

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034219**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.17

(51) Int. Cl. **C09K 8/80** (2006.01)
E21B 43/267 (2006.01)

(21) Номер заявки
201791250

(22) Дата подачи заявки
2015.11.18

(54) ПРОППАНТ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ В СЕБЯ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ АГЕНТА ДЛЯ ОБРАБОТКИ НЕФТЯНОЙ СКВАЖИНЫ

(31) **62/087,860**

(32) **2014.12.05**

(33) **US**

(43) **2017.09.29**

(86) **PCT/US2015/061262**

(87) **WO 2016/089599 2016.06.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
ЭлЭлСи (US)**

(56) **US-A1-2013196884
US-A1-2006185847
WO-A1-2013112251
WO-A1-2006129258
WO-A1-2009091511**

(72) Изобретатель:
**Потисек Стефани Л., Аоу Каору,
Медина Хуан Карлос (US)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к проппантам с покрытием для обработки нефти, способу изготовления упомянутых проппантов с покрытием и способу обработки подземного пласта с использованием таких проппантов с покрытием. Проппант с покрытием для обработки нефти включает в себя i) частицу; ii) покрытие, содержащее агент для обработки, содержащий а) сополимер этилена и винилацетата в количестве от 80 до 99 мас.% и б) диспергирующий агент в количестве от 1 до 20 мас.%, причем массовые проценты приведены в расчете на совокупную массу покрытия; и iii) сшитый полиуретановый полимер, причем покрытие будет растворяться в нефти, так что агент для обработки может обрабатывать нефть. Способ получения проппанта включает в себя нанесение покрытия на основе агента для обработки, содержащего сополимер этилена и винилацетата, при этом его наносят на частицу в форме водной дисперсии, которая содержит а) сополимер этилена и винилацетата в количестве от 12 до 50 мас.%, б) диспергирующий агент в количестве от 1 до 10 мас.%, в) воду и d) сшитый полиуретановый полимер, причем массовые проценты приведены в расчете на совокупную массу водной дисперсии. Способ обработки подземного пласта включает в себя стадию нагнетания флюидной суспензии проппанта согласно изобретению в подземный пласт при скорости, достаточной для повышения давления на проектной глубине в такой степени, чтобы превысить давление, соответствующее градиенту давления гидроразрыва горной породы. Технический результат - обеспечение эффективного и менее ресурсоемкого средства обработки скважин различными агентами.

034219 B1

034219 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к частицам с покрытием, обычно используемым в качестве проппантов (расклинивающих агентов) в гидроразрыве подземных пластов вокруг нефтяных и газовых скважин, и более предпочтительно к проппантам, покрытым агентом для обработки нефтяных скважин, в частности композицией на основе ингибитора отложения парафинов и/или композицией на основе агента-понижителя температуры застывания нефти, и к способу получения упомянутого проппанта с покрытием.

Уровень техники изобретения

В нефтяных и газовых скважинах часто становится необходимой интенсификация притока углеводородов с тем, чтобы добиться экономически целесообразной производительности, или с тем, чтобы увеличить производительность. Метод, часто используемый для интенсификации скважин таким образом, называется "гидроразрывом" и относится к способу закачивания насосом жидкости (текучей среды) в скважину до тех пор, пока давление не повысится до уровня, достаточного для образования излома/разрыва в подземной геологической формации, что дает в результате трещины в пласте. Эти трещины могут нести продукт в ствол скважины со значительно более высокой скоростью потока, особенно из так называемых "плотных (малопроницаемых)" пластов, таких как глинистые коллекторы (например, Marcellus, Haynesville и так далее).

Как правило, проппанты являются чрезвычайно полезными в том, чтобы поддерживать открытыми трещины, создаваемые в результате гидравлического разрыва подземного пласта, например нефте- или газоносных слоев породы. Обычно гидроразрыв желателен в подземном пласте для повышения добычи нефти или газа. Как отмечено выше, гидроразрыв происходит в результате нагнетания вязкой жидкости для гидроразрыва пласта, пеноматериала или другой подходящей жидкости при высоком давлении в скважину с получением трещин. Как раз в тот момент, когда образуется трещина, в пласт помещают состоящий из частиц материал, именуемый "расклинивающим агентом" или "проппантом", для поддержания трещины в расклиненном состоянии при снижении давления нагнетания. В тот момент, когда образуется трещина, проппанты переносятся в скважину в результате суспендирования их в дополнительной жидкости или в дополнительном пеноматериале для заполнения трещины суспензией проппанта в жидкости или в пеноматериале. После снижения давления нагнетания проппанты образуют "набивку", которая служит для поддержания трещин открытыми. Целью использования проппантов является повышение добычи нефти и/или газа и других углеводородов, таких как природные газоконденсаты, в результате обеспечения высокопроводящего канала в пласте.

Покрытия для проппантов известны, например известны покрытия для улучшения термической стабильности проппанта в случае применений в условиях высоких температуры/давления (см. патент США USP 8770294); для улучшения прочности при сжатии проппанта (см. патент США USP 8852682); для улучшения противотока проппанта (см. патенты США USP 8003214 и 8133587); и для удаления загрязняющих веществ, таких как тяжелые металлы (см. патент США USP 8763700).

Желательно нагнетать в составе смеси жидкости для гидроразрыва и проппанта один или более агентов для обработки нефтяной скважины, которые придают полезные химические свойства (например, если называть некоторые из них, то ингибирование образования отложений, ингибирование коррозии, ингибирование отложения парафинов и/или понижение температуры застывания) добываемым флюидам, выходящим из пласта. К сожалению, многие такие добавки для обработки нефтяной скважины не являются совместимыми с жидкостями для гидроразрыва или пеноматериалами. Одним решением проблемного вопроса растворимости является введение дисперсии агентов для обработки, адсорбированных на поверхности частиц адсорбирующей среды (см. патенты США USP 7686081 и 8883695). Однако введение дополнительных компонентов увеличивает число компонентов, добавляемых в жидкость для гидроразрыва/пеноматериал, что приводит к дополнительным факторам, которые необходимо учитывать в части совместимости и технологических свойств/хранения.

Несмотря на эти различные подходы, интерес к разработке эффективного и рентабельного способа с добавлением агентов для обработки нефтяной скважины, в особенности агентов-понижителей температуры застывания нефти и/или ингибиторов отложения парафинов, вместе с проппантами в операциях по восстановлению нефтяной скважины остается сильным.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение представляет собой проппант с покрытием для обработки нефти, включающий в себя i) частицу; ii) покрытие, содержащее агент для обработки, содержащий сополимер этилена и винилацетата в количестве от 80 до 89 мас.% и диспергирующий агент в количестве от 1 до 20 мас.%, причем массовые проценты приведены в расчете на совокупную массу покрытия; и сшитый полиуретановый полимер, причем покрытие выполнено с возможностью растворяться в нефти, так что агент для обработки способен обрабатывать нефть.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения упомянутое покрытие дополнительно содержит один или более агентов для обработки, выбранных из ингибитора отложения парафинов, агента-понижителя температуры застывания нефти, ингибитора образования отложений, ингибитора осаждения асфальтенов, диспергирующего агента асфальтенов, ингибитора коррозии, биоцида, антитулбулент-

ного агента для снижения сопротивления течению нефти, модификатора вязкости, агента для регулирования содержания пыли или деэмульгатора.

В еще одном варианте осуществления проппанта по настоящему изобретению агент для обработки дополнительно включает в себя водный агент-понижитель температуры замерзания.

Другой аспект изобретения представляет собой способ получения проппанта с покрытием для обработки нефти, раскрытого в данном документе выше по тексту, где способ включает в себя нанесение на частицу покрытия на основе агента для обработки, содержащего сополимер этилена и винилацетата, в форме водной дисперсии, которая содержит:

- a) сополимер этилена и винилацетата в количестве от 12 до 50 мас.%;
- b) диспергирующий агент в количестве от 1 до 10 мас.%;
- c) воду и
- d) сшитый полиуретановый полимер,

причем массовые проценты приведены в расчете на совокупную массу водной дисперсии, при этом покрытие будет медленно растворяться в нефти, так что агент для обработки способен обрабатывать нефть.

В одном варианте осуществления способа получения проппанта по изобретению агент для обработки дополнительно содержит один или более агентов для обработки, выбранных из ингибитора отложения парафинов, агента-понижителя температуры застывания нефти, ингибитора образования отложений, ингибитора осаждения асфальтенов, диспергирующего агента асфальтенов, ингибитора коррозии, биоцида, антитурбулентного агента для снижения сопротивления течению нефти, модификатора вязкости, агента для регулирования содержания пыли или деэмульгатора.

В еще одном варианте способа получения проппанта по изобретению водная дисперсия дополнительно содержит водный агент-понижитель температуры замерзания.

Еще один аспект настоящего изобретения представляет собой способ обработки подземного пласта, включающий в себя стадию нагнетания флюидной суспензии покрытого агентом для обработки нефтяной скважины проппанта, раскрытого в данном документе выше по тексту, в подземный пласт при скорости, достаточной для повышения давления на проектной глубине в такой степени, чтобы превысить давление, соответствующее градиенту давления гидроразрыва породы, где проппант с покрытием включает в себя:

- i) частицу и
- ii) покрытие, содержащее агент для обработки, содержащий:
 - a) сополимер этилена и винилацетата в количестве от 80 до 99 мас.%;
 - b) диспергирующий агент в количестве от 1 до 20 мас.% и
 - c) сшитый полиуретановый полимер,

причем массовые проценты приведены в расчете на совокупную массу покрытия, причем покрытие будет медленно растворяться в нефти, так что агент для обработки способен обрабатывать нефть.

В одном варианте осуществления способа обработки подземного пласта, раскрытого в данном документе выше по тексту, упомянутое покрытие дополнительно содержит один или более агентов для обработки, выбранных из ингибитора отложения парафинов, агента-понижителя температуры застывания нефти, ингибитора образования отложений, ингибитора осаждения асфальтенов, диспергирующего агента асфальтенов, ингибитора коррозии, биоцида, антитурбулентного агента для снижения сопротивления течению нефти, модификатора вязкости, агента для регулирования содержания пыли или деэмульгатора.

В другом варианте осуществления способа обработки подземного пласта, раскрытого в данном документе выше по тексту, агент для обработки нефтяной скважины дополнительно включает в себя водный агент-понижитель температуры замерзания.

Подробное описание изобретения

Проппант с покрытием по настоящему изобретению получают путем нанесения покрытия на проппант посредством одного или более агентов, выбираемых из нескольких возможных агентов для обработки нефтяной скважины. Агенты для обработки нефтяной скважины могут включать, например, один или более ингибиторов отложения парафинов (или воска), агентов-понижителей температуры застывания нефти; ингибиторов образования отложений; ингибиторов осаждения асфальтенов, диспергирующих агентов асфальтенов; ингибиторов коррозии; биоцидов; антитурбулентных агентов для снижения сопротивления течению нефти, модификаторов вязкости, деэмульгаторов и тому подобное или смесь любых двух или более агентов, выбираемых из вышеприведенного.

