

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 039739

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.05

(51) Int. Cl. C07C 309/15 (2006.01)

(21) Номер заявки
201991955

(22) Дата подачи заявки
2018.03.19

(54) ЖИДКОСТЬ ДЛЯ ГИДРОРАЗРЫВА, СОДЕРЖАЩАЯ (СО)ПОЛИМЕР
ГИДРАТИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФОРМЫ 2-АКРИЛАМИДО-2-
МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ, И СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ
ГИДРОРАЗРЫВА

(43) 2020.01.31

(56) US-A1-2010274048
US-A1-2013255954

(86) PCT/FR2018/050661

(87) WO 2018/172684 2018.09.27

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СПСМ СА (FR)

(72) Изобретатель:
Фаверо Седрик, Киффер Йоганн (FR)

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(57) Изобретение относится к жидкости для гидроразрыва, содержащей по меньшей мере одно расклинивающее средство и по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, полученный из гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и/или по меньшей мере из одной из ее солей. Настоящее изобретение относится к способу получения указанной жидкости и к способу осуществления гидроразрыва с применением указанной жидкости.

039739 B1

039739 B1

039739

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к новой жидкости для гидроразрыва, содержащей по меньшей мере одно расклинивающее средство и по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, полученный из гидратированной кристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты и/или по меньшей мере из одной из ее солей.

Настоящее изобретение также относится к способу осуществления гидроразрыва нетрадиционных подземных пластов-коллекторов нефти и газа с применением указанной композиции.

Уровень техники

Добыча нефти (углеводородов) и газа, содержащихся в нетрадиционных подземных пластах-коллекторах, разрабатывалась в течение нескольких лет и предусматривает открытие разрывов в пласте-коллекторе для экономически эффективной добычи нефти и газа.

Далее в описании уровня техники и настоящего изобретения "нетрадиционные подземные пласты-коллекторы" означают залежи, для которых требуются особые технологии извлечения, поскольку они не представлены в форме скопления в пористой и проницаемой породе (см. Les hydrocarbures de roche-mère en France Rapport provisoire - CGIET No. 2011-04-G - Министерство экологии, устойчивого развития, транспорта и жилищного строительства Франции, апрель 2011 г.). В случае газа из нетрадиционных источников можно упомянуть сланцевый газ, метан из угольных пластов и газ из плотных коллекторов. В случае нефти из нетрадиционных источников можно упомянуть тяжелую нефть, сланцевую нефть и нефть из плотных коллекторов.

Запасы, содержащиеся в нетрадиционных пластах-коллекторах, являются колоссальными и чрезвычайно широко распространенными в местах, ранее неиспользуемых, например, углеводороды коренных пород, такие как глинистый сланец, газ из плотных коллекторов и метан из угольных пластов. В США сланцевый газ широко используется и на данный момент составляет 46% всего природного газа, добываемого в США, тогда как он составлял лишь 28% в 1998 г. Обширные бассейны известны под названиями Barnett Shale, Ville Fayette Shale, Mowry Shale, Marcellus Shale, Utica Shale и т.д. Эксплуатация плотных пластов-коллекторов стала возможной вследствие развития технологий бурения.

Технологии добычи развились от вертикальных скважин до горизонтальных скважин, что уменьшило необходимое количество эксплуатационных скважин и занимаемую ими площадь земли, а также лучший охват объема пласта-коллектора для извлечения максимального количества газа или нефти. Однако значения проницаемости являются недостаточными для свободного движения углеводорода из коренной породы в скважину и, следовательно, обеспечения экономически целесообразной добычи значительных количеств газа или нефти. Следовательно, необходимо увеличить проницаемость и поверхность добычи с помощью операций интенсификации и, в частности, путем осуществления гидроразрыва породы, находящейся в контакте со скважиной.

Гидроразрыв.

Целью гидроразрыва является создание дополнительной проницаемости и обеспечение большей поверхности добычи газа и нефти. Действительно, низкая проницаемость, естественные препятствия в плотных слоях и снижение проницаемости вследствие операций бурения значительно ограничивают добычу. Газ или нефть, содержащиеся в нетрадиционном пласте-коллекторе, не могут свободно двигаться из породы к скважине без интенсификации.

Такие операции гидроразрыва в горизонтальных скважинах начали проводить в 1960 г. в Аппалачах, и на данный момент в США проведено несколько десятков тысяч процедур.

Технологии исследования, моделирования пласта-коллектора, бурения, цементирования и интенсификации стали намного более развитыми, и в них применяется оборудование, которое обеспечивает проведение таких операций за намного более короткое время с точным анализом результатов.

Интенсификация пласта-коллектора путем осуществления гидроразрыва.

Такие операции предусматривают закачивание воды под высоким давлением и с очень высоким расходом так, чтобы создать разрывы, которые распространяются перпендикулярно в эксплуатационных скважинах. Как правило, способ состоит из нескольких стадий создания разрывов вдоль длины горизонтальной скважины, что обеспечивает охват максимального объема пласта-коллектора.

Чтобы данные разрывы оставались открытыми, добавляют расклинивающее средство (например, песок, материалы на основе пластмассы или керамику определенного размера) так, чтобы предотвратить закрытие таких разрывов и поддерживать образованную капиллярность после завершения закачивания.

Только воды недостаточно для эффективной доставки расклинивающего средства, поскольку она характеризуется низкой вязкостью. Это ограничивает ее способность удерживать на месте расклинивающее средство в разрывах. Для решения данной проблемы были разработаны жидкости для гидроразрыва, которые содержат загущающее соединение или загущающие соединения.

