

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202490062** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.11.15

(22) Дата подачи заявки
2023.12.21

(51) Int. Cl. *C09K 8/50* (2006.01)
C09K 8/512 (2006.01)
C09K 8/588 (2006.01)
C09K 8/592 (2006.01)

(54) **ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫЙ СОСТАВ РАСШИРЯЕМЫХ СШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОЧАСТИЦ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ**

(96) 2023/035 (AZ) 2023.12.21
(71) Заявитель:
**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ
НЕФТИ И ГАЗА (НИПИНГ) (AZ)**

(72) Изобретатель:
**Сулейманов Багир Алекпер оглы,
Велиев Эльчин Фикрет оглы, Нагиева
Нурана Вагиф кызы, Алиев Азизага
Арзуман оглы (AZ)**

(74) Представитель:
Зейналова О.А. (AZ)

(57) Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности, в частности к составам для увеличения нефтеотдачи пластов. Задачей предлагаемого изобретения является создание состава для повышения нефтеотдачи пластов, обладающего пролонгированным периодом гелеобразования, необходимого для глубокой установки гелевого экрана. Поставленная задача решается тем, что термически активированный состав расширяемых сшитых полимерных микрочастиц для повышения нефтеотдачи пластов, содержащий мономеры акриламида, натриевую соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, стабильный-N,N'-метиленбисакриламид и лабильный сшивающий агент, образующие взаимопроникающую полимерную сетку, а также инициатор, нефтяной дистиллят и воду, при этом в качестве лабильного сшивающего агента используют полиэтиленгликоль, в качестве нефтяного дистиллята - керосин, инициатора - пероксодисульфат аммония, и дополнительно состав содержит диэтаноламин, динатриевую соль этилен диамин тетрауксусной кислоты (Трилон Б) и олеиновую кислоту при следующем соотношении реагентов, мас. %: акриламид 9-10; натриевая соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты 20-25; полиэтиленгликоль 4-6; N,N'-метиленбисакриламид 5-20; диэтаноламин 0,01-0,03; динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты 0,1-0,5; керосин 30-35; олеиновая кислота 0,2-0,5; пероксодисульфат аммония 0,001-0,005; вода - остальное.

A1

202490062

202490062

A1

Термически активированный состав расширяемых сшитых полимерных микрочастиц для повышения нефтеотдачи пластов

МПК C08K3/20

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности, в частности, к составам для увеличения нефтеотдачи пластов с использованием термически активированных расширяемых сшитых полимерных микрочастиц, которые активируются за счет пластовой температуры после введения в нефтяной пласт.

Известен состав для повышения нефтеотдачи пластов, включающий следующие компоненты, мас. %: карбамид 4-16, алюминий хлористый или азотнокислый (в пересчете на безводный) 2-4, уротропин 2-8 и воду - остальное. Состав обладает улучшенными фильтрационными характеристиками и его можно использовать для пластов с пластовой температурой ниже 60°C [1].

Недостатком состава является то, что используемый хлористый алюминий является легколетучим соединением, при контакте с влагой гидролизуетея с образованием соляной кислоты, что затрудняет его использование из соображений техники безопасности. Применение солей алюминия в виде кристаллогидратов хлорида и нитрата алюминия нетехнологично ввиду сильной их гигроскопичности и способности к слеживанию. Применение в составе уротропина приводит к усложнению технологического процесса его получения, хранения и применения. Сам уротропин требует особых условий обращения и хранения, а именно: в темных и сухих прохладных помещениях. Кроме того, уротропин очень летуч, имеет неприятный запах.

Известен гелеобразующий состав для повышения нефтеотдачи пластов, включающий закачку соли алюминия в виде алюминия гидроксохлорида с массовой долей по оксиду алюминия 10-30% и массовой долей по иону хлора 13-35% при соотношении компонентов, мас.% [2]:

алюминия гидроксохлорид 15-50,

карбамид 85-50.

