, образующих прерывистую фазу эмульсии.

Инициатором радикальной полимеризации предпочтительно является водорастворимое или диспергируемое соединение. Классами инициаторов, которые могут быть использованы для целей настоящего изобретения, являются, например: молекулы атомов галогена, гидропероксиды, азосоединения и персульфаты.

Для получения инвертной эмульсии, в которой частицы гидрогелевого полимера имеют средний размер порядка 1-1000 микрометров (микрогелей), предпочтительно использовать термически активируемые инициаторы радикальной полимеризации, т.е. соединения, которые после повышения температуры разлагаются, образуя свободные радикалы, способные инициировать реакцию полимеризации мономеров и сомономеров, если таковые имеются.

Реакцию полимеризации, инициируемую термически активируемыми инициаторами, предпочтительно проводят при температуре в диапазоне от 30 до 120°C в соответствии с типом используемого инициатора, предпочтительно при температуре ниже или равной 90°C, чтобы избежать разрушения полимерных цепей.

Для получения инвертной эмульсии, в которой частицы гидрогелевого полимера имеют средний размер в диапазоне от 10 до 500 нанометров (наногели), предпочтительно использовать инициаторы окислительно-восстановительной полимеризации. Окислительно-восстановительные инициаторы содержат два соединения, способные взаимодействовать между собой посредством реакции восстановления оксида, образуя радикалы, необходимые для инициирования реакции полимеризации. Примером окислительно-восстановительной пары, используемой в качестве инициатора полимеризации, является пара ионов персульфата/метабисульфита.

Реакция полимеризации, инициируемая окислительно-восстановительной парой, предпочтительно протекает при температуре в диапазоне 0-50°C, более предпочтительно 0-30°C.

В целом, общая концентрация инициатора полимеризации находится в диапазоне 0,1-10% по массе по отношению к массе мономеров, которые принимают участие в полимеризации.

В случае микрогелей инициатор предпочтительно добавляют в водную фазу в концентрации в диапазоне 0,1-2,5% по массе по отношению к массе мономеров, которые принимают участие в полимеризации.

В случае наногелей предпочтительно каждый из двух инициаторов окислительно-восстановительной пары добавляют в соответствующую масляную дисперсионную среду и водную дисперсную фазу в концентрации в диапазоне 1,0-3,0% по весу инициатора, отнесенного к весу фазы, к которой он добавляется.

Обратная суспензионная или обратная миниэмульсионная полимеризация проводится в присутствии по меньшей мере одного эмульгатора для стабилизации эмульсии. Эмульгирующий агент может быть включен в дисперсионную среду, в дисперсную фазу или в обе фазы.

Предпочтительно эмульгирующим агентом является поверхностно-активное вещество.

Предпочтительно эмульгатор добавляют, по меньшей мере, в масляную дисперсионную среду.

Для регулирования стабильности эмульсии путем добавления поверхностно-активных веществ могут быть предпочтительно использованы два или более поверхностно-активных вещества, имеющих различные значения HLB (гидрофильно-липофильный баланс). Изменяя массовое соотношение поверхностно-активных веществ в рецептуре, можно получить желаемое значение HLB. Предпочтительно, значение HLB инвертной эмульсии, содержащей поверхностно-активные вещества, находится в диапазоне 3-15. В

случае приготовления микрогелей значение HLB предпочтительно находится в диапазоне 3-9. В случае получения наногелей значение HLB предпочтительно находится в диапазоне 5-10.

Используемые поверхностно-активные вещества предпочтительно являются неионными поверхностно-активными веществами, поскольку отсутствие электрических зарядов в этом типе поверхностно-активных веществ предотвращает их взаимодействие с катионными группами полимера, способствуя стабильности эмульсии.

Предпочтительными примерами неионных поверхностно-активных веществ, используемых для целей настоящего изобретения, являются: полисорбат 80 (гидрофильное поверхностно-активное вещество, HLB 15, например TWEEN80®) и моноолеат сорбитана (HLB 4.3, например SPAN80®).

Эмульгирующие агенты присутствуют в инвертной эмульсии предпочтительно в общей концентрации в диапазоне 1,0-30% по весу по отношению к весу инвертной эмульсии, предпочтительно в диапазоне 2,5-20% по весу.

Для получения гидрогелей в шитой форме инвертная эмульсия также может содержать по меньшей мере один сшивающий агент, который предпочтительно добавляют в водную дисперсную фазу. Известные в данной области техники сшивающие агенты, пригодные для сшивания катионных мономеров и сомономеров, используемых для целей настоящего изобретения, могут быть использованы без особых ограничений. Как правило, сшивающие агенты представляют собой соединения, имеющие две или более этиленовых ненасыщенности.

