

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036562**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.11.23

(21) Номер заявки
201990471

(22) Дата подачи заявки
2017.08.22

(51) Int. Cl. **C09K 8/508** (2006.01)
C09K 8/512 (2006.01)
C09K 8/588 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДЫ В СКВАЖИНУ ДЛЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ ИЗ ПОДЗЕМНОГО ПЛАСТА**

(31) **102016000086697**

(32) **2016.08.23**

(33) **IT**

(43) **2019.07.31**

(86) **PCT/IB2017/055061**

(87) **WO 2018/037340 2018.03.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭНИ С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
**Дель Гаудио Лучилла, Москателли
Давиде, Альбонико Паола (IT)**

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

(56) **WO-A1-2014126805
WO-A1-2012090153
WO-A2-2012159008
WO-A2-2004076811
US-A1-2005178549**

(57) Изобретение относится к способу ингибирования проникновения воды в скважину для добычи нефти из подземного пласта, который включает нагнетание в указанный пласт по меньшей мере одной полимеризуемой композиции, содержащей по меньшей мере один гидрофильный мономер, по меньшей мере один гидрофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией (гидрофильный инициатор), по меньшей мере один липофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией (липофильный инициатор). Настоящее изобретение также относится к полимеризуемым композициям, которые могут быть использованы в указанном способе.

B1

036562

**036562
B1**

Настоящее изобретение относится к способу ингибирования проникновения воды в скважину для добычи нефти из подземного пласта.

В частности, настоящее изобретение относится к способу ингибирования проникновения воды в скважину для добычи нефти из подземного пласта, который включает нагнетание в пласт полимеризуемой композиции, способной на месте образовывать полимерный материал, пригодный для блокировки или, по меньшей мере, замедления проникновения пластовой воды в добывающую скважину.

Полимеризуемая композиция составлена так, что образование полимера происходит селективно в тех областях пласта, где присутствует вода, поэтому не происходит снижения мобильности нефти и, следовательно, добычи нефти через добывающую скважину.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения образовавшийся полимер представляет собой гидрогель, абсорбирующий пластовую воду, с которой он вступает в контакт, иммобилизуя ее в тех областях пласта, где она присутствует.

В контексте настоящего изобретения выражение "нефтяное масло" означает жидкость, содержащую углеводороды или преимущественно углеводороды, имеющую естественное происхождение, присутствующую в подземной или подводной формации. Возможно, нефть может содержать воду в диспергированной или эмульгированной форме. Термины "нефтяное масло" и "нефть" в нижеследующем описании используются взаимозаменяемо.

В контексте настоящего изобретения выражение "связанная вода" относится к фракции воды, присутствующей в порах формации, содержащей углеводородный флюид, или в пространстве между зернами горной породы, составляющими указанную формацию; связанная вода, удерживаемая в пласте, главным образом, силами поверхностного натяжения, по существу, не извлекается во время добычи из пласта флюида.

В контексте настоящего изобретения выражение "пластовая вода" означает фракцию воды, присутствующую в формации, содержащей углеводородный флюид, которая может быть извлечена во время добычи флюида из пласта. Пластовая вода может сформироваться, например, в результате фильтрации воды из водоносного слоя, находящегося близко к пласту, или в результате нагнетания воды или пара в подстилающий грунт с целью вытеснения флюида к добывающей скважине.

Присутствие воды, связанной с углеводородным флюидом (например, нефтяным маслом или природным газом), добываемым из подземного пласта, представляет собой определенную проблему, оказывающую существенное влияние на рентабельность нефтепромыслов.

При добыче углеводородного флюида, смешанного с водой, снижается эффективность добычи флюида, повышается стоимость и размеры оборудования, необходимого для отделения воды, увеличивается общая стоимость добычи флюида, и, наконец, возникают проблемы утилизации отделенной воды, загрязненной углеводородами.

Извлечение вместе с углеводородным флюидом из нефтяной скважины воды, помимо того, что сопряжено с частыми приостановками добычи для осуществления мер по сдерживанию проникновения воды, в некоторых случаях может представлять такую реальность, которая является причиной преждевременного закрытия скважины, таким образом, препятствуя полному освоению нефтеносного пласта (например, когда нефтеносный пласт находится рядом с водоносным слоем).

В данной области техники известны различные способы уменьшения извлечения воды из нефтяной скважины. Один из таких способов включает нагнетание в пласт химических соединений, таких как полимеры, гели и пены, способных образовывать механические барьеры, непроницаемые для воды, блокируя предпочтительные траектории движения воды в формации к добывающей скважине. Механические барьеры могут быть созданы в результате происходящей на месте реакции между двумя или более реагентами, нагнетаемыми отдельно, которые образуют барьерное соединение.

Например, в US 3965986 описан способ увеличения продуктивности нефтяной скважины, основанный на снижении водопроницаемости отдельных слоев пласта. Снижение водопроницаемости определенного слоя пласта достигается путем первого нагнетания в слой водной дисперсии коллоидного оксида кремния, за которым следует второе нагнетание водного раствора, содержащего поверхностно-активное вещество (ПАВ). В результате контакта водного раствора, содержащего ПАВ, с коллоидным оксидом кремния образуется гель (барьерное соединение), который блокирует поры горной породы в данном слое, снижая водопроницаемость слоя.

В WO 2012/090153 описан способ ослабления эффектов образования газового конуса и конуса обводнения в скважине по добыче углеводородного флюида из подземного пласта, расположенного рядом с водоносным слоем или газовой шапкой.

Этот способ включает нагнетание в водоносный слой (или газовую шапку) жидкости для обработки, содержащей активный компонент, имеющей промежуточную плотность между плотностью добываемого углеводородного флюида и воды (или газа в шапке). Благодаря разности плотности жидкость для обработки самопроизвольно мигрирует до поверхности раздела между углеводородным флюидом и водой (или газом в шапке). Активный компонент, содержащийся в жидкости, активируется на месте, образуя на поверхности раздела соединения, пригодные для создания водонепроницаемого барьера.

