

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035385**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.06.04

(21) Номер заявки
201890885

(22) Дата подачи заявки
2016.10.05

(51) Int. Cl. **C09K 8/035** (2006.01)
C09K 8/58 (2006.01)
E21B 47/10 (2012.01)
E21B 49/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ МОНИТОРИНГА ПАРАМЕТРА УГЛЕВОДОРОДНОЙ СКВАЖИНЫ,
ТРУБОПРОВОДА ИЛИ ПЛАСТА**

(31) **1517744.7**

(32) **2015.10.07**

(33) **GB**

(43) **2018.08.31**

(86) **PCT/GB2016/053102**

(87) **WO 2017/060702 2017.04.13**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(72) Изобретатель:
Брайерли Эйден (GB)

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

(56) **WO-A1-2015069596**
US-A1-2011260051
WO-A1-2014096459

(57) Предложен способ мониторинга параметра углеводородной скважины, трубопровода или пласта. Способ включает введение трассера в углеводородную скважину, трубопровод или пласт; получение текучей среды из углеводородной скважины, трубопровода или пласта; анализ текучей среды для определения того, присутствует ли трассер в текучей среде. Трассер содержит галогенированную алкоксилированную бензойную кислоту, алкоксилированную бензолсульфоновую кислоту, соль галогенированной алкоксилированной бензойной кислоты или соль алкоксилированной бензолсульфоновой кислоты.

B1**035385****035385****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к использованию трассеров для мониторинга углеводородных скважин, трубопроводов или пластов и к способам мониторинга углеводородных скважин, трубопроводов или пластов. Более конкретно, но не исключительно, изобретение относится к трассерам для мониторинга относительного поступления воды из различных зон углеводородных скважин и к способам мониторинга относительного поступления воды из различных зон углеводородных скважин.

Уровень техники

Использование трассеров для мониторинга различных аспектов поведения углеводородных скважин является установившейся методикой. Трассеры могут быть водными трассерами, в том смысле, что они преимущественно растворимы в воде, нефтяными трассерами, в том смысле, что они преимущественно растворимы в углеводородах в пласте, или распределяющимися трассерами, в том смысле, что они могут перемещаться между водой и углеводородами или обратно. В некоторых трассерных способах применяется более одного типа трассера и используется различие в поведении для определения свойств углеводородного пласта. Например, распределяющиеся и водные трассеры можно закачивать в добывающую скважину вместе с нагнетаемой водой и затем осуществлять мониторинг по мере их последующего поступления из скважины. Разницу во времени между поступлением водных трассеров, которые добываются вместе с возвращающейся инжектированной водой, и распределяющихся трассеров, поступление которых задерживается из-за их взаимодействия с углеводородами в пласте, можно использовать для определения параметров, относящихся к локальному содержанию остающихся углеводородов в пласте. В качестве альтернативы в практических применениях могут использоваться только водные трассеры. Например, водные трассеры могут вводиться в нагнетательную скважину, и их присутствие может контролироваться в соседних добывающих скважинах для получения информации о потоке воды из нагнетательной скважины в добывающую скважину.

В дополнение к методикам инжектирования также известно введение трассеров в скважину путем включения их в изделия, помещаемые в скважину. Например, трассеры могут быть смешаны с полимером и отлиты в изделие, которое вводится в скважину, когда скважина строится. Затем трассер вымывается из полимера с течением времени, по мере того как текучая среда проходит через изделие. С помощью определения скорости поступления трассера с течением времени можно получить информацию о добыче воды или нефти в коллекторе.

Примеры трассерных методик описаны в EP 1277051 и US 8640773.

Во многих трассерных методиках измеряется свойство области скважины или пласта по отношению к свойствам окружающих областей скважины или пласта. Для осуществления этого различные трассеры вводят в различные области с помощью нагнетания, помещения во время строительства скважины или другим способом. Поступление каждого из различных трассеров можно отслеживать в пробах, полученных из скважины, для получения информации о том, откуда добываемые текучие среды поступают. Кроме того, трассерные методики могут использоваться последовательно в скважинах, которые прежде подвергались трассированию. В качестве примера межскважинное трассерное исследование может использоваться для мониторинга потока инжектированной воды из нагнетательной скважины в добывающую скважину, и затем при последующем исследовании трассеры могут закачиваться в эту же самую нагнетательную скважину или в другую скважину для мониторинга содержания углеводородов, остающихся в скважине. Если один и тот же трассер используется для двух различных областей или в двух различных исследованиях, анализ полученной пробы может быть загрязнен трассером из другой области или предыдущего исследования. В типичной ("традиционной") скважине может потребоваться исследование с использованием 10-20 различных трассеров, но для некоторых практических применений, например для гидравлического разрыва пласта, может быть желательно осуществлять мониторинг до 40 различных зон на каждый боковой ствол скважины с несколькими боковыми стволами. Поэтому существует потребность в новых трассерах, и в частности потребность в новых семействах трассеров.

Фторированные соли бензойной кислоты часто используются в качестве водных трассеров при мониторинге углеводородной скважины. В семействе фторированных бензойных кислот существует множество возможных вариантов трассеров, поскольку бензойная кислота может быть моно-, ди-, три-, тетра- или пентафторированной, и фторирование, кроме пентафторированного случая, может происходить в различных положениях ароматического кольца. Тем не менее, существует конечное число вариантов фторированных бензойных кислот.