Указанный состав дополнительно может содержать уротропин от 2 до 30 мас. %.

Данный состав не может одинаково эффективно работать на месторождениях с разными пластовыми температурами. Так как водородный показатель его водного раствора довольно низок для гелеобразования при низких и умеренных пластовых температурах (ниже 70°C) в состав дополнительно вводят щелочной уротропин до 30 мас. %. Это приводит к усложнению технологического процесса получения, хранения и применения состава. Уротропин следует хранить в условиях ограниченного попадания прямых солнечных лучей, пониженной влажности воздуха и температуры складского помещения. К тому же уротропин очень летуч и обладает неприятным запахом. Применение алюминия гидроксохлорида с массовой долей по оксиду алюминия менее 30% не эффективно экономически, так как увеличивает транспортные расходы, требует более высокой дозировки при закачке в скважины.

Так же известен состав для повышения нефтеотдачи пластов и изоляции водопритока к скважинам, содержащий хлористый алюминий в концентрации 0,4-17,0 мас. %, карбамид - 1,5-30,0 мас. %, полиакриламид - 0,5-2,5 мас. %, остальное вода [3].

Недостатком данного термотропного гелеобразующего состава является крупный размер частиц полиакриламида (ПАА) (более 100 мкм), не позволяющий нерастворенным частицам ПАА пройти в поровые каналы, поэтому требуется длительное время на приготовление раствора, связанное с растворением ПАА. Кроме того, хлористый алюминий является легколетучим соединением, при контакте с влагой гидролизуеться с образованием соляной кислоты, что затрудняет его использование. Гелеобразование в этих составах происходит при температурах выше 60-70°C, поэтому невозможно использовать их для низкотемпературных и

охлажденных закачкой воды пластов, а также недостаточно длительное время гелирования, что существенно ограничивает область применения данного состава.

Наиболее близким техническим решением к предложенному изобретению является состав расширяемых полимерных микрочастиц, получаемый полимеризацией эмульсии мономеров, состоящей из водной смеси 164.9 г 50% акриламида, 375.1 г 58% акриламидо метилпропан сульфоната натрия (АМПСNa), 16.38 г воды, 0.5 г 40% пентанатриевой соли диэтилен триаминопентауксусной кислоты, 3.2 г 1-процентного раствора метиленбисакриламида (МБА) и 36.24 г полиэтилен гликоль(ПЭГ) - диакрилата, бисульфит натрия/бромат натрия в качестве дисперсной фазы и смеси 336 г нефтяного дистиллята, 60 г этоксилированного сорбитол олеата и 4 г сорбитансесквиолеата в качестве непрерывной фазы [4].

Недостатком данного состава является ограничение его применения в условиях высокотемпературных пластов для изменения фильтрационных потоков, так как при температурах выше 90⁰С значительно сокращается период гелеобразования, что не позволяет установить гелевый экран в глубинные зоны пласта.

Задачей предлагаемого изобретения является создание состава для повышения нефтеотдачи пластов, обладающего пролонгированным периодом гелеобразования, необходимого для глубинной установки гелевого экрана.

Поставленная задача решается тем, что термически активированный состав расширяемых сшитых полимерных микрочастиц для повышения нефтеотдачи пластов, содержащий мономеры акриламида, натриевую соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, стабильный- N,N'-метиленбисакриламид и лабильный сшивающий агент, образующие взаимопроникающую полимерную сетку, а так же инициатор, нефтяной дистиллят и воду, при этом в качестве лабильного сшивающего агента используют полиэтиленгликоль, в качестве нефтяного дистиллята - керосин,

инициатора-пероксодисульфат аммония и дополнительно состав содержит диэтаноламин, динатриевую соль этилен диамин тетрауксусной кислоты (Трилон Б) и олеиновую кислоту при следующем соотношении реагентов, мас.%:

