

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2414290

### ЭМУЛЬГАТОР ОБРАТНЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова (технический университет)" (RU), ООО "Синтез ТНП" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2009133562

Приоритет изобретения 07 сентября 2009 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 20 марта 2011 г.

Срок действия патента истекает 07 сентября 2029 г.

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам*



Б.П. Симонов



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

B01F17/34 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009133562/04, 07.09.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
07.09.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.09.2009

(45) Опубликовано: 20.03.2011

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2166988 C1, 20.05.2001. RU 2062142 C1, 20.06.1996. RU 2200056 C2, 10.03.2003. US 4575428 A, 11.03.1986.

Адрес для переписки:  
199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия,  
2, СПГГИ (ТУ), отдел интеллектуальной  
собственности и трансфера технологий  
(отдел ИС и ТТ), пат.пов. А.П.Яковлеву

(72) Автор(ы):

Рогачев Михаил Константинович (RU),  
Нелькенбаум Савелий Яковлевич (RU),  
Стрижнев Кирилл Владимирович (RU),  
Мардашов Дмитрий Владимирович (RU),  
Мавлиев Альберт Разифович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования "Санкт-Петербургский  
государственный горный институт имени  
Г.В. Плеханова (технический  
университет)" (RU),  
ООО "Синтез ТНП" (RU)

## (54) ЭМУЛЬГАТОР ОБРАТНЫХ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности и может быть использовано при приготовлении обратных водонефтяных эмульсий, используемых в качестве технологических жидкостей при вторичном вскрытии продуктивного пласта, глушении, ограничении водопритоков, гидроразрыве и перфорации нефтегазовых скважин. Предложен эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий, содержащий (мас.%): активное вещество (20-90), растворитель (8-75) и функциональные добавки (остальное). В качестве активного вещества эмульгатор содержит продукт взаимодействия ненасыщенных жирных кислот и сложных этиленаминов, аминоспиртов и их смесей, в качестве растворителя - фракции углеводородов, содержащие спирты, эфиры и альдегиды C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или нефтяные дистилляты, а в качестве функциональных добавок - гидроксипропилированные алкилфенолы или поливинилацетатную депрессорную присадку. Технический результат - повышение агрегативной устойчивости и термостабильности обратных водонефтяных эмульсий, применяемых при добыче нефти, вне зависимости от используемых в них типов нефти и пластовых вод. 1 табл.

Изобретение относится к нефтегазодобывающей промышленности и может быть использовано при приготовлении обратных водонефтяных эмульсий, используемых в качестве технологических жидкостей при вторичном вскрытии продуктивного пласта, глушении, ограничении водопритоков, гидроразрыве и перфорации нефтегазовых скважин.

У большинства эмульгаторов обратных (инвертных) эмульсий на углеводородной основе базовым активным веществом является амидоаминная соль жирных кислот таллового масла (побочного, а зачастую и бросового продукта при гидролизе древесины), которая используется для проведения синтеза с аминами. Выбор таллового масла в качестве исходного сырьевого материала обусловлен его доступностью и сравнительной дешевизной.

Известен эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий, который содержит в своем составе маслорастворимые поверхностно-активные вещества в виде продукта взаимодействия кислот таллового масла с триэтаноламином и карбамидом, хлорсульфированным полиэтиленом и углеводородный ароматический растворитель в виде толуола, этилбензолной или бутилбензолной фракции (патент РФ № 2166988, кл. B01F 17/34, опубл. 20.05.2001 г.).

Недостатком указанного эмульгатора является его низкая эффективность, обуславливающая невысокую агрегативную устойчивость образуемых с его участием обратных водонефтяных эмульсий.

Известен эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий Нефтенол НЗ, который содержит в своем составе сложные соли кислот таллового масла и триэтаноламина, а также эфиры кислот таллового масла и оксизтилированных алкиламинов, а также фракцию ароматических углеводородов (патент РФ № 2062142, кл. B01F 17/34, опубл. 20.06.1996 г.).

Недостатком указанного эмульгатора является его низкая эффективность, обуславливающая невысокую агрегативную устойчивость и термостабильность образуемых с его участием обратных водонефтяных эмульсий.