Для использования в качестве трассера соединение должно быть термически стабильным в том смысле, что оно должно быть стабильным при температурах, обычно встречающихся в скважинах, которые могут составлять от 60 до 90°C. Желательно, чтобы трассер был стабильным при температурах, возможно, до 160 или 180°C, чтобы его можно было использовать в высокотемпературных скважинах. Для водного трассера соединение должно быть высокоселективным относительно воды по сравнению с нефтью. Соединение также должно быть обнаруживаемым в очень малых количествах, предпочтительно на уровне 10 ч./млрд или ниже и наиболее предпочтительно на уровне триллионных частей (ч./трлн), т.е. на уровнях менее 1 ч./млрд. Уровни содержания определяются на основе % мас./мас. Соединение также должно быть экологически приемлемым для введения в породу, но также не должно быть соединением,

которое естественным образом присутствует в породах в таких количествах, чтобы вызвать загрязнение результатов трассерного исследования.

Типичные способы обнаружения включают газовую хроматографию - масс-спектрометрию (ГХ-МС), газовую хроматографию - tandemную масс-спектрометрию (ГХ-МС-МС), жидкостную хроматографию - масс-спектрометрию (ЖХ-МС), жидкостную хроматографию - tandemную масс-спектрометрию (ЖХ-МС-МС) и жидкостную хроматографию высокого давления (ЖХВД), которые обычно могут обнаруживать очень низкие концентрации трассеров в добываемых текучих средах. Желательно, чтобы трассеры были обнаруживаемыми в малых количествах, а также чтобы их можно было надежно отличать от других трассеров.

Дополнительные примеры трассеров описаны в ЕР 2563874.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения направлены на преодоление одного или более из указанных выше недостатков известного уровня техники. В частности, предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения направлены на создание новых трассерных соединений для использования в мониторинге углеводородных скважин.

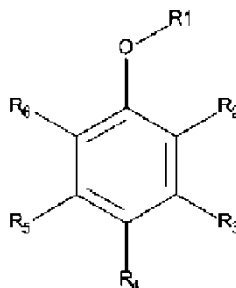
Раскрытие изобретения

В соответствии с первым аспектом изобретения предлагается использование трассера для мониторинга параметра углеводородной скважины, трубопровода или пласта, причем трассер содержит галогенированную алкоксилированную бензойную кислоту, алкоксилированную бензолсульфоновую кислоту, соль галогенированной алкоксилированной бензойной кислоты или соль алкоксилированной бензолсульфоновой кислоты. Предпочтительно трассер содержит соль галогенированной алкоксилированной бензойной кислоты или соль алкоксилированной бензолсульфоновой кислоты.

Таким образом, трассер изобретения содержит алкоксилированную кислоту или ее соль. Кислота является бензойной кислотой или бензолсульфоновой кислотой. Если трассер представляет собой бензойную кислоту, трассер является галогенированным.

Предпочтительно трассер является водным трассером. Соответственно его применение может включать мониторинг потока воды через скважину или пласт или из них. Например, применение позволяет определять источник добытой воды с помощью введения трассера в определенную часть скважины или пласта и мониторинга присутствия трассера в добытой воде. В качестве другого примера применение может включать в себя исследование распределения для определения остаточной нефтенасыщенности в тех случаях, когда трассер используется в качестве консервативного водорастворимого трассера.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения трассер содержит соединение или его соль формулы 1:



Формула 1

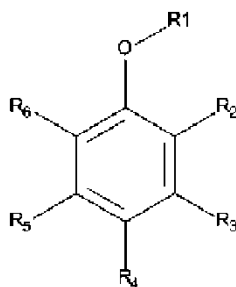
в которой R_1 выбран из группы, состоящей из $C_nF_xCl_yH_{(2n+1-x-y)}$, где $n=1, 2$ или 3 и x и y являются целыми числами, так что $0 \leq x+y \leq 2n+1$,

в которой по меньшей мере один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является карбоновой кислотой ($COOH$) или сульфоновой кислотой (SO_3H),

при этом остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из $F, Cl, Br, H, B(OH)_2, C_mF_jCl_kBr_lH_{(2m+1-j-k-l)}$, где $m=1, 2$ или 3 , каждый из j, k и l является целым числом, таким что $0 \leq j+k+l \leq 2m+1$, и $O-C_pF_rCl_sBr_tH_{(2p+1-r-s-t)}$, где $p=1, 2$ или 3 , и r, s и t являются целыми числами, такими что $0 \leq r+s+t \leq 2p+1$,

и в которой по меньшей мере один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является сульфоновой кислотой, или по меньшей мере один из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является галогенированным, или и то и другое.

Таким образом, в одном аспекте изобретение предлагает использование трассера для мониторинга параметра углеводородной скважины, трубопровода или пласта, причем трассер содержит соединение или его соль формулы 1:



Формула 1

в которой R_1 выбран из группы, состоящей из $C_nF_xCl_yH_{(2n+1-x-y)}$, где $n=1, 2$ или 3 и x и y являются целыми числами, так что $0 \leq x+y \leq 2n+1$, в которой по меньшей мере один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является карбоновой кислотой (COOH) или сульфоновой кислотой (SO₃H),

при этом остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из F, Cl, Br, H, B(OH)₂, $C_mF_jCl_kBr_lH_{(2m+1-j-k-l)}$, где $m=1, 2$ или 3 , каждый из j, k и l является целым числом, таким что $0 \leq j+k+l \leq 2m+1$, и $O-C_pF_rCl_sBr_tH_{(2p+1-r-s-t)}$, где $p=1, 2$ или 3 , и r, s и t являются целыми числами, такими что $0 \leq r+s+t \leq 2p+1$,

и в которой по меньшей мере один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является сульфоновой кислотой, или по меньшей мере один из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является галогенированным, или и то и другое.

Предпочтительно R_1 выбран из группы, состоящей из $C_nX_yH_{(2n+1-y)}$, где $n=1, 2$ или 3 , $0 \leq y \leq 2n+1$ и X представляет собой F или Cl. Предпочтительно R_1 выбран из группы, состоящей из $C_nX_yH_{(2n+1-y)}$, где $n=1, 2$ или 3 , $1 \leq y \leq 2n+1$ и X представляет собой F или Cl. Может быть так, что R_1 выбран из группы, состоящей из CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CFH₂, CF₂H, CF₃, CClH₂, CCl₂H и CCl₃. Более предпочтительно R_1 выбран из группы, состоящей из CH₃, CFH₂, CF₂H и CF₃.