акриламид	9-10
натриевая соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты	20-25
полиэтиленгликоль	4-6
N,N'-метиленбисакриламид	5-20
диэтаноламин	0,01-0,03
динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты	0,1-0,5
керосин	30-35
олеиновая кислота	0,2-0,5
пероксодисульфат аммония	0,001-0,005
вода	остальное

Для приготовления термически активированного состава расширяемых сшитых полимерных микрочастиц для увеличения нефтеотдачи пластов за счет изменения водопроницаемости подземного пласта были использованы следующие компоненты:

- акриламид (CAS № 79-06-1);
- натриевая соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (CAS 15214-89-8);
- полиэтиленгликоль (ПЭГ) - водорастворимый полимерс молекулярной массой 7000-9000 (CAS 25322-68-3);
- N,N'-метиленбисакриламид (CAS 110-26-9);
- диэтаноламин (CAS 111-42-2);
- динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (CAS 10378-23-1);
- олеиновая кислота (CAS 112-80-1);
- керосин (CAS 8008-20-6)
- пероксодисульфат аммония (CAS 7727-54-0)

- вода пресная или минерализованная.

Сущность изобретения состоит в создании нового эффективного состава термоактивной полимерной композиции для увеличения коэффициента извлечения нефти (КИН) за счет изменения направления фильтрационных потоков в пласте, обладающего пролонгированным периодом гелеобразования необходимым для глубинной установки гелевого экрана.

Способность термически активированного состава расширяемых сшитых полимерных микрочастиц увеличивать свой первоначальный размер зависит от наличия условий, которые вызывают разрушение лабильных сшивающих агентов связанных в сеть с полимерами первичной микрочастицы. С течением времени в активирующих условиях с изменением температуры и/или заранее заданного рН лабильные внутренние поперечные связи разрушаются, обеспечивая возможность расширения базовых расширяемых микрочастиц посредством поглощения закачиваемого флюида.

Термически активированный состав с расширяемыми сшитыми полимерными микрочастицами для повышения нефтеотдачи пластов готовят следующим образом:

Образец А - Типичную композицию эмульсионного полимера получают полимеризацией эмульсии мономеров, состоящей из смеси 40 г акриламида, 100 г натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, 120 г воды, 0.1 г диэтаноламина, 0,5г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, 0.3 г N,N' метиленбисакриламида в качестве дисперсной фазы и смеси 150 г нефтяного дистиллята, 20 г полиэтиленгликоля в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества и сшивателя, 0.9 г олеиновой кислоты в качестве эмульгатора, 0.01 г пероксидисульфат аммония в качестве инициатора.

Эмульсию мономеров получают путем смешивания водной фазы и фазы нефтяного дистиллята, затем гомогенизируют, используя гомогенизатор PRO250. После дегазации азотом в течение 30 минут,

полимеризацию инициируют с помощью пероксидисульфат аммония при комнатной температуре. Затем температуру полимеризации доводят до 75°C в течение 2 часов.

Другие образцы термически активированного состава расширяемыми сшитыми полимерными микрочастицами изготавливают аналогичным способом.

Активация расширяемых сшитых полимерных микрочастиц теплом характеризуется путем наблюдения изменения вязкости водных дисперсий расширяемых сшитых полимерных микрочастиц, выдерживаемых в течение возрастающих периодов времени и при различных температурах. Активация расширяемых сшитых полимерных микрочастиц по предлагаемому изобретению при нагревании иллюстрируется в следующем примере.

Для активации расширяемых сшитых полимерных микрочастиц готовят 0,5-1% водных дисперсий типичных расширяемых сшитых полимерных микрочастиц и исследуется старение в 70°C и 90°C. Вязкость измеряют при комнатной температуре с использованием реометра Physica MCR 501 (Anton Paar, Австрия) с геометрией концентрических цилиндров. Реометр оснащён системой контроля температуры для достижения и поддержания заданной температуры. Интуитивно понятное программное обеспечение RheoCompass предлагает predefined, а также настраиваемые шаблоны проведения измерений.