Предпочтительными сшивающими агентами являются: N,N'-метилен-бис-акриламид, этиленгликоль-диметакрилат, дивинилбензол, поли(этиленгликоль)диакрилат, 1-4-бутандиолдиакрилат, триметилпропантриакрилат, 1-4-бис(4-винилфеноксид)бутан, бис(2-метакрилоил)оксидиэтилдисульфид.

Степень сшивания сополимера может варьироваться путем регулирования концентрации сшивающего агента в рецептуре.

Предпочтительно, соотношение между общей массой сшивающего агента и общей массой катионных мономеров находится в диапазоне 0,1-5%, предпочтительно в диапазоне 0,2-1,0%.

Фаза эмульгирования дисперсной фазы и дисперсионной среды может быть выполнена с использованием гомогенизирующих устройств, известных на современном уровне техники, таких как механические мешалки (например, статический смеситель), соникаторы (например, ультразвуковой соникатор) или путем механического перемешивания при высоком давлении.

В случае микрогелей предпочтительно фазу эмульгирования проводят механическим перемешиванием (обратная суспензионная полимеризация).

В случае наногелей фазу эмульгирования предпочтительно проводить с помощью ультразвука (обратная миниэмульсионная полимеризация).

В предпочтительном варианте осуществления используют термически активируемый инициатор полимеризации и осуществляют эмульгирование с помощью механической мешалки при температуре, равной или превышающей температуру активации указанного термически активируемого инициатора.

Дополнительные добавки могут присутствовать в инвертных эмульсиях воды в масле в соответствии с настоящим изобретением при условии, что они не оказывают отрицательного влияния на стабильность или другие свойства самих эмульсий. Примерами таких добавок являются: смачивающие агенты, загустители, утяжелители, стабилизаторы, бактерициды, ингибиторы коррозии, окислители и тому подобное.

Дополнительную информацию о методах обратной суспензионной или миниэмульсионной полимеризации можно найти, например, в:

Dispersion polymerization in polar-solvents, SAENZ, J.M.; ASUA, J.M. (JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A-POLYMER CHEMISTRY; том. 33 (1995), стр. 1511-1521;

Superabsorbent polymer materials: Обзор. Zohuriaan-Mehr, Mohammad J.; Kabiri, Kourosh; IRANIAN POLYMER JOURNAL; том. 17(6) (2008), стр. 451-477.

Как сказано, инвертная эмульсия, которая включает гидрогели в соответствии с настоящим изобретением, может быть использована в качестве состава для обработки пристволенной зоны для изменения водопроницаемости в пласте, где имеется горная порода в основном пористого или трещиноватого типа.

Не желая ссылаться на какую-либо конкретную теорию, в случае наногелей предполагается, что возможный механизм действия заключается в следующем.

Частицы наногелей, содержащих катионный полимер, имеющие размеры, совместимые с размерами пор горной породы, переносятся внутрь вышеупомянутых пор. Частицы дисперсной фазы, содержащие катионный полимер, благодаря значительной смешиваемости нефтяных флюидов с нефтяным маслом, если она присутствует в горной породе, до тех пор, пока она не вступит в контакт с пластовой водой, не претерпевая существенных изменений.

Контакт состава для обработки пристволенной зоны с водой вызывает инверсию или разрушение обратной эмульсии или дисперсии и, следовательно, высвобождение частиц наногелей или микрогелей, которые, следовательно, начинают поглощать воду и набухать. Набухание вызывает значительное увеличение их объема (до 10 раз по сравнению с первоначальным объемом), вызывая сжатие и иммобилиза-

цию в порах и трещинах горной породы и блокируя или значительно замедляя поток водной фазы и возможный подъем к добывающей скважине. Это создает эффективный барьер для прохождения воды.

Заявитель также неожиданно обнаружил, что гидрогели по настоящему изобретению, характеризующиеся катионной полярностью, способны в набухшей форме более прочно связываться с поверхностью породы, с которой они вступают в контакт, образуя, таким образом, барьер, который более устойчив к давлению и, следовательно, более стабилен по отношению к напряжениям, которым подвергается пласт во время операций по добыче из пласта.

Поскольку для получения инверсии эмульсии требуется, чтобы капли дисперсной фазы вступали в контакт с относительно большим количеством воды, то контакт капель с остаточной водой (присутствующей на поверхности контакта с нефтью в дисперсной форме и в гораздо меньшем количестве, чем пластовая вода) или с любой водой, диспергированной или эмульгированной в нефти, не вызывает высвобождения наногеля. Эмульсия воды в масле, содержащая наногели, поэтому действует избирательно по отношению к пластовой воде, будучи активной только в тех точках горной породы, где соотношение вода/нефть достаточно высокое.

