

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2637537

СОСТАВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ

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

Авторы: *Хормали Азизоллах (RU), Петраков Дмитрий Геннадьевич (RU), Тананыхин Дмитрий Сергеевич (RU), Шангараева Лилия Альбертовна (RU)*

Заявка № 2016144277

Приоритет изобретения 10 ноября 2016 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 05 декабря 2017 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 10 ноября 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016144277, 10.11.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.11.2016Дата регистрации:
05.12.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.11.2016

(45) Опубликовано: 05.12.2017 Бюл. № 34

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):

Хормали Азизоллах (RU),
Петраков Дмитрий Геннадьевич (RU),
Тананыхин Дмитрий Сергеевич (RU),
Шангараева Лилия Альбертовна (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 2070910 C1, 27.12.1996. RU
2417955 C1, 10.05.2011. RU 2572401 C2,
10.01.2016. RU 2259470 C2, 27.08.2005. EA
007769 B1, 29.12.2006. US 4810405 A,
07.03.1989.**(54) СОСТАВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности. Технический результат - снижение степени повреждения продуктивного пласта, увеличение степени защиты скважинного оборудования и призабойной зоны пласта от отложения неорганических солей при высокой минерализации пластовых вод. Состав для

предотвращения солеотложений при добыче нефти содержит, мас. %: соляная кислота 8-10; диэтилентриамин-пента 3-5; оксиэтилендифосфоновая кислота 2-4; полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновая кислота 2-5; хлорид аммония 2-4; изопропиловый спирт 0,5-2; вода - остальное. 4 табл., 4 пр.

RU 2 637 537 C1

RU 2 637 537 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09K 8/528 (2006.01)
C09K 8/74 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2016144277, 10.11.2016**

(24) Effective date for property rights:
10.11.2016

Registration date:
05.12.2017

Priority:

(22) Date of filing: **10.11.2016**

(45) Date of publication: **05.12.2017** Bull. № 34

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):

**Khormali Azizollakh (RU),
Petrakov Dmitrij Gennadevich (RU),
Tananykhin Dmitrij Sergeevich (RU),
Shangaraeva Liliya Albertovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **COMPOSITION FOR PREVENTING SALT DEPOSITION IN COURSE OF OIL PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: composition for preventing salt deposits in course of oil production contains, wt %: hydrochloric acid 8-10; diethylenetriamine-penta 3-5; ethylenediphosphonic acid 2-4; polyethylene polyamine-N-methylphosphonic acid 2-5; ammonium chloride 2-4; isopropyl alcohol 0.5-2; the rest is water.

EFFECT: reduced degree of production formation damage, increased degree of protection of well equipment and formation near well bottom zone against deposition of inorganic salts with high mineralisation of formation water.

4 tbl, 4 ex

RU 2 637 537 C1

RU 2 637 537 C1

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности и может быть использовано для предотвращения образования неорганических солей при добыче нефти.

Известен состав для предотвращения солеотложения (патент RU №2259470, опубл. 27.08.2005 г.), содержащий, мас. %: оксиэтилидендифосфоновая кислота ОЭДФ-МА 5-80, полипропилен 1-10, битум нефтяной строительный - остальное.

Недостатком данного состава является его недостаточно высокая эффективность предотвращения образования сульфатных отложений, а также при высоких минерализации пластовой воды эффективность предотвращения данной реагентом не превышает 80%.

Известен состав для предотвращения образования неорганических солей (патент RU №2417955, опубл. 10.05.2011 г.), содержащий, мас. %: оксиэтилидендифосфоновая кислота 16,1-24,9, моноэтаноламин или смесь моноэтаноламина и гидроокиси аммония 8,1-19,9, метиловый спирт 4-6, вода - остальное.

Недостатком состава является то, что при закачке данного состава в образцы керна карбонатного типа (известняк и доломит) снижение проницаемости породы из-за отложений неорганических солей и риск повреждения пласта остается большим. Это связано с адсорбционно-десорбционными свойствами данного состава, из-за медленного процесса адсорбции и быстрого процесса десорбции.

Известен состав для предотвращения отложения неорганических солей при добыче нефти и газа из скважин (патент RU №2070910, опубл. 27.12.1996 г.), содержащий, масс. %: нитрилотриметиленфосфоновую кислоту 0,2-0,5, соляную кислоту 8-13, кремнефтористоводородную кислоту (КФВК) 1-3, воду остальное.

Однако недостатком этого состава является высокая коррозионная активность предложенного состава из-за наличия соляной кислоты и отсутствие ингибитора коррозии.