Подходящие для использования ингибиторы образования отложений включают, например, сложные эфиры фосфорной кислоты и триэтаноламина, метакриловые дифосфонатные гомополимеры, акриловая кислота-аллилэтаноламиндифосфонатные сополимеры, натрия винилсульфат-акриловая кислота-малеиновая кислота-диэтилентриаминаллилфосфонатные терполимеры, полиаспаргиновые кислоты, поликарбоксилаты, полиакриловые кислоты, полималеиновые кислоты, полиметакриловые кислоты и тому подобное. Подходящие ингибиторы осаждения асфальтенов и диспергирующие агенты асфальтенов включают, например, сорбитанмоноолеат, полиизобутилен-янтарный ангидрид, алкилсукцинимиды, алкилфенол-формальдегидные сополимеры, сложные эфиры полиолефинов, амиды сложных полиэфиров,

функционализированные малеиновым ангидридом полиолефины, полиамиды, полиимиды, алкиларилсульфоновые кислоты, фосфокарбоновые кислоты и тому подобное.

Подходящие ингибиторы отложения парафинов включают, например, модификаторы кристаллов парафина и модификаторы диспергирующей фазы/кристаллов.

Подходящие деэмульгаторы включают полиалкоксиллированные блок-сополимеры, алкилфенол-альдегидные смолы, полиалкоксиллированные полиолы или глицидиловые простые эфиры, полиалкоксиллированные полиамины, полиуретаны и полисилоксаны.

Подходящие ингибиторы коррозии включают соли аминов и карбоновых кислот, полигидрокси- и этоксилированные амины, четвертичные аммониевые соли и амидоамины, но не ограничиваются этим.

Подходящие биоциды могут включать катионные полимеры, изотиазолоны, органические тиоцианаты, четвертичные фосфониевые соединения, четвертичные аммониевые поверхностно-активные вещества и алкиламины, но не ограничиваются этим.

Подходящие антитурбулентные агенты для снижения сопротивления течению нефти могут включать полиалканы, полиметакрилаты и полиакрилаты, но не ограничиваются этим.

Подходящие модификаторы кристаллов парафина могут включать, например, этилен-винилацетатные сополимеры (например, ELVAX™ 150W, доступный для приобретения в DuPont), сополимеры стирола и малеинового ангидрида, сополимеры олефинов и малеинового ангидрида, сложные эфиры жирных спиртов и сополимеров олефинов с малеиновым ангидридом, акрилатные сополимеры и акрилатные полимеры сложных эфиров жирных спиртов, метакрилатные сополимеры сложных эфиров, полиэтиленимины и алкилфенол-формальдегидные сополимеры и тому подобное. Конкретные подходящие диспергирующие агенты могут включать, например, додецилбензолсульфонат, оксиалкилированные алкилфенолы, оксиалкилированные алкилфенольные смолы и тому подобное.

Подходящие ингибиторы отложения парафинов и агенты-понижители температуры застывания нефти включают термопластичные гомополимеры и сополимеры. Подходящий термопластичный полимер для настоящего изобретения представляет собой сополимер этилена по меньшей мере с одним виниловым сложным эфиром насыщенной алифатической C₁-C₂₄-карбоновой кислоты, например, см. патент США USP 3382055. В таких полимерах могут быть одновременно использованы различные виниловые сложные эфиры. По общему правилу полимеры могут быть получены полимеризацией в массе, в эмульсии или в растворе. В качестве сомономеров могут быть использованы, например, виниловые сложные эфиры уксусной кислоты, пропионовой кислоты, масляной кислоты, 2-этилгексан-карбоновой кислоты, пеларгоновой кислоты и стеариновой кислоты, в особенности C₂-C₄-карбоновых кислот, и, в частности, винилацетат. Предпочтительный термопластичный полимер представляет собой этилен-винилацетатный сополимер. Как правило, содержание винилового сложного эфира находится в диапазоне от 10 до 80 мас.%, предпочтительно 15-45 мас.% и более предпочтительно 18-32 мас.%.

Сополимеры, имеющие содержание винилового сложного эфира менее 30 мас.%, могут быть подходящим образом получены с применением процесса в массе при высоком давлении.

Сополимеры, имеющие от 3 до 20 молярных частей этилена на молярную часть винилацетата, имеющие молекулярную массу 1000-2900, имеющие легкую степень разветвления этиленовых цепей и полученные свободно-радикальной полимеризацией в растворе, описаны в публикации немецкого патента № 1914756. Индекс вязкости расплава, определяемый методом определения D 1238-6 T согласно стандарту ASTM, находится в диапазоне от 1 до 800 г на 10 мин (г/10 мин), предпочтительно от 5 до 400 г/10 мин, более предпочтительно от 5 до 150 г/10 мин. Доступные для приобретения этилен-винилацетатные сополимеры, включающие от 2 до 45 мас.% винилацетата и имеющие индекс вязкости расплава от 6 до 150 г/10 мин, как например, те, которые продаются под наименованием ELVAX™ от DuPont, полезны в настоящем изобретении. Если не указано иное, то индекс вязкости расплава определяют согласно стандарту ASTM D1238 при 190°C и нагрузке 2,16 кг.

Другой подходящий ингибитор отложения парафина и/или агент-понижитель температуры застывания нефти представляют собой полиуретановый полимер, который является продуктом реакции одного или более изоцианатов и одного или более полиолов. Полиуретан предпочтительно имеет среднюю функциональность от приблизительно 1,9 до 4, более предпочтительно от 2,0 до 3,5 и еще более предпочтительно от 2,2 до 3,5. Средняя изоцианатная эквивалентная масса может иметь значение от приблизительно 80 до 500, более предпочтительно от 80 до 200 и еще более предпочтительно от 125 до 175.

Изоцианаты могут быть ароматическими, алифатическими и/или циклоалифатическими. Приводимые в качестве примера изоцианаты включают, например, метафенилендиизоцианат, 2,4- и/или 2,6-толуолдиизоцианат (TDI), различные изомеры дифенилметандиизоцианата (MDI), гексаметилен-1,6-диизоцианат, тетраметилен-1,4-диизоцианат, циклогексан-1,4-диизоцианат, гексагидротолуолдиизоцианат, гидрированный MDI (Hi2 MDI), нафтилен-1,5-диизоцианат, метоксифенил-2,4-диизоцианат, 4,4'-бифенилен-диизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-бифенил-диизоцианат, 3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-диизоцианат, 4,4',4''-трифенилметантриизоцианат, полиметилениполифенилизоцианаты, гидрированные полиметилениполифенилизоцианаты, толуол-2,4,6-триизоцианат, и 4,4'-диметилдифенилметан-2,2',5,5'-тетраизоцианат.

Предпочтительные полиизоцианаты включают MDI и производные MDI, такие как биурет-модифицированные "жидкие" продукты MDI и полимерные MDI. Предпочтительные изоцианаты доступны для приобретения в The Dow Chemical Company как полимерные изоцианаты под торговым наименованием RAPI™.

Полиол представляет собой соединение или смесь соединений, имеющих в среднем по меньшей мере 2 гидроксильные группы на молекулу. Для получения полимера, имеющего необходимую температуру стеклования, средняя функциональность (число гидроксильных групп на молекулу) полиолов предпочтительно имеет значение несколько выше, как например, по меньшей мере 2,5, предпочтительно от 2,5 до 6 и более предпочтительно от 3 до 4. Низкая средняя гидроксильная эквивалентная масса также способствует получению полимера, имеющего необходимую температуру стеклования. Предпочтительно, что полиол(ы) имеет(-ют) среднюю гидроксильную эквивалентную массу от 31 до 200, в особенности от 50 до 150 и более предпочтительно от 60 до 100. Если используют смесь полиолов, то некоторый(-ые) полиол(-ы) или все полиолы может(-гут) иметь функциональности, не попадающие в вышеприведенные диапазоны; однако в таком случае смесь полиолов предпочтительно имеет функциональность и гидроксильную эквивалентную массу, которые описаны выше по тексту. Полиолы, которые подходят для получения органического полимера, включают гидроксифункционализированные акрилатные полимеры и сополимеры, гидроксифункционализированные полибутадиеновые полимеры, полиолы простого полиэфира, полиолы сложного полиэфира и различные полиолы, которые получены на основе растительных масел или животных жиров.

Полиолы простого полиэфира включают, например, полимеры пропиленоксида, этиленоксида, 1,2-бутиленоксида, тетраметиленоксида, их блок-сополимеры и/или статистические сополимеры и тому подобное. Особый интерес представляют поли(пропиленоксид)ные гомополимеры и сополимеры пропиленоксида и этиленоксида, в которых содержание оксиэтилена составляет, например, от приблизительно 1 до приблизительно 30 мас.%. Предпочтительные полиолы простых полиэфиров доступны для приобретения в The Dow Chemical Company под торговым наименованием Поли(простой эфир) полиолы VORANOL™.

Полиолы сложных полиэфиров включают продукты реакции полиолов, предпочтительно диолов, с поликарбоновыми кислотами или их ангидридами, предпочтительно дикарбоновыми кислотами или ангидридами дикарбоновых кислот. Поликарбоновые кислоты или ангидриды могут быть алифатическими, циклоалифатическими, ароматическими и/или гетероциклическими и могут быть замещенными, как например, алкилом, арилом или галогеном. Поликарбоновые кислоты могут быть ненасыщенными. Примеры этих поликарбоновых кислот включают янтарную кислоту, адипиновую кислоту, терефталевую кислоту, изофталевую кислоту, тримеллитовый ангидрид, фталевый ангидрид, малеиновую кислоту, ангидрид малеиновой кислоты и фумаровую кислоту. Полиолы, используемые в изготовлении полиолов сложных полиэфиров, имеют эквивалентную массу 150 или менее, предпочтительно 75 или менее и включают этиленгликоль, 1,2- и 1,3-пропиленгликоль, 1,4- и 2,3-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,8-октандиол, неопентилгликоль, циклогександиметанол, 2-метил-1,3-пропандиол, глицерин, триметилпропан, 1,2,6-гексантириол, 1,2,4-бутантириол, триметилэтан, пентаэритрит, хинит, манит, сорбит, метилгликозид, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, дипропиленгликоль, дибутиленгликоль и тому подобное. Полезными являются поликапролактон-полиолы. Другие полезные полиолы включают касторовое масло и соединения, имеющие гидроксильную эквивалентную массу от 30 до 125, такие как этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, неопентилгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, циклогександиметанол, триэтанолмин, три(изопропанол)амин, глицерин, триметилпропан, триметилэтан, пентаэритрит, сорбит, и алканол амины, такие как диэтанолмин, диизопропанолмин, моноэтанолмин, моноизопропанолмин, алкоксилаты любых соединений из вышеприведенного и тому подобное.

В дополнение к изоцианату и полиолу в приготовлении полиуретановых полимеров часто желательно применять некоторые другие ингредиенты. В число этих дополнительных ингредиентов входят катализаторы, поверхностно-активные вещества, консерванты, антиоксиданты, упрочняющие агенты, стабилизаторы и наполнители, вторичный порошковый полиуретан, сшивающие добавки и тому подобное.

Предпочтительный полиуретановый полимер представляет собой сшитый полиуретановый полимер.