Для исследования эффективности предложенного состава и наиболее близкого аналога были проведены лабораторные эксперименты на старение (Bottle test) и изолирующую способность. Для иллюстрации эксперимента были приготовлены образцы наиболее близкого аналога и предложенного состава (Таблица 1).

Эксперименты на старение (Bottle test) состава определяют опытным путем в лабораторных условиях.

Эксперименты на старение проводилась путем помещения образцов термически активированного состава расширяемых сшитых полимерных

микрочастиц в ячейки старения при температурах 70°C и 90°C в течении 98 дней. Цель этого теста состоит в том, чтобы наблюдать изменения вязкости образцов термически активированного состава расширяемых сшитых полимерных микрочастиц со временем. По истечению этого периода реологические свойства этих образцов оценивали с идентичными не состаренными образцами исследуемых составов. Все измерения проводились при температуре 25 °C. Результаты теста показаны в таблице 2.

Эффективность изолирующей способности предлагаемого состава для увеличения нефтеотдачи пластов доказана лабораторными исследованиями. Все эксперименты проводились на установке Strata-SlimTube с абсолютной проницаемостью 0,5-1Д по воде. Общая схема установки представлена на фиг. 1.

Установка Strata-SlimTube представляет собой прибор с ручным управлением, предназначенный для оценки эффективности добавок, модифицирующих проницаемость, протекающих через пористую среду (насыпной модель с песком). Он включает в себя четыре контейнера (три без подогрева - В1, В2, В3 и один с подогревом - В4), а также подогреваемый масляной контейнер (В5).

Фракции песка размером от 45 до 75мк были использованы для получения необходимой проницаемости. Вынос песка из насыпной модели предотвращался путем установки экрана из стекловолокна на входе и выходе. Весовой метод, основанный на разнице между массой сухой и насыщенной водой насыпной модели, был использован для определения пористости. После подготовки модели в пласт закачивали приготовленные образцы, и были определены фактор сопротивления ($RF_{зак}$) и остаточный фактор сопротивления ($RRF_{ост}$).

При проведении опытов основными показателями оценки эффективности являлись фактор сопротивления при закачке раствора ($RF_{зак}$), начальный градиент давления сдвига ($\Delta P_{нач}$) и остаточный фактор сопротивления термически активированного состава ($RRF_{ост}$).

Результаты проведенных экспериментов показали, что остаточный фактор сопротивления ($RRF_{ост}$) для разработанного термически активированного состава расширяемых сшитых полимерных микрочастиц увеличивается на 12-38 % по сравнению с прототипом (Таблица 3).

Литература

1. Патент RU2066743, E21B 43/22, опубл. 20.09.1996
2. Заявка RU2002116441, E21B 43/22, опубл. 20.12.2003
3. Патент RU2076202, E21B43/22, E21B33/138, опубл. 27.03.1997
4. US7300973B2, C08K3/20, опубл.07.08.2003.

Заместитель директора



Б. Сулейманов

Таблица 1

Состав, термически активированный расширяемых сшитых полимерных микрочастиц (масс г)	Образцы, масс г								
	А	В	С	А'	В'	С'	А''	В''	С''
акриламид	40	40	40	45	45	45	50	50	50
натриевая соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты	100	100	100	105	105	105	110	110	110
полиэтиленгликоль	20	20	20	25	25	25	30	30	30
N,N'-метиленбисакриламид	0,3	0,6	1,2	0,3	0,6	1,2	0,3	0,6	1,2
диэтаноламин	0,1	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2
динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты	0,5	0,5	0,5	0,75	0,75	0,75	1	1	1
олеиновая кислота	0,9	0,9	0,9	1,8	1,8	1,8	2,7	2,7	2,7
керосин	150	150	150	155	155	155	160	160	160
пероксодисульфат аммония	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
вода	120	120	120	135	135	135	150	150	150