Предпочтительно остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из F, Cl, Br, H, $C_mX_jH_{(2m+1-j)}$, где $m=1, 2$ или 3 , $0 \leq j \leq 2m+1$ и X представляет собой F, Cl или Br и предпочтительно F или Cl, и $O-C_pX_rH_{(2p+1-r)}$, где $p=1, 2$ или 3 , $0 \leq r \leq 2p+1$ и X представляет собой F, Cl или Br и предпочтительно F или Cl. Более предпочтительно остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из F, Cl, Br, H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CFH₂, CF₂H, CF₃, O-CH₃, O-C₂H₅, O-C₃H₇, O-CFH₂, O-CF₂H, O-CF₃, O-CClH₂, O-CCl₂H и O-CCl₃. Более предпочтительно остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из F, Cl, Br, H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CFH₂, CF₂H и CF₃.

Предпочтительно по меньшей мере один из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является галогенированным. Следует иметь в виду, что, когда указано, что по меньшей мере один из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является галогенированным, это означает, что по меньшей мере один из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 содержит по меньшей мере один атом галогена. Например, по меньшей мере один из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 может быть галогенированной группой, такой как CH₂F или CF₃. Предпочтительно по меньшей мере один из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является фторированным, хлорированным или бромированным, более предпочтительно по меньшей мере один из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является фторированным или хлорированным и наиболее предпочтительно по меньшей мере один из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является фторированным. Галогенирование преимущественно изменяет массу иона, определяемую при ГХ-МС анализе, и, следовательно, позволяет отличать соединения по изобретению от соединений, встречающихся естественным образом в углеводородных пластах и скважинах.

В то время как один или более из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 может быть галогенированным, когда присутствует сульфокислотная группа, если трассер содержит сульфокислотную группу, сама сульфокислотная группа может отличать соединение от встречающихся естественным образом соединений в углеводородных пластах и скважинах. Таким образом, в некоторых аспектах изобретения по меньшей мере один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является сульфоновой кислотой и в трассере отсутствует галоген. В таких аспектах изобретения R_1 предпочтительно выбран из группы, состоящей из $C_nH_{(2n+1)}$, где $n=1, 2$ или 3 . Более предпочтительно R_1 является CH₃. Остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из H, $C_mH_{(2m+1)}$, где $m=1, 2$ или 3 , и $O-C_pH_{(2p+1)}$, где $p=1, 2$ или 3 . Более предпочтительно остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из H, CH₃, C₂H₅ и C₃H₇.

В некоторых аспектах изобретения ни один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 не является сульфоновой кислотой (то есть все кислотные группы являются карбоновой кислотой). В этом случае по меньшей мере один из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является галогенированным, предпочтительно фторированным или хлорированным, и наиболее предпочтительно фторированным. Такие галогенированные алкоксилированные бензойные кислоты могут быть предпочтительно более легкими в обращении и при получении трассеров (из кислоты или ее соли), обладающих хорошей обнаруживаемостью.

В некоторых аспектах изобретения ни один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 не является карбоновой кислотой (то есть все кислотные группы являются сульфоновой кислотой). Высокая растворимость сульфокислот-

ных групп в воде может быть особенно предпочтительной для водных трассеров на основе кислот или их солей. Обнаруживаемость трассеров, содержащих алкоксилированные бензолсульфоновые кислоты или их соли, даже без галогенирования, также может быть предпочтительной.

Трассеры по изобретению не встречаются естественным образом в углеводородных скважинах и пластах и не использовались ранее в качестве трассеров в таких скважинах и пластах. В связи с этим трассеры по изобретению могут использоваться в качестве трассеров в таких скважинах и пластах без загрязнения результатов трассирования. Кроме того, трассеры по изобретению могут обладать достаточной термической устойчивостью, чтобы выдерживать условия в углеводородной скважине. Такие трассеры также могут быть обнаруживаемыми, например с помощью ГХ-МС, в очень низких концентрациях, например в концентрациях 10 ч./млрд или менее, предпочтительно в концентрациях 1 ч./млрд или менее, более предпочтительно в концентрациях 100 ч./трлн или менее, еще более предпочтительно в концентрациях 10 ч./трлн или менее и еще более предпочтительно в концентрациях 1 ч./трлн или менее. Трассеры могут проявлять более высокую селективность к воде по сравнению с нефтью. Соответственно трассер может быть водным трассером. Трассер может иметь величину $\log P$ менее -1. Величина $\log P$ является хорошо известным показателем, характеризующим средство соединения с водой или маслом. Величина представляет собой $\log$ отношения равновесной концентрации соединения в масле (октанол) к равновесной концентрации соединения в воде. Таким образом, концентрация соединения в воде предпочтительно по меньшей мере в 10 раз и более, предпочтительно по меньшей мере в 100 раз выше концентрации соединения в нефти. Может быть так, что соль соединения (или анион соли) является более растворимой в воде, чем кислота. По этой причине предпочтительно использовать соль в качестве трассера.