Агент для обработки нефтяной скважины, полезный в настоящем изобретении, может быть нанесен на поверхность проппанта с получением покрытия в форме водной дисперсии. Предпочтительно композицию для нанесения покрытия на основе агента для обработки нефтяной скважины по настоящему изобретению наносят на проппант в форме водной дисперсии, где агент для обработки нефтяной скважины присутствует в дисперсии в количестве, которое равно или больше 15 мас.%, более предпочтительно в количестве, которое равно или больше 20 мас.%, и более предпочтительно в количестве, которое равно или больше 25 мас.% в расчете на совокупную массу композиции дисперсии агента для обработки нефтяной скважины. Предпочтительно агент для обработки нефтяной скважины, используемый в компози-

ции дисперсии по настоящему изобретению, используют в количестве, которое равно или меньше 50 мас.%, более предпочтительно в количестве, которое равно или меньше 45 мас.%, и более предпочтительно в количестве, которое равно или меньше 40 мас.% в расчете на совокупную массу композиции дисперсии агента для обработки нефтяной скважины.

В дополнение к агенту для обработки нефтяной скважины дисперсии, описанные в данном документе, могут включать диспергирующий агент. В контексте данного документа термин "диспергирующий агент" означает некоторый агент, который способствует образованию и/или стабилизации дисперсии. Некоторые диспергирующие агенты также могут быть использованы для образования эмульсий и подробно описаны в публикации Paul Becher (*Emulsions: Theory and Practice*, 3rd edition, Oxford University, New York, 2001), включенной в данный документ посредством ссылки в полном ее объеме. Диспергирующие агенты, иногда называемые поверхностно-активными веществами, подходящие для использования в настоящем изобретении в качестве компонента ii могут быть классифицированы как анионные, катионные, цвиттер-ионные или неионогенные. Анионные поверхностно-активные вещества включают вещества, содержащие длинный липофильный хвост, связанный с водорастворимой (гидрофильной) группой, где гидрофильная группа содержит анионный фрагмент, такой как карбоновая кислота, сульфоновая кислота или фенольная группа, нейтрализованные катионом, как например, щелочным металлом или аммонием. Липофильный хвост предпочтительно представляет собой алкильную группу, обычно имеющую от приблизительно 8 до приблизительно 25 атомов углерода.

Обычные анионные поверхностно-активные вещества включают карбоновые кислоты или их соли, такие как жирные кислоты/соли, имеющие формулу R_1COOR_2 , где R_1 представляет собой углеводородную радикальную группу с неразветвленной цепью, насыщенную или ненасыщенную, имеющую от приблизительно 8 до приблизительно 25 атомов углерода, и R_2 представляет собой H или основание-образующую радикальную группу, такую как Li, Na, K или NR_4 (R представляет собой независимо водород, алкил, арил или арилалкил). Альтернативно R_2 может представлять собой двухвалентный или многовалентный металл, и в этом случае для обеспечения нейтральной соли обычно присутствует соответствующее число кислотных групп. Ионы многовалентных металлов включают Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb и другие. Обычные соли жирных кислот включают стеарат натрия, пальмитат натрия, олеат аммония и триэтаноламин-пальмитат. Дополнительные карбоновые кислоты/соли, полезные в качестве анионных поверхностно-активных веществ, включают кислоты/соли, и в особенности натриевые и калиевые соли, жирных кислот кокосового масла и кислот таллового масла, а также другие солевые соединения карбоновых кислот, включающие аминовые соли, такие как триэтаноламиновые соли, ацилированные полипептиды, и соли N-лаурил-саркозина, такие как натриевая соль N-додеcanoил-N-метилглицина. Предпочтительными диспергирующими агентами в настоящем изобретении являются бегеновая кислота ($R_1=C_{21}H_{43}$); эруковая кислота ($R_1=C_{21}H_{41}$); натриевые или калиевые соли олеиновой кислоты, стеариновой кислоты, бегеновой кислоты или эруковой кислоты и/или их смеси. Эруковая кислота может иметь форму, например, рапсового масла, натурального масла, которое содержит приблизительно от 40 до 50 мас.% эруковой кислоты, при этом остаток состоит главным образом из цепей, содержащих 18 атомов углерода.

Другие анионные поверхностно-активные вещества включают алкил-, арен- и алкиларенсульфонаты, такие как алкилбензолсульфонат, линейные алкилбензолсульфонаты, тетрапропиленбензолсульфонат натрия, додецилбензолсульфонат натрия, бензол-, толуол-, ксилол- и кумолсульфонаты, лигнинсульфонаты, нефтяные сульфаты, парафинсульфонаты, вторичные n-алкансульфонаты, альфа-олефинсульфонаты, алкилнафталинсульфонаты; n-ацил-n-алкилтаураты; сложные эфиры сульфоянтарной кислоты; изотионаты; алкилсульфаты, имеющие формулу $R_1OSO_3R_2$, в которой R_1 и R_2 определены выше, такие как додецилсульфат лития, додецилсульфат натрия, додецилсульфат калия и тетрадецилсульфат натрия; алкилсульфонаты, имеющие формулу $R_1SO_3R_2$, в которой R_1 и R_2 являются такими, как определено выше, такие как лаурилсульфонат натрия; сульфатированные и сульфонируемые амиды и амины; сульфатированные и сульфонируемые сложные эфиры, такие как лауриновый моноглицерид-сульфат натрия, сульфозитоллеат натрия и лаурилсульфоацетат натрия; соли сложных эфиров серной кислоты, такие как сульфатированные линейные первичные спирты, сульфатированные полиэтоксильрованные прямоцепочечные спирты и сульфатированные триглицеридные масла; сложные эфиры фосфорной и полифосфорной кислот; перфорированные карбоновые кислоты; и полимерные анионные поверхностно-активные вещества, такие как альгиновые кислоты.

Также включаются и полимерные анионные поверхностно-активные вещества, такие как соли полимеров алкилакрилатов и/или алкилметакрилатов и акриловой и/или метакриловой кислоты и соли неполных сложных эфиров сополимеров малеинового ангидрида-стирола. Анионное поверхностно-активное вещество может представлять собой соль кислотного предшественника, введенного в реакцию с основным материалом с получением соли. Предпочтительно для получения соли кислотный предшественник нейтрализуют *in situ*.

Еще одной группой веществ, которая при классификации может быть отнесена к анионным поверхностно-активным веществам, являются те материалы, которые известны как сверхосновные или суперосновные вещества. Существуют основные металлические соли, предпочтительно соли щелочных или ще-

лочноземельных металлов, образованные из кислотных органических соединений (карбоновых кислот, сульфоновых кислот, фосфоновых кислот, фенолов и тому подобного). Сверхосновные вещества в общем случае представляют собой однофазные гомогенные ньютоновские системы, характеризующиеся уровнем содержания металла, превышающим уровень содержания, который имелся бы для нейтрализации в соответствии со стехиометрией металла и конкретного кислотного органического соединения, введенного в реакцию с металлом. Сверхосновные вещества получают в результате введения кислотного вещества (обычно неорганической кислоты или низшей карбоновой кислоты, предпочтительно диоксида углерода) в реакцию со смесью, содержащей кислотное органическое соединение, при этом реакционная среда содержит по меньшей мере один инертный органический растворитель (минеральное масло, лигроин, толуол, ксилол и тому подобное) для упомянутого кислотного органического вещества, стехиометрический избыток металлического основания и промотор, такой как фенол или спирт. Кислотное органическое вещество обычно будет содержать достаточное число атомов углерода для получения определенной степени растворимости в масле и придания продукту определенной меры активности поверхностно-активного вещества. Количество избыточного металла обычно выражают в терминах металлического соотношения. Термин "металлическое соотношение" представляет собой соотношение между совокупными эквивалентами металла и эквивалентами кислотного органического соединения; нейтральная металлическая соль характеризуется металлическим соотношением, равным единице; соль, содержащая в 4,5 раза больше металла в сопоставлении с тем, что имеется в нейтральной соли, будет характеризоваться избытком металла в 3,5 эквивалента или соотношением 4,5.

Сверхосновные вещества обычно используют в качестве смазывающих добавок, и они хорошо известны специалистам в данной области техники. Несмотря на то, что они являются полезными для некоторых областей применения, сфера их полезной пригодности может оказаться отличной от сферы полезной пригодности других поверхностно-активных веществ. Имеется в виду, что согласно наблюдениям они иногда образуют отложения того, что, как полагают, представляет собой карбонат кальция, после воздействия электрического поля. Тем не менее, в тех ситуациях, где это не является проблемой, их использование может оказаться подходящим, и согласно этому они считаются подпадающими под объем настоящего изобретения. Патенты, описывающие методы получения основных солей сульфоновых кислот, карбоновых кислот и смесей любых двух и более их представителей, включают патенты США USP 2501731; 2616905; 2616911; 2616925; 2777874; 3256186; 3384585; 3365396; 3320162; 3318809; 3488284 и 3629109, все из которых во всей своей полноте включены в настоящий документ посредством ссылки.

Катионные поверхностно-активные вещества подобны анионным поверхностно-активным веществам, за исключением того, что полярная часть молекулы имеет положительный заряд. Примеры катионных поверхностно-активных веществ включают длинноцепочечные амины и их соли; такие как первичные амины, произведенные из жирных кислот животного и растительного происхождения и таллового масла, и синтетические C_{12} - C_{18} первичные, вторичные или третичные амины; диамины и их соли, четвертичные аммониевые соли, в том числе тетраалкиламмониевые соли, и имидазолиновые соли, произведенные, например, из таллового жира или гидрированного таллового жира, или галогениды N-бензил-N-алкилдиметиламмония; полиэтоксифилированные длинноцепочечные амины; кватернизованные полиэтоксифилированные длинноцепочечные амины; и аминоксиды, такие как N-алкилдиметиламиноксиды (которые иногда называются цвиттер-ионными), такие как цетилдиметиламиноксид или стеарилдиметиламиноксид.

Цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества включают аминокислоты, такие как бета-N-алкиламинопропионовые кислоты, N-алкил-бета-иминодипропионовые кислоты, имидазолинкарбоксилаты, N-алкилбетаины, сульфобетаины и сультаины.

Неионогенные поверхностно-активные вещества представляют собой вещества, где полярная функциональность обеспечивается не анионной или катионной группой, а нейтральной полярной группой, такой, которая типична для функциональности спирта, амина, простого эфира, сложного эфира, кетона или амида. Типичные неионогенные поверхностно-активные вещества включают полиэтоксифилированные алкилфенолы, такие как полиэтоксифилированные паранонилфенол, параоктилфенол или парадодецилфенол; полиэтоксифилированные прямоцепочечные спирты, произведенные из кокосового масла, таллового жира или синтетических материалов, включающих олеил-производные; полиэтоксифилированные полиоксипропиленгликоли (блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида), обычно имеющие молекулярные массы в диапазоне от 1000 до 30000; полиэтиленгликоль; полиэтоксифилированные меркаптаны; длинноцепочечные сложные эфиры карбоновых кислот, в том числе глицериловые и полиглицериловые сложные эфиры природных жирных кислот, сложные эфиры пропиленгликоля, сложные эфиры сорбита, полиэтоксифилированные сложные эфиры сорбита, сложные эфиры полиоксиэтиленгликоля и полиэтоксифилированные жирные кислоты; алканоламиновые "конденсаты", например конденсаты, полученные в результате проведения реакции между метиловыми или триглицеридными сложными эфирами жирных кислот и эквимолярными или двухкратными в молярном отношении количествами алканоламина; третичные ацетиленовые гликоли; полиэтоксифилированные силиконы, полученные в результате проведения реакции между реакционноспособным силиконовым промежуточным соединением и блокированным аллилполиалкиленоксидом, таким как пропиленоксид или смешанный сополимер этиленокси-

да/пропиленоксида; N-алкилпирролидоны и алкилполиггликозиды (длинноцепочечные ацетали полисахаридов). Многие из данных и других ионных и неионогенных поверхностно-активных веществ обсуждаются в публикации Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", John Wiley & Sons, pp. 7-31, 1989.

