



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006110414/04, 22.03.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.03.2006

(45) Опубликовано: 10.04.2007 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2232872 C2, 20.07.2004. RU 2110675
C1, 10.05.1998. SU 1808859 A1, 15.04.1993. SU
115146, 22.07.1958. US 3476188, 04.11.1969.

Адрес для переписки:

420045, г.Казань, ул. Н. Ершова, 29, ОАО
"НИИнефтепромхим"

(72) Автор(ы):

Лебедев Николай Алексеевич (RU),
Хавкин Александр Яковлевич (RU),
Хлебников Валерий Николаевич (RU),
Сорокин Алексей Васильевич (RU),
Григорьева Надежда Петровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество "Научно-
исследовательский институт по
нефтепромышленной химии" ОАО
"НИИнефтепромхим" (RU)

(54) СОСТАВ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГИДРОФОБНОЙ ЭМУЛЬСИИ И ГИДРОФОБНАЯ ЭМУЛЬСИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтяной и газовой промышленности, в частности к составам для приготовления гидрофобных эмульсий и к гидрофобным эмульсиям, применяемым при заканчивании, глушении нефтяных и газовых скважин, в качестве базового реагента для приготовления технологических жидкостей в технологических процессах повышения нефтеотдачи пластов и капитальных ремонтов скважин, для обеспечения фильтрации между нефтяным или газовым пластом и скважиной в процессе ее эксплуатации, а также при разработке нефтяных и газоконденсатных месторождений на любой стадии заводнения, увеличения нефтеотдачи пласта. Технической задачей является создание состава для приготовления гидрофобной эмульсии и создание гидрофобной эмульсии с низкой температурой застывания,

обеспечивающей снижение глубины проникновения ее в пласт и обеспечение термостабильности эмульсии при закачке ее в призабойную зону скважины с высокими пластовыми температурами, сохранение фильтрационных характеристик пород призабойной зоны, создание благоприятных условий притока жидкости на забой скважин при их освоении. Поставленная задача решается тем, что состав для приготовления гидрофобной эмульсии включает поверхностно-активное вещество - продукт взаимодействия алканоламина и смеси жирных кислот предельного и непредельного ряда с углеводородным радикалом C₈-C₂₄ при их мольном соотношении 1-4:1 соответственно. Гидрофобная эмульсия включает в себя состав для приготовления гидрофобной эмульсии, хлорид кальция, воду и дополнительно углеводородный растворитель. 2 н.з. ф-лы, 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C09K 8/04 (2006.01)*E21B 43/02* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006110414/04, 22.03.2006**(24) Effective date for property rights: **22.03.2006**(45) Date of publication: **10.04.2007 Bull. 10**

Mail address:

**420045, g.Kazan', ul. N. Ershova, 29, OAO
"NIIneftpromkhiM"**

(72) Inventor(s):

**Lebedev Nikolaj Alekseevich (RU),
Khavkin Aleksandr Jakovlevich (RU),
Khlebnikov Valerij Nikolaevich (RU),
Sorokin Aleksej Vasil'evich (RU),
Grigor'eva Nadezhda Petrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Nauchno-
issledovatel'skij institut po
neftpromyslovoj khimii" OAO
"NIIneftpromkhiM" (RU)**

(54) **FORMULATION FOR PREPARING HYDROPHOBIC EMULSION, AND HYDROPHOBIC EMULSION**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas production.