В одном из вариантов своего осуществления способ, описанный WO 2012/090153, включает нагне-

тание первой жидкости для обработки, содержащей в качестве активного компонента мономер (например, амид, акриламид, этиленгликоль) и преполимер (полиамид, полиакриламид, полиэтиленгликоль). Затем вторую жидкость для обработки, содержащую инициатор полимеризации, нагнетают в ту же точку пласта для запуска полимеризации мономера или преполимера (активация на месте) и образования водонепроницаемого барьерного соединения.

Инициаторы полимеризации, используемые для образования полимеров на месте, обычно представляют собой инициаторы радикальной полимеризации с термической активацией (термические инициаторы). Эти инициаторы образованы из соединений, которые при определенной температуре разлагаются с образованием свободнорадикальных фрагментов, вступающих в реакцию с мономерами, запуская реакцию полимеризации.

Путем надлежащего выбора термических инициаторов можно запустить реакцию полимеризации на определенной глубине пласта, т.е. в той точке пласта, где достигается температура активации инициатора.

Способам ингибирования или снижения проникновения воды в добывающие скважины известного уровня техники свойственны различные недостатки.

Во-первых, эффект снижения проникновения воды непродолжителен. Из-за этого требуются частые приостановки добычи для дополнительного нагнетания в пласт жидкости для обработки с соответствующим снижением производительности.

Во-вторых, соединения, нагнетаемые в соответствии со способами известного уровня техники, характеризуются низкой селективностью по отношению к пластовой воде. По существу, эти соединения могут также взаимодействовать со связанной водой, вызывая снижение мобильности нефти и, следовательно, выход добываемого продукта.

В-третьих, эффекты применения способов снижения водопроницаемости в добывающей скважине являются необратимыми.

Любые возможные ошибки при нагнетании жидкости для обработки, следовательно, могут приносить значительный экономический ущерб (например, преждевременное закрытие добывающей скважины).

Способам известного уровня техники, основанным на образовании полимеров на месте, также свойственен недостаток, заключающийся в недостаточной возможности регулирования реакции полимеризации. Фактически, реакция полимеризации может иметь место в любой точке пласта, где температура достаточна для активации разложения инициатора с образованием радикалов, включая те области пласта, где присутствует, главным образом, нефть, а не вода, что вызывает снижение мобильности нефти в направлении добывающей скважины.

Кроме этого, способы, основанные на образовании полимеров на месте, которые предусматривают отдельное нагнетание мономеров и инициаторов полимеризации (или других соединений, необходимых для начала реакции полимеризации), характеризуются ограниченной эффективностью, так как только часть последовательно нагнетаемых соединений действительно вступает в контакт друг с другом, эффективно образуя полимеры.

Ввиду изложенного выше уровня техники своей главной задачей Заявитель считает обеспечение способа эффективного ингибирования проникновения воды в скважину для добычи нефти, позволяющего уменьшить количество приостановок добычи и повысить производительность добычи нефти.

В рамках этой задачи целью настоящего изобретения является обеспечение способа ингибирования или, по меньшей мере, уменьшения проникновения воды в скважину для добычи углеводородного флюида, позволяющего уменьшить количество извлекаемой воды и, таким образом, уменьшить убытки, связанные с отделением воды от нефти и утилизацией воды, загрязненной углеводородами.

Второй целью настоящего изобретения является обеспечение способа ингибирования проникновения воды в скважину для добычи нефти, который может быть эффективным образом использован в пластах, отличающихся наличием формаций с разными геологическими параметрами.

Заявителем обнаружено, что эти и другие цели, более подробно поясняемые в последующем описании, могут быть достигнуты благодаря способу ингибирования проникновения воды в скважину для добычи нефти из подземного пласта, который включает нагнетание в указанный пласт по меньшей мере одной полимеризуемой композиции, содержащей по меньшей мере один гидрофильный мономер, по меньшей мере один гидрофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией (гидрофильный инициатор), по меньшей мере один липофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией (липофильный инициатор).

В соответствии со вторым аспектом настоящее изобретение относится к жидкой полимеризуемой композиции, содержащей по меньшей мере один гидрофильный мономер, по меньшей мере один гидрофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией, по меньшей мере один липофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией.

Способ, соответствующий настоящему изобретению, позволяет повысить эффективность добычи нефти из подземного пласта.

Указанный способ основан на нагнетании в пласт полимеризуемой композиции, содержащей один

или несколько гидрофильных мономеров, способных образовывать полимер, способный модифицировать водопроницаемость формации пласта так, чтобы предотвращать или замедлять проникновение воды в добывающую скважину.

Образование полимера происходит на месте, т.е. внутри формации пласта после нагнетания полимеризуемой композиции. Образовавшийся полимер занимает полые пространства системы пор или трещин формации, блокируя доступ воды в пласт.

Полимеризуемая композиция содержит по меньшей мере два термически активируемых инициатора радикальной полимеризации, которые запускают реакцию полимеризации мономеров, когда полимеризуемая композиция достигла областей пласта с температурой, по меньшей мере, равной температуре активации инициаторов.

Использование гидрофильных мономеров в сочетании по меньшей мере с одним гидрофильным инициатором полимеризации и по меньшей мере одним липофильным инициатором полимеризации обеспечивает селективное образование полимера только или преимущественно в тех областях пласта, где присутствует вода, оставляя, напротив, области, в которых присутствует нефть, по существу, без изменений.

Фактически, липофильный инициатор и гидрофильный инициатор присутствуют в полимеризуемой композиции в общей концентрации, которой достаточно для полимеризации мономеров (далее именуемой также "концентрация активации"), когда полимеризуемая композиция достигла областей пласта с температурой, по меньшей мере, равной температуре активации обоих инициаторов.