Дополнительные неионогенные поверхностно-активные вещества более конкретно включают этоксилированный кокоамид; олеиновую кислоту; трет-додецилмеркаптан; диспергирующие агенты на основе модифицированного сложного полиэфира; сложноэфирные, амидные или смешанные амид-сложноэфирные диспергирующие агенты на основе полиизобутенилэтантарного ангидрида; диспергирующие агенты на основе полиизобутилфенола; неионогенные диспергирующие агенты на основе блок-сополимеров АВА-типа; акриловые привитые сополимеры; октилфеноксиполиэтоксизтанол; нонилфеноксиполиэтоксизтанол; алкиларилловые простые эфиры; алкиларилловые простые полиэфиры; продукты конденсации амина и полиггликоля; модифицированные полиэтоксидаддукты; модифицированные по концевым группам алкиларилловые простые эфиры; модифицированные полиэтоксидированные прямоцепочечные спирты; этоксилированные по концевым группам линейные первичные спирты; высокомолекулярные третичные амины, такие как 1-гидроксизтил-2-алкилимидазолины; оксазолины; перфторалкилсульфонаты; сложные эфиры сорбита и жирных кислот; сложные эфиры полиэтиленгликоля; сложные эфиры алифатических и ароматических фосфорных кислот. Кроме того, включаются продукты реакции гидрокарбилзамещенных янтарных ацилирующих агентов и аминов. Данные продукты реакции и способы их получения описываются в патентах США USP 4234435, 4952328, 4938881 и 4957649, все их которых во всей своей полноте включены в настоящий документ посредством ссылки.

Другие неионогенные поверхностно-активные вещества включают функционализированные полисилоксаны. Данные материалы содержат функциональные группы, такие как аминогруппа, амидогруппа, иминогруппа, сульфонил, сульфоксил, цианогруппа, гидроксигруппа, гидрокарбилоксигруппа, меркаптогруппа, карбонил (в том числе альдегиды и кетоны), карбоксигруппа, эпоксигруппа, ацетоксигруппа, фосфатная группа, фосфонил и галогеналкил. Данные полисилоксаны могут быть линейными или разветвленными и в общем случае имеют молекулярную массу, большую чем 800, то есть доходящую вплоть до 10000 или 20000. Функциональность может быть случайным образом распределена по полимерной цепи или может располагаться в блоках. Функциональность может присутствовать в виде алкильных или алкиларильных групп, а также групп, таких как $-(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-R$, где а и b независимо представляют собой числа в диапазоне от 0 до приблизительно 100 при том условии, что по меньшей мере один из них, выбираемый из а или b, составляет по меньшей мере 1, и R представляет собой H, ацетоксигруппу или гидрокарбильную группу. Другие подходящие для использования группы-заместители могут включать C_3H_6X , где X представляет собой OH, SH или NH_2 . Примеры таких материалов включают поверхностно-активные вещества SILWET™ от Union Carbide и силиконовые поверхностно-активные вещества TEGOPREN™ от Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, Va.

Неионогенные поверхностно-активные вещества включают полиоксиалкенаалкиловые спирты или фенолы, такие как этоксилированный нонилфенол; алканоаты (предпочтительно неполные алканоаты) полиспиртов, такие как глицерилмоноолеат, глицерилмонолаурат, сорбитанмоноолеат, сорбитансесквиолеат, сорбитанмонолаурат и сорбитансесквилаурат, и 4,4-бис-гидроксиметил-2-гептадецил-2-оксазолин. Предпочтительные вещества включают жирную кислоту таллового масла, нейтрализованную при использовании диэтанолamina; поверхностно-активные агенты TRITON™ (от компании The Dow Chemical Company), в том числе октилфенольную серию, содержащую от 1 до 70 этиленоксидных звеньев, и нонилфенольную серию, содержащую от 4 до 40 этиленоксидных звеньев; поверхностно-активные вещества IGEPA™ (от компании Rhone-Poulenc), содержащие от 7 до 50 этиленоксидных звеньев; поверхностно-активные вещества TERGITOL™ (от компании The Dow Chemical Company), содержащие от 4 до 41 этиленоксидного звена; и продукты NEODOL™ (от компании Shell Chemical Company), содержащие от 3 до 13 этиленоксидных звеньев. Вышеупомянутые серийно выпускаемые материалы представляют собой в общем случае этоксилаты линейных первичных спиртов, этоксилаты вторичных спиртов или (в случае материалов TRITON) этоксилаты разветвленных алкилфенолов.

Предпочтительно диспергирующий агент, используемый в композиции дисперсии агента для обработки нефтяной скважины по настоящему изобретению, используют в количестве, которое равно или больше 0,1 мас.%, более предпочтительно в количестве, которое равно или больше 0,25 мас.%, и более предпочтительно в количестве, которое равно или больше 0,5 мас.% в расчете на совокупную массу композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины. Предпочтительно диспергирующий агент, используемый в композиции дисперсии агента для обработки нефтяной скважины по настоящему изобретению, используют в количестве, которое равно или меньше 7 мас.%, более предпочтительно в количестве, которое равно или меньше 6 мас.%, и более предпочтительно в количестве, которое равно или меньше 5 мас.% в расчете на совокупную массу композиции дисперсии агента для обработки нефтяной скважины.

Композиция дисперсии агента для обработки нефтяной скважины по настоящему изобретению necessarily содержит стабилизирующий агент, функция которого заключается в сохранении стабильности продукта в широком разнообразии условий. Подходящие для использования стабилизирующие аген-

ты могут представлять собой мономерные поверхностно-активные вещества, полимерные стабилизирующие агенты и/или их смеси. Подходящие для использования мономерные поверхностно-активные вещества описываются выше в настоящем документе.

Предпочтительными мономерными стабилизирующими агентами являются полиэтоксигированные неионогенные поверхностно-активные вещества. Наиболее предпочтительными являются неионогенные поверхностно-активные вещества, которые характеризуются значениями гидрофильно-липофильного баланса (HLB), равными или меньше 16, более предпочтительно значениями HLB, равными или меньше 12, и наиболее предпочтительно те, которые характеризуются значениями HLB, равными или меньше 10. Без привязки к конкретной теории полагают, что в присутствии водного агента-понижителя температуры замерзания неионогенные поверхностно-активные вещества с меньшим значением HLB адсорбируются на частице дисперсии лучше.

Значения гидрофильно-липофильного баланса (HLB) представляют собой эмпирические числа, которые указывают на эмульгирующую способность неионогенных поверхностно-активных веществ. Значение HLB отражает относительный эффект гидрофильной (влаголюбивой) части поверхностно-активного вещества (например, этиленоксидных цепей) относительно неполярной липофильной (маслолюбивой) части. Значения HLB в общем случае базируются на экспериментальных данных по эмульгированию. Однако они могут быть рассчитаны самыми разнообразными способами, например, см. публикацию "Surfactants and Interfacial Phenomena"; M.J. Rosen; Second Edition; John Wiley and Sons; 1989. Для неионогенных поверхностно-активных веществ, включающих в качестве гидрофильной части только этиленоксидные цепи, значение HLB оценивают просто путем деления массового процентного содержания этиленоксида на пять.

Предпочтительное неионогенное поверхностно-активное вещество для использования в настоящем изобретении в качестве стабилизирующего агента представляет собой молекулу, включающую две части: гидрофобную часть или гидрофоб, содержащий гидрокарбильные группы, и гидрофильную часть или гидрофил, содержащий этоксигруппы ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). Предпочтительное поверхностно-активное вещество для данного изобретения содержит гидрофоб, который либо свободен от фенольной группы и содержит от 6 до 12 (более предпочтительно от 8 до 11) атомов углерода, либо содержит фенольную группу, которая соединяется с 8 или 9 атомами углерода (также называемую соответственно октилфенолом или нонилфенолом), и предпочтительное поверхностно-активное вещество содержит гидрофил, который содержит от 1 до 6 этоксигрупп (более предпочтительно от 2 до 4). Примеры данных молекул включают этоксилатные поверхностно-активные вещества NEODOL™ (от компании Shell Chemical Co.), содержащие от 2 до 13 этиленоксидных звеньев, например, этоксилированный спирт, включающий в свою молекулу гидрофоб, содержащий от 9 до 11 атомов углерода, и гидрофил, содержащий в среднем 2,5 этоксигруппы (продаваемый под наименованием NEODOL 91-2.5 в компании Shell), этоксилированный спирт, включающий в свою молекулу гидрофоб, содержащий 2-этилгексильную группу, и гидрофоб, содержащий в среднем 3 этоксигруппы (продаваемый под наименованием ECOSURF™ EH-3 в компании The Dow Chemical Company), и этоксилированный нонилфенол, содержащий 4 этоксигруппы (продаваемый под наименованием TERGITOL™ NP-4 в компании The Dow Chemical Company). Предпочтительно в случае использования в настоящем изобретении этоксилированного неионогенного поверхностно-активного вещества оно используется в комбинации с одним или несколькими описанными выше диспергирующими агентами.

Другие полимерные стабилизирующие агенты включают поливиниловый спирт или иономеры и/или соли сополимеров этилена и акриловой кислоты, сополимеров этилена и метакриловой кислоты, полимеров и сополимеров полиакриловой кислоты и ассоциированные типы акриловых и уретановых сополимеров. Предпочтительные полимерные стабилизирующие агенты представляют собой полиакриловые полимеры (продаваемые под торговым наименованием CARBOPOL™ в компании B.F. Goodrich) и сополимеры этилена и акриловой кислоты (продаваемые под торговым наименованием PRIMACOR™ в компании The Dow Chemical Company).

Количество стабилизирующего агента варьируется в зависимости от состава полимера и уровня содержания твердого вещества, но предпочтительный диапазон стабилизирующего агента находится в диапазоне от 0,5 до 10 мас.% в расчете на совокупную массу композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины. Более предпочтительно от приблизительно 0,5 до 7 мас.% и еще более предпочтительно от 0,5 до 5 мас.% в расчете на совокупную массу композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины.

В случае использования в настоящем изобретении полиэтоксигированного неионогенного поверхностно-активного вещества (то есть этоксисодержащего неионогенного поверхностно-активного вещества) оно может быть использовано как таковое в качестве диспергирующего агента (в количествах, описанных в настоящем документе выше) или в комбинации с одним или несколькими диспергирующими агентами в качестве стабилизирующего агента. В случае его использования в комбинации с одним или несколькими диспергирующими агентами предпочтительно оно будет использовано в количестве, равном или больше 0,1 мас.%, более предпочтительно в количестве, равном или больше 0,25 мас.%, более

предпочтительно в количестве, равном или больше 0,5 мас.%, более предпочтительно в количестве, равном или больше 1 мас.%, и более предпочтительно в количестве, равном или больше 2 мас.% в расчете на совокупную массу композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины. В случае использования в настоящем изобретении этоксисодержащего неионогенного поверхностно-активного вещества в комбинации с одним или более диспергирующими агентами предпочтительно оно будет использовано в количестве, равном или меньше 10 мас.%, более предпочтительно в количестве, равном или меньше 7 мас.%, и более предпочтительно в количестве, равном или меньше 5 мас.% в расчете на совокупную массу композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины.