В случае инвертных эмульсий, содержащих микрогели, механизм действия в подземном пласте может быть следующим.

Частицы микрогелей, из-за их больших размеров, чем наногели, имеют определенную тенденцию оседать через определенный промежуток времени, если их не держать при перемешивании в эмульсии. После размещения в подземном пласте частицы микрогелей, имеющие размеры, совместимые с размерами трещин горной породы, оседают в дисперсионной среде до тех пор, пока они не проникнут в вышеупомянутые трещины, пересекая любую присутствующую нефть, пока не достигнут границы раздела между ней и водой.

Во время осаждения через нефть частицы гидрогеля остаются практически неизменными, не взаимодействуя в течение времени, необходимого для осаждения, ни с возможной остаточной водой, ни с водой, возможно, присутствующей в нефти в диспергированной или эмульгированной форме. Как только они вступают в контакт с пластовой водой, частицы гидрогеля оказывают свое абсорбирующее действие по отношению к объемной воде, с которой они вступают в контакт.

Поэтому даже в случае эмульсий, содержащих микрогели, высвобождение катионного полимера происходит избирательно только в тех точках пласта, где присутствует пластовая вода. Считается, что это стало возможным благодаря тому факту, что вода, диспергированная или эмульгированная в нефти, не присутствует в достаточном количестве для активации процесса разрушения эмульсии, т.е. для проникновения в мицеллы, внутри которых заключены микрогели.

С учетом того, что было описано, специалист в данной области техники может оценить преимущества, которые вытекают из использования инвертных эмульсий в соответствии с настоящим изобретением.

В целом, инвертные эмульсии по настоящему описанию могут использоваться в качестве составов для обработки пристволенной зоны на этапах бурения, завершения и технического обслуживания добывающих скважин.

В частности, вышеупомянутые эмульсии могут быть использованы для ингибирования проникновения воды в добывающую скважину в соответствии с настоящим описанием, как до начала операций по добыче углеводородного флюида, так и когда скважина уже находится в процессе добычи, т.е. когда пласт эксплуатируется.

В частности, способ ингибирования проникновения воды в добывающую скважину может быть предпочтительно применен к так называемым "зрелым" добывающим скважинам, то есть к скважинам, которые в настоящее время достигли предела производственной мощности, которые характеризуются извлечением значительных количеств воды в сочетании с углеводородным флюидом.

Размещение инвертной эмульсии в пласте, например, может быть достигнуто с помощью оборудования и в соответствии с известными технологиями отрасли нефтедобывающей промышленности.

Размещение инвертной эмульсии в пласте может осуществляться либо через добывающую скважину углеводородного флюида, либо через другие скважины, обычно присутствующие на нефтяном месторождении, такие как скважины для закачки пара, воды или других флюидов (так называемые инъекционные скважины) в недра.

Таким образом, инвертные эмульсии и способ в соответствии с настоящим изобретением могут быть использованы в контексте вторичных и третичных мероприятий по извлечению углеводородных флюидов, как при вмешательствах, блокирующих воду (изоляция водоносных горизонтов), так и при обработке горных пород (обработка структуры).

Количество инвертной эмульсии, закачиваемой в подземный пласт, может сильно варьироваться в зависимости от конкретной геологической структуры пласта.

Количество инвертной эмульсии, подлежащей закачке, может быть легко определено специалистом в данной области техники на основе геологических характеристик пласта и простых рутинных экспериментальных испытаний, как это обычно проводится в этой отрасли.

Размещению эмульсии воды в масле, содержащей катионные гидрогели, предпочтительно может

предшествовать впрыскивание первой аликвоты маслянистого флюида, предпочтительно того же маслянистого флюида (или смеси маслянистых флюидов), используемой для приготовления непрерывной фазы вышеупомянутой эмульсии воды в масле.

В равной степени выгодно, чтобы за размещением инвертной эмульсии в пласте могло последовать размещение второй аликвоты маслянистого флюида для облегчения проникновения эмульсии воды в масле в горную породу.

В конце размещения инвертной эмульсии и, возможно, первой и второй аликвоты маслянистого флюида может быть начата или возобновлена добыча углеводородного флюида из скважины. Предпочтительно, прежде чем приступить к извлечению углеводородного флюида путем впрыска вытесняющей жидкости, следует подождать (приостановить) период времени, достаточный для того, чтобы инвертная эмульсия высвободила частицы гидрогелевого полимера, как только они вступят в контакт с пластовой водой, и получить желаемый эффект ингибирования подвижности воды.