SUBSTANCE: invention relates to preparing hydrophobic emulsions and hydrophobic emulsions to be employed when completing and killing oil and gas wells as basic reagent for preparing process fluids in processes directed to increase oil recovery of formations and during pullouts of holes, to ensure filtration between oil or gas formation and well during its operation, as well as during development of oil and gas condensate deposits in any inundation stage. Objective of invention consists in providing formulation to prepare hydrophobic emulsion with low freezing temperature allowing reduction in the depth at which emulsion penetrates in formation, thermal stability of emulsion when being injected into

bottom zone of hole at high formation temperatures, preservation of filtration characteristics bottom zone rocks, and creation of favorable conditions for inflow of fluids to hole bottom zone during development period. The objective is achieved with the aid of hydrophobic emulsion formulation comprising, as surfactant, product of reaction of alkanolamine with fatty acid blend including saturated and unsaturated acids with C₈-C₂₄-hydrocarbon radicals at their molar ratio (1-4):1, respectively. Hydrophobic emulsion comprises above-defined formulation, calcium chloride, water, and additionally hydrocarbon solvent.

EFFECT: increased oil and gas recovery and improved oil and gas production conditions.

2 cl, 3 tbl, 60 ex

Изобретение относится к нефтяной и газовой промышленности, в частности к составам для приготовления гидрофобных эмульсий и к гидрофобным эмульсиям, применяемым при заканчивании, глушении нефтяных и газовых скважин, в качестве базового реагента для приготовления технологических жидкостей в технологических процессах повышения нефтеотдачи пластов и капитальных ремонтов скважин, для обеспечения фильтрации между нефтяным или газовым пластом и скважиной в процессе ее эксплуатации, а также при разработке нефтяных и газоконденсатных месторождений на любой стадии заводнения, увеличения нефтеотдачи пласта.

Известен гидрофобный эмульсионный состав, содержащий углеводородный растворитель, отход производства ланолина - кислоты шерстного жира, обработанного триэтаноламином, водный раствор хлорида кальция (а.с. СССР №1808859, С 09 К 7/06, 15.04.1993 г.).

Известна гидрофобная микроэмульсия, содержащая жидкий углеводород, Нефтенол НЗ-углеводородный раствор эфиров кислот таллового масла и триэтаноламина, водный раствор хлористого кальция (патент РФ №2110675, Е 21 В 43/22, 10.05.98 г.).

Наиболее близкой к заявленному по технической сущности является гидрофобная эмульсия, содержащая водный раствор хлористого кальция, поверхностно-активное вещество, углеводородный растворитель и сажу (патент РФ №2232872, Е 21 В 43/02, 20.07.2004 г.).

Недостатком известных гидрофобных эмульсий является малая устойчивость во времени, высокая температура застывания, низкая термостойкость.

Задачей, на решение которой направлено данное изобретение, является создание состава для приготовления гидрофобной эмульсии и создание гидрофобной эмульсии с низкой температурой застывания, обеспечивающей снижение глубины проникновения ее в пласт и обеспечение термостабильности эмульсии при закачке ее в призабойную зону скважины с высокими пластовыми температурами, сохранение фильтрационных характеристик пород призабойной зоны, создание благоприятных условий притока жидкости на забой скважин при их освоении.

Поставленная задача решается так, что состав для приготовления гидрофобной эмульсии, включающий поверхностно-активное вещество (ПАВ), углеводородный растворитель и сажу, в качестве поверхностно-активного вещества, содержит продукт взаимодействия (ПВ) алканоламина и смеси жирных кислот предельного и непредельного ряда с углеводородным радикалом C_8-C_{24} при мольном соотношении алканоламин:смесь жирных кислот, равном (1-4):1, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Поверхностно-активное вещество, указанное выше	- 4-10
Сажа	- 45-55
Углеводородный растворитель	- остальное

В варианте гидрофобная эмульсия, включающая водный раствор хлорида кальция и углеводородную фазу, в качестве углеводородной фазы содержит состав по п.1 и дополнительно углеводородный растворитель при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Состав по п.1	- 2,5-8,0
Углеводородный растворитель	- 2,5-8,0
Хлорид кальция	- 15-45
Вода	- остальное

Продукт взаимодействия алканоламина и смеси жирных кислот предельного и непредельного ряда с углеводородным радикалом C_8-C_{24} при мольном соотношении алканоламин:смесь жирных кислот, равном (1-4):1, получают путем нагревания и перемешивания при атмосферном давлении и температуре 120-150°C в течение 4-6 ч.