По определению, соединение является загущающим, если оно увеличивает вязкость растворов, в которых оно растворено.

Кроме своих загущающих свойств соединение должно иметь конкретный реологический профиль. Соединение должно быть способно снижать вязкость так, чтобы не препятствовать транспорту и нагнетанию жидкости, содержащей расклинивающее средство, при высоком усилии сдвига, которое применя-

ют при закачивании жидкости для гидроразрыва. После закачивания то же соединение должно быть способно при уменьшении усилия сдвига обуславливать достаточную вязкость, чтобы удерживать расклинивающее средство в разрывах.

Следовательно, полимер должен придавать раствору свойства псевдопластичности, чтобы он характеризовался относительно низкой вязкостью при закачивании (при высоком усилии сдвига) и высокой вязкостью после уменьшения усилия сдвига, чтобы удерживать расклинивающее средство в виде суспензии в разрыве.

Также следует учитывать вязкоупругие свойства полимеров в растворе. Данная вязкая упругость и ее значение в заявке описаны в документе SPE 147206 (Fracturing Fluid Comprised of Components Sourced Solely from the Food Industry Provides Superior Proppant Transport - David Loveless, Jeremy Holsclaw, Rajesh Saini, Phil Harris, and Jeff Fleming, SPE, Halliburton) посредством визуальных наблюдений в статических или динамических экспериментах или посредством измерения реологических свойств, таких как измерение модулей вязкости и упругости (G' и G'') или измерение зависимости вязкости от усилия сдвига на реометрах. Соответственно, свойства упругости будут обеспечивать преимущество для обеспечения транспорта и суспендирования расклинивающего средства в разрыве.

Следовательно, выбор полимера не является очевидным, и в отношении него требуется тщательное реологическое исследование для получения удовлетворительных результатов.

Кроме загущающих соединений для водных растворов, известных из уровня техники, можно упомянуть естественные вещества, такие как гуаровые камеди, и их производные, такие как гидроксипропилгуар (HPG) или карбоксиметилгидроксипропилгуар (СМНPG); производные целлюлозы, такие как карбоксиметилцеллюлоза или гидроксипропилцеллюлоза. Такие соединения описаны, в частности, в патентах US 4033415, US 3888312 и US 4801389. В документе SPE 152596 (Hydraulic Fracturing 101: What Every Representative, Environmentalist, Regulator, Reporter, Investor, University Researcher, Neighbor and Engineer Should Know About Estimating Frac Risk and Improving Frac Performance in Unconventional Gas and Oil Wells - George E. King, Apache Corporation) подробно описаны последние достижения в отношении рабочих характеристик жидкостей для гидроразрыва.

Однако такие естественные вещества и, в частности, производные гуаровой камеди также являются пригодными в других вариантах применения, таких как пищевая или текстильная промышленность, и развитие разработки нетрадиционных месторождений с запасами нефти и газа составляет конкуренцию таким другим применениям. Это ограничивает доступность таких продуктов и вызывает проблемы в отношении ценообразования.

Другие нефтехимические соединения могут обладать загущающими свойствами. Можно упомянуть синтетические полимеры. Особенно известными являются поли(мет)акриламидами, необязательно частично гидролизованные, а также поли(мет)акрилаты и их сополимеры. Такие полимеры обеспечивают загущение вследствие их молярной массы и отталкивание ионов между цепями. Такие полимеры описаны в патентах GB 951147, US 3727689, US 3841402 или US 3938594. Механизм, определяющий вязкость, связан с увеличивающимся гидродинамическим объемом вследствие отталкивания внутри цепи, переплетения между цепями и т.д.

Однако в присутствии высокого содержания солей или в условиях применения при высокой температуре такие полимеры не проявляют значительного переплетения и отталкивания, что соответствует значительному уменьшению способности к загущению, особенно после воздействия усилия сдвига на стадии нагнетания. Более того, такие полимеры обычно не обладают достаточными вязкоупругими свойствами для удерживания расклинивающего средства в разрыве. Содержание таких полимеров нужно повышать до уровней, которые являются слишком высокими для обеспечения свойств суспензии расклинивающего средства. Такие уровни содержания не являются экономически целесообразными.

Полимеры, применяемые вследствие своих свойств загущения, преимущественно также могут представлять собой вещества, снижающие трение, которые уменьшают потерю заряда в турбулентных средах и значительно увеличивают расход при идентичных мощности и диаметре трубы.

Синтетические полимеры, содержащие 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту и/или ее соли, обладают представляющими интерес свойствами снижения трения в водном растворе. Такие полимеры также известны вследствие их сопротивления сдвигу и термическому разложению, в частности, в растворах солей. Однако получение полимера со сверхвысокой молекулярной массой, содержащего 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, является трудным с точки зрения возникновения проблем у полимеров в отношении растворимости при повышении их молекулярной массы. Таким образом, чтобы обеспечить явление оптимального снижения трения и обеспечить высокую вязкость, необходимо, чтобы полимер растворялся быстро, в частности, в растворе солей и характеризовался сверхвысокой молекулярной массой.

Описание изобретения

Авторы настоящего изобретения обнаружили и разработали жидкость для гидроразрыва, которая имеет крайне сильный эффект снижения трения и при этом обеспечивает улучшенный эффект загущения в растворе солей (в солевом растворе) или в растворе, не содержащем солей (в воде).