Состав прототипа	Образцы		
	А	В	С
50 % акриламид	164.9	164.9	164.9
58 % натриевая соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты	375.1	375.1	375.1
полиэтиленгликольдиакрилат	12000 млн ⁻¹	6000 млн ⁻¹	3000 млн ⁻¹
1 % N,N'-метиленбисакриламид	3.2	3.2	3.2
40 % пентанатриевая соль диэтилентриаминопентауксусной кислоты	0.5	0.5	0.5
бисульфит натрия/бромат натрия	приблизительно	приблизительно	приблизительно
этоксилированный сорбитол олеат	60	60	60
сорбитансесквиолеата	4	4	4
нефтяной дистиллят	336	336	336
вода	16.38	16.38	16.38

Таблица 2

Дни старения	Вязкость, сП											
	70 °С						90 °С					
	Наш состав			прототип			Наш состав			прототип		
	А	А'	А''	А	В	С	А	А'	А''	А	В	С
0	1.5	1.5	1.9	1.6	1.6	2.2	1.5	1.5	1.9	1.6	1.6	2.2
2	1.5	3.8	5.6	-	5.5	13.5	9.2	28.3	40.6	11.9	33.1	52.7
7	1.6	12.5	19.7	-	23.3	36.5	20.4	38.2	50.9	24.6	47.2	67.1
14	9.1	22.8	33.3	13	33.7	51.5	30.1	51.0	69.9	37.2	66.5	87
21	9.1	26.1	39	-	37.5	58	45.3	69.2	89.1	57.3	87.9	104.3
28	9.1	29.2	43.1	-	41.4	61.1	55.5	84.9	89.2	69.9	106.3	103.7
35	14.3	29.5	46.3	19	41.0	65.2	74.2	85.0	89.2	88.1	106.3	96.7
42	15.3	30.3	49.0	-	42.7	61.3	93.9	85.0	89.0	110.7	92	84.3
56	15.9	30.5	49.2	-	-	-	105.5	90.3	88.5	131.3	91.7	74.3
61	23.2	47.1	67.6	26	52.5	75.6	116.1	90.3	86.9	-	-	-
77	23.2	55.3	76.1	-	60.4	80.4	116.8	90.0	85.3	-	82	76.3
85	24.7	58.6	77.5	-	-	-	114.1	89.5	85.1	111.7	-	-
98	31.4	77.5	91.7	32	79.4	94.0	110.6	85.7	80.8	106	73	71.7

Таблица 3

Образцы	<i>RF</i>	<i>RRF</i>
A	1.3	450
A¹	1.4	379
A^{II}	1.8	351
B	1.4	531
B¹	1.3	428
B^{II}	1.7	399
C	1.5	468
C¹	1.4	403
C^{II}	1.9	382
<i>Прототип</i>	<i>RF</i>	<i>RRF</i>
A	1.8	390
B	1.9	328
C	2.5	309