Композиции дисперсии агента для обработки нефтяной скважины по настоящему изобретению могут содержать одну или более дополнительных добавок или смеси добавок, обычно встречающихся в таких композициях, например биоциды, окрашивающие добавки, противовспенивающие агенты и тому подобное. Такие добавки обычно добавляют в количествах, которые меньше 1 мас.% в расчете на совокупную массу композиции.

Агент для обработки нефтяной скважины, полезный для использования в настоящем изобретении, наносят на проппант в виде дисперсии в жидкой среде, содержащей воду, в которой он обычно нерастворим при 10°C и предпочтительно также нерастворим и при температуре окружающей среды, то есть при приблизительно 20°C, или даже 30°C, или 40°C. Имеется в виду, что среда, в первую очередь, представляет собой жидкость при температуре окружающей среды (приблизительно 20°C) и предпочтительно имеет температуру замерзания, составляющую 10°C или ниже. Некоторые предпочтительные среды, в частности смеси, имеют температуры замерзания, составляющие всего лишь 0, -20, -30, -40°C или ниже. Кроме того, среда не растворяет существенное количество агента для обработки нефтяной скважины при таких температурах, предпочтительно при температуре окружающей среды. Говоря более конкретно среда предпочтительно растворяет менее 4 мас.%, более предпочтительно менее 2 или даже 1 мас.% агента для обработки нефтяной скважины при температуре окружающей среды или умеренно повышенных температурах (в некоторых случаях небольшая растворимая фракция может содержать примеси и непрореагировавшие вещества, так что количество истинного агента для обработки нефтяной скважины, который растворяется, является пропорционально даже меньшим, например менее 0,5 мас.%). Предпочтительно среда остается не растворяющей до 30°C, или более предпочтительно до 40°C, или 50°C, или выше.

Для того чтобы жидкая среда не растворяла агент для обработки нефтяной скважины, среда в общем случае должна характеризоваться степенью полярности, подходящей для использования. Полярность может быть измерена или выражена самыми разными способами. Так в одном варианте осуществления молекулы растворителя предпочтительно будут содержать от 10 до 80 мас.% гетероатомов, таких как кислород или азот, более предпочтительно от 20 до 70 мас.% и еще более предпочтительно от 25 до 60 мас.%. В альтернативном варианте среда может характеризоваться диэлектрической постоянной, имеющей значение по меньшей мере 3, предпочтительно по меньшей мере 10. Вышеупомянутые параметры обычно будут представлять собой параметры среды в целом, включающей, если это смесь, все компоненты, которые составляют смесь.

Подходящие для использования жидкие среды включают ацетаты (например, 2-этоксипропилацетат), кетоны (например, ацетон, бутанон, пентанон, гексанон) или предпочтительно водные гликолевые смеси (например, смеси из этиленгликоля и воды). В число материалов, которые могут быть использованы в комбинации с водой, входят этиленгликоль и его производные, такие как монометиловый простой эфир, моноэтиловый простой эфир, монопропиловый простой эфир, монобутиловый простой эфир и моногексильный простой эфир; диэтиленгликоль и его производные, такие как монометиловый простой эфир, моноэтиловый простой эфир, монопропиловый простой эфир, монобутиловый простой эфир и моногексильный простой эфир; пропиленгликоль и его производные, в том числе монометиловый простой эфир, монопропиловый простой эфир и монобутиловый простой эфир; и дипропиленгликоль и его производные, такие как монометиловый простой эфир, монопропиловый простой эфир и монобутиловый простой эфир.

Другие подходящие для использования типы веществ, полезные в качестве жидкой среды для настоящего изобретения, включают лактоны, такие как бутиролактон, и спирты, такие как бутанол, диацетоновый спирт (4-гидрокси-4-метил-2-пентанон), 2,6-диметил-4-гептанол, гексанол, изопропанол, 2-этилгексанол и 1-пентанол.

Наиболее предпочтительная жидкая среда представляет собой воду. В соответствии с определением в настоящем документе термин "водный" обозначает содержащий воду, растворенный или диспергированный в воде.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины по настоящему изобретению не содержат какие-либо ациклические, циклические, насыщенные, ненасыщенные алкановые, ареновые или алкилареновые углеводородные растворители. Например, в качестве жидкой среды для настоящего изобретения не являются подходящими для использования пентан, пентен, гексан, гексен, петролейные простые эфиры, циклогексан, бензол, толуол, ксилолы, бензин, керосин, соляровое масло, тяжелый ароматический лигроин и тому подоб-

ное.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения подходящие для использования композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины по настоящему изобретению не содержат какой-либо такой углеводородный растворитель, другими словами, композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины по настоящему изобретению свободны от углеводородных растворителей.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения агент для обработки нефтяной скважины представляет собой EVA (сополимер этилена и винилацетата), и EVA в жидкой среде диспергируется, а не растворяется по сравнению с раствором, где EVA растворен в жидкой среде (например, где используют углеводородный растворитель).

Для настоящего изобретения раствор предпочтительно является водным, другими словами, растворитель или основная диспергирующая жидкая среда представляет собой воду, но дополнительные растворители могут быть добавлены с тем, чтобы привести к изменению технологических свойств. Например, одноатомные спирты, такие как метанол, этанол, пропанол и тому подобное; многоатомные спирты, такие как этиленгликоль, пропиленгликоль и глицерин и тому подобное; гликолевые простые эфиры, такие как этиловый, пропиловый, бутиловый и гексиловый простые эфиры этиленгликоля; диэтиленгликоля; пропиленгликоля и тому подобного. Наиболее предпочтительными являются метанол, этанол, этиленгликоль, глицерин и пропиленгликоль, поскольку они имеют наименьшие молекулярные массы и являются относительно недорогими и легко доступными для приобретения. В их числе наиболее предпочтительным является этиленгликоль по причинам, включающим его невоспламеняемость, низкое давление паров и сравнительно незначительное воздействие на окружающую среду.

При наличии количество агента-понижителя температуры замерзания, включенного в композицию водной дисперсии по настоящему изобретению, определяется желательной температурой замерзания композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины. Как правило, один или несколько таких агентов-понижителей температуры замерзания могут быть использованы в количестве, равном или более 5 мас.%, предпочтительно равном или более 10 мас.% и более предпочтительно равном или более 15 мас.% в расчете на конечную массу композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины. В общем случае один или несколько таких агентов-понижителей температуры замерзания могут быть использованы в количестве, равном или менее 40 мас.%, предпочтительно равном или менее 35 мас.%, и более предпочтительно равном или менее 30 мас.% в расчете на конечную массу композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины.

Предпочтительно жидкую среду используют в дисперсии агента для обработки нефтяной скважины по настоящему изобретению в количестве, равном или более 35 мас.%, более предпочтительно в количестве, равном или более 40 мас.% и более предпочтительно в количестве, равном или более 45 мас.% в расчете на совокупную массу композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины. Предпочтительно жидкую среду используют в дисперсии агента для обработки нефтяной скважины по настоящему изобретению в количестве, равном или менее 80 мас.%, более предпочтительно в количестве, равном или менее 75 мас.%, и более предпочтительно в количестве, равном или менее 70 мас.% в расчете на совокупную массу композиции водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины.

Несмотря на возможность использования любого способа, одним из удобных способов получения композиций водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины, описанных в настоящем документе, является пластикация в расплаве. Может быть использовано любое средство для пластикации в расплаве, известное в данной области. В некоторых вариантах осуществления используют пластикатор, смеситель Banbury, одношнековый экструдер или многошнековый экструдер. Пластикация в расплаве может быть проведена в условиях, которые обычно используют для пластикации в расплаве термопластичной смолы (i). На способ получения дисперсий в соответствии с настоящим изобретением конкретных ограничений не накладывают. Одним предпочтительным способом, например, является способ, включающий пластикацию в расплаве термопластичного полимера (i), диспергирующего агента (ii) и любых других добавок в соответствии с патентами США USP 5756659; 7763676; и 7935755, все из которых в полном своем объеме включены в настоящий документ посредством ссылки. Одна предпочтительная машина для пластикации в расплаве представляет собой, например, многошнековый экструдер, включающий два и более шнека, к которому в любом положении для шнеков может быть присоединен блок пластикации. При желании, допускается снабжение экструдера первым впускным отверстием для подачи материала и вторым впускным отверстием для подачи материала, а, кроме того, третьим и четвертым впускными отверстиями для подачи материала в данном порядке по ходу технологического потока в направлении течения пластицируемого материала. Кроме того, при желании, в необязательном местоположении экструдера может быть добавлен вакуумный клапан. В некоторых вариантах осуществления дисперсия агента для обработки нефтяной скважины, содержащая термопластичный полимер, диспергирующий агент и любые другие добавки, сначала разбавляют до содержания приблизительно 1 - приблизительно 3 мас.% воды и после этого дополнительно разбавляют до содержания более 25 мас.% воды. В некоторых вариантах осуществления дополнительное разбавление приводит к получению дисперсии, содержащей по меньшей мере приблизительно 30 мас.% воды. Водная дисперсия, полученная в

результате пластикации в расплаве, может быть к тому же дополнена гликолем, предпочтительно этиленгликолем.

В некоторых вариантах осуществления к дисперсии в любой точке способа, предпочтительно в экструдер, добавляют основное вещество или его водный раствор, дисперсию или суспензию. Обычно основное вещество добавляют в виде водного раствора. Но в некоторых вариантах осуществления его добавляют в других удобных формах, таких как дробинки или гранулы. В некоторых вариантах осуществления основное вещество и воду добавляют через отдельные впускные отверстия экструдера. Примеры основного вещества, которое может быть использовано для нейтрализации или омыления в способе пластикации в расплаве, включают щелочные металлы и щелочноземельные металлы, такие как натрий, калий, кальций, стронций, барий; неорганические амины, такие как гидроксиламин или гидразин; органические амины, такие как метиламин, этиламин, этаноламин, циклогексиламин, гидроксид тетраметиламмония; оксид, гидроксид и гидрид щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как оксид натрия, пероксид натрия, оксид калия, пероксид калия, оксид кальция, оксид стронция, оксид бария, гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид кальция, гидроксид стронция, гидроксид бария, гидрид натрия, гидрид калия, гидрид кальция; и соли, получаемые из слабых кислот и щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие как карбонат натрия, карбонат калия, гидрокарбонат натрия, гидрокарбонат калия, гидрокарбонат кальция, ацетат натрия, ацетат калия, ацетат кальция или гидроксид аммония. В конкретных вариантах осуществления основное вещество представляет собой гидроксид щелочного металла или гидроокись щелочного металла. В некоторых вариантах осуществления основное вещество выбирают из гидроксида калия, гидроксида натрия и их комбинаций.

В том случае, когда агент для обработки нефтяной скважины представляет собой твердое вещество, он характеризуется преимущественным распределением частиц по размеру. В конкретных вариантах осуществления диспергированный агент для обработки нефтяной скважины характеризуется распределением частиц по размеру, определяемым как среднеобъемный диаметр частиц (D_v), поделенный на среднечисленный диаметр частиц (D_n), которое равно или меньше 2,5, предпочтительно равно или меньше 2,0. В других вариантах осуществления дисперсии характеризуются распределением частиц по размеру, которое меньше или равно 1,9, 1,7 или 1,5.

