



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014115367/05, 17.04.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.04.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.04.2014

(45) Опубликовано: 27.07.2015 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2406746 C1, 20.12.2010. RU 2440485 C1, 20.01.2012. RU 2396419 C1, 10.08.2010. US 4744418 A1, 17.05.1988. GB 2334277 A1, 18.08.1999. RU 2002116441 A1, 20.12.2003

Адрес для переписки:

450000, г.Уфа, ул. Ленина, 28, а/я 1362, пат. пов.
Сафиной М.Б.

(72) Автор(ы):

**Павлов Аким Владимирович (RU),
Токарева Галина Николаевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Закрытое акционерное общество
"ХИМПЕТРО" (RU)**

(54) ТЕРМОТРОПНЫЙ ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИЙ СОСТАВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности, в частности к сухим термотропным составам, водные растворы которых образуют гель за счет пластовой температуры после введения в нефтяной пласт. Термотропный гелеобразующий состав включает гидроксхлорид алюминия с водородным показателем pH его 1%-ного водного раствора не ниже 3,5, карбамид, полиэтиленоксид и дополнительно содержит тальк при следующем

соотношении компонентов, мас. %:
гидроксхлорид алюминия - 25-40, карбамид - 58-73,9, полиэтиленоксид - 0,1-0,2, тальк - 1-4. Результатом является повышение эффективности состава за счет стабилизации сыпучести при хранении и транспортировке, упрощение технологического процесса использования, в том числе при дозировании состава в поток воды через эжектор при закачке в скважину. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C09K 8/506 (2006.01)*C09K 8/508* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014115367/05, 17.04.2014**(24) Effective date for property rights:
17.04.2014

Priority:

(22) Date of filing: **17.04.2014**(45) Date of publication: **27.07.2015** Bull. № 21

Mail address:

**450000, g.Ufa, ul. Lenina, 28, a/ja 1362, pat. pov.
Safinoj M.B.**

(72) Inventor(s):

**Pavlov Akim Vladimirovich (RU),
Tokareva Galina Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo
"KhIMPETRO" (RU)****(54) THERMOTROPIC GEL-FORMING COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to oil-extracting industry, in particular to dry thermotropic compositions, water solutions of which form gel due to formation temperature after introduction into oil pool. Thermotropic gel-forming composition includes aluminium chlorohydrate with hydrogen pH index of its 1% water solution not lower than 3.5, carbamide, polyethyleneoxide and additionally contains talc with

the following component ratio, wt %: aluminium hydroxochlorate- 25-40, carbamide - 58-73.9, polyethyleneoxide - 0.1-0.2, talc - 1-4.

EFFECT: increased efficiency of composition due to stabilisation of flowability in storage and transportation, simplification of technological process of application, also when composition is dosed into water flow through ejector while pumping into well.

1 tbl

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности, в частности к сухим термотропным составам, водные растворы которых образуют гель за счет пластовой температуры после введения в нефтяной пласт. Технический результат - предотвращение слеживаемости состава при хранении и транспортировании, что обеспечивает сохранение его сыпучести.

Основным методом увеличения нефтеотдачи пластов является заводнение. Прорыв закачиваемых и пластовых вод по зонам с высокими фильтрационными характеристиками приводит к образованию промытых участков, через которые в дальнейшем фильтруется вода, обходя низкопроницаемые нефтесодержащие участки продуктивного пласта. При этом доля извлекаемой из пласта нефти снижается, а степень обводненности ее увеличивается.

Известны способы повышения нефтеотдачи пластов, сущность которых сводится к закачиванию в пласт реагентов, образующих в высокообводненном пропластке гидроизолирующий экран, препятствующий проникновению воды в добывающие скважины [Маньрин В.Н., Швецов И.А. Физико-химические методы при заводнении. РОСИНГ. Самара. 2002].

Однако у большинства из них имеются существенные недостатки, такие как дороговизна используемых реагентов, ухудшение экологической обстановки в грунтовых и поверхностных водах, плохая технологичность и малая долговечность образованных защитных экранов.

Известны водоизолирующие составы на основе полиакриламида и сшивателей - солей трехвалентного хрома [пат. 2180039 РФ, E21B 43/22, 2002], для которых время гелеобразования предварительно рассчитывается по математической модели, описывающей поведение системы полиакриламид-хромокалиевые квасцы-минерализованная вода. Это время должно быть больше времени закачки композиции в скважину.