При необходимости извлечение углеводородного флюида может быть прервано для проведения дальнейших закачек составов для обработки приствольной зоны, с тем чтобы получить дальнейшее увеличение производительности добывающей скважины.

Инвертные эмульсии согласно настоящему изобретению могут быть получены при необходимости путем разбавления концентрированной эмульсии воды в масле нефтью до желаемой концентрации. Концентрированная эмульсия воды в масле может иметь соотношение масло/вода ниже, чем желаемое соотношение масло/вода для конечного применения.

Следующие примеры воплощения приведены с единственной целью иллюстрации настоящего изобретения и не должны пониматься в смысле ограничения объема охраны, определенного прилагаемой формулой изобретения.

Пример 1. Приготовление инвертных эмульсий воды в масле, содержащих катионные микрогели.

Эмульсии воды в масле, содержащие катионные микрогели, были получены методом обратной суспензионной полимеризации в соответствии со следующей процедурой.

Масляную дисперсионную среду получали путем смешивания при механическом перемешивании LAMIX 30 в виде маслянистого флюида и смеси коммерческих неионных поверхностно-активных веществ SPAN80 и TWEEN80. Массовое соотношение между двумя поверхностно-активными веществами было выбрано таким образом, чтобы вызвать реакцию полимеризации при желаемом значении HLB.

В конкретном примере значения HLB, равного 6, поверхностно-активное вещество SPAN80 использовалось с большой концентрацией, относящейся к сумме двух поверхностно-активных веществ, равной 84%.

Водную дисперсную фазу получали путем растворения в воде с помощью ультразвукового соникатора и поддержания температуры ниже 50°C катионного мономера ([2-(метакрилокси)этил]триметиламмония хлорида - MADQUAT), сшивающего агента (N,N'-метиленбис(акриламид)-MBA) и опционально (поли(этиленгликоль)метилового эфира метакрилатного сомономера с молекулярной массой 500 Да (PEGМЕМА 500) или 2000 Да (PEGМЕМА 2000).

Водный раствор 2,2'-азобис(2-метилпропианамидина)дигидрохлорида (AAPH) (термически активируемый инициатор радикальной полимеризации) готовили отдельно, используя минимальное количество воды, достаточное для растворения соединения.

Масляную дисперсионную среду и водную дисперсную фазу смешивали в реакторе объемом 2 л, нагреваемом с помощью термостатической масляной ванны. Перемешивание происходило с помощью механической мешалки. Реактор был оснащен рубашкой водяного охлаждения для отвода тепла, выделяющегося в ходе реакции полимеризации. Во время полимеризации реактор поддерживали при постоянном потоке N₂, чтобы удалить воздух внутри него.

Массовое соотношение между водной дисперсной фазой и общим весом эмульсии воды в масле было выбрано равным 16% для образца PEG2 и 18% для образцов PEG4 и PEG11.

Реакцию полимеризации инициировали путем заливки раствора инициатора AAPH капля за каплей в реакционную смесь, предварительно нагретую до температуры полимеризации, равной 70 или 80°C. Продолжительность реакции была выбрана равной 2 или 2,5 ч.

В следующей табл. 1 показаны составы приготовленных инвертных эмульсий микрогелей.

Таблица 1. Состав эмульсий микрогелей

Образец	MADQUAT (%) ^a	PEGMEM	PEGMEM	MBA (%) ^a	AAP Н (%) ^c	ПАВ (%) ^b	HLB
		A 500 (%) ^a	A 2000 (%) ^a				
1 (A4) ^d	100	--	--	0,35	0,5	7,0	6
2 (PEG2) ^e	95	--	5	0,35	0,5	5,0	4,3
3 (PEG4) ^e	90	--	10	0,35	0,5	5,0	4,3
4 (PEG11) ^e	92,5	7,5	--	0,35	0,5	5,0	4,3

a: процентное соотношение по весу по отношению к весу сомономеров MADQUAT+PEGMEMA;

b: процентное соотношение по весу, относящееся к общему весу эмульсии;

c: процентное соотношение по весу по отношению к общему весу сомономеров MADQUAT+PEGMEMA+MBA;

d: температура полимеризации=80°C; продолжительность полимеризации 2,5 ч;

e: температура полимеризации=70°C; продолжительность полимеризации 2,0 ч.

Пример 2. Приготовление инвертных эмульсий воды в масле, содержащих катионные наногели.