Однако когда на своем пути в пласте полимеризуемая композиция вступает в контакт с нефтью, липофильный инициатор проявляет тенденцию к миграции в сторону нефти, вызывая уменьшение общей концентрации инициаторов в полимеризуемой композиции до значения ниже концентрации активации. В таких условиях полимеризуемая композиция не способна полимеризоваться. Фактически, в присутствии нефти гидрофильный мономер остается, по существу, в полимеризуемой композиции или, возможно, мигрирует в сторону пластовой воды, если она есть, вместе с гидрофильным инициатором. Однако поскольку концентрация гидрофильного инициатора меньше концентрации активации, полимеризация не происходит, даже если температура полимеризуемой композиции равна или больше температуры активации инициаторов.

Когда полимеризуемая композиция на своем пути в пласте не встречает областей с нефтью, она может достигать тех областей пласта, где имеется вода, в неизменном состоянии, тогда, при условии, что температура в этих областях равна или больше температуры активации инициаторов, начинается реакция полимеризации.

Когда полимеризуемая композиция достигает областей пласта без нефти и воды, однако с температурой, равной или превышающей температуру активации инициаторов, может иметь место образование полимера и являющееся следствием этого закупоривание системы пор или трещин соответствующей формации. Однако образование полимера, несомненно, не оказывает существенного отрицательного влияния на производительность добывающей скважины.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения полимер, образующийся на месте из полимеризуемой композиции, представляет собой полимер, характеризующийся высоким сродством к воде, хотя при этом в ней нерастворим, как, например, гидрогель. Однажды образовавшись, гидрогель может взаимодействовать с пластовой водой, с которой он вступает в контакт, увеличивая ее вязкость и, следовательно, блокируя внутри формации. Кроме этого, абсорбируя воду, частицы гидрогеля могут взаимодействовать друг с другом, связываясь друг с другом и образуя относительно густой слой, который выполняет роль барьера для поступления дополнительного количества воды.

Способ настоящего изобретения может быть применен к формациям с разными геологическими параметрами. В частности, способ пригоден для снижения мобильности воды как в трещиноватых, так и в пористых формациях.

Способ настоящего изобретения также хорошо подходит для использования в пластах с разными геологическими параметрами, в частности, различными профилями температуры, т.е. пластами, в которых в зависимости от глубины пласта наблюдаются различные изменения температуры. Фактически, действие полимеризуемой композиции можно регулировать в соответствии с температурой слоя пласта, в котором должна происходить реакция полимеризации, путем надлежащего изменения химического состава полимеризуемой композиции, в частности путем надлежащего выбора гидрофильного и липофильного инициаторов на основе кинетики их разложения (активности).

Вообще, после того как определен профиль температуры пласта, выбирая инициаторы в соответствии с температурой их активации, можно применять способ настоящего изобретения для селективной модификации параметров водопроницаемости на заданной глубине или в заданной области пласта.

Как уже было указано, полимеризуемая композиция, нагнетаемая в пласт, содержит по меньшей мере один гидрофильный мономер, по меньшей мере один гидрофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией (гидрофильный инициатор) и по меньшей мере один липофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией (липофильный инициатор).

Мономеры, которые могут быть использованы в целях настоящего изобретения, представляют со-

бой молекулы, способные образовывать полимеры по реакции радикальной полимеризации. Мономеры являются гидрофильными, т.е. мономеры растворимы или легко диспергируемы в воде. В частности, гидрофильные мономеры, которые могут быть использованы в целях настоящего изобретения, характеризуются такой степенью сродства к воде, что когда полимеризуемая композиция вступает в контакт с пластовой нефтью, они, по существу, не мигрируют в нефть, а остаются преимущественно в полимеризуемой композиции или, возможно, переходят в пластовую воду.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения указанные гидрофильные мономеры характеризуются растворимостью в воде, большей или равной 5 г/л, более предпочтительно большей или равной 10 г/л и неограниченной смешиваемостью с водой.

Полимеризуемая композиция, соответствующая настоящему изобретению, также может содержать два или более различных мономеров (сомономеров). В этом случае реакция полимеризации приводит к образованию сополимеров.

Примерами предпочтительных гидрофильных мономеров, которые могут быть использованы в целях настоящего изобретения, являются следующие: акриловый мономер, метакриловый мономер, мономер, включающий по меньшей мере одну этиленненасыщенную и по меньшей мере одну полиоксоэтиленовую цепь.

В частности, конкретными примерами гидрофильных мономеров, которые могут быть использованы в целях настоящего изобретения, являются акриламид, акрилат натрия, метакрилат натрия, 2-пропилакриловая кислота, 2-этилакриловая кислота, 2-трифторметилакриловая кислота, 2-бром-акриловая кислота, 2-аминоэтилакрилат, 2-аминоэтилметакрилат, полиэтиленгликоль-метакрилат и полиэтиленгликоль-акрилаты.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения полимеризуемая композиция содержит мономеры, способные образовывать гидрогель.

Гидрогели представляют собой трехмерные полимерные структуры, способные абсорбировать значительное количество воды (например, от 10 до 100 величин сухого веса полимерной структуры). Гидрогели могут представлять собой гомополимеры или сополимеры.

Гидрогели могут быть получены, например, путем полимеризации акрилатов (например, акриловой кислоты), метакрилатов (например, 2-гидроксиэтилметакрилата), акриалмидов и метакриламидов (например, акриламида, н-метилакриламида, н-метилметакриламида, н,н-диметилакриламида) и циклических лактамов (например, н-винилпирролидона).

Принимая во внимание, что пластовая вода может характеризоваться высокой минерализацией, гидрогель предпочтительно также способен абсорбировать соленую воду, т.е. воду с содержанием соли, выраженным в количестве эквивалентов NaCl, лежащим в диапазоне от 1 до 300 г/л.