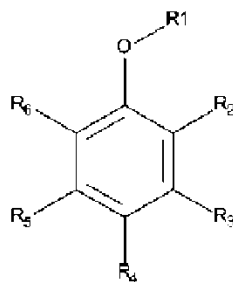
Трассеры по изобретению могут быть особенно предпочтительными, поскольку трассеры содержат алкоксильный заместитель. Присутствие алкоксила приводит к четкому различию между трассерами по изобретению и трассерами известного уровня техники, такими как трассеры фторбензойной кислоты, при анализе с использованием ГХ-МС. Кроме того, алкоксил не оказывает значительного неблагоприятного воздействия на термическую устойчивость или селективность по отношению к воде по сравнению с нефтью. Таким образом, введение алкоксила приводит к образованию нового семейства трассерных соединений, которые отличаются друг от друга и от ранее используемых трассерных соединений. Это может быть предпочтительным во всех практических применениях, относящихся к углеводородным скважинам, трубопроводам или пластам, но может быть особенно предпочтительным при трассировании скважин гидроразрыва, где могут потребоваться большие количества индивидуально различных трассеров даже для одного-единственного трассерного исследования. Трассеры по изобретению предпочтительно имеют обнаруживаемость, эквивалентную использовавшимся ранее водным трассерам.

Отслеживаемый параметр может быть параметром, связанным с таким свойством, как поток или состав, для скважины, трубопровода или пласта, и может быть абсолютным параметром или относительным параметром. Относительный параметр может описывать свойство одной части скважины, трубопровода или пласта относительно другой части. Примеры параметров, которые можно отслеживать, включают относительное распределение обводненности по латерали или между латералими во множестве взаимосвязанных систем скважин, состав пластовой текучей среды или степень неоднородности породы. Предпочтительно параметр относится к скважине или пласту. Следует иметь в виду, что, когда говорят, что параметр относится к скважине или пласту, эта скважина относится к сконструированному устройству для извлечения углеводородов, тогда как пласт относится к природной структуре, в которой находятся углеводороды и из которой они извлекаются с помощью скважины.

В соответствии с одним из аспектов изобретения предлагается способ мониторинга параметра углеводородной скважины, трубопровода или пласта, включающий в себя этапы, на которых вводят трассер в углеводородную скважину, трубопровод или пласт; получают текучую среду из углеводородной скважины, трубопровода или пласта; и анализируют текучую среду для определения того, присутствует ли трассер в текучей среде; отличающийся тем, что трассер содержит галогенированную алкоксилированную бензойную кислоту, алкоксилированную бензолсульфоновую кислоту, соль галогенированной алкоксилированной бензойной кислоты или соль алкоксилированной бензолсульфоновой кислоты.

В одном из вариантов осуществления трассер содержит соль галогенированной алкоксилированной бензойной кислоты или соль алкоксилированной бензолсульфоновой кислоты.

В одном из вариантов осуществления изобретения трассер содержит соединение (или его соль) формулы 1:



Формула 1

в которой R_1 выбран из группы, состоящей из $C_nF_xCl_yH_{(2n+1-x-y)}$,

где $n=1, 2$ или 3 , и x и y являются целыми числами, так что $0 \leq x+y \leq 2n+1$,

в которой по меньшей мере один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является карбоновой кислотой (COOH) или сульфоновой кислотой (SO₃H),

в которой остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из F, Cl, Br, H, B(OH)₂, $C_mF_jCl_kBr_lH_{(2m+1-j-k-l)}$, где $m=1, 2$ или 3 , каждый из j, k и l является целым числом, таким что $0 \leq j+k+l \leq 2m+1$, и $O-C_pF_rCl_sBr_tH_{(2p+1-r-s-t)}$, где $p=1, 2$ или 3 , и r, s и t являются целыми числами, такими что $0 \leq r+s+t \leq 2p+1$.

В одном из вариантов осуществления R_1 выбран из группы, состоящей из $C_nX_yH_{(2n+1-y)}$, где $n=1, 2$ или 3 , $0 \leq y \leq 2n+1$ и X представляет собой F или Cl.

В одном из вариантов осуществления R_1 выбран из группы, состоящей из $C_nX_yH_{(2n+1-y)}$, где $n=1, 2$ или 3 , $1 \leq y \leq 2n+1$ и X представляет собой F или Cl.

Согласно другому варианту осуществления R_1 выбран из группы, состоящей из CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CFH₂, CF₂H, CF₃, CClH₂, CCl₂H и CCl₃.

Согласно еще одному варианту осуществления R_1 выбран из группы, состоящей из CH₃, CFH₂, CF₂H и CF₃.

В одном из вариантов осуществления остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из F, Cl, Br, H, $C_mX_jH_{(2m+1-j)}$, где $m=1, 2$ или 3 , $0 \leq j \leq 2m+1$ и X представляет собой F, Cl или Br, и $O-C_pX_rH_{(2p+1-r)}$, где $p=1, 2$ или 3 , $0 \leq r \leq 2p+1$ и X представляет собой F, Cl или Br.

В одном из вариантов осуществления остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из F, Cl, Br, H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CFH₂, CF₂H, CF₃, O-CH₃, O-C₂H₅, O-C₃H₇, O-CFH₂, C-CF₂H, O-CF₃, O-CClH₂, O-CCl₂H и O-CCl₃.

В одном из вариантов осуществления остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из F, Cl, Br, H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CFH₂, CF₂H и CF₃.

В одном из вариантов осуществления по меньшей мере один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является сульфоновой кислотой и в трассере отсутствует галоген.

В одном из вариантов осуществления R_1 предпочтительно выбран из группы, состоящей из $C_nH_{(2n+1)}$, где $n=1, 2$ или 3 .

В одном из вариантов осуществления R_1 представляет собой CH₃.

В одном из вариантов осуществления остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из H, $C_mH_{(2m+1)}$, где $m=1, 2$ или 3 , и $O-C_pH_{(2p+1)}$, где $p=1, 2$ или 3 .

В одном из вариантов осуществления остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из H, CH₃, C₂H₅ и C₃H₇.

В одном из вариантов осуществления трассер представляет собой соль натрия.