Наиболее близким к предложенному эмульгатору по технической сущности является реагент Нефтехим-1 (ТУ 2415-001-00151816-94), представляющий собой 40%-ый раствор производных технических полиэтиленполиаминов и кислот таллового масла, который более известен как ингибитор сероводородной коррозии, но проявляет также свойства эмульгатора обратных эмульсий.

Недостатком указанного эмульгатора является его низкая эффективность, обуславливающая невысокую агрегативную устойчивость и термостабильность образуемых с его участием обратных водонефтяных эмульсий из различных типов нефтей и пластовых вод.

Анализ причин невысокой стабильности эмульсий убеждает в необходимости применения в качестве исходного сырья продуктов, содержащих в своем составе преимущественно ненасыщенные жирные кислоты, в которых отсутствуют смоляные неомыляемые кислоты, которые практически не участвуют в синтезе амидоаминной соли.

Опыты, проведенные с природными растительными маслами, в том числе и с отходами их производства, а именно с соапстоком подсолнечного масла, более чем на 90% состоящим из олеиновой, линолевой и линоленовой кислот, подтвердили это.

Задачей изобретения является повышение эффективности эмульгатора обратных водонефтяных эмульсий.

Технический результат от использования изобретения заключается в повышении агрегативной устойчивости и термостабильности обратных водонефтяных эмульсий вне зависимости от используемых в них типов нефтей и пластовых вод.

Технический результат достигается тем, что эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий, состоящий из активного вещества, растворителя и функциональных добавок, согласно изобретению в качестве активного вещества содержит продукт взаимодействия ненасыщенных жирных кислот и сложных этиленаминов, аминоспиртов и их смесей, в качестве растворителя - фракции углеводородов, содержащие спирты, эфиры и альдегиды C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или нефтяные дистилляты, а в качестве функциональных добавок - гидроксизтилированные алкилфенолы или поливинилацетатную депрессорную присадку при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Активное вещество 20-90

Растворитель 75-8

Функциональные добавки остальное

Активное вещество эмульгатора обратных водонефтяных эмульсий содержит продукты, а именно амидоаминную соль и имидазолы, синтезированные на основе ненасыщенных жирных кислот. При этом в качестве этиленаминов применяют не только индивидуальные простые аминспирты, но и преимущественно смеси аминов и аминспиртов с длинной углеводородной цепью (так называемые «жирные» амины), в которых присутствуют в больших количествах спиртовые и аминные группы. Представителями их являются аминоэтиленэтанолламин, триэтилентетрамин, гексаэтиленпентамин и другие сложные амины или смеси полиаминов. Это позволяет синтезировать продукт с более плотными и прочными структурными связями, что также немаловажно для обеспечения агрегативной устойчивости эмульсий.

Управляемый синтез проводится при содержании аминов в смеси с жирной кислотой от 14 до 30% (по массе) в температурном диапазоне 140-200°C. Полученную амидоаминную соль, с возможным содержанием имидазолов, для придания технологичности при использовании компаундируют с растворителем и функциональными добавками, регулирующими межфазное поверхностное натяжение.

Таким образом, заявляемым составом является эмульгатор, включающий в себя следующие реагенты и товарные продукты, их содержащие:

1. Активное вещество - продукт взаимодействия ненасыщенных жирных кислот (например, растительных масел - подсолнечного, включая соапсток по ТУ 9145-002-57490685-03, рапсового и др.) и сложных этиленаминов, аминспиртов или их смесей (например, полиэтиленполиаминов по ТУ 2413-214-00203312-2002).
2. Растворители - фракции углеводородов, содержащие спирты, эфиры и альдегиды C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или нефтяные дистилляты, выкипающие в пределах 180-400°C, например КОБС (кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов) по ТУ 2421-101-05766575-2001 или дизельное топливо по ГОСТ 305-82, или аналогичные им растворители.
3. Функциональные добавки - гидроксипропилированные алкилфенолы (Неонол АФ 9-12 по ТУ 2483-077-05766801-98) или поливинилацетатная депрессорная присадка (типа Sepaflux 5484, производство фирмы BASF).