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

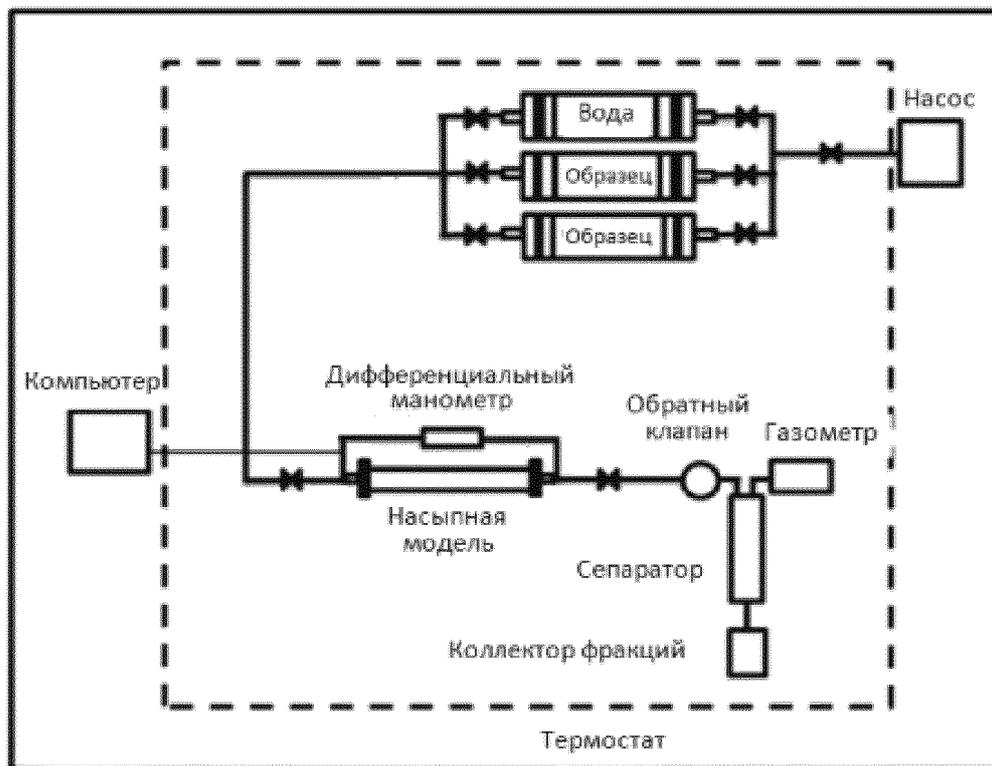
Термически активированный состав расширяемых сшитых полимерных микрочастиц для увеличения нефтеотдачи пластов, содержащий мономеры акриламида, натриевую соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, стабильный- N,N'-метиленакриламид и лабильный сшивающий агент, образующие взаимопроникающую полимерную сетку, а так же инициатор, нефтяной дистиллят и воду, отличающийся тем, что в качестве лабильного сшивающего агента использует полиэтиленгликоль, в качестве нефтяного дистиллята - керосин, инициатора-пероксодисульфат аммония и дополнительно состав содержит диэтиламин, динатриевую соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (Трилон Б) и олеиновую кислоту при следующем соотношении реагентов, мас.%:

акриламид	9-10
натриевая соль 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты	20-25
полиэтиленгликоль	4-6
N,N'-метиленакриламид	5-20
диэтиламин	0,01-0,03
динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты	0,1-0,5
керосин	30-35
олеиновая кислота	0,2-0,5
пероксодисульфат аммония	0,001-0,005
вода	остальное

Заместитель директора



Б. Сулейманов



Фиг. 1

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202490062**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

МПК:

C09K 8/50 (2006.01)
C09K 8/512 (2006.01)
C09K 8/588 (2006.01)
C09K 8/592 (2006.01)

СПК:

C09K 8/50
C09K 8/512
C09K 8/588
C09K 8/592

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

C09K E21B

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, используемые поисковые термины)
 Espacenet, EAPATIS, Google, Роспатент платформа

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	EA 038656 B1 (НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ НЕФТИ И ГАЗА (НИПИИГ) (AZ)) 2021-09-29, весь документ	1
A	WO 2009131937 A3 (NALCO COMPANY И ДР.) 2009-10-29, весь документ	1
A	WO 2009131982 A1 (NALCO COMPANY И ДР.) 2009-10-29, весь документ	1
A	WO 2010144588 A1 (MORADI-ARAGHI, AHMAD И ДР.) 2010-12-16, весь документ	1
A	WO 2014082001 A1 (CONOCOPHILLIPS COMPANY И ДР.) 2014-05-30, весь документ	1

 последующие документы указаны в продолжении графы

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

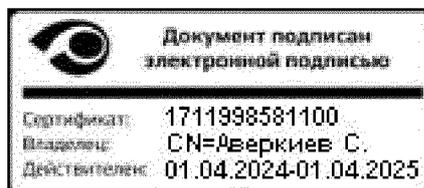
«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 04 июля 2024 (04.07.2024)

Уполномоченное лицо:
 Начальник Управления экспертизы



С.Е. Аверкиев