Более того, высокая растворимость полимера в жидкости для гидроразрыва, а также характеристики

его сульфонат-анионов предотвращают его адсорбцию породой, что обеспечивает восстановленную проводимость и, следовательно, увеличивает выход добычи нефти (углеводородов) и газа. Нефть (или виды нефти) из подземного пласта также называют сырой нефтью. В целом, она представляет собой смесь углеводородов.

Первый признак настоящего изобретения относится к применению жидкости для гидроразрыва, содержащей по меньшей мере одно расклинивающее средство и по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, полученный из гидратированной кристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты и/или по меньшей мере из одной из ее солей.

Второй признак настоящего изобретения относится к способу получения жидкости для гидроразрыва по меньшей мере с одним водорастворимым (со)полимером, полученным из гидратированной кристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты и/или по меньшей мере из одной из ее солей.

Третий признак настоящего изобретения относится к способу осуществления гидроразрыва нетрадиционного подземного пласта-коллектора нефти или газа с применением жидкости для гидроразрыва в соответствии с настоящим изобретением.

Четвертый признак настоящего изобретения относится к способу снижения трения с применением жидкости для гидроразрыва при выполнении гидроразрыва нетрадиционного подземного пласта-коллектора нефти или газа с применением жидкости для гидроразрыва в соответствии с настоящим изобретением.

По определению, водорастворимый (со)полимер представляет собой (со)полимер, который образует водный раствор без нерастворимых частиц, когда его растворяют в воде при перемешивании при 25°C и при концентрации 50 г·л⁻¹.

Расклинивающее средство может быть выбрано без ограничения из песка, керамики, боксита, стеклянных гранул и песка, пропитанного смолой. Оно составляет предпочтительно от 0,5 до 40%, более предпочтительно от 1 до 25% и еще более предпочтительно от 1,5 до 20% по весу жидкости для гидроразрыва.

Жидкость для гидроразрыва по настоящему изобретению предпочтительно получают из 0,001-1% по весу водорастворимого (со)полимера по настоящему изобретению, предпочтительно 0,002-0,2% по весу жидкости для гидроразрыва.

Жидкость для гидроразрыва может содержать другие соединения, известные специалисту в данной области техники, такие как указанные в документе SPE 152596, например

средства против набухания для глин, такие как хлорид калия или холинхлорид, и/или

биоциды, предотвращающие развитие бактерий, в частности сульфатовосстанавливающих бактерий, которые могут образовывать вязкие массы, уменьшающие значения площади пропускающей поверхности. Например, можно упомянуть глутаральдегид, который является наиболее применяемым, или формальдегид, или изотиазолиноны, и/или

восстановители кислорода, такие как бисульфит аммония, предотвращающие разрушение других компонентов вследствие окисления и коррозии напорных труб, и/или

антикоррозийные добавки, обеспечивающие защиту труб от окисления остаточным кислородом, при этом предпочтительным является N,N-диметилформамид, и/или

смазочные средства, такие как нефтяные дистилляты, и/или

хелаторы железа, такие как лимонная кислота, EDTA (этилендиаминтетрауксусная кислота), фосфонаты, и/или

продукты против образования налета, такие как фосфаты, фосфонаты, полиакрилаты или этиленгликоль.

Гидратированная кристаллическая форма 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты характеризуется порошковой рентгеновской дифрактограммой, содержащей пики при значениях угла 2θ, составляющих 10,58°, 11,2°, 12,65°, 13,66°, 16,28°, 18,45°, 20°, 20,4°, 22,5°, 25,5°, 25,88°, 26,47°, 28,52°, 30,28°, 30,8°, 34,09°, 38,19°, 40,69°, 41,82°, 43,74°, 46,04°. Неопределенность для этих пиков обычно составляет порядка 0,1°.

Рентгеновская кристаллография, радиокристаллография или рентгеновская дифрактометрия является аналитической методикой для изучения структуры кристаллического материала на атомном уровне. В ней используется физическое явление рентгеновской дифракции. Можно использовать дифрактометр с медным источником.

Порошок, полученный из определенной кристаллической фазы, всегда будет обеспечивать дифракционные пики в тех же направлениях. Поэтому эта дифрактограмма образует реальный комплекс характеристических признаков кристаллической фазы. Таким образом, можно определить природу каждой кристаллической фазы в смеси или чистого продукта.

Этот комплекс характеристических признаков является специфическим для каждого кристаллического органического или неорганического соединения и представлен в виде списка пиков с положениями при угле 2θ.

Эта методика используется для определения характеристик материала, особенно различных кристаллических форм, которые могут существовать для заданной химической молекулы.

Гидратированная кристаллическая форма 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты характеризуется инфракрасным спектром с преобразованием Фурье, содержащим пики при 3280 см⁻¹, 3126 см⁻¹, 1657 см⁻¹, 1595 см⁻¹, 1453 см⁻¹, 1395 см⁻¹, 1307 см⁻¹, 1205 см⁻¹, 1164 см⁻¹, 1113 см⁻¹, 1041 см⁻¹, 968 см⁻¹, 885 см⁻¹, 815 см⁻¹, 794 см⁻¹. Неопределенность для этих пиков обычно составляет порядка 8 см⁻¹. Преимущественно это спектр твердого вещества, полученного обычно в соли, такой как KBr.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье представляет собой анализ вибраций, излучаемых, поглощенных или распространяемых молекулами. Эта методика чувствительна к ближнему взаимодействию (влияние элементарной ячейки на связи). В большинстве случаев инфракрасные спектры с преобразованием Фурье для различных кристаллических систем значительно отличаются. Поэтому инфракрасный спектр с преобразованием Фурье отражает подробности о кристаллической структуре органического соединения.