В качестве алканоламина берут моноэтаноламин (ТУ 6-02-915-84) или диэтаноламин (ТУ 6-09-2652-91), или триэтаноламин марки В (ТУ 6-02-916-79).

В качестве жирных кислот для получения продукта взаимодействия используют, например, талловое масло, растительное масло (соевое, пальмовое, рапсовое, кокосовое,

льняное, касторовое, хлопковое), а также смеси жирных кислот предельного и непредельного ряда с углеводородным радикалом C_8-C_{24} .

Примеры 1-3 описывают получение продукта взаимодействия алканоламина и смеси жирных кислот.

5 Пример 1. В реактор емкостью 2000 л, оснащенный мешалкой и сливным устройством на дне, загружают 700 кг (0,79 моль) нерафинированного рапсового масла с содержанием свободных жирных кислот 2,35% и при перемешивании подают 174,5 кг (2,86 моль) моноэтаноламина (1:3,6). Температуру в реакторе доводят до 130°C и перемешивают при заданной температуре в течение 5 часов. После чего реакционную массу охлаждают до
10 25±5°C. Степень конверсии по свободным аминам составляет 96% (образец 1, табл.1).

Пример 2. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 50 г (0,15 моль) таллового масла с кислотным числом 168,1 мг КОН/г и 13 г (0,21 моль) моноэтаноламина (1:1,4). Реакционную массу нагревают при перемешивании до 150°C и ведут процесс в течение 4 часов. Затем полученный продукт
15 охлаждают до 25±5°C. Степень конверсии равна 74% (образец 2, табл.1).

Пример 3. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 50 г (0,17 моль) смеси жирных кислот предельного и непредельного ряда фракций $C_{16}-C_{22}$ с кислотным числом 180,6 мг КОН/г и при перемешивании добавляют 14 г (0,23 моль) моноэтаноламина (1:1,4). Реакционную массу нагревают до 120°C и выдерживают в течение 6 часов. По окончании процесса реакционную массу охлаждают до 25±5°C. Степень конверсии составляет 97% (образец 3, табл.1).

Примеры 4-9. В качестве алканоламина используют диэтаноламин или триэтаноламин. Технологические параметры получения активной основы и мольные соотношения реагентов представлены в таблице 1.
25

Продукт взаимодействия моноэтаноламина и смеси жирных кислот представляет собой мазеобразное вещество от коричневого до темно-коричневого цвета с температурой плавления 40-60°C.

30 Продукт взаимодействия диэтаноламина (триэтаноламин) и смеси жирных кислот представляет собой вязкую жидкость от темно-желтого до коричневого цвета. Плотность при 20°C - 930-960 кг/м³.

В качестве сажи используют технический углерод по ГОСТ 7885-86.

В качестве углеводородного растворителя используют, например, низкозастывающие фракции или товарные среднестиллятные топлива, например топливо для реактивных двигателей марок ТС-1 (ТС-1), РТ (РТ) по ГОСТ 10227-86, топливо дизельное (ТД) по ГОСТ 305-82, нефрас-С4-155/200 (нефрас-С) по ГОСТ 3134-78, нефрас-А-130/150 (нефрас-А) по ГОСТ 10214-78.
35

Состав для приготовления гидрофобной эмульсии получают путем растворения продукта взаимодействия в углеводородном растворителе при перемешивании при T=20-60°C, с последующим добавлением сажи и перемешивания до получения однородной массы.
40

Пример 1. 1 г продукта взаимодействия (ПВ-1, табл.1) растворяют в 4 г топлива для реактивных двигателей ТС-1 при температуре 25°C. В приготовленный раствор при перемешивании добавляют 5 г сажи до получения однородной массы. Полученный продукт представляет собой однородную рыхлую массу черного цвета.
45

Примеры 2-20. Готовят состав аналогично примеру 1, изменяя качественный и количественный состав компонентов. Данные по составу представлены в таблице 2.