Заявителем обнаружено, что гидрогели, особенно хорошо соответствующие целям настоящего изобретения, представляют собой сополимеры, которые могут быть получены путем полимеризации, по меньшей мере, первого акрилового мономера (основного мономера) и по меньшей мере одного второго мономера, включающего по меньшей мере одну этиленненасыщенную и по меньшей мере одну полиоксоэтиленовую цепь (сомономер).

Эти гидрогели имеют высокую водопоглотительную способность и устойчивы в условиях температуры и минерализации воды, типичных для нефтеносных пластов (например, температура в диапазоне 50-120°C). В частности, когда гидрогели абсорбировали воду, они могут выдерживать длительный контакт с водой с высоким содержанием солей без признаков существенного разрушения структуры.

Предпочтительные гидрогели, соответствующие настоящему изобретению, получают путем полимеризации, по меньшей мере, первого мономера (основного мономера), включающего по меньшей мере одну акриловую или метакриловую функциональную группу, и второго мономера (сомономера), включающего по меньшей мере одну этиленненасыщенную и по меньшей мере одну полиоксоэтиленовую цепь.

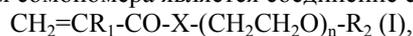
Основной мономер предпочтительно выбран из акриловой кислоты и метакриловой кислоты.

Предпочтительно кислотные карбоксильные группы акриловой или метакриловой кислот, по меньшей мере частично, нейтрализованы, например, ионами металла, такими как ионы щелочного или щелочно-земельного металла или ионы переходного металла.

Предпочтительно количество нейтрализованных карбоксильных групп акриловой или метакриловой кислот (степень солеобразования) равно 30-100% карбоксильных групп исходной кислоты, более предпочтительно равно 60-100%, еще более предпочтительно равно 70-100%.

Сомономер включает по меньшей мере одну этиленненасыщенную и по меньшей мере одну полиоксоэтиленовую цепь.

Предпочтительным примером сомономера является соединение следующей формулы (I):



где R₁ означает H или CH₃;

R₂ выбран из группы H, OH, алкил C₁-C₄, алкокси C₁-C₄ или акрилатная группа COCR₃=CH₂, где R₃ означает H или CH₃;

X означает O или NH;

n является целым числом, лежащим в диапазоне 1-500, предпочтительно в диапазоне 1-200, еще более предпочтительно в диапазоне 4-100.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления изобретения в вышеприведенной формуле (I) X означает атом кислорода, таким образом, сомономер является акриловым мономером.

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения в вышеприведенной формуле (I) X означает группу NH, таким образом, сомономер является акриламидным мономером.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения мономер формулы (I) включает только одну этиленовую связь, т.е. в мономере формулы (I) R₁ означает CH₃, R₂ выбран из группы H, OH, алкил C₁-C₄ или алкокси C₁-C₄, X означает O или NH, n является целым числом, лежащим в диапазоне 1-50.

Группа мономеров общей формулы (I), где X означает O, а R₁ означает CH₃, также известна в данной области под наименованием 2-гидроксиэтилметакрилат-ПЕС (HEMA-PEG).

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения сомономер формулы (I) является бифункциональным мономером и включает по меньшей мере две этиленовых связи.

Сомономер предпочтительно имеет молекулярный вес, лежащий в диапазоне от 200 до 10000 Да, более предпочтительно в диапазоне от 500 до 5000 Да, еще более предпочтительно в диапазоне от 1000 до 4000 Да.

В настоящем описании молекулярный вес полимеров выражен как средняя величина веса (Mw), которая может быть определена, например, методом гелепроницающей хроматографии (gel permeation chromatography - GPC).

Соотношение между весом сомономера и весом основного мономера предпочтительно лежит в диапазоне от 5 до 50%, более предпочтительно в диапазоне от 10 до 35%, еще более предпочтительно в диапазоне от 20 до 30%.

Полимеризуемая композиция, соответствующая настоящему изобретению, содержит по меньшей мере один гидрофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией и по меньшей мере один липофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией.

В целях настоящего изобретения инициатор является гидрофильным, если коэффициент его распределения между водой и 1-октанолом меньше нуля.

В целях настоящего изобретения инициатор является липофильным, если коэффициент его распределения между водой и 1-октанолом больше нуля.

Гидрофильный инициатор и липофильный инициатор могут быть выбраны в соответствии с их активностью, т.е. способностью обеспечивать в определенных температурных условиях такое количество свободных радикалов, которого достаточно для запуска и продолжения реакции полимеризации гидрофильных мономеров до образования полимера.

Активность инициатора в полимеризуемой композиции зависит, главным образом, от скорости разложения самого инициатора при определенной температуре, от химического состава гидрофильных мономеров и от химического состава возможного жидкого носителя, например воды, в котором диспергированы или растворены мономер и инициаторы.

Показателем активности инициатора является период его полураспада (t_{1/2}), т.е. время, необходимое для того, чтобы начальная концентрация инициатора в растворе при данной температуре уменьшилась на 50%. Соотношение между периодом полураспада инициатора и температурой может быть выражено, например, как температура, при которой инициатор характеризуется периодом полураспада 10 ч в определенном растворителе (T_{1/2}(10 ч)).

Гидрофильные инициаторы, которые могут быть использованы в целях настоящего изобретения, предпочтительно имеют температуру T_{1/2}(10 ч) в воде, лежащую в диапазоне 50-150°C. Предпочтительно T_{1/2}(10 ч) больше или равна 60°C, более предпочтительно больше или равна 70°C. Предпочтительно T_{1/2}(10 ч) меньше или равна 130°C, более предпочтительно меньше или равна 120°C.

Липофильные инициаторы, которые могут быть использованы в целях настоящего изобретения, предпочтительно имеют температуру T_{1/2}(10 ч) в бензоле, лежащую в диапазоне 50-150°C.

Предпочтительно T_{1/2}(10 ч) больше или равна 60°C, более предпочтительно больше или равна 70°C. Предпочтительно T_{1/2}(10 ч) меньше или равна 130°C, более предпочтительно меньше или равна 120°C.