В целом, и если не указано иное, рентгеновскую дифрактограмму и инфракрасный спектр получают при 20°C и атмосферном давлении, равном 1 атм (101325 Па).

Гидратированная кристаллическая форма 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты характеризуется минимальной энергией воспламенения, составляющей более 400 мДж, предпочтительно более 500 мДж (1 мДж = 10⁻³ Дж).

Минимальная энергия воспламенения представляет собой минимальную энергию, которую необходимо придать соединению, чтобы вызвать воспламенение. Энергия может быть электрической или тепловой. Минимальная энергия воспламенения является важной частью данных для учета риска взрыва при обращении с продуктом (перемещение, хранение, реагирование, формование и т.д.).

Минимальная энергия воспламенения зависит от свойств порошка (состава) и его макромолекулярной структуры (размер частиц, кристаллическая форма, удельная площадь поверхности).

Для твердых веществ эта энергия представляет собой минимальную энергию электрической искры, которая может воспламенить облако пыли. Чем выше минимальная энергия воспламенения, тем ниже риск, который представляет собой твердое вещество при использовании, обработке, хранении.

Минимальную энергию воспламенения измеряли согласно стандарту NF EN 13821.

Для гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты регистрируют 4 тепловых явления с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии при 70°C, 100°C, 150°C и 190°C. Относительная неопределенность при наблюдении данных явлений обычно составляет порядка 10°C, преимущественно 5°C или менее.

Тепловые явления измеряют с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). С помощью данной методики измеряют изменение теплоты, связанное с термическим денатурированием соединения, когда его нагревают с постоянной скоростью, например при скорости нагревания 10°C/мин.

Общепризнанно, что тепловое явление, которое происходит при 190°C (±10°C), относится к температуре плавления 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления настоящего изобретения, водорастворимый (со)полимер получают по меньшей мере из 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и/или по меньшей мере из одной из ее солей, при этом от 50 до 100 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты предпочтительно находится в гидратированной кристаллической форме и/или в форме по меньшей мере одной из ее солей, более предпочтительно от 70 до 100 мол.% и еще более предпочтительно 100 мол.%.

Водорастворимый (со)полимер предпочтительно получают из 1-100 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, предпочтительно 2-60 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, еще более предпочтительно 5-30 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты; еще более предпочтительно 5-15 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты; при этом от 50 до 100 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты преимущественно находится в гидратированной кристаллической форме и/или в форме по меньшей мере одной из ее солей, более преимущественно 70-100 мол.% и еще более преимущественно 100 мол.%.

Как правило, специалисту в данной области техники будет известно, как регулировать количество любых дополнительных мономеров (анионных, и/или катионных, и/или цвиттер-ионных), перечисленных ниже, для достижения 100 мол.%.

В целом, если не указано иное, "2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота в гидратированной кристаллической форме" обозначает кислотную форму и/или солевую форму. То же самое относится к анионным мономерам, которые могут означать кислотные и/или солевые формы, такие как, например, для акриловой кислоты.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения (со)полимер в соответствии с настоящим изобретением получают из такой солевой формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты в гидратированной кристаллической форме. Таким образом, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота предпочтительно частично или полностью превращена

в соль перед полимеризацией. Кислотная форма мономера может быть превращена в соль перед, и/или во время, и/или после (со)полимеризации мономера или мономеров.

Солевую форму преимущественно получают из соединения, выбранного из гидроксида щелочного или щелочно-земельного металла, оксида щелочного или щелочно-земельного металла, аммиака, амина со следующей формулой $NR_1R_2R_3$ (причем R_1 , R_2 и R_3 преимущественно представляют собой углеводородные группы, в частности алкильные группы) или карбоната щелочного или щелочно-земельного металла. Предпочтительным щелочным металлом является натрий.

Водорастворимый (со)полимер предпочтительно получают из гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и/или по меньшей мере из одной из ее солей и по меньшей мере из одного неионогенного мономера, и/или по меньшей мере одного анионного мономера, и/или по меньшей мере одного катионного мономера, и/или по меньшей мере одного цвиттер-ионного мономера.

Неионогенный мономер или неионогенные мономеры, которые можно использовать в пределах объема настоящего изобретения, можно выбрать, в частности, из группы, включающей водорастворимые виниловые мономеры. Предпочтительные мономеры, относящиеся к данному классу, представляют собой, например, акриламид, метакриламид, N-изопропилакриламид, N,N-диметилакриламид, N,N-диэтилакриламид и N-метилолакриламид. Также можно использовать следующие: N-винилформамид, N-винилацетамид, N-винилпиридин и N-винилпирролидон, N-винилимидазол, N-винилсукцинимид, акрилоилморфолин (АСМО), акрилоилхлорид, глицидилметакрилат, глицерилметакрилат, диацетонакриламид и изопренол. Предпочтительный неионогенный мономер представляет собой акриламид.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления водорастворимый (со)полимер предпочтительно получают из гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или по меньшей мере из одной из ее солей и из 1-99 мол.% неионогенного(ых) мономера(ов), предпочтительно 40-95 мол.% и более предпочтительно 45-90 мол.% в пересчете на общее количество мономеров. В данном случае (со)полимер предпочтительно получают из 1-99 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и/или по меньшей мере из одной из ее солей; и более предпочтительно 2-60 мол.%; при этом от 50 до 100 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты предпочтительно находится в гидратированной кристаллической форме и/или в форме по меньшей мере одной из ее солей, более предпочтительно 70-100 мол.% и еще более предпочтительно 100 мол.%.

