

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2616949

КИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ НИЗКОПРОНИЦАЕМЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЛАСТОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ГЛИН И КАРБОНАТОВ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Литвин Владимир Тарасович (RU), Стрижнев Кирилл Владимирович (RU), Фарманзаде Анар Рабил оглы (RU), Роцин Павел Валерьевич (RU)*

Заявка № 2016107277

Приоритет изобретения 29 февраля 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 18 апреля 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 29 февраля 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016107277, 29.02.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.02.2016

Дата регистрации:
18.04.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.02.2016

(45) Опубликовано: 18.04.2017 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (отдел
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Литвин Владимир Тарасович (RU),
Стрижнев Кирилл Владимирович (RU),
Фарманзаде Анар Рабил оглы (RU),
Роцин Павел Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2543224 C2, 27.02.2015. RU
2572401 C2, 10.01.2016. RU 2453696 C1,
20.06.2012. RU 2416024 C1, 10.04.2011. RU
2294353 C1, 27.02.2007. KZ 23793 B, 15.03.2011.
EA 007853 B1, 27.02.2007. ТУ
2458-002-30706536-2015. OSC NI-IRON
Добавка для контроля железа. ЛОГИНОВ
Б. Г. и др. Руководство по кислотным
обработкам скважин, Москва, "Недра", 1966,
с. (см. прод.)

**(54) КИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ НИЗКОПРОНИЦАЕМЫХ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЛАСТОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ГЛИН И
КАРБОНАТОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности. Технический результат - интенсификации притока нефти, увеличение проницаемости пласта, замедление скорости реакции с породой состава для обработки пласта и исключение образования кремниевых кислот при реакции с глинами при высокой пластовой температуре. Кислотный состав для обработки

низкопроницаемых высокотемпературных пластов с повышенным содержанием глин и карбонатов содержит, мас. %: соляную кислоту 4-6; уксусную или муравьиную кислоту 5-8; ингибитор коррозии типа «ИКУ-118» или «Prod Si-300» 0,1-0,5; поверхностно-активное вещество Нефтенол-ВВД 0,1-0,5; стабилизатор железа Ni-Iron 0,75-2; воду - остальное. 3 табл., 4 пр.

(56) (продолжение):
41-58, 65-99.

RU 2 616 949 C1

RU 2 616 949 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2016107277, 29.02.2016**

(24) Effective date for property rights:
29.02.2016

Registration date:
18.04.2017

Priority:

(22) Date of filing: **29.02.2016**

(45) Date of publication: **18.04.2017** Bull. № 11

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet", otdel
intellektualnoj sobstvennosti i transfera tekhnologii
(otdel IS i TT)**

(72) Inventor(s):

**Litvin Vladimir Tarasovich (RU),
Strizhnev Kirill Vladimirovich (RU),
Farmanzade Anar Rabil ogly (RU),
Roshchin Pavel Valerevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet" (RU)**

(54) **ACID COMPOSITION FOR TREATMENT OF LOW PERMEABLE HIGH TEMPERATURE FORMATIONS WITH HIGH CLAY AND CARBONATES CONTENT**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: acid composition for treatment of low-permeable high temperature formations with high clay and carbonate contents contains, by mass %: hydrochloric acid of 4-6; formic or acetic acid of 5-8; corrosion inhibitor such as CGI-118, or Prod Ci-300 of 0.1-0.5; surfactant Neftenol-VVD of 0.1-0.5; iron

stabiliser Hi-Iron 0.75-2; water - the rest.

EFFECT: intensification of oil inflow, increase in the formation permeability, slow down of the reaction rate of the formation treatment composition with the rock and elimination of silicic acid formation in reaction with clays at high formation temperature.

3 tbl, 4 ex

RU 2 616 949 C1

RU 2 616 949 C1

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности, в частности к составам для кислотной обработки призабойной зоны пласта с высокой карбонатностью (при карбонатности 5% и более), осложненного высокими пластовыми температурами до 105°C, низкими значениями проницаемости, а также повышенным содержанием глини.

5 Кислотный состав может быть использован для интенсификации притока нефти, а также освоения скважин после бурения.