Когда образование полимеров должно происходить на глубине конечного забоя ствола скважины, где температура пласта обычно соответствует диапазону 70-100°C, гидрофильный инициатор предпочтительно имеет температуру T_{1/2}(10 ч) в воде, лежащую в диапазоне 60-100°C, и липофильный инициатор имеет температуру T_{1/2}(10 ч) в бензоле, лежащую в диапазоне 60-100°C.

В целях настоящего изобретения гидрофильный и липофильный инициаторы с термической активацией могут быть выбраны из инициаторов радикальной полимеризации, известных в данной области техники и имеющих гидрофильные или липофильные характеристики, определенные выше.

Далее приведены примеры предпочтительных гидрофильных инициаторов с указанием соответствующей температуры T_{1/2}(10 ч) в воде и коэффициента распределения (log P_{октанол/вода}):

- 1) 2,2'-азобис [2- (2-имидазолин-2-ил) пропан] дигидрохлорид (VA-044) - $T_{1/2}(10ч)=44^{\circ}C$, $\text{Log } P < 0$;
- 2) 2,2'-азобис [2- (2-имидазолин-2-ил) пропан] дисульфат дигидрат (VA-046B) - $T_{1/2}(10ч)=47^{\circ}C$, $\text{Log } P < 0$;
- 3) 2,2'-азобис (2-метилпропионамидин) дигидрохлорид (V50) - $T_{1/2}(10ч)=56^{\circ}C$, $\text{Log } P < 0$;
- 4) 2,2'-азобис [н- (2-карбоксиитил) -2-метилпропионамидин] тетрагидрат (VA-057) - $T_{1/2}(10ч)=57^{\circ}C$, $\text{Log } P < 0$;
- 5) 2,2'-азобис {2- [1- (2-гидроксиэтил) -2-имидазолин-2-ил] пропан} дигидрохлорид (VA-060) - $T_{1/2}(10ч)=60^{\circ}C$, $\text{Log } P < 0$;
- 6) 2,2'-азобис [2- (2-имидазолин-2-ил) пропан] (VA-061) - $T_{1/2}(10ч)=61^{\circ}C$, $\text{Log } P < 0$;
- 7) 2,2'-азобис (1-имино-1-пирролидин-2-пропан) дигидрохлорид (VA-067) - $T_{1/2}(10ч)=67^{\circ}C$, $\text{Log } P < 0$;
- 8) 2,2'-азобис {2-метил-н- [1,1-бис (гидроксиэтил) -2-гидроксиэтил] пропионамид} (VA-080) - $T_{1/2}(10ч)=80^{\circ}C$, $\text{Log } P < 0$;
- 9) 2,2'-азобис [2-метил-н- (2-гидроксиэтил) пропионамид] (VA-086) - $T_{1/2}(10ч)=87^{\circ}C$, $\text{Log } P < 0$;
- 10) персульфат аммония - $T_{1/2}(10ч)=65^{\circ}C$, $\text{Log } P \ll 0$;
- 11) персульфат натрия - $T_{1/2}(10ч)=65^{\circ}C$, $\text{Log } P \ll 0$;
- 12) персульфат калия - $T_{1/2}(10ч)=65^{\circ}C$, $\text{Log } P \ll 0$;
- 13) дигидрат моноватриевой соли гидроксиметансульфонової кислоты - $T_{1/2}(10ч)=65^{\circ}C$, $\text{Log } P \ll 0$;
- 14) 4,4'-азобис (4-циановалериановая кислота) - $T_{1/2}(10ч)=50^{\circ}C$, $\text{Log } P < 0$;
- 15) гранулированный 2,2'-азобис (2-метилпропионамидин) дигидрохлорид - $T_{1/2}(10ч)=55^{\circ}C$, $\text{Log } P < 0$.

Далее приведены примеры предпочтительных липофильных инициаторов с указанием соответствующей температуры $T_{1/2}(10 ч)$ в бензоле и коэффициента распределения ($\text{log } P_{\text{октанол/вода}}$):

- 1) пероксид бензоила - $T_{1/2}(10ч)=65^{\circ}C$, $\text{Log } P > 0$;
- 2) 2,2'-азобис(4-метокси-2,4-диметилвалеронитрил) (V-70) -
 $T_{1/2}(10ч)=30^{\circ}C$, $\text{Log } P > 0$;
- 3) 2,2'-азобис(2,4-диметилвалеронитрил) (V-65) -
 $T_{1/2}(10ч)=51^{\circ}C$, $\text{Log } P > 0$;
- 4) диметил-2,2'-азобис(2-метилпропионат) (V-601) -
 $T_{1/2}(10ч)=66^{\circ}C$, $\text{Log } P \gg 0$;
- 5) 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) (V-59) - $T_{1/2}(10ч)=67^{\circ}C$,
 $\text{Log } P \gg 0$;
- 6) 1,1'-азобис(циклогексан-1-карбонитрил) (V40) -
 $T_{1/2}(10ч)=88^{\circ}C$, $\text{Log } P > 0$;
- 7) 2,2'-азобис[н-(2-пропенил)-2-метилпропионамид] (VF-096) -
 $T_{1/2}(10ч)=96^{\circ}C$, $\text{Log } P > 0$;
- 8) 1-[(1-циано-1-метилетил)азо]формаид (V-30) -
 $T_{1/2}(10ч)=104^{\circ}C$, $\text{Log } P \gg 0$;
- 9) 2,2'-азобис(н-бутил-2-метилпропионамид) (VAm-110) -
 $T_{1/2}(10ч)=110^{\circ}C$, $\text{Log } P \gg 0$;
- 10) 2,2'-азобис(н-циклогексил-2-метилпропионамид) (VAm-111)
- $T_{1/2}(10ч)=111^{\circ}C$, $\text{Log } P \gg 0$;
- 11) пероксид дикумила - $T_{1/2}(10ч)=75^{\circ}C$, $\text{Log } P > 0$;
- 12) пероксид третбутила - $T_{1/2}(10ч)=70^{\circ}C$, $\text{Log } P > 0$;
- 13) пероксибензоат третбутила - $T_{1/2}(10ч)=73^{\circ}C$, $\text{Log } P \gg 0$;
- 14) пероксид лауроила - $T_{1/2}(10ч)=75^{\circ}C$, $\text{Log } P > 0$.