Эффективность предлагаемого состава эмульгатора оценивалась в лабораторных условиях путем измерения агрегативной устойчивости обратных водонефтяных эмульсий при комнатной температуре в течение суток и при 80°C в течение 8 часов. Эмульсии приготавливались на основе данного эмульгатора и эмульгатора-прототипа.

При приготовлении обратных водонефтяных эмульсий использовались следующие реагенты и товарные продукты, их содержащие:

- эмульгатор Нефтехим-1 (ТУ 2415-001-00151816-94) - 40%-ый раствор производных технических полиэтиленполиаминов и кислот таллового масла;
- эмульгатор заявляемого состава - 40%-ый раствор производных полиаминов и соапстока растительного масла;
- в качестве дисперсной фазы эмульсий использовали водные растворы гранулированного хлористого кальция (ТУ 6-09-4711-81), в частности 1%-ый водный раствор CaCl<sub>2</sub> плотностью 1,01 г/см<sup>3</sup>, имитирующий слабоминерализованную среду, 5%-ый водный раствор CaCl<sub>2</sub> плотностью 1,04 г/см<sup>3</sup>, имитирующий среднеминерализованную среду, и 22%-ный водный раствор CaCl<sub>2</sub> плотностью 1,200 г/см<sup>3</sup>, имитирующий высокоминерализованную среду;
- в качестве дисперсионной среды эмульсий использовали: легкую нефть плотностью 0,82 г/см<sup>3</sup> и

тяжелую нефть плотностью 0,90 г/см<sup>3</sup>.

При приготовлении обратных водонефтяных эмульсий использовали следующее соотношение компонентов, мас. %:

Эмульгатор	1-4
Углеводородная жидкость (дисперсионная среда)	49-46
Водный раствор хлористого кальция (дисперсная фаза)	остальное.

Обратные водонефтяные эмульсии готовили следующим образом. Расчетное по рецептуре количество эмульгатора смешивали с углеводородной жидкостью лабораторной мешалкой пропеллерного типа, после чего в емкость с полученной смесью порционно в процессе перемешивания добавляли необходимое количество водного раствора хлористого кальция. Время перемешивания компонентов эмульсии составляло 20 мин при скорости вращения мешалки 2000 об/мин.

После приготовления образцы обратных водонефтяных эмульсий помещали в герметичные градуированные емкости для определения их агрегативной устойчивости при комнатной температуре (20°C) и в термощкафу при 80°C.

Измерение агрегативной устойчивости обратных водонефтяных эмульсий производили после их суточной выдержки в стандартных условиях (20°C) и после 8-часового пребывания при температуре 80°C в термощкафу. Визуально измерялось количество выделившейся из эмульсии водной (дисперсной) фазы. Агрегативную устойчивость обратных водонефтяных эмульсий определяли по следующей формуле:

$$A_y = \frac{V_{эм}}{V_{эм} + V_B} \cdot 100, \%$$

где  $V_{эм}$  - объем водонефтяной эмульсии, см<sup>3</sup>;  $V_B$  - объем выделившейся водной фазы, см<sup>3</sup>.

Пример 1 (прототип).

Для приготовления 100 мл обратной водонефтяной эмульсии брали 1 мл эмульгатора Нефтехим-1, 49 мл легкой нефти или тяжелой нефти, 50 мл водной фазы слабоминерализованной, или среднеминерализованной, или высокоминерализованной.

Пример 2.

Для приготовления 100 мл сравниваемой обратной водонефтяной эмульсии использовали заявляемый 40%-ный по содержанию активного вещества эмульгатор и в тех же пропорциях, что и в прототипе, реагенты, то есть 1 мл эмульгатора, 49 мл сравниваемой дисперсионной среды (легкая или тяжелая нефть) и 50 мл сравниваемой дисперсной (водной) фазы (слабоминерализованной, или среднеминерализованной, или высокоминерализованной).

Аналогичными сравнительными опытами проверялась устойчивость водонефтяных эмульсий при разном содержании в них эмульгатора. Результаты сведены в таблицу.

Таким образом, из таблицы видно, что:

1. При невысоких концентрациях эмульгатора-прототипа (1-3%) образуются неустойчивые обратные водонефтяные эмульсии. Стабилизация эмульсий с эмульгатором-прототипом начинает проявляться при его концентрации от 4% и более, при этом данные эмульсии не выдерживают термоиспытание при 80°C.