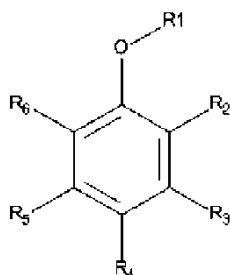
Одним из аспектов изобретения является способ мониторинга параметра углеводородной скважины, трубопровода или пласта, причем способ включает:

введение трассера в углеводородную скважину, трубопровод или пласт;

получение текучей среды из углеводородной скважины, трубопровода или пласта; и

анализ текучей среды для определения того, присутствует ли трассер в текучей среде;

отличающийся тем, что трассер содержит соединение или его соль формулы 1:



Формула 1

в которой R_1 выбран из группы, состоящей из $C_nF_xCl_yH_{(2n+1-x-y)}$,

где $n=1, 2$ или 3 , и x и y являются целыми числами, так что $0 \leq x+y \leq 2n+1$,

в которой по меньшей мере один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является карбоновой кислотой ($COOH$) или сульфоновой кислотой (SO_3H),

в которой остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из $F, Cl, Br, H, B(OH)_2, C_mF_jCl_kBr_lH_{(2m+1-j-k-l)}$, где $m=1, 2$ или 3 , каждый из j, k и l является целым числом, таким что $0 \leq j+k+l \leq 2m+1$, и $O-C_pF_rCl_sBr_tH_{(2p+1-r-s-t)}$, где $p=1, 2$ или 3 , и r, s и t являются целыми числами, такими что $0 \leq r+s+t \leq 2p+1$,

и в которой по меньшей мере один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является сульфоновой кислотой, или по меньшей мере один из R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является галогенированным, или и то и другое.

Дополнительные аспекты трассера могут быть такими, как изложено выше для трассера согласно первому аспекту изобретения.

Способ позволяет осуществлять мониторинг параметра углеводородной скважины или пласта. Трассер может быть введен в скважину любым способом. Например, введение может включать закачивание трассера в скважину или пласт. Например, трассер может быть закачан в скважину или пласт, в которых осуществляется мониторинг параметра. Трассер может быть закачан в соседнюю скважину или пласт и, таким образом, может быть введен в пласт через соседнюю скважину или пласт. Трассер может быть введен в скважину или пласт во время строительства скважины. Например, трассер может обеспечиваться входящим в состав твердого изделия, включенного или присоединенного к составной части скважины, такому как фильтр, сетка, песчаный фильтр, устройство или клапан регулирования притока. Трассер может быть введен в скважину или пласт в виде жидкости, например в растворе или в виде эмульсии с закачиваемой текучей средой, такой как буровые растворы, текучие среды гидроразрыва или нагнетаемая вода. Трассер может быть введен в скважину в виде твердого вещества, например в виде суспензии с буровыми растворами, текучими средами гидроразрыва или нагнетаемой водой, или в виде твердого вещества или жидкости, инкапсулированных внутри другого твердого вещества. Трассер может быть введен в скважину или пласт путем введения проппанта, который содержит трассер.

Добываемая текучая среда может содержать воду, например текучая среда может содержать смесь углеводорода и воды. Анализ может осуществляться в режиме on-line, at-line или off-line. В последних случаях образцы текучей среды могут отбираться и транспортироваться в лабораторию на анализ возле места бурения (at-line) или в удаленном местоположении (off-line).

Предпочтительно анализ проводят с использованием ГХ-МС. Преимущество способа по изобретению может заключаться в том, что трассер, содержащий соединение (или его соль) формулы 1, можно легко отличить с помощью ГХ-МС от трассеров известного уровня техники, многие из которых уже загрязняют большое число скважин и пластов.

Анализ может быть качественным, в том смысле, что он определяет, присутствует трассер или нет, или же он может быть количественным, в том смысле, что он определяет (в случае, если трассер присутствует) его уровень, например концентрацию трассера в текучей среде. Предпочтительно анализ определяет уровень, в котором трассер присутствует в текучей среде. Например, уровень может быть определен как отношение частей трассера в расчете на часть текучей среды. Таким образом, способ может включать определение концентрации трассера в текучей среде.

Трассер может содержать галогенированную алкоксилированную бензойную кислоту. Трассер может содержать алкоксилированную бензолсульфоновую кислоту, которая может быть галогенированной бензолсульфоновой кислотой. Трассер может содержать соль галогенированной алкоксилированной бензойной кислоты. Трассер может содержать галогенированный алкоксилированный бензоат. Трассер может содержать соль алкоксилированной бензолсульфоновой кислоты, которая может быть солью галогенированной алкоксилированной бензолсульфоновой кислоты. Трассер может содержать алкоксилированный бензолсульфонат, который может быть галогенированным алкоксилированным бензолсульфонатом.

Предпочтительно соль представляет собой соль натрия. Предпочтительно трассер содержит соль, предпочтительно соль натрия, соединения формулы 1. Трассер может состоять из кислоты или ее соли. Сама кислота или ее соль может быть трассером.

Следует понимать, что кислота или соль могут диссоциировать с образованием аниона при растворении в воде. Таким образом, анион может служить в качестве трассера, когда кислота или соль растворены. Когда говорят, что трассер содержит кислоту или соль, следует понимать, что это охватывает ситуацию, в которой анион растворенной кислоты или соли может служить в качестве трассера. Анализ текучей среды на трассер может включать анализ трассера в его растворенном состоянии или же может включать стадии экстрагирования трассера и последующего анализа экстрагированного трассера. Следует иметь в виду, что метод анализа может включать в себя стадии, на которых происходит превращение, например, соли трассера в соответствующую кислоту или анион, или и в то и в другое, как часть метода анализа. Например, когда в качестве трассера используют галогенированную алкоксилированную бензоатную соль, соль может присутствовать в диссоциированной форме в текучей среде, полученной из

скважины, и анализ текучей среды для определения того, присутствует ли трассер в текучей среде, может включать в себя ГХ-МС анализ текучей среды, который включает стадии превращения соли в соответствующую карбоновую кислоту, и конечную стадию масс-спектрометрии, которая обнаруживает соответствующий анион в масс-спектрометре. При этом галогенированную алкоксилированную бензоатную соль следует считать трассером и определять методом анализа.