Однако при этом необходимо учитывать много параметров (молекулярная масса полиакриламида, степень его гидролиза, концентрации полимера и сшивателя, температура и pH среды, пористость и проницаемость породы и др.), определить кинетические параметры процесса гелеобразования. Кроме того, недостатком состава является присутствие в нем солей хрома, являющихся высокотоксичным компонентом.

Известен состав для повышения нефтеотдачи пластов, включающий хлорид или нитрат алюминия, карбамид, уротропин и воду [пат. 2066743 РФ, E21B 43/22, 1996]; состав эффективен в широком интервале пластовых температур, в том числе ниже 60°C. Однако используемый хлористый алюминий является легколетучим соединением, при контакте с влагой гидролизует 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.

Вместо солей алюминия предложено использовать также с карбамидом алюмосодержащие отходы нефтехимических производств [пат. 2120544 РФ, E21B 43/22, 1998]. Алюмосодержащие отходы нефтехимических производств образуются в процессах алкилирования ароматических углеводородов и представляют собой жидкие вязкие смеси, их использование несет в себе опасность загрязнения пластовых и

поверхностных вод высокотоксичными органическими веществами.

Известен водоизолирующий гелеобразующий при растворении в воде твердый реагент «Галка-Термогель» [ТУ 2163-015-00205067-01, 2001] - композиция на основе гидроксохлорида алюминия, содержащая также карбамид и уротропин. 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 состав для 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 [пат. 2076202 РФ, Е21В 43/22, 1997]. Введение полиакриламида, хотя и способствует улучшению адгезионных характеристик, однако в целом возникающая система является свободнодисперсной и способна к постепенному вымыванию из коллектора нагнетаемой или пластовой водой. Кроме того, как указано выше, хлористый алюминий является легколетучим соединением, при контакте с влагой гидролизуеться с образованием соляной кислоты, что затрудняет его использование. Применение солей алюминия в виде кристаллогидратов хлорида и нитрата алюминия нетехнологично ввиду сильной их гигроскопичности и способности к слеживанию.

Известен водоизолирующий гелеобразующий состав, получаемый смешением полиакриламида, карбамида, соли алюминия и воды, причем в качестве соли алюминия используют пентагидроксохлорид алюминия, а указанное смешение осуществляют путем введения карбамида в полимер-коллоидный комплекс, полученный смешением водного раствора полиакриламида с водным коллоидным раствором пентагидроксохлорида алюминия при следующем соотношении компонентов, мас.% [пат. 2348792 РФ, Е21В 33/138, С09К 8/508, 2009]:

пентагидроксохлорид алюминия 3-6;
полиакриламид 0,25-0,5;
карбамид 7-14;
вода остальное.

К недостаткам состава относится достаточно сложный описанный выше процесс его приготовления. В частности, приготовление раствора полиакриламида в концентрациях 0,25-0,5 мас.% требует значительного времени перемешивания (не менее 1 часа).

Состав имеет значительную вязкость (более 20 мПа·с), что снижает селективность процесса водоизоляции при его закачке, особенно в условиях месторождений Западной Сибири, характеризующихся маловязкими нефтями. Относительно короткое время гелеобразования при 70°C и ниже, составляющее 7-8 часов, не позволяет закачать большие объемы реагента за это время в скважину, а в условиях месторождений с более высокой пластовой температурой делает невозможным применение состава из-за большой вероятности гелеобразования в скважине.

Известен гелеобразующий состав для повышения нефтеотдачи и ограничения водопритока, включающий 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.% [заявка №2002116441/03 от 2002.06.19, опубликовано 2003.12.20]:

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. Сам уротропин требует особых условий обращения и хранения, а именно: в темных и сухих прохладных помещениях. Кроме того, уротропин очень летуч, имеет неприятный запах.

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.

Прототипом настоящего изобретения является термотропный гелеобразующий состав [пат. 2406746 РФ, С09К 8/86, 2010], включающий гидроксохлорид алюминия и карбамид, который отличается тем, что содержит товарный продукт гидроксохлорида алюминия с водородным показателем рН его 1%-ного водного раствора не ниже 3,5 и дополнительно полиэтиленоксид при следующем соотношении компонентов, мас.%:

- указанный товарный продукт гидроксохлорида алюминия - 25-40;
- карбамид - 60-75;
- полиэтиленоксид 0,1-0,2 мас.%.