Полученные по примерам 1-20 (табл.2) составы для приготовления гидрофобной эмульсии используют для получения гидрофобной эмульсии.
50

Гидрофобные эмульсии готовят путем смешения состава (табл.2) с углеводородным растворителем и последующим смешением полученной суспензии с 20-50% водным раствором хлористого кальция.

Для приготовления 20-50% водного раствора хлорида кальция применяют хлористый кальций - кальцинированный, плавленый или жидкий по ГОСТ 450-77.

Пример 1. В пробирку помещают 1 г состава гидрофобной эмульсии (состав 1, табл.2) и добавляют 1 г топлива для реактивных двигателей ТС-1. Затем приливают 6,5 г хлорида кальция, растворенного в 18,5 г воды. Закрывают притертой крышкой и энергично встряхивают до образования однородной эмульсии. Полученная гидрофобная жидкость (пример 1, табл.3) имеет следующие характеристики:

- плотность при 20°C - 1,1 г/см³;
- устойчивость во времени >40 суток;
- термостабильность - 50 ч;
- температура застывания -8°C.

Примеры 2-60. Готовят гидрофобную эмульсию аналогично примеру 1, изменяя соотношение компонентов. Данные по количественному соотношению компонентов гидрофобной эмульсии и качественным характеристикам приведены в таблице 3.

Полученные гидрофобные эмульсии характеризуются устойчивостью к расслоению, термостабильностью, температурой застывания.

Устойчивость эмульсии определяют визуально по времени начала разложения.

Для определения термостабильности 15 см³ гидрофобной эмульсии наливают в пробирку, герметично закрывают пробкой и помещают в термостат, нагретый до +80°C. Временем стабильности эмульсии считают время от начала испытаний до начала расслоения эмульсии.

Температуру застывания определяют по ГОСТ 20287-91.

Из данных, представленных в таблице 3, видно, что гидрофобные эмульсии, полученные с использованием состава для приготовления гидрофобной эмульсии, характеризуются:

- высокой устойчивостью во времени;
- термостойкостью до + 80°C;
- низкой температурой застывания.

№ образца ПВ	Исходное сырье	Мольное соотношение	Температура, °С	Длительность, ч	Степень конверсии, %
1.	Рапсовое масло	0,79	130	5	96
	Моноэтаноламин	2,86			
2.	Талловое масло	0,15	150	4	74
	Моноэтаноламин	0,21			
3.	Смесь жирных кислот фракции C ₁₆ -C ₂₂	0,17	120	6	97
	Моноэтаноламин	0,23			
4.	Рапсовое масло	1	130	5	79
	Диэтаноламин	3,6			
5.	Талловое масло	1	150	4	99
	Диэтаноламин	1,4			
6.	Смесь жирных кислот фракции C ₁₆ -C ₂₂	1	120	6	89
	Диэтаноламин	1,4			
7.	Рапсовое масло	1	130	5	77
	Триэтаноламин	4			
8.	Талловое масло	1	150	4	80
	Триэтаноламин	2			
9.	Смесь жирных кислот фракции C ₁₆ -C ₂₂	1	120	6	91
	Триэтаноламин	1			

№ п/п	Состав, мас. %		
	ПАВ	Углеводородный растворитель	Сажа
1.	ПВ-1	Топливо для реактивных двигателей ТС-1	50
	10		
2.	ПВ-2	Дизельное топливо	50
	10		
3.	ПВ-3	Топливо для реактивных двигателей РТ	50