Известен состав для кислотной обработки призабойной зоны продуктивных пластов скважины с трудноизвлекаемыми запасами нефти (патент RU №2255216, опубл. 27.06.2005 г.), содержащий ингибированную соляную кислоту, уксусную или плавиковую кислоту, реагент для добычи нефти (РДН-0), органический растворитель и воду при 10 следующем соотношении компонентов, мас. %: ингибированная соляная кислота 24%-ной концентрации - 10,0-15,0; уксусная или плавиковая кислота - 2,0-4,0; РДН-0 - 1,0-2,0; органический растворитель - 15,0-20; вода - остальное.

Недостатками данного состава являются его низкая эффективность при обработке 15 высокотемпературных коллекторов, объясняющаяся тем, что соляная и фтористоводородная кислоты являются сильными кислотами, скорость гидролиза которых резко увеличивается при повышении температуры. Еще одним недостатком является образование плохо растворимого в воде осадка в виде фторида кальция (Ca_2F) при реакции плавиковой кислоты с карбонатами, что понижает эффективность 20 предлагаемого к использованию состава в низкопроницаемых коллекторах с высокой карбонатностью.

Известен состав для обработки призабойной зоны низкопроницаемых коллекторов (патент RU №2342419, опубл. 27.12.2008 г.), содержащий соляную кислоту, 25 фтористоводородную кислоту, изопропиловый спирт, кремнийорганическую эмульсию и воду, при следующем соотношении компонентов, мас. %: соляная кислота - 6-12; фтористоводородная кислота - 1,5-3; органический растворитель - 25-30; изопропиловый спирт - 25-30; кремнийорганическая эмульсия КЭ-30-04 - 1; вода - остальное.

Недостатком состава является использование в нем высоких концентраций 30 органического растворителя и изопропилового спирта для уменьшения скорости реакции кислот с породой пласта, что значительно увеличивает стоимость обработки призабойной зоны пласта. Использование же изопропилового спирта не дает возможность увеличить время взаимодействия кислот с карбонатами. Применение смеси из изопропилового спирта и соляной кислоты в концентрациях 30 и 6 мас. % соответственно приводит к замедлению скорости реакции лишь в первые 15-20 минут 35 и к снижению общей растворяющей способности.

Известен состав для кислотной обработки призабойной зоны пласта (патент RU №2379327, опубл. 20.01.2010), содержащий ингибированную соляную кислоту, полимер, 40 поверхностно-активное вещество, стабилизатор железа и воду. В качестве полимера используют поливиниловый спирт или поливинилацетат, а в качестве стабилизатора железа - лимонную или щавелевую кислоту при следующем соотношении компонентов, мас. %: соляная кислота - 24,8-48,0; полимер - 0,1-2,5; ПАВ синтанол АЛМ-7 - 0,25-0,3; стабилизатор железа - 0,05-0,3; вода - остальное.

Недостатком данного состава является высокая коррозионная активность состава при пластовых температурах выше 80°C, обусловленная повышенным содержанием 45 соляной кислоты и отсутствием ингибитора коррозии.

Известен кислотный состав для обработки скважин в карбонатных и терригенных коллекторах и способ кислотной обработки призабойной зоны пласта с его применением (патент RU №2543224, опубл. 27.02.2015 г.), принятый за прототип, в т.ч.

низкопроницаемых терригенных коллекторов с высокой карбонатностью (при карбонатности 5% и более), а также неоднородных коллекторов, содержащий соляную кислоту (24%-ной или 36%-ной концентрации), алкилбензосульфокислоту, уксусную кислоту, лимонную кислоту, фтористоводородную кислоту, препарат ОС-20, метанол, ингибитор коррозии «ИКУ-118», уротропин, стабилизатор железа «Ферикс» и воду, при следующем соотношении компонентов, мас. %: соляная кислота - 25,0-50,0; алкилбензолсульфокислота - 0,1-2,0; уксусная кислота - 3,0-12,0; лимонная кислота - 0,5-3,0; фтористоводородная кислота (40%-ная) - 0,0-7,5; препарат ОС-20 - 0,5-2,5; метанол - 3,0-10,0; ингибитор коррозии «ИКУ-118» - 1,0-5,0; уротропин - 0,1-3,0; стабилизатор железа «Ферикс» - 0,0-5,0; вода - остальное.