Трассер может быть солью соединения, выбранного из группы, состоящей из 3,5-дифтор-4-метоксибензойной кислоты; 2,4-дифтор-3-метоксибензойной кислоты и 3-(диформетокси)бензойной кислоты.

Примеры трассеров в соответствии с изобретением включают: фторметоксибензойные кислоты, диформетоксибензойные кислоты, хлорметоксибензойные кислоты, дихлорметоксибензойные кислоты, фторхлорметоксибензойные кислоты, (фторметокси)бензойные кислоты, (диформетокси)бензойные кислоты и (трифторметокси)бензойные кислоты.

Например, фторметоксибензойные кислоты включают 3-фтор-2-метоксибензойную кислоту, 4-фтор-2-метоксибензойную кислоту, 5-фтор-2-метоксибензойную кислоту, 6-фтор-2-метоксибензойную кислоту, 2-фтор-3-метоксибензойную кислоту, 4-фтор-3-метоксибензойную кислоту, 5-фтор-3-метоксибензойную кислоту, 6-фтор-3-метоксибензойную кислоту, 2-фтор-4-метоксибензойную кислоту и 3-фтор-4-метоксибензойную кислоту.

Например, диформетоксибензойные кислоты включают 3,4-дифтор-2-метоксибензойную кислоту, 3,5-дифтор-2-метоксибензойную кислоту, 3,6-дифтор-2-метоксибензойную кислоту, 4,5-дифтор-2-метоксибензойную кислоту, 4,6-дифтор-2-метоксибензойную кислоту, 5,6-дифтор-2-метоксибензойную кислоту, 2,4-дифтор-3-метоксибензойную кислоту, 2,5-дифтор-3-метоксибензойную кислоту, 2,6-дифтор-3-метоксибензойную кислоту, 4,5-дифтор-3-метоксибензойную кислоту, 4,6-дифтор-3-метоксибензойную кислоту, 5,6-дифтор-3-метоксибензойную кислоту, 2,3-дифтор-4-метоксибензойную кислоту, 2,5-дифтор-4-метоксибензойную кислоту, 2,6-дифтор-4-метоксибензойную кислоту и 3,5-дифтор-4-метоксибензойную кислоту.

Примеры трассеров в соответствии с изобретением включают фторэтоксibenзойные кислоты, дифторэтоксibenзойные кислоты, хлорэтоксibenзойные кислоты, дихлорэтоксibenзойные кислоты, фторхлорэтоксibenзойные кислоты, (фторэтокс)бензойные кислоты.

Примеры трассеров в соответствии с изобретением включают фторметоксибензолсульфоновые кислоты, диформетоксибензолсульфоновые кислоты, хлорметоксибензолсульфоновые кислоты, дихлорметоксибензолсульфоновые кислоты, фторхлорметоксибензолсульфоновые кислоты, (фторметокси)бензолсульфоновые кислоты, (диформетокси)бензолсульфоновые кислоты и (трифторметокси)бензолсульфоновые кислоты.

Примеры трассеров в соответствии с изобретением включают метилметоксибензолсульфоновые кислоты, диметилметоксибензолсульфоновые кислоты, метилэтоксibenзолсульфоновые кислоты, диметилэтоксibenзолсульфоновые кислоты и этилметоксибензолсульфоновые кислоты.

Примеры таких кислот включают 3-метил-2-метоксибензолсульфоновую кислоту, 3,4-диметил-2-метоксибензолсульфоновую кислоту, 3,5-диметил-2-метоксибензолсульфоновую кислоту, 4,6-диметил-2,3-диметоксибензолсульфоновую кислоту и 3-метил-4-этил-2-метоксибензолсульфоновую кислоту.

Примеры трассеров в соответствии с изобретением включают соли, предпочтительно соли натрия, описанных выше кислот.

Примеры трассерных солей включают 3-метил-2-метоксибензолсульфонат, 4-метил-2-метоксибензолсульфонат, 5-метил-2-метоксибензолсульфонат, 6-метил-2-метоксибензолсульфонат, 2-метил-3-метоксибензолсульфонат, 4-метил-3-метоксибензолсульфонат, 5-метил-3-метоксибензолсульфонат, 6-метил-3-метоксибензолсульфонат, 2-метил-4-метоксибензолсульфонат и 3-метил-4-метоксибензолсульфонат.

Примеры трассерных солей включают 2-(фторметокси)бензоат, 3-(фторметокси)бензоат, 4-(фторметокси)бензоат, 2,3-ди(фторметокси)бензоат, 2,4-ди(фторметокси)бензоат, 2,5-ди(фторметокси)бензоат, 2,6-ди(фторметокси)бензоат, 3,4-ди(фторметокси)бензоат, 3,5-ди(фторметокси)бензоат, 2-(дифторметокси)бензоат, 3-(дифторметокси)бензоат и 4-(дифторметокси)бензоат.

Примеры трассерных солей включают 3,4-дифтор-2-метоксибензоат, 3,5-дифтор-2-метоксибензоат, 3,6-дифтор-2-метоксибензоат, 4,5-дифтор-2-метоксибензоат, 4,6-дифтор-2-метоксибензоат, 5,6-дифтор-2-метоксибензоат, 2,4-дифтор-3-метоксибензоат, 2,5-дифтор-3-метоксибензоат, 2,6-дифтор-3-метоксибензоат, 4,5-дифтор-3-метоксибензоат, 4,6-дифтор-3-метоксибензоат, 5,6-дифтор-3-метоксибензоат, 2,3-дифтор-4-метоксибензоат, 2,5-дифтор-4-метоксибензоат, 2,6-дифтор-4-метоксибензоат и 3,5-дифтор-4-метоксибензоат.