Анионный(ые) мономер(ы), который(ые) можно использовать в пределах объема настоящего изобретения, можно выбрать из широкой группы. Такие мономеры могут иметь акриловую, винильную, малеиновую, фумаровую, малоновую, итаконовую, аллильную функциональные группы и содержат карбоксилатную, фосфонатную, фосфатную, сульфатную, сульфонатную группу или другую анионную группу. Анионный мономер может находиться в кислотной форме или в форме соли с щелочно-земельным металлом, соли с щелочным металлом или соли с аммонием. Примеры подходящих мономеров включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту, итаконовую кислоту, кротоновую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, акриламидоундекановую кислоту, 3-акриламидо-3-метилбутановую кислоту, малеиновый ангидрид; мономеры типа сильной кислоты, имеющие, например, функциональную группу типа сульфоновой кислоты или фосфоновой кислоты, например винилсульфоновой кислоты, винилфосфоновой кислоты, аллилсульфоновой кислоты, метилсульфоновой кислоты, 2-метилиденпропан-1,3-дисульфоновой кислоты, 2-сульфоэтилметакрилата, сульфопропилметакрилата, сульфопропилакрилата, аллилфосфоновой кислоты, стиролсульфоновой кислоты, 2-акриламидо-2-метилпропандисульфоновой кислоты; и водорастворимые соли таких мономеров, такие как их соли щелочного металла, щелочно-земельного металла или аммония. В данном списке упомянутые мономеры сильной кислоты, имеющие функциональную группу в виде сульфоновой кислоты, не включают гидратированную кристаллическую форму 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и/или ее солей.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления сополимер преимущественно получают из 1-99 мол.% анионного(ых) мономера(ов), предпочтительно 2-60 мол.% и более предпочтительно 3-50 мол.% в пересчете на общее количество мономеров. В данном случае такие доли в процентах также включают гидратированную кристаллическую форму 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и/или ее солей.

Катионный мономер или катионные мономеры, которые можно применять в объеме настоящего изобретения, могут быть выбраны из группы мономеров, полученных из звеньев акриламидного, акрилового, винильного, аллильного или малеинового типа, где такие мономеры имеют функциональную группу четвертичного фосфония или аммония. Следует упомянуть, в частности и неограничивающим способом, кватернизованный диметиламиноэтилакрилат, кватернизованный диметиламиноэтилакрилат, хлорид диметилдиаллиламмония (DADMAC), хлорид акриламидопропилтриметиламмония (АРТАС) и хлорид метакриламидопропилтриметиламмония (МАРТАС). Средство для кватернизации можно выбрать из алкилхлоридов, диалкилсульфатов или алкилгалогенидов. Предпочтительно средство для кватернизации выбрано из метилхлорида или диэтилсульфата.

Кислые соли получают посредством способов, известных специалисту в данной области техники, а

именно протонированием. Кватернизованные соли также получают способом, известным специалисту в данной области техники, в частности, с помощью проведения реакции с бензилхлоридом, метилхлоридом (MeCl), арилом, алкилхлоридами или диалкилсульфатами, такими как диметилсульфат.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления катионный мономер выбран из солей диаллилдидиламмония, таких как хлорид диаллилдидиметиламмония (DADMAC), кислых или кватернизованных солей диалкиламиноалкилакриламидов или метакриламидов, таких как, например, хлорид метакриламидопропилтриметиламмония (МАРТАС), хлорид акриламидопропилтриметиламмония (АРТАС).

Цвиттер-ионный мономер может представлять собой производное звена акриламидного, акрильного, винильного, аллильного или малеинового типа, при этом данный мономер имеет функциональную группу в виде амина или четвертичного аммония и кислотную функциональную группу карбоксильного (или карбоксилатного), сульфонового (или сульфонатного) или фосфорного (или фосфатного) типа. Следует упомянуть, в частности и неограничивающим образом, производные диметиламиноэтилакрилата, такие как 2-((2-(акрилоилокси)этил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((2-(акрилоилокси)этил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((2-(акрилоилокси)этил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат, [2-(акрилоилокси)этил](диметиламмоний)ацетат; производные диметиламиноэтилметакрилата, такие как 2-((2-(метакрилоилокси)этил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((2-(метакрилоилокси)этил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((2-(метакрилоилокси)этил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат, [2-(метакрилоилокси)этил](диметиламмоний)ацетат; производные диметиламинопропилакриламида, такие как 2-((3-акриламидопропил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((3-акриламидопропил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((3-акриламидопропил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат, [3-(акрилоилокси)пропил](диметиламмоний)ацетат; производные диметиламинопропилметилакриламида, такие как 2-((3-метакриламидопропил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((3-метакриламидопропил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((3-метакриламидопропил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат и [3-(метакрилоилокси)пропил](диметиламмоний)ацетат.

Мономеры с гидрофобной природой можно также использовать при получении водорастворимого (со)полимера, используемого в способе по настоящему изобретению. Они предпочтительно выбраны из группы, состоящей из сложных эфиров (мет)акриловой кислоты, имеющей алкильную, арилалкильную, пропоксильрованную или этоксилированную цепь; производных (мет)акриламида, имеющих алкильную, арилалкильную или диалкильную, арилалкилпропоксильрованную, этоксилированную, этоксилированную и пропоксильрованную или диалкильную цепь; алкиларилсульфонатов.