Некоторый предпочтительный среднеобъемный размер частиц является равным или меньше 2 мкм, предпочтительно равным или меньше 1,5 мкм, предпочтительно равным или меньше 1,2 мкм и более предпочтительно равным или меньше 1 мкм. В других вариантах осуществления средний размер частиц находится в диапазоне от 0,05 до 1 мкм. В дополнительных других вариантах осуществления средний размер частиц дисперсии находится в диапазоне от 0,1 до 1,2 мкм, предпочтительно от 0,2 до 1 мкм. Для частиц, которые не являются сферическими, диаметр частицы представляет собой среднее значение для длинной и короткой осей частицы. Размеры частиц могут быть измерены при использовании дифракционного анализатора размера частиц Coulter LS230 или другого подходящего для использования устройства.

Дисперсии по настоящему изобретению характеризуются значением pH в диапазоне от приблизительно 8 до приблизительно 12, предпочтительно от приблизительно 8,5 до приблизительно 11,5, более предпочтительно от приблизительно 8,5 до приблизительно 11.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения на проппант, который, как правило, представляет собой песок, легковесную керамику или боксит, наносят покрытие из одного или нескольких агентов для обработки нефтяной скважины.

Первой стадией в способах по настоящему изобретению является получение подходящего состоящего из частиц материала. Для целей раскрытия настоящего изобретения термин "проппант" будет использоваться для обозначения любого состоящего из частиц твердого материала, который является стабильным в условиях, с которыми он будет сталкиваться в продуктивном (нефтеносном) пласте, в течение длительного периода времени. Говоря более конкретно предпочтительно, что гранулированный материал представляет собой твердые, жесткие, сфероидальные частицы материала, которые являются в значительной мере инертными по отношению к сырой нефти, природному газу, воде, рассолу и другим флюидам, присутствующим в природных условиях в подземных пластах и в продуктивных скважинах, а также по отношению к жидкостям, обычно нагнетаемым в подземные нефтеносные пласты для целей интенсификации добычи нефти.

Состоящие из частиц субстраты, или проппанты, также именуемые в данном документе "частицами", подходящие для использования в настоящем изобретении, могут быть выбраны из любого известного в данной области агента-проппанта (расклинивающего агента), подходящего для гидравлического разрыва пласта. Примеры включают природные материалы, проппанты на основе диоксида кремния, керамические проппанты, металлические проппанты, синтетические органические проппанты, спеченный боксит, но не ограничиваются этим.

Природные продукты, подходящие для использования в качестве твердых частиц в настоящем раскрытии, включают ореховую скорлупу, такую как скорлупа грецких орехов, скорлупа бразильских орехов и скорлупу австралийского ореха, а также фруктовые косточки, такие как персиковые косточки, абрикосовые косточки, оливковые косточки, и любой пропитанный смолой или покрытый смолой вариант

этих твердых частиц, но не ограничиваются этим.

Частицы диоксида кремния, подходящие для использования в настоящем изобретении, включают стеклянные шарики и стеклянные микросферы, стеклянные бусины, кварцевый песок на основе диоксида кремния, карбид кремния и песок всех типов, как например, белый (например, "Northern White") или бурый, но не ограничиваются этим. Обычные марки песка на основе диоксида кремния, подходящие для использования, включают Ottawa, Jordan, Brady, Hickory, Arizona и Chelford, а также любой покрытый смолой вариант этих марок песка.

Другие подходящие проппанты включают целый ряд встречающихся в природе минералов и их оксидов. Такие соединения включают оксид алюминия, кордиерит, гильсонит, муллит, оксид кальция и оксид циркония.

Керамические проппанты, подходящие для использования в способах по настоящему изобретению, включают керамические бусины, керамические оксиды, ультралегковесные пористые керамические материалы и экономичные легковесные керамические материалы, а также любые покрытые смолой или пропитанные смолой варианты этих керамических материалов, но не ограничиваются этим.

Металлические частицы, подходящие для использования в вариантах осуществления настоящего изобретения, включают алюминиевую дробь, алюминиевые окатыши, железную дробь, стальную дробь и тому подобное, а также любые покрытые смолой варианты этих металлических проппантов, но не ограничиваются этим.

Синтетические частицы также подходят для использования в настоящем изобретении. Примеры подходящих синтетических частиц включают пластмассовые частицы или бусины, нейлоновые бусины, нейлоновые окатыши, бусины SDVB и смоляные агломерированные частицы, подобные частицам "Flex-Sand MS", а также покрытые смолой варианты этих синтетических частиц, но не ограничиваются этим.

Диатомитовая земля не является проппантом, полезным для настоящего изобретения.

На практике часто используют встречающиеся в природе состоящие из частиц материалы, такие как небольшая галька, гравий или песок. Предпочтительный проппант имеет преобладающую часть, характеризующуюся своим размером частиц в диапазоне от -20 до +40 меш или от -16 до +30 меш, где на фактическое распределение накладывается дополнительное ограничение с учетом обрабатываемой скважины. Подходящие размеры в меш для использования в настоящем изобретении включают 8/12, 8/14, 8/16, 12/18, 12/20, 16/20, 16/30, 20/40, 30/50 и 40/70. Как правило, проппант с размером 20/40 меш составляет большую часть используемого продукта. Проппанты с большим размером могут обеспечивать более высокую скорость потока нефти и/или газа, но имеют большую подверженность дроблению и не могут быть пригодными для пластов с очень высоким давлением. Однако для различных типов и глубин скважин необходимы проппанты как с большим размером зерна, так и с меньшим размером зерна.

Как правило, никакая специальная предварительная обработка проппанта не будет требоваться до подвергания его различным обработкам, которые описаны ниже по тексту, хотя если проппант сильно загрязнен нефтью/маслом или другими материалами, то его следует промыть некоторым подходящим средством для удаления нефтяных/масляных материалов с поверхности, которые могли бы помешать надлежащему нанесению слоя покрытия различных жидкостей.

Настоящее изобретение может быть осуществлено с применением любого подходящего субстрата. Выбор конкретного субстрата определяется свойствами, которые необходимы для конкретного применения.

Композиция для покрытия согласно данному изобретению может быть нанесена на поверхность частицы проппанта с использованием методов нанесения покрытия, хорошо известных специалистам в данной области. В качестве неограничивающего примера, если агентом для обработки нефтяной скважины является термопластичный полимер, например EVA (сополимер этилена и винилацетата), то EVA и проппант могут быть смешаны механическим путем в смесителе при температуре, превышающей температуру плавления полимера, с обеспечением покрытого полимером проппанта. Альтернативно, если агентом для обработки нефтяной скважины является термопластичный полимер, например EVA, то проппант может быть подвергнут нагреванию и механически смешан с полимером EVA с предоставлением покрытого полимером проппанта, где проппант нагревают в достаточной мере для плавления полимера. Предпочтительно агент для обработки нефтяной скважины наносят в форме раствора или дисперсии, более предпочтительно в форме водной дисперсии. Композиция водной дисперсии агента для обработки нефтяной скважины и проппант могут быть подвергнуты смешиванию в смесителе с механическим перемешиванием, или водная композиция для покрытия может быть подвергнута распылению на движущийся слой или на нисходящий поток проппанта. Или же может быть использована некоторая комбинация распыления композиции для покрытия на проппант с последующим смешиванием путем механического перемешивания.

Частицы проппанта могут быть подвергнуты нагреванию или нет. Некоторые композиции для покрытия предоставляют преимущество лишь в более быстром испарении эмульгирующей воды из покрытия.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения покрытие содержит полимер, который не включает сшивку.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения покрытие содержит полимер, который включает сшивку.

Не существует конкретного ограничения в отношении того, насколько много покрытия следует наносить на частицу. В некоторых вариантах осуществления может быть предпочтительно совокупная масса проппанта составляет от приблизительно 1 миллионной доли (ppm) до приблизительно 10000 ppm относительно покрытия в пересчете на сухой материал. В предпочтительном варианте осуществления количество покрытия на проппанте в пересчете на сухой материал равно или меньше 10000 ppm относительно массы частицы, альтернативно равно или меньше 5000 ppm относительно массы частицы, альтернативно равно или меньше 2000 ppm относительно массы частицы или альтернативно равно или меньше 1000 ppm относительно массы частицы. В другом предпочтительном варианте осуществления количество покрытия на частице в пересчете на сухой материал равно или больше 300 ppm, альтернативно равно или больше 700 ppm относительно массы частицы.

Агент для обработки нефтяной скважины обеспечивают в виде, по меньшей мере, частичного покрытия на частице. Как правило, покрытие на основе агента для обработки нефтяной скважины, получаемое на частице, полностью охватывает частицу. В соответствии с настоящим изобретением покрытие на основе агента для обработки нефтяной скважины составляет от приблизительно 0,5 до приблизительно 15 мас.% относительно частицы. Например, массовое процентное содержание термопластичного покрытия в расчете на массу частицы может составлять от приблизительно 1 до приблизительно 12 мас.%, от приблизительно 1 до приблизительно 10 мас.%, или от приблизительно 1 до приблизительно 8 мас.%. В других аспектах массовое процентное содержание покрытия на основе агента для обработки нефтяной скважины в расчете на массу частицы составляет от приблизительно 1,5 до приблизительно 8 мас.%, от приблизительно 2 до приблизительно 7 мас.% или от приблизительно 2,5 до приблизительно 6 мас.%. Кроме того, в другом аспекте, массовое процентное содержание покрытия на основе агента для обработки нефтяной скважины в расчете на массу частицы составляет от приблизительно 5 до приблизительно 8 мас.%.

Толщина покрытия на отдельно взятой частице обычно находится в пределах диапазона от приблизительно 0,1 до приблизительно 5 мил, например от приблизительно 0,2 до приблизительно 4 мил или от приблизительно 0,3 до приблизительно 3 мил. В другом аспекте толщина термопластичного покрытия на частице находится в диапазоне от приблизительно 0,5 до приблизительно 2,8 мил или от приблизительно 0,6 до приблизительно 2,5 мил. Кроме того, толщина термопластичного покрытия на частице может составлять от приблизительно 0,7 до приблизительно 2 мил в других аспектах этого изобретения.

Следует отметить, что для достижения данного благотворного эффекта не требуется, чтобы все частицы в пределах некоторой партии (например, партии на грузовую автомашину) были покрыты композицией для покрытия, которая описана в данном документе, и/или были покрыты как таковым агентом для обработки нефтяной скважины.

Иногда в некоторых вариантах осуществления может быть желательным наносить покрытие только на некоторую порцию частиц, например, для снижения затрат. В качестве примера может быть желательным наносить покрытие на 90 мас.% или менее частиц, альтернативно на 70 мас.% или менее или альтернативно на 50 мас.% или менее. В некоторых вариантах осуществления может быть желательным наносить покрытие по меньшей мере на 20 мас.%, альтернативно по меньшей мере на 30 мас.% или альтернативно по меньшей мере на 40 мас.% частиц в партии проппанта. Однако частицы с покрытием следует смешать с частицами без покрытия перед перемещением и дополнительными операциями по их подаче, что может вызвать образование пыли.