Примеры трассерных солей включают 3-хлор-2-метоксибензолсульфонат, 4-хлор-2-метоксибензолсульфонат, 5-хлор-2-метоксибензолсульфонат, 6-хлор-2-метоксибензолсульфонат, 2-хлор-3-метоксибензолсульфонат, 4-хлор-3-метоксибензолсульфонат, 5-хлор-3-метоксибензолсульфонат, 6-хлор-3-метоксибензолсульфонат, 2-хлор-4-метоксибензолсульфонат и 3-хлор-4-метоксибензолсульфонат.

Следует понимать, что признаки, описанные в отношении одного аспекта изобретения, могут быть применимы в равной степени к другому аспекту изобретения. Например, признаки, описанные в связи с использованием трассера по изобретению, могут быть применимы в равной степени к способу изобретения и наоборот. Некоторые признаки могут быть неприменимы и могут быть исключены из конкретных аспектов изобретения.

Описание чертежа

Варианты осуществления настоящего изобретения будут теперь описаны в качестве примера, но не в каком-либо ограничивающем смысле, со ссылкой на прилагаемый чертеж, на котором представлен ГХ-МС график, позволяющий сравнить трассер для использования в варианте осуществления изобретения с трассерами известного уровня техники.

Примеры

Трассеры примеров Ex 1-Ex 3 анализировали с целью определения их обнаруживаемости с помощью ГХ-МС. Обнаруживаемость определялась с помощью разбавления трассера с использованием ацетонитрила до содержаний 10 ч./млн и анализа его на ГХ-МС для определения времени удерживания. Затем трассеры дополнительно разбавляли до 25, 30, 35 и 40 ч./млрд деионизированной водой. Затем трассеры экстрагировали с помощью твердофазной экстракции и анализировали с помощью ГХ-МС. Перед экстракцией раствор подкисляли, чтобы превратить весь трассер в кислотную форму. Таким путем анион (например, растворенная соль) или кислота могут быть приготовлены для анализа. Для твердофазной экстракции 25 мл раствора трассера с 0,5 мл внутреннего стандарта 2,6-бис(трифторэтил)бензойной кислоты в концентрации 1,05 ч./млн и 0,25 мл концентрированной HCl помещали в устройство твердофазной экстракции. Данная методика концентрирует раствор в 20 раз, например от 40 до 800 ч./млрд. После проведения данной методики 1 мл образца добавляли в ГХ-виалу наряду с 0,5 мл 4% агента дериватизации 2,3,4,5,6-пентафторбензилбромида, разбавленного ацетоном. Образец нагревали при 95°C в течение 30 мин и затем анализировали на ГХ-МС со следующими параметрами:

ГХ - печь	
Колонка	Rxi-5ms
Время установления равновесия	0,5 мин
Макс. температура	325°C
Программа работы печи	70°C в течение 3 мин, далее 10°C/мин до 280°C в течение 6 мин
Время работы печи	30 мин
ГХ - передний канал ввода SS He	
Режим	Split (с делением потока)
Нагреватель	280°C
Давление	10,57 фунт/кв. дюйм (0,073 МПа)
Общий поток	121,71 мл/мин
Продувка мембраны	5 мл/мин
Отношение деления	100:1
Разделенный поток	115,55 мл/мин
МС - NCI	
Режим сбора данных	SIM
Отсрочка растворителя	4,00

Поскольку целью исследования было сравнение эффективности между трассерами, LoD рассчитывали в произвольных единицах, которые позволяли осуществлять прямое сравнение между примерами. LoD рассчитывали на основе стандартной ошибки полученных результатов, которая используется для определения уровня, при котором трассер может быть достоверно обнаружен. Результаты показаны в табл. 1 наряду с данными для сравнительных трассеров известного уровня техники PA 1, PA 2. Следует отметить, что более низкие числа указывают на более низкий и, следовательно, более желательный предел обнаружения.

Пример PA 1 представляет собой соль 2-фторбензойной кислоты.

Пример PA 2 представляет собой соль 2,6-дифторбензойной кислоты. Оба трассера PA 1 и PA 2 известны как водные трассеры.

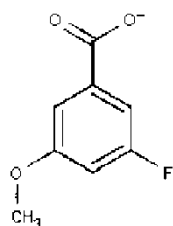
Примеры Ex 1-Ex 3 представляют собой трассеры в соответствии с настоящим изобретением. Ex 1 представляет собой соль 3-(дифторметокси)бензойной кислоты, Ex 2 представляет собой соль 3,5-дифтор-4-метоксибензойной кислоты и Ex 3 представляет собой соль 2,4-дифтор-3-метоксибензойной кислоты.

Трассер LoD

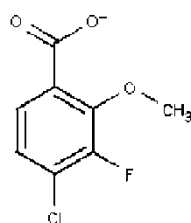
РА 1	0,0577
РА 2	0,2948
Еж 1	0,0825
Еж 2	0,0787
Еж 3	0,1000

Можно видеть, что трассеры по изобретению являются, по меньшей мере (если не более), подходящими, чем трассеры известного уровня техники. Простое испытание, заключающееся в предоставлении возможности известному количеству трассера уравновеситься между водной фазой и углеводородной фазой, с последующим определением того, какой процент трассера присутствует в водной фазе, также показало, что трассеры по изобретению обладают подходящим сродством с водной фазой по сравнению с трассерами известного уровня техники.

Теоретические расчеты показывают, что величина $\log P$ (значение, соответствующее десятичному логарифму отношения концентраций вещества в октаноле и в воде) является отрицательной. Это демонстрирует сродство с водной фазой в сравнении с нефтяной фазой для этих трассеров.