Известен состав для предотвращения образования отложений солей при добыче нефти и газа (патент RU №2599150, опубл. 10.10.2016 г.), принятый за прототип, содержащий, мас. %: оксиэтилидендифосфоновая кислота 1-3; соляная кислота 7-10; бифторид аммония - 1-2; неионогенное ПАВ - 0,1-0,2; и вода - остальное.

Недостатком данного состава является его невысокая ингибирующая способность по отношению к неорганическим отложениям кальция при условиях высоких концентраций кальция в пластовой воде.

Техническим результатом является снижение степени повреждения продуктивного пласта, а также увеличение степени защиты скважинного оборудования в призабойной зоне пласта от отложения неорганических солей при высокой минерализации пластовых вод за счет применения фосфоновых кислот.

Технический результат достигается тем, что дополнительно содержит хлорид аммония, диэтилентриамин-пента, полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновую кислоту и изопропиловый спирт при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Соляная кислота	8-10
Диэтилентриамин-пента	3-5
Оксиэтилидендифосфоновая кислота	2-4
Полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновая кислота	2-5
Хлорид аммония	2-4
Изопропиловый спирт	0,5-2
Вода	Остальное

Эффективность предлагаемого состава доказана лабораторными испытаниями.

Для исследований использовались:

- соляная кислота, содержащая 5 мас.% HCl, выпускается по ГОСТ 857-95;

- диэтилентриамин-пента (метиленфосфоновая кислота) (ДТРМР);

- оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ) - известный продукт, выпускается по ТУ 2439-350-05763458-2003;

- полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновая кислота выпускается по ТУ 2439-360-05763441-2001;

- хлорид аммония выпускается по NH₄Cl ГОСТ 2210-73;

- изопропиловый спирт выпускается по ГОСТ 9805-84;

- вода.

Добавление фосфоновых кислот (ДТРМР, ОЭДФ и полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновая кислота), в качестве компонентов состава для ингибитора солеотложений, позволяет улучшить его адсорбционно-десорбционные свойства, таким образом снижается риск повреждения пласта из-за отложения неорганических солей.

Ионный состав моделей закачиваемой и пластовой вод, используемых при проведении испытаний, представлен в таблице 1. Из таблицы видно, что пластовая вода имеет высокую концентрации иона кальция, и это способствует отложениям кальция (сульфата кальция и карбоната кальция).

Таблица 1 - Ионный состав моделей закачиваемой и попутно добываемой пластовой воды

Вода	рН	Содержание ионов, мг/л							Общая минерализация, г/л
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	НСО ₃ ⁻	
Закачиваемая вода	7.55	11002	348	323	1425	20138	2479	74	35.789
Пластовая вода	6.83	38542	1649	16813	619	91990	627	53	150.293

При химической обработке скважины в карбонатный пласт вводится состав, содержащий метиленфосфоновую кислоту, соляную кислоту, оксиэтилендифосфоновую кислоту, полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновую кислоту, хлорид аммония, изопропиловый спирт и воду.

Состав готовят следующим образом: смесь соляной кислоты, диэтилентриамин-пента (метиленфосфоновой кислоты) (ДТРМР), оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ), полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновой кислоты, хлорид аммония и изопропиловый спирт нагревают до температуры 80°С и перемешивают. Полученную массу разливают в требуемые формы и остужают. Состав помещают в перфорированный контейнер.

В зависимости от предполагаемой зоны солеотложения по стволу скважины контейнер может подвешиваться на насосе или монтироваться в зоне перфорации, как по ближайшему аналогу.

Пластовые флюиды, проходя через отверстия на боковых стенках и торце контейнера, омывают форму состава. За счет умеренного растворения вещества-носителя в добываемой скважинной продукции постепенно высвобождается внесенный фосфорсодержащий реагент - ОЭДФ.

Определение ингибирующей способности раствора проводили по общепринятым методикам. Готовили искусственное перенасыщение раствора сливания растворов двух типов:

Две емкости объемом каждая 250 мл, в одной 50,0 мл пластовой воды, а в другой 50,0 мл закачиваемой воды с 3 мг состава для предотвращения солеотложений, нагреваются в течение 2 ч. Потом в емкость с пластовой водой добавлялась закачиваемая вода, содержащая состав для предотвращения солеотложений, после этого, раствор встряхивают 10 раз, а потом он нагревается в течение 20 ч до температур 60, 80, 100, 120 и 150°C. После термостатирования концентрация ионов кальция определяется путем титрования. Аналогичное исследование проводилось без применения состава для предотвращения солеотложений. Эффективность ингибирования каждым составом для предотвращения солеотложений рассчитывается по формуле 1.