При выборе гидрофильного и липофильного инициатора также может быть принято во внимание требуемое от полимеризуемой композиции время запаздывания, т.е. время, необходимое для того, чтобы в полимеризуемой композиции была запущена реакция полимеризации в определенных условиях по концентрации инициаторов и температуре полимеризуемой композиции.

Таким образом, полимеризуемая композиция, соответствующая настоящему изобретению, может быть составлена так, чтобы время запаздывания обеспечивало возможность ее нагнетания в пласт и достижения заданной глубины (например, конечного забоя ствола скважины или промежуточного слоя пласта, водопроницаемость которого нужно уменьшить), и в это время, по существу, не происходила реакция полимеризации.

В соответствии с предпочтительным аспектом настоящего изобретения время запаздывания полимеризуемой композиции лежит в диапазоне 5-72 ч. Предпочтительно время запаздывания больше или равно 8 ч, более предпочтительно больше или равно 16 ч. Предпочтительно время запаздывания меньше или равно 60 ч, более предпочтительно меньше или равно 48 ч.

Время запаздывания полимеризуемой композиции также зависит от общей концентрации гидрофильного инициатора и липофильного инициатора. Как уже указано, общая концентрация двух упомянутых выше инициаторов больше или равна определенной пороговой концентрации (концентрации активации). При концентрации ниже пороговой реакция полимеризации мономеров, при определенной температуре, идет со скоростью, которой недостаточно для того, чтобы ее можно было использовать в практических целях для образования полимеров в фации пласта.

Общая концентрация инициаторов, т.е. гидрофильного инициатора и липофильного инициатора, предпочтительно лежит в диапазоне от 0,006 до 1,00 вес.% относительно общего веса мономеров.

Общая концентрация гидрофильного инициатора и липофильного инициатора более предпочтительно лежит в диапазоне от 0,01 до 0,50 вес.% относительно общего веса мономеров.

Липофильный инициатор предпочтительно присутствует в общей концентрации, лежащей в диапазоне от 0,001 до 0,100 вес.% относительно общего веса мономеров.

В соответствии с предпочтительным аспектом настоящего изобретения весовое отношение гидрофильного инициатора и липофильного инициатора, присутствующих в полимеризуемой композиции,

лежит в диапазоне от 95:5 до 5:95, предпочтительно в диапазоне от 60:40 до 5:95, более предпочтительно в диапазоне от 50:50 до 10:90.

В соответствии с предпочтительным аспектом настоящего изобретения полимеризуемая композиция может включать жидкий носитель.

Функцией жидкого носителя является перенос компонентов полимеризуемой композиции в пласте так, чтобы они достигали подлежащие обработке области, в частности области, в которых присутствует пластовая вода. Полимеризуемая композиция преимущественно включает жидкий носитель, когда она не содержит компоненты в жидком состоянии, которые могут выполнять функцию жидкого носителя. Если полимеризуемая композиция содержит, например, жидкие гидрофильные мономеры, использования дополнительного жидкого носителя можно избежать.

Предпочтительно жидким носителем является вода или другой растворитель, в котором гидрофильный мономер легко может быть диспергирован или растворен. Жидкий носитель также должен быть достаточно гидрофильным для сохранения гидрофильного мономера полимеризуемой композиции растворенным или диспергированным.

Примерами растворителей, которые могут быть использованы в целях настоящего изобретения в качестве жидких носителей, являются вода, тетрагидрофуран (ТНФ), этанол, ацетон.

Жидкий носитель, если он присутствует, присутствует в количестве, лежащем в диапазоне 20-70 вес.% относительно общего веса гидрофильных мономеров.

Полимеризуемая композиция также может включать один или несколько сшивающих агентов для получения поперечно-сшитых полимеров. Сшивающие агенты предпочтительно включают в полимеризуемую композицию, когда на месте должны быть получены гидрогели.

Кроме того, образование поперечно-сшитых полимеров является предпочтительным, если способ настоящего изобретения используется для уменьшения проникновения воды в трещиноватые формации, так как образующиеся при этом на месте полимеры более эффективно и прочно закупоривают трещины, лучше выполняя функцию сдерживания воды.

Кроме того, поперечно-сшитые полимеры обладают большей структурной устойчивостью в условиях использования в пласте по сравнению с несшитыми полимерами.

Сшивающие агенты могут быть выбраны из соединений, способных сшивать мономеры, выбранные для получения полимера. Примерами сшивающих агентов, особенно предпочтительных в случае гидрогелевых полимеров, являются: n , n -1-метилена-бис-акриламид, этиленгликоль-диметакрилат, дивинилбензол, поли(этиленгликоль)диакрилат, 1,4-бутанолдиакрилат, триметилпропантриакрилат, 1,4-бис(4-винилфенокси)бутан, бис(2-метакрилоил)оксиэтилдисульфид.

Степень сшивания полимера можно изменять путем регулирования концентрации сшивающего агента в полимеризуемой композиции.

Соотношение между весом сшивающего агента и общим весом мономеров полимеризуемой композиции предпочтительно лежит в диапазоне 0,2-2%, более предпочтительно в диапазоне 0,5-0,9%.

Полимеризуемая композиция может быть получена в соответствии с приемами и с использованием устройств, известных специалистам в данной области.

Например, полимеризуемая композиция может быть получена путем смешивания мономеров, гидрофильного и липофильного инициаторов и возможных необязательных компонентов, таких как жидкий носитель (например, вода), ПАВ, сшивающие агенты и т.д., путем механического перемешивания (например, с использованием статической мешалки).