$\log P$ (расчетное) = -1,91



$\log P$ (расчетное) = -1,31

Обратимся теперь к чертежу, на котором представлен график ГХ-МС, иллюстрирующий обнаружение трех трассеров 1, 2 и 3 по изобретению в образце, который также содержит два трассера 4 и 5 монофторбензоата натрия известного уровня техники и два трассера 6 и 7 дифторбензоата натрия известного уровня техники. Оба монофторбензоатных трассера 4 и 5 обнаруживают ион со значением $m/z=139$ при времени получения от 18 до 18,5 мин. Оба дифторбензоатных трассера 6 и 7 обнаруживают ион со значением $m/z=157$ при времени получения около 17,5 мин для трассера 6 и около 18,5 мин для трассера 7. В противоположность этому, трассеры 1, 2 и 3 настоящего изобретения четко отличаются от трассеров известного уровня техники. Наиболее предпочтительно различие отмечается как в отношении иона ($m/z=187$), так и времени получения (от 19,25 до 20,25 мин). В потенциально затрудненном анализе множества трассеров (в некоторых практических применениях требуется 40 трассеров или более) такое четкое различие как по времени, так и по массе может быть значительным преимуществом трассеров по изобретению.

Специалистам в данной области техники будет понятно, что приведенные выше варианты осуществления были описаны лишь в качестве примера и не в каком-либо ограничивающем смысле и что возможны различные изменения и модификации без отклонения от объема изобретения, определенного прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ мониторинга параметра углеводородной скважины, трубопровода или пласта, включающий в себя этапы, на которых

вводят трассер в углеводородную скважину, трубопровод или пласт;

получают текучую среду из углеводородной скважины, трубопровода или пласта; и

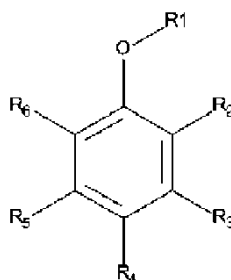
анализируют текучую среду для определения того, присутствует ли трассер в текучей среде;

отличающийся тем, что трассер содержит галогенированную алкоксилированную бензойную кислоту, алкоксилированную бензолсульфовую кислоту, соль галогенированной алкоксилированной бензойной кислоты или соль алкоксилированной бензолсульфовой кислоты.

2. Способ по п.1, в котором трассер содержит соль галогенированной алкоксилированной бензой-

ной кислоты или соль алкоксилированной бензолсульфоновой кислоты.

3. Способ по п.1 или 2, в котором трассер содержит соединение формулы 1 или его соль:



Формула 1

в которой R_1 выбран из группы, состоящей из $C_nF_xCl_yH_{(2n+1-x-y)}$,

где $n=1, 2$ или 3 , и x и y являются целыми числами, так что $0 \leq x+y \leq 2n+1$,

в которой по меньшей мере один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является карбоновой кислотой или сульфоновой кислотой,

в которой остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из $F, Cl, Br, H, B(OH)_2, C_mF_jCl_kBr_lH_{(2m+1-j-k-l)}$, где $m=1, 2$ или 3 , каждый из j, k и l является целым числом, таким что $0 \leq j+k+l \leq 2m+1$, и $O-C_pF_rCl_sBr_tH_{(2p+1-r-s-t)}$, где $p=1, 2$ или 3 , и r, s и t являются целыми числами, такими что $0 \leq r+s+t \leq 2p+1$.

4. Способ по п.3, в котором R_1 выбран из группы, состоящей из $C_nX_yH_{(2n+1-y)}$, где $n=1, 2$ или 3 , $0 \leq y \leq 2n+1$ и X представляет собой F или Cl .

5. Способ по п.4, в котором R_1 выбран из группы, состоящей из $C_nX_yH_{(2n+1-y)}$, где $n=1, 2$ или 3 , $1 \leq y \leq 2n+1$ и X представляет собой F или Cl .

6. Способ по п.4, в котором R_1 выбран из группы, состоящей из $CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CFH_2, CF_2H, CF_3, CClH_2, CCl_2H$ и CCl_3 .

7. Способ по п.6, в котором R_1 выбран из группы, состоящей из CH_3, CFH_2, CF_2H и CF_3 .

8. Способ по любому из пп.3-7, в котором остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из $F, Cl, Br, H, C_mX_jH_{(2m+1-j)}$, где $m=1, 2$ или 3 , $0 \leq j \leq 2m+1$ и X представляет собой F, Cl или Br , и $O-C_pX_rH_{(2p+1-r)}$, где $p=1, 2$ или 3 , $0 \leq r \leq 2p+1$ и X представляет собой F, Cl или Br .

9. Способ по п.8, в котором остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из $F, Cl, Br, H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CFH_2, CF_2H, CF_3, O-CH_3, O-C_2H_5, O-C_3H_7, O-CFH_2, O-CF_2H, O-CF_3, O-CClH_2, O-CCl_2H$ и $O-CCl_3$.

10. Способ по п.9, в котором остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из $F, Cl, Br, H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CFH_2, CF_2H$ и CF_3 .

11. Способ по любому из пп.3-10, в котором по меньшей мере один из R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 является сульфоновой кислотой и в трассере отсутствует галоген.

12. Способ по п.11, в котором R_1 предпочтительно выбран из группы, состоящей из $C_nH_{(2n+1)}$, где $n=1, 2$ или 3 .

13. Способ по п.12, в котором R_1 является CH_3 .

14. Способ по любому из пп.11-13, в котором остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из $H, C_mH_{(2m+1)}$, где $m=1, 2$ или 3 , и $O-C_pH_{(2p+1)}$, где $p=1, 2$ или 3 .

15. Способ по п.14, в котором остальные R_2, R_3, R_4, R_5 и R_6 выбраны из группы, состоящей из H, CH_3, C_2H_5 и C_3H_7 .

16. Способ по любому из пп.1-15, в котором трассер является солью натрия.