Недостатком данного состава является большое количество компонентов, что осложняет процесс его приготовления в промышленных условиях. Еще одним недостатком, является наличие в составе токсичного компонента - метанола.

Технический результат изобретения является получение состава для кислотной обработки продуктивной залежи, обладающего замедленной скоростью реакции с породой при высокой пластовой температуре для увеличения глубины обработки пласта и снижения вероятности образования осадков, а также исключение образования кремниевых кислот при реакции с глинами.

Технический результат достигается тем, что состав дополнительно содержит стабилизатор железа Ni-Iron, поверхностно-активное вещество Нефтенол-ВВД, органическую кислоту, например уксусную или муравьиную кислоту, ингибитор коррозии типа «ИКУ-118» или «Prod Ci-300», при следующем соотношении компонентов, мас. %:

25	соляная кислота	4-6
	органическая кислота	5-8
	ингибитор коррозии	0,1-0,5
	поверхностно-активное вещество	0,1-0,5
	стабилизатор железа	0,75-2
	вода	остальное

30 Состав для обработки низкопроницаемых высокотемпературных пластов с повышенным содержанием глин и карбонатов включает в себя следующие реагенты и товарные продукты, их содержащие:

- соляная кислота 4,0-6,0%, выпускается по ГОСТ 857-95;
- уксусная кислота 5,0-8,0%, выпускается по ГОСТ 19814-74;
- 35 - муравьиная кислота 5,0-8,0%, выпускается по ГОСТ 1706-78;
- стабилизатор железа «НИ-IRON» 0,75-2,0%, представляющий собой раствор на основе меркаптоэтанола, выпускается по ТУ 2458-002-30706536-2015;
- комплексный ПАВ Нефтенол ВВД, представляющий собой смесь водорастворимых оксиэтилированных алкилфенолов и их сульфозтоксилатов в форме натриевых солей или солей с триэтаноламином 0,1-0,5%, выпускается по ТУ 2483-015-17197708-97;
- 40 - ингибитор коррозии «ИКУ-118» 0,1-0,5%, представляет собой гликолевый раствор;
- ингибитор коррозии «Prod Ci-300» 0,1-0,5%, представляет собой раствор на основе муравьиной кислоты, изопропилового спирта и четвертичных аммониевых солей, выпускается по ТУ 2458-005-30706536-2015;
- 45 - пресная вода - остальное.

Добавление ингибитора коррозии «ИКУ-118» или «Prod CI-300» необходимо для уменьшения коррозионной активности кислотного состава, а добавление стабилизатора железа «НИ-IRON» - для уменьшения вероятности образования осадков с пластовым

флюидом при наличии ионов трехвалентного железа в кислотном составе.

Поверхностно-активное вещество «Нефтенол-ВВД» необходимо для уменьшения поверхностного натяжения на границе «кислотный состав - нефть» и краевого угла смачивания кислотного состава с породой коллектора, что облегчит закачку состава и извлечение продуктов реакции на поверхность. Добавление органической кислоты необходимо для снижения скорости реакции с карбонатами и вероятности образования осадков в виде кремниевых кислот при реакции с алюмосиликатами.

Примеры приготовления кислотных составов

Пример 1 (состав 1). В стакане объемом 250 мл в 85,4 мл воды растворяют 4,0 г соляной кислоты, 8,0 г уксусной кислоты, 2,0 г стабилизатора железа «HI-IRON», 0,1 г поверхностно-активного вещества Нефтенол-ВВД, 0,5 г ингибитора коррозии «Prod CI-300».

После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов, мас. %: соляная кислота - 4; уксусная кислота - 8; ингибитор коррозии «Prod CI-300» - 0,5; поверхностно-активное вещество Нефтенол-ВВД - 0,1; стабилизатор железа Ni-Iron - 2; вода - 85,4 (таблица 1).