Результаты исследований по определению эффективности ингибирования составами для предотвращения солеотложений представлены в таблице 2. Как видно из таблицы, предлагаемый состав имеет высокие значения эффективности ингибирования солеотложений при всех диапазонах температур по сравнению с прототипом. Было выявлено, что температура незначительно влияет на эффективность ингибирования солеотложений предлагаемым составом при статических условиях.

Таблица 2 - Эффективность ингибирования солеотложений (Э %) при статических условиях (закачиваемая вода: пластовая вода - 50:50, концентрация ингибитора 30 мг/л)

Номер состава	Эффективность ингибирования солеотложений, Э %				
	Температура, °С				
	60	80	100	120	150
1	75,2	71,1	68,7	66,8	65,4
2	96,2	96,0	95,8	95,5	95,4
3	94,9	95,0	94,8	94,4	94,3
4	94,5	94,4	94,4	94,1	94,0

Для оценки повреждения пласта и эффективности ингибиторов солеотложений при динамических условиях измеряют проницаемость горной породы до и после закачки ингибитора солеотложений путем проведения фильтрационных исследований. При этом определяют отношение поврежденной проницаемости к начальной проницаемости породы. Коэффициент проницаемости рассчитывался в соответствии с законом Дарси по формуле

$$K = 103,38 \times 10^3 \times \frac{q\mu L}{A\Delta P} \quad (1)$$

где К - проницаемость породы, мкм²; q - скорость закачки раствора, см³/с; μ - вязкость раствора, МПа·с; L - длина керн, см; А - площадь поперечного сечения керн, см²; ΔР - перепад давления, МПа.

Для фильтрационных исследований использовались керны карбонатных коллекторов. Средние значения параметров кернов:

Длина керн - 5,50 см;

Диаметр керн - 3,00 см;

Пористость керн начальная - 2,5%;

Начальная проницаемость керн - 6,6·10⁻⁴ мкм².

Условия эксперимента:

Скорость закачки - $0,1167 \text{ см}^3/\text{с}$;

Вязкость раствора при 100°C - $2,61 \cdot 10^{-10} \text{ МПа}\cdot\text{с}$;

Температура эксперимента - 100°C ;

Противодавление - 8 МПа;

Давление обжима - 30 МПа.

С помощью фильтрационной установки была изучена эффективность предотвращения солеотложений составами при динамических условиях. Установка состоит из двух насосов: в одном закачивается вода, а в другом пластовая вода. Смесь закачиваемой и пластовой вод при 50:50 закачивают в образцы естественных кернов в течение 100 минут при температуре 100°C . Закачка смеси проводится без предлагаемого состава и с применением 30 мг/л состава для предотвращения солеотложений. Коэффициент проницаемости горной породы определяется по формуле 1.

Результаты определения эффективности ингибирования составами солеотложений при динамических условиях (фильтрационных исследований) приведены в таблице 3. Как следует из представленных данных, применение предлагаемого состава для предотвращения солеотложений позволяет существенно сохранить проницаемость породы, которая достигает значения 95% от его начального.

Таблица 3 - Результаты определения эффективности ингибирования составами солеотложений при динамических условиях (фильтрационные исследования) (закачиваемая вода-пластовая вода 50:50, 100°C , концентрация ингибитора 30 мг/л, скорость закачки $0,1167 \text{ см}^3/\text{с}$)

Время закачки (мин)	Отношение поврежденной проницаемости к начальной проницаемости породы ($K_{п}/K_{н}$)				
	Без ингибитора	Номер состава			
		1	2	3	4
0	1	1	1	1	1
5	0,964	0,961	0,988	0,986	0,985
10	0,932	0,942	0,984	0,983	0,980
15	0,903	0,918	0,982	0,980	0,978
20	0,876	0,901	0,977	0,975	0,974
25	0,849	0,887	0,974	0,970	0,967
30	0,820	0,866	0,970	0,964	0,960
35	0,799	0,852	0,964	0,958	0,957
40	0,773	0,844	0,961	0,955	0,955
45	0,765	0,836	0,957	0,951	0,945
50	0,743	0,823	0,954	0,949	0,942

55	0,723	0,817	0,955	0,947	0,940
60	0,706	0,810	0,952	0,945	0,937
65	0,688	0,803	0,951	0,942	0,935
70	0,674	0,793	0,950	0,938	0,930
75	0,665	0,786	0,950	0,936	0,930
80	0,653	0,780	0,949	0,935	0,928
85	0,639	0,774	0,948	0,936	0,927
90	0,634	0,770	0,949	0,937	0,925
95	0,624	0,763	0,950	0,936	0,926
100	0,607	0,754	0,950	0,936	0,925

Содержание компонентов в кислотных составах представлено в таблице 4.