Эмульсии воды в масле, содержащие катионные наногели, были получены методом обратной мини-эмульсионной полимеризации в соответствии со следующей процедурой.

Масляную дисперсионную среду получали путем смешивания при механическом перемешивании Eni LAMIX 30 в виде маслянистого флюида и смеси коммерческих неионных поверхностно-активных веществ SPAN80 и TWEEN80. Массовое соотношение между двумя поверхностно-активными веществами было выбрано таким образом, чтобы вызвать реакцию полимеризации при желаемом значении HLB.

В конкретном примере значения HLB, равного 10, поверхностно-активное вещество SPAN80 использовалось с большой концентрацией, относящейся к сумме двух поверхностно-активных веществ, равной 47%. Водную дисперсную фазу получали путем растворения в воде с помощью ультразвукового соникатора и поддержания температуры ниже 50°C, катионного мономера ([2-(метакрилокси)этил]триметиламмония хлорида-MADQUAT), сшивающего агента (N,N'-метиленис(акриламид)-MBA) и персульфата аммония в качестве первого инициатора пары окислительно-восстановительных инициаторов - персульфат аммония (APS)/метабисульфит натрия (SMBS).

После кондиционирования масляной дисперсной фазы на ледяной бане (Т, равная примерно 0-5°C), водную дисперсную фазу добавляли к масляной дисперсной фазе, поддерживая смесь двух фаз под воздействием ультразвука. Затем водный раствор SMBS капля за каплей добавляли в смесь для иницирования реакции полимеризации (продолжительность полимеризации 50 мин).

В следующей табл. 2 показаны составы приготовленных инвертных эмульсий наногелей.

Таблица 2. Состав эмульсий наногелей

Образец	MADQUAT	MBA	AP (%) ^b	SMBS (%) ^b	ПАВ (%) ^b	HLB
	(%) ^a	(%) ^b				
5 (MZ17)	35	0,35	2,5	2,5	21	10

a: процентное соотношение по весу по отношению к весу LAMIX 30®;

b: процентное соотношение по весу по отношению к общему весу MADQUAT.

3. Характеристика эмульсий микрогелей и наногелей.

3.1. Испытание на набухание.

Способность к поглощению приготовленных микрогелей определяли путем измерения среднего диаметра частиц с помощью составного светового микроскопа до и после испытания на набухание. Тест на набухание проводили путем нанесения нескольких капель эмульсии воды в масле в колбу, предварительно заполненную водой с двумя различными степенями солености или Lamix®. Образцам давали отстояться в течение 24 ч, чтобы обеспечить достижение термодинамического равновесия. Затем образцы наблюдали под микроскопом, чтобы определить окончательный размер частиц микрогеля.

Средний диаметр частиц и индекс полидисперсии (PDI) полимера наногелей образца MZ17 были определены с помощью измерений динамического рассеяния света (DLS). Распределение частиц наногелей по размерам было мономодальным. Результаты измерений DLS приведены в табл. 5.

В табл. 3 приведены химические составы соленых вод, использованных в испытании.

В табл. 4 приведены значения диаметра микрогелей, определенные в Lamix 30® и в различных испытанных водах.

Таблица 3. Состав соленых вод

	Na ⁺ (г/л)	Ca ²⁺ (г/л)	Mg ²⁺ (г/л)
Поле А	85	5,8	0,6
Поле В	85	7,9	1,5

Таблица 4. Диаметр микрогеля

	Lamix (мкм)	Станд. откл. (мкм)	Поле В (мкм)	Станд. откл. (мкм)	Поле А (мкм)	Станд. откл. (мкм)
A4	10,17	2,44	35,95	11,59	39,73	10,52
PEG2	9,37	5,63	32,77	11,74	30,93	13,77
PEG4	10,42	2,07	45,72	26,18	61,86	34,69
PEG11	9,904	2,372	67,22	33,381	63,916	29,087

Было замечено, что в образцах, помещенных в контакт с Lamix 30®, размеры микрогелей до и после теста на набухание по существу идентичны; это показывает, что микрогели не набухают при контакте с маслянистыми флюидами. С другой стороны, в образцах, контактирующих с водой, размеры микрогелей после испытания на набухание больше, чем размеры тех же микрогелей до испытания.

Таблица 5. Диаметр наногеля

	Диаметр (нм)	Полидисперсность (PDI)
5 (MZ17)	299,2	0,226

3.2. Оценка совместимости эмульсии микрогелей с технологическими жидкостями.

Следующий тест был проведен для оценки поведения катионных микрогелей в контакте с технологическими жидкостями (пластовой водой и углеводородными флюидами).