Указанный товарный продукт гидроксохлорида алюминия с водородным показателем рН его 1%-ного водного раствора не ниже 3,5 выпускается в Китае под наименованием Полиалюминия хлорид GB 15892; представляет собой порошок желтого цвета; характеризуется массовой долей по оксиду алюминия не менее 30%.

В составе основным действующим компонентом является соль алюминия, концентрация его определяет прочность образуемого геля, карбамид служит для повышения щелочности раствора при его гидролизе при повышенных пластовых температурах.

Снижение содержания гидроксохлорида алюминия в составе ниже 25 мас.% приведет к увеличению транспортных расходов, необоснованному расходу карбамида, повышенному расходу состава на одну обработку скважины. Повышение содержание гидроксидхлорида алюминия выше 40 мас.% при низких температурах приводит к увеличению времени гелеобразования в пласте.

Использование указанного товарного продукта гидроксохлорида алюминия избавляет от необходимости введения в него специальных компонентов типа уротропина для гелеобразования при низких пластовых температурах.

Состав применяется путем растворения в воде в соотношении 1:5-1:20 непосредственно перед закачкой в скважину. Состав фасуется в мешки по 25 кг для удобства работы обслуживающему персоналу. Перед использованием мешки вскрываются. Реагент могут растворять в промежуточной емкости, полученный раствор закачивать в скважину, или дозировать через эжектор в водовод в скважину. Последнее может быть реализовано только в случае сыпучей форме реагента.

Для обеспечения селективности закачиваемого в скважину водного раствора в заявляемый гелеобразующий состав дополнительно вводят до 0,2% по массе полиэтиленоксида. За счет достигаемого при этом снижения гидравлических потерь повышается селективность водоизоляции.

Состав готовится из исходных сухих продуктов в заводских условиях путем их механического измельчения и перемешивания с последующей фасовкой в тару. В герметичной таре состав представляет собой сыпучий порошок.

Недостатком состава-прототипа является то, что сухие смеси карбамида и гидроксихлорида являются недостаточно устойчивыми к слеживаемости при хранении, транспортировании, это приводит к потере сыпучести за счет образования крупных комков или спеканию в пластилиноподобную массу, усложняет технологический процесс растворения реагента в воде, особенно в случае дозирования реагента в поток воды через эжектор при закачке в скважину. Слеживаемости и спеканию может способствовать нагрев железнодорожных металлических контейнеров или крытых вагонов солнечными лучами, хранение без навеса в летнее время года. Продукт с комками хуже растворяется в воде, не может дозироваться в скважину через эжектор. Пластилинообразная масса с большим трудом выгружается из мешков, плохо растворяется в воде и совершенно непригодна для закачки через эжектор.

Решаемой задачей предлагаемого изобретения является повышение эффективности состава за счет стабилизации сыпучести при хранении и транспортировке, упрощение технологического процесса использования, в том числе при дозировании состава в поток воды через эжектор при закачке в скважину.

Поставленная задача решается тем, что предлагаемый термотропный гелеобразующий состав для нефтедобычи, включающий гидроксохлорид алюминия с водородным показателем рН его 1%-ного водного раствора не ниже 3,5, карбамид и полиэтиленоксид, отличается тем, что дополнительно содержит тальк при следующем соотношении компонентов, мас. %:

указанный гидроксохлорид алюминия - 25-40

карбамид - 58-73,9

полиэтиленоксид - 0,1-0,2

тальк - 1-4.

Тальк снижает слеживаемость смеси гидроксихлорид алюминия и карбамида, обеспечивает сыпучесть и технологичность применения термотропных водоизолирующих гелеобразующих составов на основе оксихлоридов алюминия и мочевины.

Известно использование талька в водоизолирующих составах (например, пат. 2249670), антислеживателя резино-технических изделий. Однако не описано его применение в качестве добавки для предотвращения слеживаемости неорганических смесей.

В заявляемом составе основным действующим компонентом является соль алюминия, концентрация его определяет прочность образуемого геля, карбамид служит для повышения щелочности раствора при его гидролизе при повышенных пластовых температурах.

Снижение содержания гидроксихлорида алюминия в составе ниже 25 мас.% приведет к увеличению транспортных расходов, необоснованному расходу карбамида, повышенному расходу состава на одну обработку скважины. Повышение содержание гидроксихлорида алюминия выше 40 мас.% при низких температурах приводит к увеличению времени гелеобразования в пласте.