2. Заявляемый эмульгатор обеспечивает получение агрегативно устойчивых обратных водонефтяных эмульсий во всем исследованном диапазоне его концентраций, то есть от 1 до 4%. При этом агрегативная устойчивость и термостабильность полученных на его основе обратных водонефтяных эмульсий, как правило, многократно превышает принятые нормы.

3. Эмульгатор-прототип не способен поддерживать стабильность обратных водонефтяных эмульсий, приготовленных на основе легкой нефти.

4. Заявляемый состав эмульгатора стабилизирует обратные водонефтяные эмульсии, приготовленные как с тяжелыми, так и с легкими нефтями при использовании в качестве дисперсной фазы воды с любой степенью минерализации.

Критерий изобретения «промышленная применимость» подтверждается тем, что эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий во всем заявленном диапазоне концентраций его компонентов, т.е., мас. %:

Активное вещество 20-90

Растворитель 75-8

Функциональные добавки остальное,

обеспечивает приготовление агрегативно устойчивых обратных водонефтяных эмульсии при использовании реальных и модельных водных сред.

Так состав эмульгатора обратных водонефтяных эмульсий, мас. %:

Активное вещество 20

Растворитель (нефть, диз. топливо,

бутанольная головка, КОБС) 75

Функциональные добавки (неонол, сепафлюкс) 5

образует агрегативно устойчивую (до 24 часов) обратную водонефтяную эмульсию при использовании в качестве дисперсной среды слабоминерализованной воды.

Те же компоненты эмульгатора при их других крайних значениях концентраций, мас. %:

Активное вещество 90

Растворитель (нефть, диз. топливо,

бутанольная головка, КОБС) 8

Функциональные добавки (неонол, сепафлюкс) 2

обеспечивают устойчивость обратной водонефтяной эмульсии, приготовленной с различной по

степени минерализации дисперсной средой, на протяжении нескольких суток. Отдельные эмульсии не расслаиваются в течение месяца и более.

Использование изобретения в нефтедобывающей промышленности позволит повысить эффективность различных технологических процессов добычи нефти (вторичное вскрытие продуктивного пласта, глушение скважин перед подземным ремонтом, ограничение водопритоков, обработка призабойной зоны скважин) с применением обратных водонефтяных эмульсий.

Эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий											
Агрегативная устойчивость обратных водонефтяных эмульсий											
№ образца	дисперсионная среда		углеводородная жидкость	Агрегативная устойчивость (%) в течение 24 часов при 20°C с концентрацией эмульгатора, мас.%				Агрегативная устойчивость (%) в течение 8 часов при 80°C с концентрацией эмульгатора, мас.%			
				1	2	3	4	1	2	3	4
1	прототип	легкая нефть	слабомин.	70	79	90	100	0	0	3	10
2			среднемин.	77	80	92	100	0	0	0	14
3			высокомин.	85	90	97	100	0	0	5	38
4		тяжелая нефть	слабомин.	81	87	90	100	0	0	11	30
5			среднемин.	90	96	97	100	0	0	0	32
6			высокомин.	91	96	100	100	0	4	11	40
7	заявляем.	легкая нефть	слабомин.	100	100	100	100	98	100	100	100
8			среднемин.	100	100	100	100	100	100	100	100
9			высокомин.	100	100	100	100	100	100	100	100
10		тяжелая нефть	слабомин.	100	100	100	100	100	100	100	100
11			среднемин.	100	100	100	100	100	100	100	100
12			высокомин.	100	100	100	100	100	100	100	100

#### Формула изобретения

Эмульгатор обратных водонефтяных эмульсий, содержащий активное вещество, растворитель и функциональные добавки, отличающийся тем, что в качестве активного вещества он содержит продукт взаимодействия ненасыщенных жирных кислот и сложных этиленаминов, аминспиртов и их смесей, в качестве растворителя - фракции углеводородов, содержащие спирты, эфиры и альдегиды C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> или нефтяные дистилляты, а в качестве функциональных добавок - гидроксипропилированные алкилфенолы или поливинилацетатную депрессорную присадку при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Активное вещество 20-90

Растворитель 75-8

Функциональные

добавки остальное