Если мономер, характеризующийся гидрофобной природой, применяют для получения водорастворимого (со)полимера, его количество преимущественно находится в диапазоне от 0,001 до 3 мол.% включительно в пересчете на общее количество мономеров.

Мономеры с флуоресцентной функциональной группой можно также использовать в пределах объема настоящего изобретения. Мономер с флуоресцентной функциональной группой можно выявить любым подходящим способом, например флуориметрией с помощью флуориметра с фиксированной длиной волны. В общем, мономер с флуоресцентной функциональной группой выявляют на максимумах возбуждения и излучения, что можно определить с помощью сканирующего флуориметра.

Мономеры, имеющие флуоресцентную функциональную группу, выбраны, например, из мономеров типа стиролсульфоната натрия или стиролсульфоновой кислоты.

Водорастворимый (со)полимер предпочтительно представляет собой анионный (со)полимер, содержащий акриламид и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту; при этом от 50 до 100 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты находится в гидратированной кристаллической форме и/или в форме по меньшей мере одной из ее солей. Предпочтительно он представляет собой трехзвенный полимер акриламида, акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты; при этом от 50 до 100 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты находится в гидратированной кристаллической форме и/или в форме по меньшей мере одной из ее солей. В обоих случаях (со)полимер может быть частично или полностью постгидролизированным.

Водорастворимый (со)полимер предпочтительно получают из 1-99 мол.% анионного(анионных) мономера(мономеров), более предпочтительно из 2-60 мол.%, где такие доли в процентах предусматривают мономер, соответствующий гидратированной кристаллической форме 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или одной из ее солей.

В предпочтительном варианте водорастворимый (со)полимер в соответствии с настоящим изобретением является анионным или амфотерным и его получают из 1-99 мол.% анионных мономеров, при этом такие доли в процентах предусматривают мономер, соответствующий гидратированной кристаллической форме 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или одной из ее солей. Водорастворимый (со)полимер в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно представляет собой сополимер соли гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты и акриламида.

Водорастворимый (со)полимер в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно представляет собой анионный полимер, полученный посредством сополимеризации соли в гидратированной

кристаллической форме 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с солью акриловой кислоты, или анионный полимер, полученный посредством сополимеризации соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты в гидратированной кристаллической форме с неионогенным способом подвергаться гидролизу мономером.

Неионогенный способный подвергаться гидролизу мономер предпочтительно выбран из акриламида, метакриламида, N-монопроизводных акриламида или метакриламида, N,N-производных акриламида или метакриламида и сложных эфиров акриловой или метакриловой кислоты. Предпочтительный неионогенный мономер представляет собой акриламид.

В соответствии с настоящим изобретением применяемый водорастворимый (со)полимер может иметь линейную, разветвленную, звездообразную, гребневидную или блочную структуру. Такие структуры могут быть получены путем подбора инициатора, средства для переноса цепей, методики полимеризации, такой как контролируемая радикальная полимеризация, известная как RAFT (обратимая передача цепи по механизму присоединение-фрагментация), NMP (нитроксид-опосредованная полимеризация) или ATRP (радикальная полимеризация с переносом атома), внедрение структурных мономеров или концентрирование и т.д.

Согласно настоящему изобретению водорастворимый (со)полимер преимущественно является линейным или структурированным. Структурированный (со)полимер означает нелинейный (со)полимер, который содержит боковые цепи с получением, при растворении данного (со)полимера в воде, состояния с высоким спутыванием, что приводит к очень высоким значениям вязкости при низких градиентах. Водорастворимый (со)полимер согласно настоящему изобретению обычно несшитый.

Водорастворимый (со)полимер может быть, помимо прочего, структурирован

с помощью по меньшей мере одного структурообразующего средства, которое может быть выбрано из группы, включающей ненасыщенные мономеры полиэтилена (содержащие по меньшей мере две ненасыщенные функциональные группы), такие как, например, винил, аллил, акриловые функциональные группы и функциональные эпоксигруппы, и, например, могут быть указаны метилен-бис-акриламид (МБА), триаллиламин, хлорид тетрааллиламмония или 1,2-дигидроксиэтилен-бис-(N-акриламид), и/или с помощью макроинициаторов, таких как полипероксиды, полиазосоединения и полимеры, представляющие собой средства для переноса цепи, такие как (со)полимеры полимеркаптана и полиолы, и/или

с помощью функционализированных полисахаридов.

Количество средства для обеспечения разветвления/сшивания в мономерной смеси преимущественно составляет менее 4 вес.% в пересчете на содержание мономеров, более предпочтительно менее 1% и еще более предпочтительно менее 0,5%. В соответствии с конкретным вариантом осуществления оно может быть по меньшей мере эквивалентным 0,00001 вес.% в пересчете на содержание мономеров.

В общем, (со)полимер не требует разработки какого-либо конкретного способа полимеризации. Конечно, его можно получать согласно методикам полимеризации, известным специалисту в данной области техники. В частности, они могут представлять собой полимеризацию в растворе, полимеризацию в геле, полимеризацию осаждением, полимеризацию в эмульсии (водной или обратной), суспензионную полимеризацию, полимеризацию с реакционной экструзией или мицеллярную полимеризацию.