10 мл аликвоты соленой воды помещали в стеклянную емкость. К нему добавили 2 г аликвоты нефти. Контейнер был закрыт и выдержан в печи при температуре 85°C (для имитации температуры дна скважины). Затем образец брали из печи и добавляли эмульсию, содержащую микрогели.

Испытанные эмульсии, имеющие различную концентрацию частиц микрогеля, дозировали в соответствующие емкости, содержащие воду и нефть, в таких количествах, чтобы получить концентрацию по массе микрогелей, равную 26-28% по отношению к массе смеси.

В испытании использовались следующие воды с различной соленостью, происходящие с месторождений добычи нефтяных масел:

поле С (общая соленость: 2,3 г/л);

поле D (общая соленость: 84 г/л);

стандартная морская вода (общая соленость: 35 г/л).

В испытаниях в качестве тяжелой нефти использовалось нефтяное масло, имеющее плотность от 1,012 до 1,017 г/см³, также происходящее из месторождения по добыче нефтяных масел.

Стеклянные контейнеры, содержащие водонефтяные смеси, помещали в печь и кондиционировали при температуре 85°C. В конце кондиционирования в каждый контейнер добавляли эмульсию, содержащую микрогели в указанных выше количествах. Затем контейнеры несколько раз переворачивали, чтобы тщательно перемешать все компоненты, и снова поставили в печь при температуре 85°C на 24 ч.

В конце термического кондиционирования визуально оценивали степень разделения водной и масляной фаз, осаждение микрогелей на дне контейнера и объем контейнера, занимаемый микрогелями после набухания в результате поглощения воды.

Образцы 2, 3 и 4 показали хорошее разделение водной и нефтяной фаз и осаждение частиц микрогелей с поглощением воды во всех испытаниях, т.е. со всеми тремя из вышеупомянутых вод с различной соленостью. Образец 4, в частности, показал наилучшие результаты разделения водной и масляной фаз (более прозрачная водная фаза и больший объем, занимаемый набухшими микрогелями).

Таким образом, испытание доказало, что инвертные эмульсии, содержащие микрогели, совместимы с технологическими жидкостями, в частности, их контакт с этими жидкостями не приводит к образованию эмульсии нефти с водой, которая может присутствовать, что в реальной ситуации может ухудшить эффективность извлечения нефти, увеличивая количество совместно добываемой воды.

Испытания также показывают эффективность эмульсий, приготовленных в соответствии с настоящим изобретением, в очень широком диапазоне солености воды.

3.3. Оценка эмульсий микрогелей с технологическими жидкостями в присутствии карбоната кальция.

Для оценки эффективности взаимодействия инвертных эмульсий согласно настоящему изобретению с карбонатной породой было проведено следующее испытание.

В одной колбе взвешивали 10 г твердого карбоната кальция. Затем в колбу добавляли 3 г соленой

воды или 4,5 г (стандартная морская вода с общей соленостью, равной 35 г/л). Количество, равное 3 г, было достаточным для полного покрытия присутствующего карбоната кальция (серия 1). Количество, равное 4,5 г, создавало состояние избыточной воды (серия 2). 2 мл масляной фазы (поле D) медленно осаждались на водной фазе. Затем колбы помещали в печь и кондиционировали при температуре 85°C. В конце кондиционирования эмульсию, содержащую микрогели, медленно добавляли в каждую колбу в количестве, равном 2 мл, стараясь не создавать турбулентности.

Затем колбы снова ставили в печь при температуре 85°C на 24 ч.

В конце было визуально оценено, способны ли частицы микрогелей пересекать масляную фазу, не вызывая ее эмульсии, и где эти частицы были расположены. Колбы по истечении 24 ч переворачивали, чтобы оценить степень адгезии к карбонату кальция.

Для сравнения тест был повторен с инвертной эмульсией микрогелей, содержащих сополимеры метакриловой кислоты (частично нейтрализованной NaOH) и метакрилата поли(этиленгликоля)метилового эфира (HEMA-PEG, $M_w=2000$ Да, 42 единицы полиоксиэтилена), приготовленной, как описано в примере 2 WO 2016/166672.

В образцах серии 1, добавленных эмульсиями, содержащими катионные микрогели № 2, 3 и 4, наблюдалось полное проникновение частиц микрогелей между зернами карбоната кальция. Это проникновение практически не наблюдалось в сравнительной выборке.

Вероятно, наблюдаемое проникновение объясняется электростатическим притяжением между положительными зарядами катионных микрогелей и отрицательными зарядами карбоната кальция, а также меньшими размерами частиц катионных микрогелей (около 10 мкм) по отношению к сравнительным частицам микрогеля (около 20 мкм).