Таблица 4 - Содержание компонентов в составах

№ п/п	Компоненты, в пересчете на основное вещество	Концентрация компонентов, масс. %			
		3	4	5	6
1	2	1	2	3	4
2	Номера составов	1 прототип	2	3	4
3	Соляная кислота	10,0	10,0	9,0	8,0
4	Диэтилентриамин-пента (метиленфосфоновая кислота) (ДТРМР)	-	4,0	5,0	3,0
5	Оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ)	1,0	3,0	4,0	2,0
6	Полиэтиленполиамин-N- метилфосфоновая кислота	-	5,0	4,0	2,0
7	Хлорид аммония	-	3,0	4,0	2,0
8	Бифторид аммония	2,0	-	-	-
9	Изопропиловый спирт	-	2,0	1,0	0,5
10	Неионогенное ПАВ	0,1	-	-	-
11	Вода	86,9	73,0	73,0	82,5

В ходе экспериментальных исследований определяют эффективность ингибиторов солеотложений путем измерения концентрации ионов кальция в перенасыщенном растворе в соответствии со стандартом NACE TM0374-2007. При этом измеряют концентрацию ионов кальция до и после выпадения неорганических солей с ингибитором и без применения ингибитора. Эффективность ингибиторов солеотложений (Э %) при статических условиях рассчитывалась по следующей формуле:

$$\text{Э} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_2 - [\text{Ca}^{2+}]_1}{[\text{Ca}^{2+}]_0 - [\text{Ca}^{2+}]_1} \times 100\% \quad (2)$$

где $[\text{Ca}^{2+}]_2$ - концентрация ионов кальция в растворе с ингибитором после выпадения солей, мг/л; $[\text{Ca}^{2+}]_1$ - концентрация ионов кальция в растворе без ингибитора после выпадения солей, мг/л; $[\text{Ca}^{2+}]_0$ - концентрация ионов кальция в исходном растворе, мг/л

Л.

Примеры приготовления составов для предотвращения солеотложений.

Пример 1 (таблица 4). В стакан объемом 250 мл в 86,9 мл воды добавляют 10,0 г соляной кислоты, 1,0 г ОЭДФ, 2,0 г бифторида аммония, 0,1 г неионогенного ПАВ.

5 После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов, мас. %: соляная кислота - 10,0; ОЭДФ - 1,0; бифторид аммония - 2; неионогенное ПАВ - 0,1; вода - 86,9.

Пример 2. В стакан объемом 250 мл в 73,0 мл воды добавляют 10,0 г соляной кислоты, 3,0 г ОЭДФ, 4,0 г ДТРМР, 5,0 г полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновой кислоты, 3,0 г хлорида аммония, 2,0 г изопропилового спирта.

После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов, мас. %: соляная кислота - 10,0; ОЭДФ - 3,0; ДТРМР - 4,0; г полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновая кислота - 5,0; хлорид аммония - 3; изопропиловый спирт - 2,0; вода - 73,0.

15 Пример 3. В стакан объемом 250 мл в 73,0 мл воды добавляют 9,0 г соляной кислоты, 4,0 г ОЭДФ, 5,0 г ДТРМР, 4,0 г полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновой кислоты, 4,0 г хлорида аммония, 1,0 г изопропилового спирта.

После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов, мас. %: соляная кислота - 9,0; ОЭДФ - 4,0; ДТРМР - 5,0; г полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновая кислота - 4,0; хлорид аммония - 4; изопропиловый спирт - 1,0; вода - 73,0.

Пример 4. В стакан объемом 250 мл в 82,5 мл воды добавляют 8,0 г соляной кислоты, 2,0 г ОЭДФ, 3,0 г ДТРМР, 2,0 г полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновой кислоты, 2,0 г хлорида аммония, 0,5 г изопропилового спирта.

25 После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов, мас. %: соляная кислота - 8,0; ОЭДФ - 2,0; ДТРМР - 3,0; г полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновая кислота - 2,0; хлорид аммония - 2; изопропиловый спирт - 0,5; вода - 82,5.

30 (57) Формула изобретения

Состав для предотвращения солеотложений при добыче нефти, содержащий соляную кислоту, оксиэтилидендифосфоновую кислоту и воду, отличающийся тем, что дополнительно содержит хлорид аммония, диэтилентриамин-пента, полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновую кислоту и изопропиловый спирт при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Соляная кислота	8-10
Диэтилентриамин-пента	3-5
Оксиэтилидендифосфоновая кислота	2-4
Полиэтиленполиамин-N-метилфосфоновая кислота	2-5
40 Хлорид аммония	2-4
Изопропиловый спирт	0,5-2
Вода	Остальное

45