Способ настоящего изобретения может быть применен в формациях с разными геологическими параметрами. В частности, способ пригоден для снижения мобильности воды как в трещиноватых формациях, так и в пористых формациях.

В сущности, полимеризуемые композиции, содержащие мономерные соединения, сами по себе имеют малую вязкость, следовательно, их нагнетание в недра не представляет затруднений. Вязкость полимеризуемой композиции также можно регулировать путем добавления жидкого носителя (например, воды) или путем изменения количества жидкого носителя, когда он присутствует.

Способ, соответствующий изобретению, может быть применен либо до начала добычи нефти из нефтяного пласта, либо когда скважина уже действует, т.е. когда эксплуатация уже началась.

В частности, способ с успехом может быть применен в так называемых "зрелых" добывающих скважинах, т.е., скважинах, которые достигли предела производительности и отличаются извлечением значительного количества воды вместе с нефтяным маслом.

Нагнетание полимеризуемой композиции в пласт может быть осуществлено с использованием оборудования и приемов, известных в нефтедобывающей промышленности.

Нагнетание полимеризуемой композиции в пласт может быть осуществлено либо через скважину для добычи углеводородного флюида, либо через другие скважины, обычно имеющиеся на нефтепромыслах, такие как скважины для нагнетания пара, воды или других текучих сред (так называемые нагнетательные скважины).

Следовательно, способ, соответствующий настоящему изобретению, может быть использован во вторичных и третичных видах деятельности по добыче углеводородного масла как при изоляции водо-

носных горизонтов, так и обработке формации.

Количество полимеризуемой композиции, подлежащее нагнетанию, может изменяться в широких пределах в зависимости от конкретной геологической формации пласта.

Количество полимеризуемой композиции может быть без труда определено специалистами в данной области на основе геологических характеристик пласта, в частности его температурного профиля, и простых стандартных экспериментальных исследований.

Нагнетание полимеризуемой композиции, возможно, может сопровождаться нагнетанием вытесняющей жидкости (например, того же жидкого носителя, что и в полимеризуемой композиции, если есть) с целью содействия проникновению полимеризуемой композиции в формацию пласта.

В конце нагнетания полимеризуемой композиции и, возможно, вытесняющей жидкости, может быть начата или возобновлена добыча из скважины углеводородного флюида. Перед тем как переходить к добыче углеводородного флюида, предпочтительно выдерживают некоторый период времени, которого достаточно для того, чтобы полимеризуемая композиция вступила в контакт с пластовой водой и прореагировала с образованием на месте полимеров, обеспечивая заданный эффект снижения мобильности воды.

Если нужно, добыча углеводородного флюида может быть прервана для проведения дополнительных нагнетаний жидкости для обработки с целью достижения дополнительного повышения продуктивности добывающей скважины.

Если полимеры, образовавшиеся на месте, представляют собой гидрогели, как описано выше, эффекты нагнетания полимеризуемой композиции, соответствующей настоящему изобретению, преимущественно, по меньшей мере частично, обратимы. Вода, абсорбированная гидрогелями, в сущности, может быть снова вытеснена из полимеров при контакте гидрогелей с кислотным соединением. Кислотное соединение, такое как минеральная кислота (например, соляная кислота) или органическая кислота (например, муравьиная кислота), может быть закачана в пласт таким же образом, как и жидкость для обработки.

Это свойство гидрогелей может быть использовано для того, чтобы, по меньшей мере частично, скорректировать какие-либо ошибки в нагнетании в пласт полимеров, если, например, нагнетание полимера вызвало ухудшение нефтеотдачи.

Нижеследующие примеры осуществления изобретения приведены лишь для пояснения настоящего изобретения и не должны рассматриваться как ограничивающие объем защиты, определенный в прилагаемой формуле изобретения.

Примеры

Приготовление полимеризуемых композиций.

Полимеризуемые композиции, соответствующие настоящему изобретению, приготовили с использованием следующих компонентов:

а) смеси гидрофильных мономеров, состоящей из метакриловой кислоты (АМА) в качестве основного мономера и 2-гидроксиэтилметакрилата-PEG (НЕМА-РЕG) в качестве сомономера (молекулярный вес (Mw) НЕМА-РЕG около 2000 Да; средняя величина n в общей формуле (I) равна 45; степень солеобразования НЕМА-РЕG равна примерно 100%);

б) 4,4'-азобис(4-циановалериановой кислоты) в качестве гидрофильного инициатора полимеризации;

с) пероксида бензоила в качестве липофильного инициатора полимеризации;

д) бис-акриламида в качестве сшивающего агента. Относительные количества основного мономера и сомономера относительно общего веса смеси гидрофильных мономеров составили 75% АМА, 25% НЕМА-РЕG.

Полимеризуемые композиции приготовили путем сначала смешивания друг с другом мономера и сомономера и затем добавления в полученную смесь гидрофильного и липофильного инициаторов и сшивающего агента.

Испытание полимеризации.

Для проверки поведения полимеризуемой композиции в условиях, близких к условиям в пласте, в каждой композиции осуществили две отдельные реакции полимеризации, соответственно, в присутствии

(i) соленой воды (дистиллированная вода, содержащая ионы Na^+ (34 г/л), Ca^{++} (5,8 г/л), Mg^{++} (0,6 г/л);

(ii) смеси вода/нефть (дисперсия) 50 вес. %.

Испытания проводили, наливая полимеризуемую композицию в пробирку с соленой водой или смесью вода/нефть, имеющей температуру 85°C.

Испытания в воде продемонстрировали способность полимеризуемых композиций, соответствующих настоящему изобретению, полимеризоваться с образованием гидрогеля.

Во время испытаний в воде также измеряли время, за которое композиция полимеризуется, образуя гидрогель (время гелеобразования).

Испытания в смеси вода/нефть, с другой стороны, показали, что полимеризуемые композиции, по существу, не образуют гидрогели при контакте с нефтью.