5

10

15

20

25

30

	10	40	
4.	ПВ-4 10	Нефрас-А-130/150 40	50
5.	ПВ-5 10	Топливо для реактивных двигателей РТ 40	50
6.	ПВ-6 10	Нефрас-С4-15 5/200 40	50
7.	ПВ-7 8	Топливо для реактивных двигателей ТС-1 37	45
8.	ПВ-8 8	Дизельное топливо 37	45
9.	ПВ-9 8	Нефрас-С4-155/200 37	45
10.	ПВ-1 6	Топливо для реактивных двигателей РТ 40	54
11.	ПВ-2 6	Топливо для реактивных двигателей ТС-1 40	54
12.	ПВ-3 6	Дизельное топливо 40	54
13.	ПВ-4 5,5	Нефрас-А-130/150 42	52,5
14.	ПВ-5 5,5	Топливо для реактивных двигателей ТС-1 42	52,5
15.	ПВ-6 5,5	Нефрас-С4-155/200 42	52,5
16.	ПВ-7 4	Топливо для реактивных двигателей ТС-1 41	55
17.	ПВ-8 4	Дизельное топливо 41	55
18.	ПВ-9 4	Топливо для реактивных двигателей РТ 41	55
19.	Стеарат На 10 по прототипу	Топливо для реактивных двигателей ТС-1 40	50
20.	Стеарат На 5,5 по прототипу	Топливо для реактивных двигателей ТС-1 42	52,5

35

40

45

50

Таблица 3

№ п/п	№ состава из табл.2	Компоненты гидрофобной эмульсии, мас.%				Плотность при 20°С, г/см ³	Свойства гидрофобной эмульсии			
		Состав по п.1	Углеводородный растворитель	Хлорид кальция	Вода		Устойчивость эмульсии к расслоению, сут.	Термостабильность эмульсии, ч	Температура застывания, °С	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1.	1	3,7	ТС-1	3,7	24	68,6	1,1	>40	50	-8
2.		3,3	РТ	3,3	31	62,4	1,2	>40	50	-6
3.		2,5	Нефрас-С	2,5	45	50	1,3	>40	48	-6
4.	2	3,7	ТД	3,7	24	68,6	1,1	38	46	-12
5.		3,3	ТС-1	3,3	31	62,4	1,2	37	44	-10
6.		2,5	Нефрас-С	2,5	45	50	1,3	37	44	-10
7.	3	3,7	Нефрас-А	3,7	24	68,6	1,1	30	13	-5
8.		3,3	ТД	3,3	31	62,4	1,2	30	13	-5
9.		2,5	РТ	2,5	45	50	1,3	23	13	-5
10.	4	3,7	Нефрас-А	3,7	24	68,6	1,1	38	48	-36
11.		3,3	ТС-1	3,3	31	62,4	1,2	38	48	-35
12.		2,5	ТД	2,5	45	50	1,3	30	48	-35
13.	5	3,7	ТС-1	3,7	24	68,6	1,1	26	12	-38
14.		3,3	Нефрас-А	3,3	31	62,4	1,2	25	11	-38
15.		2,5	РТ	2,5	45	50	1,3	21	11	-36
16.	6	3,7	Нефрас-С	3,7	24	68,6	1,1	23	8,5	-36
17.		3,3	РТ	3,3	31	62,4	1,2	21	8	-36
18.		2,5	ТС-1	2,5	45	50	1,3	20	8	-34