Полимеризация обычно представляет собой свободнорадикальную полимеризацию, предпочтительно путем полимеризации обратной эмульсии или полимеризации в геле. Под свободнорадикальной полимеризацией авторы настоящего изобретения понимают свободнорадикальную полимеризацию с помощью УФ-инициаторов, инициаторов, представляющих собой азосоединения, окислительно-восстановительных или термических инициаторов, а также методик контролируемой радикальной полимеризации (CRP) или матричной полимеризации.

Согласно конкретному варианту осуществления настоящего изобретения (со)полимер можно затем гидролизовать. Последующий гидролиз представляет собой реакцию (со)полимера после полимеризации. Данная стадия заключается в проведении реакции гидролизующих функциональных групп на преимущественно неионогенных мономерах, более преимущественно амидных или сложноэфирных функциональных групп, со средством для гидролиза. Данное средство для гидролиза может представлять собой фермент, ионообменную смолу или щелочной металл. Предпочтительно средство для гидролиза представляет собой основание. Во время данной стадии последующего гидролиза (со)полимера число функциональных групп карбоновой кислоты увеличивается. Осуществление реакции между основными и амидными или сложноэфирными функциональными группами, присутствующими в (со)полимере, обеспечивает образование карбоксилатных групп.

Согласно настоящему изобретению (со)полимер может находиться в форме жидкости, геля или твердого вещества, когда его получение включает стадию высушивания, такую как высушивание распылением, сушка во вращающемся барабане, высушивание с помощью электромагнитного излучения, например высушивание под воздействием микроволн, или сушка в псевдооживленном слое.

Согласно конкретному варианту осуществления водорастворимый (со)полимер может содержать по меньшей мере одну группу с LCST.

Согласно общим знаниям специалиста в данной области техники группы с LCST соответствуют группам, растворимость которых в воде для определенной концентрации изменяется за пределами неко-

торой температуры и зависит от содержания солей. Она представляет собой группу с температурой перехода при нагревании, определяющей недостаток ее аффинности с растворяющей средой. Отсутствие аффинности с растворителем приводит к помутнению или потере прозрачности, что может быть вызвано осаждением, агрегацией, образованием геля или увеличением вязкости среды. Минимальная температура перехода известна как "LCST" (нижняя критическая температура растворения). Для каждой концентрации группы с LCST наблюдали температуру перехода при нагревании. Она выше, чем LCST, которая является минимальной точкой на кривой. Ниже этой температуры полимер растворим в воде; выше этой температуры полимер теряет свою способность растворяться в воде.

Согласно конкретному варианту осуществления водорастворимый (со)полимер может содержать по меньшей мере одну группу с UCST.

Согласно общим знаниям специалиста в данной области техники группы с UCST соответствуют группам, растворимость которых в воде для определенной концентрации изменяется за пределами некоторой температуры и зависит от содержания солей. Она представляет собой группу с температурой перехода при охлаждении, определяющей недостаток ее аффинности с растворяющей средой. Отсутствие аффинности с растворителем приводит к помутнению или потере прозрачности, что может быть вызвано осаждением, агрегацией, образованием геля или увеличением вязкости среды. Максимальная температура перехода известна как "UCST" (верхняя критическая температура растворения). Для каждой концентрации группы с UCST наблюдали температуру перехода при охлаждении. Она ниже, чем UCST, которая является максимальной точкой на кривой. Выше этой температуры (со)полимер растворим в воде; ниже этой температуры (со)полимер теряет свою способность растворяться в воде.

Согласно настоящему изобретению водорастворимый (со)полимер преимущественно характеризуется высокой молекулярной массой. "Высокомолекулярный" обозначает значения молекулярной массы, составляющие по меньшей мере 0,5 млн г/моль, предпочтительно от 10 до 40 млн г/моль, более предпочтительно от 15 до 30 млн г/моль. Молекулярная масса понимается как средневесовая молекулярная масса. Ее измеряют посредством измерения характеристической вязкости (формула Марка-Хаувинка).

Перед применением в жидкости для гидроразрыва водорастворимый (со)полимер в соответствии с настоящим изобретением может находиться в различных твердых или жидких формах. Предпочтительно он находится в форме порошка, обратной эмульсии типа "вода в масле" или водной или масляной многофазной суспензии частиц.

Второй признак настоящего изобретения относится к способу получения жидкости для гидроразрыва, содержащей по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, полученный из гидратированной кристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты и/или по меньшей мере одной из ее солей, в котором (со)полимер обеспечивают в воде или солевом растворе, и в котором водорастворимый (со)полимер до образования жидкости для гидроразрыва находится

либо в форме порошка;

либо в форме обратной эмульсии типа "вода в масле";

либо в форме водной или масляной многофазной суспензии частиц.

Способ получения жидкости для гидроразрыва в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно включает стадию добавления в жидкость по меньшей мере одного расклинивающего средства, описанного ранее.

Когда водорастворимый (со)полимер, применяемый в жидкости для гидроразрыва, до образования жидкости для гидроразрыва находится в форме порошка, размер частиц составляет предпочтительно менее 1,5 мм, более предпочтительно менее 850 мкм, еще более предпочтительно менее 200 мкм.

Размер частиц относится к среднему диаметру, измеренному с помощью анализатора частиц с лазерной дифракцией в соответствии с традиционными методиками, которыми владеет специалист в данной области техники. Пример устройства, предназначенного для измерения среднего диаметра, представляет собой Mastersizer от Malvern Instruments.