Пример 2 (состав 2). В стакане объемом 250 мл в 87,15 мл воды растворяют 5,0 г соляной кислоты, 6,0 г муравьиной кислоты, 1,5 г

После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов, мас. %: соляная кислота - 5,0; муравьиная кислота - 6,0; ингибитор коррозии «ИКУ-118» - 0,1; поверхностно-активное вещество «Нефтенол-ВВД» - 0,25; стабилизатор железа «HI-IRON» - 1,5; вода - 87,15 (таблица 1).

Пример 3 (состав 3). В стакане объемом 250 мл в 87,15 мл воды растворяют 6,0 г соляной кислоты, 5,0 г муравьиной кислоты, 1,25 г стабилизатора железа «HI-IRON», 0,5 г поверхностно-активного вещества Нефтенол-ВВД, 0,1 г ингибитора коррозии «Prod CI-300».

После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов, мас. %: соляная кислота - 6,0; муравьиная кислота - 5,0; ингибитор коррозии «Prod CI-300» - 0,1; поверхностно-активное вещество «Нефтенол-ВВД» - 0,5; стабилизатор железа «HI-IRON» - 1,25; вода - 87,15 (таблица 1).

Пример 4 (состав 4, прототип). В стакане объемом 250 мл в 38,5 мл воды растворяют 1,5 г лимонной кислоты, 6,5 г метанола, 7,5 г уксусной кислоты, 33,0 г соляной кислоты, 1,0 г алкилбензолсульфокислоты, 1,5 г препарата ОС-20, 3,0 г ингибитора коррозии «ИКУ-118», 1,5 г уротропина, 3,5 г фтористоводородной кислоты, 2,5 г стабилизатора железа «Ферикс» и перемешивают до полного растворения.

После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов, мас. %: соляная кислота - 33,0; алкилбензолсульфокислота - 1,0; уксусная кислота - 7,5; лимонная кислота - 1,5; фтористоводородная кислота - 2,5; препарат ОС-20 - 1,5; метанол - 6,5; ингибитор коррозии «ИКУ-118» - 3,0; уротропин - 1,5; стабилизатор железа «Ферикс» - 2,5; вода - 38,5 (таблица 1).

Таблица №1. Содержание компонентов в кислотных составах

№ п/п	Компоненты, в пересчете на основное вещество	Содержание в кислотном составе, % масс.			
		3	4	5	6
1	2	3	4	5	6
2	Номера составов	1	2	3	4

					прототип
3	Соляная кислота	4	5	6	33
4	Уксусная кислота	8	-	-	7,5
5	Муравьиная кислота	-	6	5	-
6	Лимонная кислота	-	-	-	1,5
7	Фтористоводородная кислота	-	-	-	3,5
8	Препарат ОС-20	-	-	-	1,5
9	Метанол	-	-	-	6,5
10	Ингибитор коррозии «ИКУ-118»	-	0,1	-	3,0
11	Алкилбензолсульфокислота	-	-	-	1
12	Уротропин	-	-	-	1,5
13	Стабилизатор железа «Ферикс»	-	-	-	2,5
14	Стабилизатор железа «HI-Iron»	2	1,5	1,25	-
15	Нефтенол-ВВД	0,1	0,25	0,5	-
16	Ингибитор коррозии «Prod Si-300»	0,5	-	0,1	-
17	Вода	85,4	87,15	87,15	38,5

Эффективность предлагаемого состава доказана лабораторными испытаниями. В лабораторных условиях определялись следующие свойства предлагаемого состава: скорость растворения карбонатной породы и бентонитовой глины при температуре 105°C, способность предотвращать образование эмульсий и выпадение осадков при смешении с нефтью; межфазное натяжение на границе раздела фаз между предлагаемым составом и нефтью; скорость коррозии стали в предлагаемом составе при 105°C.