Кроме того, после опрокидывания колб было отмечено, что образцы № 2, 3 и 4 способствуют уплотнению зерен карбоната вместе, так что твердая фаза остается твердой на дне колбы, даже когда она перевернута. Напротив, в сравнительном образце, когда колба была перевернута, наблюдалось разрушение зерен карбоната кальция и их скольжение вниз.

Такое же поведение катионных микрогелей согласно изобретению и сравнительных образцов наблюдалось в образцах серии 2, содержащих избыток воды.

Испытание доказало большую способность частиц микрогелей эмульсий в соответствии с настоящим изобретением взаимодействовать с карбонатными породами по отношению к эмульсиям микрогелей известного уровня техники.

4. Характеристика эмульсий наногелей.

4.1. Испытание 1. Промывка кернов, насыщенных нефтью и соленой водой.

Возможность введения образца 5, содержащего частицы наногелей, в песчаную среду (песчаник Бера) и его способность изменять водопроницаемость в пласте, была оценена с помощью измерений потока в пористой среде. Для этой цели был использован цилиндрический керн длиной 5,09 см и диаметром 2,47 см, имеющий пористость 16,5%. Керн был помещен в держатель керна под ограничивающим давлением (40 бар), чтобы избежать утечки жидкости.

Керн первоначально был заполнен синтетической морской водой (соленость: 33 г/л) и доведен до температуры 40°C в печи. Затем керн промывали Lamix 30® до тех пор, пока он не достиг условий, при которых вода больше не образуется (керн при остаточном насыщении водой). В этот момент образец 5 был введен в количестве примерно в 24 раза больше объема пор. Затем керн оставляли при 40°C в течение 24 ч (приостановить), чтобы обеспечить действие наногелей. В конце периода приостановки керн снова промывали синтетической морской водой, чтобы проверить возможный эффект снижения проницаемости для воды, создаваемой катионными наногелями.

Образец 5 легко поддавался инъекции, и во время его введения не наблюдалось повышения давления.

Окончательная промывка соленой водой показала снижение проницаемости активной зоны для воды по сравнению с промывкой водой перед обработкой инвертной эмульсией согласно изобретению. Значение начальной водопроницаемости фактически составляло 36 мкм и в конце испытания снизилось до 1,4 мкм из-за желаемого поведения катионных наногелей.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ ингибирования проникновения воды в добывающую скважину углеводородного флюида из подземного пласта, включающий
 подачу эмульсии воды в масле, содержащей
 масляную дисперсионную среду,
 водную дисперсную фазу, содержащую множество частиц по меньшей мере одного гидрогеля, содержащего по меньшей мере один катионный полимер, причем указанный катионный полимер не содержит никаких анионных звеньев/групп,
 где данный катионный полимер получают, исходя из одного или нескольких катионных мономеров и одного или нескольких гидрофильных сомономеров без катионных групп,

где указанный катионный мономер представляет собой по меньшей мере один водорастворимый мономер, который имеет по меньшей мере одну полимеризуемую ненасыщенность этилена и по меньшей мере одну катионную группу, и

где указанный гидрофильный сомономер без катионных групп содержит по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь; и

размещение указанной эмульсии воды в масле в контакте с указанным подземным пластом.

2. Способ по п.1, где указанная по меньшей мере одна катионная группа представляет собой группу $-N^+-R^1R^2R^3$, где R^1 , R^2 и R^3 , одинаковые или разные, представляют собой H или C_1 - C_4 -алкильную группу.

3. Способ по п.1, где указанный катионный полимер содержит по меньшей мере одно мономерное звено, соответствующее мономеру, выбранному из водорастворимых солей [2-(метакрилоил-окси)этил]триметиламмония, 2-(акрилоилокси)этилтриметиламмония и их смесей.

4. Способ по п.3, где указанный катионный полимер содержит по меньшей мере одно сомономерное звено, соответствующее мономеру, выбранному из акрилата метилового эфира поли(этиленгликоля), метакрилата метилового эфира поли(этиленгликоля) и их смесей.

5. Способ по п.4, где весовое соотношение указанного сомономерного звена и указанного мономерного звена находится в диапазоне 5-50%, предпочтительно в диапазоне 10-35%, еще более предпочтительно в диапазоне 20-30%.

6. Способ по п.4, где указанный акрилат метилового эфира поли(этиленгликоля) или метакрилат метилового эфира поли(этиленгликоля) имеет молекулярную массу в диапазоне 200-10000 Да, предпочтительно в диапазоне 200-5000 Да, более предпочтительно в диапазоне 200-3000 Да.