Альтернативно особенно полезной могла бы быть смесь двух или более, трех или более, четырех или более, пяти или более и так далее частиц, имеющих покрытия на основе различных агентов для обработки нефтяной скважины.

В одном варианте осуществления покрытие включает а) сополимер этилена и винилацетата в количестве от 80 до 99 мас.%; б) диспергирующий агент в количестве от 1 до 20 мас.% и с) необязательно водный агент-понижитель температуры замерзания.

Покрытие на основе агента для обработки нефтяной скважины на проппанте является растворимым в нефти, так что поскольку нефть течет по проппанту, агент для обработки будет медленно растворяться в нефти, где он впоследствии может обрабатывать нефть своим предназначенным способом. В предпочтительном варианте осуществления покрытие на основе агента для обработки нефтяной скважины представляет собой термопластичный полимер без поперечной сшивки. Необходимо, чтобы полимер растворился в нефти (например, он поддается смешиванию с нефтью, иными словами, смесь нефть/агент образует единую фазу в противоположность набухшему полимеру, который не допускает смешивание с нефтью, которая будет образовывать вторую фазу). Покрытие должно растворяться медленно с течением времени. Толщина покрытия, молекулярная масса полимера и архитектура полимера (в том числе полярность полимера) все будут вносить свой вклад в период времени растворения. Обратимая поперечная сшивка также может быть применена для осуществления медленного высвобождения полимера в нефть с течением времени. Полимер должен быть растворим в нефти на таком уровне, на котором он может эффективно обрабатывать нефть. Например, необходимо, чтобы EVA в качестве ингибитора отложения

парафинов и/или агента-понижителя температуры застывания нефти был растворим в нефти при такой концентрации, которая является эффективной в обработке нефти, предпочтительно при 100 миллионных долях (ppm) - 5000 ppm. Этот диапазон будет варьироваться с учетом типа полимера, молекулярной массы, композиции сырой нефти и тому подобного.

В одном аспекте настоящего изобретения проппанты с покрытием по настоящему изобретению могут быть использованы для обработки подземного пласта.

При использовании на практике этого изобретения нагнетание исходной загружаемой массы смеси проппантов с покрытием и жидкости/пенomатериала в ствол скважины может быть выполнено любым обычно применяемым способом нагнетания жидкости/пенomатериала в ствол нефтяной или газовой скважины. Такие обычно применяемые способы включают обработку с подачей агента для обработки из автоцистерны, непрерывное нагнетание или закачивание насосом при высоком давлении. Смесь проппантов с покрытием и жидкости/пенomатериала нагнетают при скорости, которая достаточна для увеличения давления на проектной глубине (определяемой местоположением перфорационных отверстий в обсадной трубе) в такой степени, чтобы превысить давление, соответствующее градиенту давления гидроразрыва (градиенту давления) породы. Градиент давления гидроразрыва определяют как повышение давления на единицу глубины относительно плотности и обычно измеряют в фунтах на квадратный дюйм на фут или в барах на метр. Горная порода дает трещины, и жидкость для гидроразрыва, содержащая проппант с покрытием, проникает в горную породу, расширяя и удлиняя трещины все больше и дальше, и так далее.

Раствор, который нагнетают, обычно будет содержать проппант, покрытый желательным(-ыми) агентом(-ами) для обработки нефтяной скважины, в растворе, где жидкость представляет собой органический растворитель или более предпочтительно водный раствор, то есть раствор в воде. Относительные количества жидкости и покрытого агентом для обработки нефтяной скважины проппанта в растворе, который должен быть закачан в ствол скважины, будут, непременно, варьироваться в зависимости от включаемых агента и жидкости, но обычно будут характеризоваться соотношением жидкости к покрытому агентом для обработки нефтяной скважины, находящимся в диапазоне от приблизительно 10:90 до приблизительно 95:5 в расчете по массе.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение представляет собой способ обработки подземного пласта, который включает в себя стадию нагнетания суспензии покрытого агентом для обработки нефтяной скважины проппанта в жидкости в подземный пласт при скорости, достаточной для повышения давления на проектной глубине в такой степени, чтобы превысить давление, соответствующее градиенту давления гидроразрыва горной породы, где проппант с покрытием содержит а) частицу и б) покрытие, содержащее один или более агентов, выбираемых из ингибитора отложения парафинов, агента-понижителя температуры застывания нефти, ингибитора образования отложений, ингибитора осаждения асфальтенов, диспергирующего агента асфальтенов, ингибитора коррозии, биоцида, антитурбулентного агента для снижения сопротивления течению нефти, модификатора вязкости или деэмульгатора.

Примеры

В примерах 1-3 смешение осуществляют в профессиональном смесителе KitchenAid серии 5 quart. Смешение выполняют на устанавливаемой пятой скорости (выбираемой из десяти). Используют порошковый сополимер этилена и винилацетата или EVA, имеющий молекулярную массу приблизительно 100000 г/моль.

Пример 1.

1 кг песка Northern White Sand, характеризующегося размером частиц 20/40 меш, нагревают в сушильном шкафу до температуры 50°C, превышающей температуру плавления EVA. Нагретый песок затем выливают в предварительно подогретую емкость смесителя KitchenAid, уже готовую к использованию со смесителем. К подогретому песку добавляют 10 г сополимера этилена и винилацетата (EVA). Смесь песок/EVA смешивают в течение 3 мин, затем в ходе продолжения смешивания используют окружающий воздух для охлаждения смеси песок/EVA до тех пор, пока покрытый сополимером этилена и винилацетата песок не станет свободно текучим.

Пример 2.

1 кг песка Northern White Sand, характеризующегося размером частиц 20/40 меш, нагревают в сушильном шкафу до температуры 150°C и затем выливают в предварительно подогретую емкость смесителя KitchenAid, уже готовую к использованию со смесителем. В ходе смешивания к подогретому песку добавляют 0,1 г аминсилана MOMENTIVE SILQUEST™ A-1100 (гамма-аминопропилтриэтилоксисилан, CAS-номер 919-30-2), смесь 5 г полиола простого эфира VORAPEL™ T5001, доступного для приобретения в компании The Dow Chemical Company (полиол простого полиэфира, имеющий эквивалентную массу приблизительно 193 г/моль), 10 г водной дисперсии EVA с содержанием твердого вещества 40 мас.%, 0,1 г дилаурата дибутилолова (CAS-номер 77-58-7), и 0,2 г катализатора тримеризации DABCO™ TMR от компании Air Products & Chemicals, Inc. По завершении смешивания в течение 1 мин 20 г полимерного MDI-изоцианата PAPI™ 20 (номинальная функциональность 3,2, и NCO приблизительно 30%), доступного для приобретения в компании The Dow Chemical Company, добавляют к смеси при смешивании в

течение 1 мин. Смешивание продолжают выполнять до тех пор, пока частицы песка с покрытием не станут свободно текучими.

Пример 3.

1 кг песка Northern White Sand, характеризующегося размером частиц 20/40 меш, нагревают в сушильном шкафу до температуры 150°C и затем выливают в предварительно подогретую емкость смесителя KitchenAid, уже готовую к использованию со смесителем. В ходе смешивания к горячему песку добавляют 10 г водной дисперсии EVA с содержанием твердого вещества 40 мас.%. По завершении смешивания в течение 1 мин к смеси добавляют в течение 1 мин дисперсию с содержанием твердого вещества 50 мас.%, представляющую собой водную дисперсию полиолефина HYPOD™ XU 31683 от компании The Dow Chemical Company (водную дисперсию полиолефина на основе модифицированного кислотой полимера этилена). Смесь песок/EVA/полиолефин смешивают в течение 3 мин, затем в ходе продолжения смешивания используют окружающий воздух для охлаждения смеси на основе песка с покрытием до тех пор, пока покрытый сополимером EVA/полиолефином песок не станет свободно текучим.

Примеры 4-10 и сравнительные примеры А и В.

Композиции для примеров 4-10 и сравнительного примера А приведены в табл. 1, где в табл. 1

"DCA" означает агент для регулирования содержания пыли, который представляет собой водный раствор, содержащий воду, поверхностно-активное вещество и полимерное связующее такого типа, который описан в международной публикации WO 2015073292 (A1);

"PPD" представляет собой агент-понижитель температуры застывания нефти, который включает в себя 50 мас.%-ную водную дисперсию сополимера этилена и винилацетата (EVA) с поверхностно-активным веществом, которая описана в международной публикации WO 2012170241 (A1);

"SI" представляет собой меченный радиоактивными изотопами ингибитор образования отложений, включающий в себя функционализированный сополимер на основе акриловой кислоты, доступный для приобретения под наименованием ACCENT™ 1100T в компании The Dow Chemical Company;

"50:50 DCA:PPD" определяют как смесь DCA и PPD с соотношением 50/50 в мас.%; и

"50:50 DCA:SI" определяют как смесь DCA и SI с соотношением 50/50 в мас.%.

Методика получения песка с покрытием.

Песок Northern White Sand (750 г) с размером частиц 20/40 меш нагревают в сушильном шкафу до 80°C и затем выливают в предварительно нагретую смесительную емкость смесителя KitchenAid, уже готовую к использованию со смесителем. В ходе смешивания к горячему песку медленно добавляют с помощью шприца состав агента для обработки нефти (то есть смесь DCA:PPD с соотношением 50:50) и затем смешивают в смесителе KitchenAid в течение необходимого количества времени с тем, чтобы обеспечить песок, покрытый реагентом для обработки нефти. Подробности для каждого примера изложены в табл. 1.

Таблица 1

Пример	Состав агента для обработки нефти	%-ное содержание по массе Реагента для обработки нефти	Масса реагента для обработки нефти (г)	Температура песка (°C)	Период времени смешивания (мин)
4	DCA:PPD 50:50	0,2	1,5	84	1,5
5	DCA:PPD 50:50	1	7,5	80	1,5
6	DCA:PPD 50:50	2	15	81	2,5
7	DCA:SI 50:50	0,2	1,5	80	
8	DCA:SI 50:50	1	7,5	90	
9	DCA:SI 50:50	2	15	90	
10	PPD	1	7,5	80	1,5
Срав. Пр. А	Отсутствует	0	0	80	0

Испытание 1. Испытание для выявления эффективности в качестве агентов-понижителей температуры застывания нефти.

T1.1.

10 мл сырой нефти из Конго (которая подвергнута нагреванию при 50°C в течение 1 ч для ее гомогенизации) помещают в сцинтилляционный флакон. Затем во флакон добавляют один из реагентов для обработки нефти, выбираемый из PPD или смеси DCA:PPD (примеры 4-6, 10). Смесь нефть/песок нагревают в течение 20 мин при 40°C на водяной бане и затем смешивают с помощью смесителя vortex в течение 1 мин. Песок оставляют оседать, и затем отделяют сырую нефть путем декантирования ее из песка. Затем измеряют температуру застывания сырой нефти с помощью анализатора температуры помутнения и застывания PAC MPP 5G согласно стандартам ASTM D7689-11 и ASTM D7346. Данные по температуре застывания представлены в табл. 2.

T1.2.

Для того, чтобы обнаружить, остается ли реагент для обработки нефти на песке, к образцу песка T1 добавляют 10 г свежей сырой нефти из Конго и оставляют выстаиваться в течение ночи. На следующий день смесь сырая нефть/песок нагревают до 40°C в течение 20 мин. Песок оставляют осаждаться, и затем сырую нефть отделяют путем ее декантирования из песка. Затем измеряют температуру застывания сырой нефти с помощью анализатора температуры помутнения и застывания PAC MPP 5G согласно стандартам ASTM D7 689-11 и ASTM D7346. Данные по температуре застывания представлены в табл. 2.