Химический состав полимеризуемых композиций и результаты испытаний приведены в таблице.

Композ. №	Смесь гидрофильных мономеров АМА/НЕМА-РЕГ ¹	Сшивающий агент ²	Общая концентрация инициатора в ²	Отношение липоф.ин./гидроф.ин. ³	Время гелеобразования в воде	Образование гидрогеля в смеси вода/нефть
S46	75/25	0,35	0,05	90/10	5 ч 16 мин	нет
S50	75/25	0,35	0,025	70/30	> 8 ч	нет
S51	75/25	0,35	0,025	60/40	> 8 ч	нет

¹ Весовое отношение АМА/НЕМА-РЕГ в смеси гидрофильных мономеров.

² Весовое процентное содержание относительно веса смеси гидрофильных мономеров.

³ Весовое отношение липофильный инициатор (липоф.ин.)/гидрофильный инициатор (гидроф. ин.).

Проведенные испытания показали, что полимеризуемые композиции, соответствующие настоящему изобретению, селективно полимеризуются в присутствии воды и при этом являются неактивными в присутствии нефти.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ ингибирования проникновения воды в скважину для добычи нефти из подземного пласта, который включает нагнетание в указанный пласт по меньшей мере одной полимеризуемой композиции, содержащей

по меньшей мере один гидрофильный мономер,

по меньшей мере один гидрофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией (гидрофильный инициатор),

по меньшей мере один липофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией (липофильный инициатор),

в котором общая концентрация указанного по меньшей мере одного гидрофильного инициатора и указанного по меньшей мере одного липофильного инициатора лежит в диапазоне от 0,006 до 1,00 вес.%,

в котором гидрофильные инициаторы имеют температуру $T_{1/2}$ (10 ч) в воде, лежащую в диапазоне 50-150°C, а липофильные инициаторы имеют температуру $T_{1/2}$ (10 ч) в бензоле, лежащую в диапазоне 50-150°C.

2. Способ по предшествующему пункту, в котором общая концентрация указанного по меньшей мере одного гидрофильного инициатора и указанного по меньшей мере одного липофильного инициатора лежит в диапазоне от 0,01 до 0,50 вес.% относительно общего веса указанного по меньшей мере одного гидрофильного мономера.

3. Способ по одному или нескольким предшествующим пунктам, в котором указанный по меньшей мере один липофильный инициатор присутствует в концентрации, лежащей в диапазоне от 0,005 до 0,500 вес.% относительно общего веса указанного по меньшей мере одного гидрофильного мономера.

4. Способ по одному или нескольким предшествующим пунктам, в котором указанный по меньшей мере один гидрофильный инициатор присутствует в концентрации, лежащей в диапазоне от 0,001 до 0,100 вес.% относительно общего веса указанного по меньшей мере одного гидрофильного мономера.

5. Способ по одному или нескольким предшествующим пунктам, в котором весовое отношение гидрофильного инициатора и липофильного инициатора, присутствующих в полимеризуемой композиции, лежит в диапазоне от 95:5 до 5:95, предпочтительно в диапазоне от 60:40 до 5:95, более предпочтительно в диапазоне от 50:50 до 10:90.

6. Способ по одному или нескольким предшествующим пунктам, в котором указанная полимеризуемая композиция включает по меньшей мере одно сшивающее соединение.

7. Способ по одному или нескольким предшествующим пунктам, в котором указанная полимеризуемая композиция включает по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество.

8. Способ по одному или нескольким предшествующим пунктам, в котором указанный гидрофильный мономер выбран из следующих: акриловый мономер, метакриловый мономер, мономер, включающий по меньшей мере одну этиленненасыщенную и по меньшей мере одну полиоксоэтиленовую цепь.

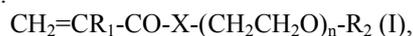
9. Способ по одному или нескольким предшествующим пунктам, в котором указанная полимеризуемая композиция полимеризуется с образованием гидрогеля.

10. Способ по одному или нескольким предшествующим пунктам, в котором указанная полимеризуемая композиция включает

по меньшей мере, первый мономер, выбранный из акрилового мономера или метакрилового мономера, и

по меньшей мере, второй мономер, включающий по меньшей мере одну этиленненасыщенную и по меньшей мере одну полиоксоэтиленовую цепь.

11. Способ по одному или нескольким предшествующим пунктам, в котором указанный второй мономер имеет следующую формулу:



где R_1 означает H или CH_3 ;

R_2 означает H, OH, алкил C_1 - C_4 , алкокси C_1 - C_4 или акрилатную группу $\text{COCR}_3=\text{CH}_2$, где R_3 означает H или CH_3 ;

X означает O или NH;

n является целым числом, лежащим в диапазоне 1-500.

12. Способ по п.10 или 11, в котором указанный первый мономер выбран из акриловой кислоты и метакриловой кислоты.

13. Способ по одному или нескольким предшествующим пунктам, в котором указанное нагнетание указанной полимеризуемой композиции сопровождается, по меньшей мере, однократным нагнетанием по меньшей мере одной вытесняющей жидкости.

14. Способ по одному или нескольким предшествующим пунктам, включающий добычу указанной нефти из указанного подземного пласта.

15. Полимеризуемая композиция для ингибирования проникновения воды в скважину, содержащая по меньшей мере один гидрофильный мономер,
по меньшей мере один гидрофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией (гидрофильный инициатор),
по меньшей мере один липофильный инициатор радикальной полимеризации с термической активацией (липофильный инициатор),
причем общая концентрация указанного по меньшей мере одного гидрофильного инициатора и указанного по меньшей мере одного липофильного инициатора лежит в диапазоне от 0,006 до 1,00 вес.%,
гидрофильные инициаторы имеют температуру $T_{1/2}$ (10 ч) в воде, лежащую в диапазоне 50-150°C, а липофильные инициаторы имеют температуру $T_{1/2}$ (10 ч) в бензоле, лежащую в диапазоне 50-150°C.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