7. Способ по п.1, где указанный катионный полимер представляет собой сшитый полимер.

8. Способ по п.1, где масляная дисперсионная среда присутствует в соотношении по отношению к водной дисперсионной фазе в диапазоне от 50:50 до 95:5 по массе.

9. Способ по п.1, где указанные частицы гидрогеля имеют средний диаметр в диапазоне от 1 до 1000 микрометров.

10. Способ по п.1, где указанные частицы гидрогеля имеют средний диаметр в диапазоне от 10 до 500 нанометров.

11. Способ по п.1, включающий:

а) размещение первой аликвоты маслянистого флюида, предпочтительно имеющего тот же состав маслянистого флюида масляной дисперсионной среды указанной эмульсии воды в масле, в контакте с указанным подземным пластом;

б) размещение указанной эмульсии воды в масле;

с) размещение второй аликвоты указанного маслянистого флюида;

д) впрыскивание вытесняющей жидкости для получения указанного углеводородного флюида.

12. Состав для обработки пристволенной зоны добывающих скважин углеводородных флюидов, содержащий эмульсию воды в масле, содержащую

масляную дисперсионную среду,

водную дисперсионную фазу, содержащую воду и множество частиц по меньшей мере одного гидрогеля, содержащего по меньшей мере один катионный полимер, не содержащий никаких анионных звеньев/групп,

при этом катионный полимер получают, исходя из одного или нескольких катионных мономеров и одного или нескольких гидрофильных сомономеров без катионных групп,

где указанный катионный мономер представляет собой по меньшей мере один водорастворимый мономер, имеющий по меньшей мере одну полимеризуемую ненасыщенность этилена и по меньшей мере одну катионную группу, и

где указанный гидрофильный сомономер без катионных групп содержит по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь.

13. Состав для обработки пристволенной зоны по п.12, где указанный катионный полимер содержит по меньшей мере одно мономерное звено, соответствующее мономеру, имеющему по меньшей мере одну катионную группу и по меньшей мере одну полимеризуемую ненасыщенность этилена.

14. Состав для обработки пристволенной зоны по п.13, где указанная по меньшей мере одна катионная группа представляет собой группу $-N^+-R^1R^2R^3$, где R^1 , R^2 и R^3 , одинаковые или разные, представляют собой H или C_1 - C_4 -алкильную группу.

15. Состав для обработки пристволенной зоны по п.12, где указанный катионный полимер содержит по меньшей мере один мономер, выбранный из галогенной соли [2-(метакрилоил-окси)этил]триметиламмония, галогенной соли 2-(акрилоилокси)этилтриметиламмония и их смесей.

16. Способ получения эмульсии воды в масле, содержащей

масляную дисперсионную среду,

водную дисперсионную фазу, содержащую воду и множество частиц по меньшей мере одного гидрогеля, содержащего по меньшей мере один катионный полимер, не содержащий никаких анионных звеньев/групп,

причем указанный способ включает следующие последовательные этапы:

подачу масляной дисперсионной среды, содержащей по меньшей мере один маслянистый флюид;
подачу водной дисперсной фазы, содержащей воду, по меньшей мере один катионный мономер и по меньшей мере один сомономер;

где указанный катионный мономер представляет собой по меньшей мере один водорастворимый мономер, имеющий по меньшей мере одну полимеризуемую ненасыщенность этилена и по меньшей мере одну катионную группу, и указанный сомономер представляет собой гидрофильный сомономер без катионных групп, который содержит по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность и по меньшей мере одну полиоксиэтиленовую цепь;

эмульгирование указанной водной дисперсной фазы в указанной масляной дисперсионной среде в присутствии по меньшей мере одного поверхностно-активного вещества и по меньшей мере одного инициатора радикальной полимеризации, образующего свободные радикалы для полимеризации указанного мономера, имеющего по меньшей мере одну катионную группу, и указанного сомономера.

17. Способ по п.16, где указанный инициатор является термически активируемым и эмульгирование осуществляется с помощью механической мешалки при температуре, равной или превышающей температуру активации указанного термически активируемого инициатора.

18. Способ по п.16, где

указанный инициатор содержит по меньшей мере одну пару окислительно-восстановительных инициаторов, включающую окислительный инициатор и восстановительный инициатор, причем один из указанных окислительного инициатора окисления и восстановительного инициатора включен в одну из указанной масляной дисперсионной среды и указанной водной дисперсной фазы, при этом оставшийся инициатор добавляют в эмульсию воды в масле во время эмульгирования;

указанное эмульгирование осуществляется с помощью ультразвука.