T1.3.

Эксперимент воспроизводят третий раз, и к отделенному песку добавляют 10 г свежей сырой нефти из Конго и оставляют выстаиваться в течение ночи. На следующий день смесь сырая нефть/песок нагревают до 40°C в течение 20 мин. Песок оставляют осаждаться, и затем сырую нефть отделяют путем ее декантирования из песка. Затем измеряют температуру застывания сырой нефти с помощью анализатора температуры помутнения и застывания PAC MPP 5G согласно стандартам ASTM D7689-11 и ASTM D7346.

Сравнительный пример А.

Испытания T1.1-T1.3 проводят на чистом песке, который не содержит покрытие. Данные по температуре застывания нефти представлены в табл. 2.

Испытание 2. Испытание для выявления эффективности в качестве агентов-понижителей температуры застывания нефти после подвергания воздействию жидкости для гидроразрыва пласта.

T2.1.

Песок, покрытый реагентом для обработки нефти, выбираемым из PPD или DCA:PPD, (примеры 4-6 и 10) сначала пропитывают погружением в жидкость для гидроразрыва пласта, имеющую композицию, представленную в табл. 3, в течение 24 ч при 20°C. Воду затем декантируют, и отделенный песок оставляют сохнуть в течение ночи. Этот песок (массы приведены в табл. 2) затем добавляют к 10 г сырой нефти из Конго. Смесь сырая нефть/песок нагревают до 40°C в течение 20 мин. Песок оставляют осаждаться, и затем отделяют сырую нефть путем ее декантирования из песка. Затем измеряют температуру застывания сырой нефти с помощью анализатора температуры помутнения и застывания нефти PAC MPP 5G согласно стандартам ASTM D7689-11 и ASTM D7346. Данные по температуре застывания нефти представлены в табл. 2.

Сравнительный пример В.

Вышеизложенную методику выполняют на чистом песке, который не покрыт реагентом для обработки нефти.

Таблица 2

Пример	4	5	6	10	Срав. Пр. А	Чистая сырая нефть	Срав. Пр. В
Количество добавляемого песка	1	2	2	1	2		
Испытание 1							
T1.1 (°C)	-6	-36	-27	-21	6	6	
T1.2 (°C)	6	-6	-3	-6	12	12	
T1.3 (°C)	6	6	3	6	6	6	
Испытание 2							
T2.1 (°C)	-2	-6	-18	-12		12	14

Таблица 3

Компонент	Масса для 1 л жидкости для гидроразрыва пласта
Деионизированная (DI) H ₂ O	972,92 г
NaCl	3,12 г
NaHCO ₃	0,13 г
Na ₂ SO ₄	0,17 г
1%-ный раствор KCl	4,77 г
1%-ный раствор CaCl ₂	7,20 г
1%-ный раствор MgSO ₄	5,45 г
1%-ный раствор Na ₂ CO ₃	4,39 г
Диметилформамид (DMF)	20 мг
Полиакриламид	880 мг
Бисульфит аммония	20 мг
Этиленгликоль	430 мг
UCARSIDE™ 50	500 мг

Испытание 3. Испытание для выявления эффективности в качестве ингибитора образования отложений с использованием статического испытания с помощью бутылок.

Песок, покрытый ингибитором образования отложений, (пример 8) оценивают в концентрированном соляном растворе для испытаний в отношении эффективности ингибирования. Оценки выполняют при 5-ти различных концентрациях: 10, 25, 50 и 100 ppm (миллионных долей) ингибитора образования отложений (с учетом %-ного содержания активных веществ).

Получение концентрированного соляного раствора.

Композиция концентрированного соляного раствора для испытаний для оценивания эффективности ингибирования в случае использования покрытого ингибитором образования отложений песка составляется согласно способу NACE TM0374 и представляет собой комбинацию кальцийсодержащего концентрированного соляного раствора и бикарбонатсодержащего концентрированного соляного раствора. Кальцийсодержащий концентрированный соляной раствор объемом 1000 мл приготавливают путем добавления 12,15 г CaCl₂·2H₂O, 3,68 г MgCl₂·6H₂O и 33 г NaCl и растворения с доведением объема до 1000 мл посредством деионизированной воды. Бикарбонатсодержащий концентрированный соляной раствор объемом 1000 мл приготавливают путем добавления 7,36 г NaHCO₃ и 33 г NaCl и растворения с доведением объема до 1000 мл посредством деионизированной воды.

Приготовление образца ингибитора образования отложений для оценивания ингибирования образования отложений.

В 125-миллилитровую стеклянную бутылку добавляют заданное количество покрытого ингибитором образования отложений песка (0,4 г для получения концентрации ингибитора образования отложений 10 ppm, 1,0 г для получения концентрации ингибитора образования отложений 25 ppm, 2,0 г для получения концентрации ингибитора образования отложений 50 ppm, 4,0 г для получения концентрации ингибитора образования отложений 100 ppm). После введения песка в каждую бутылку затем добавляют по 50 мл бикарбонатсодержащего исходного концентрированного соляного раствора с последующим добавлением по 50 мл кальцийсодержащего концентрированного соляного раствора. После чего бутылки закрывают крышкой и сразу же встряхивают с тем, чтобы смешать содержимое. Для каждого образца приготавливают резервные точно воспроизведенные растворы для испытаний. Холостой раствор, включающий концентрированный соляной раствор (50 мл каждого концентрированного соляного раствора) с 1,0 г песка (без покрытия на основе ингибитора образования отложений) также приготавливают, закрывают крышкой и встряхивают. Бутылки для испытаний помещают в сушильный шкаф при температуре 71°C на 24 ч. Затем вынимают из него и охлаждают до температуры окружающей среды в течение некоторого времени, не превышающего два часа.

Испытание с использованием индуктивно связанной плазмы (ICP).

Ингибирование образования отложений выявляют с использованием индуктивно связанной плазмы (ICP). Для приготовления образцов для анализа с индуктивно связанной плазмой следуют нижеприведенной методике:

1. Добавить приблизительно 1 г раствора ингибитора с помощью шприца с фильтром в 50-миллилитровый флакон для ICP.
2. Разбавить образец посредством 0,25N-го раствора HCl до получения приблизительно 40 г.
3. Добавить приблизительно 0,5 г кальцийсодержащего исходного концентрированного соляного раствора к 40 г разбавленного 0,25N-ным раствором HCl образца для использования в качестве холостых контрольных образцов.
4. Закрыть крышкой каждый флакон для ICP, и тщательно смешать содержимое.
5. Записать массы каждого образца, и

6. Определить концентрацию кальциевого иона.

Концентрацию кальциевого иона для каждого образца определяют в ходе испытания с индуктивно связанной плазмой. Согласно способу NACE TM0374 значения концентрации кальциевого иона для резервных точно воспроизведенных образцов часто различаются на 2% или более. Разницу концентрации кальциевого иона в 5% считают неприемлемой, и этот результат отбрасывают, а испытание проводят повторно. Результаты по ингибированию образования отложений (ингибирование в %) представлены в табл. 4.

Ингибирование в % вычисляют согласно следующей формуле:

$$\frac{[\text{Ca}] \text{ после конечной обработки} - [\text{Ca}] \text{ в холостом образце после осаждения}}{[\text{Ca}] \text{ в холостом образце до осаждения} - [\text{Ca}] \text{ в холостом образце после осаждения}} \times 100$$

Таблица 4

Образец Примера 8 (г)	0,4	1	2	4
2 часа (ингибирование в %)	50	50	3	44
24 часа (ингибирование в %)	17	7	0	8

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Проппант с покрытием для обработки нефти, включающий в себя:

i) частицу;

ii) покрытие, содержащее агент для обработки, содержащий:

a) сополимер этилена и винилацетата в количестве от 80 до 99 мас.% и

b) диспергирующий агент в количестве от 1 до 20 мас.%, причем массовые проценты приведены в расчете на совокупную массу покрытия; и

iii) сшитый полиуретановый полимер, причем покрытие выполнено с возможностью растворяться в нефти, так что агент для обработки способен обрабатывать нефть.

2. Проппант с покрытием по п.1, где агент для обработки дополнительно содержит один или несколько агентов, выбранных из ингибитора отложения парафинов, агента-понижителя температуры застывания нефти, ингибитора образования отложений, ингибитора осаждения асфальтенов, диспергирующего агента асфальтенов, ингибитора коррозии, биоцида, антитурбулентного агента для снижения сопротивления течению нефти, модификатора вязкости, агента для регулирования содержания пыли или деэмульгатора.

3. Проппант с покрытием по п.1, где агент для обработки дополнительно включает в себя водный агент-понижитель температуры замерзания.

4. Способ получения проппанта с покрытием для обработки нефти, включающий:

нанесение на частицу покрытия на основе агента для обработки, содержащего сополимер этилена и винилацетата, в форме водной дисперсии, которая содержит:

a) сополимер этилена и винилацетата в количестве от 12 до 50 мас.%;

b) диспергирующий агент в количестве от 1 до 10 мас.%;

c) воду и

d) сшитый полиуретановый полимер,

причем массовые проценты приведены в расчете на совокупную массу водной дисперсии, покрытие будет растворяться в нефти, так что агент для обработки способен обрабатывать нефть.

5. Способ по п.4, где агент для обработки дополнительно содержит один или несколько агентов, выбранных из ингибитора отложения парафинов, агента-понижителя температуры застывания нефти, ингибитора образования отложений, ингибитора осаждения асфальтенов, диспергирующего агента асфальтенов, ингибитора коррозии, биоцида, антитурбулентного агента для снижения сопротивления течению нефти, модификатора вязкости, агента для регулирования содержания пыли или деэмульгатора.

6. Способ по п.4, где водная дисперсия дополнительно содержит водный агент-понижитель температуры замерзания.

7. Способ обработки подземного пласта, включающий в себя стадию нагнетания флюидной суспензии покрытого агентом для обработки нефтяной скважины проппанта в подземный пласт при скорости, достаточной для повышения давления на проектной глубине в такой степени, чтобы превысить давление, соответствующее градиенту давления гидроразрыва горной породы, где проппант с покрытием включает в себя:

i) частицу и

ii) покрытие, содержащее агент для обработки, содержащий:

a) сополимер этилена и винилацетата в количестве от 80 до 99 мас.%;

b) диспергирующий агент в количестве от 1 до 20 мас.% и

c) сшитый полиуретановый полимер,

причем массовые проценты приведены в расчете на совокупную массу покрытия, и покрытие будет растворяться в нефти, так что агент для обработки способен обрабатывать нефть.

8. Способ по п.7, где агент для обработки дополнительно содержит один или несколько агентов,

выбранных из ингибитора отложения парафинов, агента-понижителя температуры застывания нефти, ингибитора образования отложений, ингибитора осаждения асфальтенов, диспергирующего агента асфальтенов, ингибитора коррозии, биоцида, антитурбулентного агента для снижения сопротивления течению нефти, модификатора вязкости, агента для регулирования содержания пыли или дезмульгатора.

9. Способ по п.7, где агент для обработки дополнительно включает в себя водный агент-понижитель температуры замерзания.