19.	7.	3,7	Нефрас-А	3,7	24	68,6	1,1	20	10	-42
20.		3,3	ТД	3,3	31	62,4	1,2	20	11	-42
21.		2,5	РТ	2,5	45	50	1,3	20	10	-40
22.	8.	3,7	Нефрас-С	3,7	24	68,6	1,1	10	10	-44
23.		3,3	ТС-1	3,3	31	62,4	1,2	9	10	-42
24.		2,5	Нефрас-А	2,5	45	50	1,3	10	10	-42
25.	9.	3,7	ТД	3,7	24	68,6	1,1	9	8	-40
26.		3,3	РТ	3,3	31	62,4	1,2	9	8	-38
27.		2,5	РТ	2,5	45	50	1,3	9	7	-36
28.	10.	8	ТД	8	15	69	1,1	17	18	-20
29.		5,8	ТС-1	6,2	32,4	55,6	1,2	15	12	-22
30.		4,9	Нефрас-С	5,1	44	46	1,3	5	10	-20
31.	11.	8	РТ	8	15	69	1,1	12	13	-24
32.		5,8	Нефрас-А	6,2	32,4	55,6	1,2	12	9	-24
33.		4,9	ТД	5,1	44	46	1,3	5	9	-22
34.	12.	8	ТС-1	8	15	69	1,1	8	6	-22
35.		5,8	ТС-1	6,2	32,4	55,6	1,2	7	6	-22
36.		4,9	Нефрас-С	5,1	44	46	1,3	1	6	-20
37.	13.	8	РТ	8	15	69	1,1	15	15	-48
38.		5,8	ТС-1	6,2	32,4	55,6	1,2	15	14	-46
39.		4,9	Нефрас-А	5,1	44	46	1,3	4	6	-46
40.	14.	8	Нефрас-С	8	15	69	1,1	11	6	-52
41.		5,8	РТ	6,2	32,4	55,6	1,2	10	5,5	-52
42.		4,9	ТС-1	5,1	44	46	1,3	2	5	-51
43.	15.	8	ТД	8	15	69	1,1	4	3	-50
44.		5,8	Нефрас-С	6,2	32,4	55,6	1,2	4	3	-49
45.		4,9	ТС-1	5,1	44	46	1,3	1	3	-48
46.	16.	8	ТС-1	8	15	69	1,1	8	5	-50
47.		5,8	Нефрас-А	6,2	32,4	55,6	1,2	6	5	-48
48.		4,9	Нефрас-С	5,1	44	46	1,3	2	5	-48

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
49.	17.	8	ТС-1	8	15	69	1,1	5	5	-51
50.		5,8	ТД	6,2	32,4	55,6	1,2	4	4,5	-50
51.		4,9	ТД	5,1	44	46	1,3	0,5	4,5	-50
52.	18.	8	Нефрас-А	8	15	69	1,1	3	2	46
53.		5,8	Нефрас-С	6,2	32,4	55,6	1,2	3	2	44
54.		4,9	ТС-1	5,1	44	46	1,3	0,1	2	42
По прототипу										
55.	19.	3,7	РТ	3,7	24	68,6	1,1	3 ч	-	-
56.		3,3	ТС-1	3,3	31	62,4	1,2	3 ч	-	-
57.		2,5	РТ	2,5	45	50	1,3	2 ч	-	-
58.	20.	8	Нефрас-А	8	15	69	1,1	5 мин	-	-
59.		5,8	ТД	6,2	32,4	55,6	1,2	5 мин	-	-
60.		4,9	Нефрас-С	5,1	44	46	1,3	5 мин	-	-

Формула изобретения

1. Состав для приготовления гидрофобной эмульсии, включающий поверхностно-активное вещество, углеводородный растворитель и сажу, отличающийся тем, что в качестве поверхностно-активного вещества состав содержит продукт взаимодействия алканоламина и смеси жирных кислот предельного и непредельного ряда с углеводородным радикалом C₈-C₂₄ при мольном соотношении алканоламин:смесь жирных кислот, равном 1-4:1, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Поверхностно-активное вещество	4-10
Сажа	45-55
Углеводородный растворитель	Остальное

2. Гидрофобная эмульсия, включающая водный раствор хлорида кальция и углеводородную фазу, отличающаяся тем, что в качестве углеводородной фазы она содержит состав по п.1 и дополнительно углеводородный растворитель при следующем

СООТНОШЕНИИ КОМПОНЕНТОВ, мас. %:

Состав по п.1	2,5-8,0
Углеводородный растворитель	2,5-8,0
Хлорид кальция	15-45
Вода	Остальное

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50