Концентрация поверхностно-активного вещества Нефтенол-ВВД определялась экономической целесообразностью и необходимым межфазным натяжением между кислотным составом и нефтью (не более 1,00 мН/м). Концентрация стабилизатора железа «HI-iron» определялась способностью состава не образовывать осадки при взаимодействии с нефтью при содержании в кислоте ионов трехвалентного железа. Содержание органических и соляной кислот определялось необходимой скоростью растворения породы и массой растворенной породы в ходе реакции. Содержание ингибитора коррозии определялось требованиями к скорости коррозии стали при 105°C.

Исследования эмульгирующей способности предлагаемого кислотного состава показали, что при взаимодействии с нефтью эмульсии не образуются при соотношении нефти к кислотному составу 25:75, 50:50 и 75:25.

Межфазное натяжение, мН/м, на границе с пластовой нефтью для испытуемых составов определялось по ГОСТ Р 50097-92 «Вещества поверхностно-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли».

Скорость коррозии стали, г/м²·ч, определялось в соответствии со стандартной методикой ОСТ 39-099-78 - по потере массы пластинок из стали марки Ст3 размером 25,0×20,0×0,5 мм после выдержки их в течение 1 часа в испытуемом кислотном растворе при 105°C.

Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица №2. Результаты исследований кислотных составов

№ состава	Межфазное натяжение на границе с нефтью, мН/м	Скорость коррозии при 105°C, г/м ² ·ч	Растворение карбонатной породы при 105°C		Растворение глины при 105°C	
			Время контакта, мин	Доля прореагировавшей породы, %	Время контакта, мин	Доля прореагировавшей породы, %
1	0,21	0,56	5	12,78	5	0,89
			15	19,88	15	1,68
			30	22,74	30	2,59
			60	27,25	60	3,11
			120	32,11	120	3,27
2	0,16	0,82	5	18,31	5	0,96
			15	25,69	15	1,85
			30	32,25	30	2,96
			60	35,54	60	3,14
			120	39,84	120	3,38
3	0,18	0,92	5	19,24	5	0,81
			15	25,11	15	1,91
			30	32,75	30	2,6
			60	35,14	60	3,21

			120	39,11	120	3,34
4	0,15	10,2	5	18,12	5	3,18
			15	21,36	15	5,14
			30	25,32	30	5,89
			60	27,87	60	6,84
			120	29,84	120	7,11

Для фильтрационных исследований использовался керн Пальяновской площади Красноленинского месторождения.

Параметры керна:

Длина керна - 4,5 см

Диаметр керна - 3,00 см

Пористость керна начальная - 2,5%

Начальная проницаемость керна по нефти - $5 \cdot 10^{-5}$ мкм²

Условия эксперимента:

Температура эксперимента - 105°C

Противодавление - 6,89 МПа,

Давление обжима - 27,58 МПа

Результаты фильтрационных экспериментов представлены в таблице 3.

Таблица №3. Результаты фильтрационных экспериментов

№ п/п	Прокачиваемая жидкость	Количество прокачиваемых поровых объемов	Проницаемость образца по нефти, мкм ²		Кратность увеличения проницаемости
			До воздействия	После воздействия	
1	Нефть	До стабилизации перепада давления	0,00005		10,6
2	Состав №2	5			
3	Нефть	До стабилизации перепада давления		0,00053	

Как следует из представленных данных, обработка низкопроницаемых высокотемпературных пластов с повышенным содержанием глин и карбонатов раствором предлагаемого кислотного состава позволяет существенно увеличить его проницаемость - кратность увеличения проницаемости 10,6 раз.

(57) Формула изобретения

Кислотный состав для обработки низкопроницаемых высокотемпературных пластов с повышенным содержанием глин и карбонатов, содержащий соляную кислоту, органическую кислоту, ингибитор коррозии и воду, отличающийся тем, что содержит в качестве органической кислоты уксусную или муравьиную кислоту и дополнительно содержит стабилизатор железа Ni-Iron, поверхностно-активное вещество Нефтенол-ВВД, ингибитор коррозии типа «ИКУ-118» или «Prod Ci-300» при следующем соотношении компонентов, мас. %:

соляная кислота	4-6
органическая кислота	5-8
ингибитор коррозии	0,1-0,5
поверхностно-активное вещество	0,1-0,5
стабилизатор железа	0,75-2
вода	остальное