Кроме того, наличие талька в смеси позволяет усилить изолирующие свойства получаемого геля, так как он сам дополнительно закупоривает промытые зоны.

Состав готовится из исходных сухих продуктов в заводских условиях путем их механического измельчения и перемешивания с последующей фасовкой в тару. В герметичной таре состав представляет собой сыпучий порошок.

Состав применяется путем растворения в воде в соотношении 1:5-1:20 непосредственно перед закачкой в скважину.

ПРИМЕРЫ

В опытах использованы следующие реагенты:

1) карбамид по ГОСТ 6691-77;

2) гидроксихлорид алюминия и по прототипу и по заявляемому техническому решению - товарный продукт под наименованием Полиалюминия хлорид GB 15892-2003, сорт PAC-02 (производство Китай);

3) полиэтиленоксид производства США WSR-301;

4) Тальк молотый для производства резино-технических изделий и пластических масс по ГОСТ 19729-74.

Опыты по определению слеживаемости термотропного гелеобразующего состава при хранении

Устойчивость к слеживаемости определяли путем определения рассыпчатости по ГОСТ 21560.5 «Удобрения минеральные. Метод определения рассыпчатости».

Готовились смеси термотропного состава с различным соотношением ингредиентов, которые фасовались в мешки по 25 кг (для удобства работы с продуктом). Мешки помещали в термокамеру при 50°C на 10 сут. После выдержки мешки с целью устранения слеживаемости вследствие хранения сначала бросают с высоты 1,5 м боковой стороной на ровную твердую поверхность, затем открывают мешок и вводят металлический щуп (длиной 550 мм, диаметром 18 мм с отверстием на конце 105×10 мм) отверстием вниз в середину вертикально стоящего мешка, наклоняют щуп вниз под углом 45° так, чтобы отверстие щупа оказалось сверху. Продукт считается рассыпчатым, если он высыпается из открытого конца щупа. Результаты опытов в таблице:

№№ опытов	Состав реагента, мас. %				Рассыпчатость после термостатирования в течение 10 сут. при температуре 50 °С
	ОХА	Карбамид	Полиэтиленоксид	Тальк	
1 прототип	30	69,9	0,1	-	Частично спекается в пластилин
2	30	66,9	0,1	4	Полностью рассыпчатый
3	45	52,8	0,2	2	Полностью рассыпчатый
4	25	73,9	0,1	1	Полностью рассыпчатый
5	30	69,3	0,2	0,5	Частично спекшиеся комки
6	35	59,8	0,2	5	Полностью рассыпчатый
7	35	64,8	0,2	-	Частично спекается в пластилин
8	35	62,8	0,2	2,0	Полностью рассыпчатый
9	35	63,0	-	2,0	Частично спекается в пластилин
10	35	65	-	-	Наполовину спекается в пластилин

Как видно из таблицы, именно применение в качестве добавок талька и полиэтиленоксида дает эффект полной рассыпчатости смеси, т.е. имеет место сверхэффект от их совместного использования по сравнению с использованием только талька или только полиэтиленоксида в качестве добавок. Отсутствие талька и полиэтиленоксида значительно снижает устойчивость состава к слеживаемости. Приведенные опыты подтверждают достижение заданного технического результата и

изобретательский уровень заявляемого состава.

Водные растворы указанных составов образуют гели при нагревании, т.е. обладают термотропной способностью. Добавка талька на гелеобразующую способность состава не влияет и не ухудшает ее. Введение талька-наполнителя усиливает водоизолирующую

5

способность получаемого геля за счет введения механической фазы.
Заявляемый термотропный гелеобразующий состав для последующего приготовления водоизолирующего состава планируется выпускать под названием Термотропный водоизолирующий состав ТВС-1г.

Формула изобретения

10

Термотропный гелеобразующий состав для нефтедобычи, включающий гидроксохлорид алюминия с водородным показателем рН его 1%-ного водного раствора не ниже 3,5, карбамид и полиэтиленоксид, отличающийся тем, что дополнительно содержит тальк при следующем соотношении компонентов, мас. %:

15

гидроксохлорид алюминия	25-40
карбамид	58-73,9
полиэтиленоксид	0,1-0,2
тальк	1-4.

20

25

30

35

40

45