Когда водорастворимый (со)полимер, применяемый в жидкости для гидроразрыва, до образования жидкости для гидроразрыва находится в форме обратной эмульсии типа "вода в масле", концентрация (со)полимера в эмульсии предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 60 вес.% включительно, более предпочтительно от 15 до 40 вес.% в пересчете на вес эмульсии. В предпочтительном варианте обратная эмульсия типа "вода в масле" содержит по весу от 0,01 до 70% органической и/или неорганической соли, предпочтительно от 5 до 20 вес.% в пересчете на вес эмульсии. Соли могут быть выбраны без ограничения из хлорида натрия, сульфата натрия, бромида натрия, сульфата аммония, хлорида аммония, хлорида лития, бромида лития, хлорида калия, бромида калия, сульфата магния, сульфата алюминия и их смесей. Предпочтительные соли представляют собой хлорид аммония и сульфат аммония.

Когда водорастворимый (со)полимер, применяемый в жидкости для гидроразрыва, до образования жидкости для гидроразрыва находится в форме водной многофазной суспензии частиц, (со)полимер предпочтительно находится в форме суспензии.

В данном случае водорастворимый (со)полимер, применяемый в жидкости для гидроразрыва, до образования жидкости для гидроразрыва находится в форме водной многофазной суспензии частиц, содержащей

i) от 15 до 60 вес.% по меньшей мере одного водорастворимого (со)полимера в соответствии с настоящим изобретением в форме твердых частиц со средним размером в диапазоне от 5 до 500 мкм включительно;

ii) от 15 до 45 вес.% по меньшей мере одной соли щелочного металла и/или по меньшей мере одной соли щелочно-земельного металла;

iii) по меньшей мере одно средство для увеличения вязкости, отличное от водорастворимого (со)полимера в соответствии с настоящим изобретением;

iv) по меньшей мере 10 вес.% воды; и

при этом указанная суспензия характеризуется вязкостью по Брукфильду в диапазоне от 500 до 20000 сП включительно при температуре 20°C, и указанная суспензия характеризуется плотностью в диапазоне от 1,1 до 2 кг·л⁻¹ включительно.

Когда водорастворимый (со)полимер, применяемый в жидкости для гидроразрыва, находится в форме масляной многофазной суспензии частиц, указанная суспензия содержит предпочтительно

i) от 15 до 60 вес.% по меньшей мере одного водорастворимого (со)полимера в соответствии с настоящим изобретением в форме твердых частиц со средним размером в диапазоне от 5 до 500 мкм включительно;

ii) по меньшей мере одно средство для увеличения вязкости, отличное от водорастворимого (со)полимера в соответствии с настоящим изобретением;

iii) по меньшей мере 10 вес.% масла; и

при этом указанная суспензия характеризуется вязкостью по Брукфильду в диапазоне от 500 до 20000 сП включительно при температуре 20°C, и указанная суспензия характеризуется плотностью в диапазоне от 0,6 до 1,4 кг·л⁻¹ включительно.

Вязкость по Брукфильду измеряют с помощью вискозиметра Брукфильда, на котором установлен шпиндель LV, причем шпиндель способен вращаться со скоростью, например, 30 об/мин, при этом измерение проводят преимущественно при 20°C. Плотность измеряют при 20°C при давлении 1 атм, т.е. 101325 Па.

Третий признак настоящего изобретения относится к способу осуществления гидроразрыва нетрадиционного подземного пласта-коллектора нефти или газа, включающему получение жидкости для гидроразрыва, описанной ранее, и закачивание указанной жидкости для гидроразрыва в подземный пласт.

Закачивание выполняют под давлением так, чтобы создать разрывы, распределенные по всей эксплуатационной скважине.

Необязательно до, во время или после создания разрывов в пласт-коллектор закачивают по меньшей мере одно окисляющее соединение и/или по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество.

Закачивание поверхностно-активного вещества обеспечивает снижение вязкости, обусловленной применением (со)полимера, посредством ингибирования гидрофобных межцепочечных взаимодействий, при этом закачивание окисляющего соединения обеспечивает разрушение (со)полимера. В обоих случаях закачивание позволяет восстановить вязкость жидкости, близкую к вязкости воды.

Окисляющие соединения, которые могут быть упомянуты, включают отбеливатель (водные растворы гипохлоритной соли), пероксид водорода, озон, хлорамины, персульфаты, перманганаты или перхлораты.

Химическая природа поверхностно-активного (поверхностно-активных) вещества(веществ) не критична. Они могут быть анионными, неионогенными, амфотерными, цвиттер-ионными и/или катионными. Предпочтительно поверхностно-активное(поверхностно-активные) вещество(вещества) по настоящему изобретению несет(несут) анионные заряды.

Предпочтительно применяемые поверхностно-активные вещества выбраны из анионных поверхностно-активных веществ и их цвиттер-ионов, выбранных из группы, включающей алкилсульфат, алкилэфирсульфат, арилалкилсульфат, арилалкилэфирсульфат, алкилсульфонат, алкилэфирсульфонат, арилалкилсульфонат, арилалкилэфирсульфонат, алкилфосфат, алкилэфирфосфат, арилалкилфосфат, арилалкилэфирфосфат, алкилфосфонат, алкилэфирфосфонат, арилалкилфосфонат, арилалкилэфирфосфонат, алкилкарбоксилат, алкилэфиркарбоксилат, арилалкилкарбоксилат, арилалкилэфиркарбоксилат, алкилполиэфиры, производные арилалкилполиэфира и т.д.

Алкильная цепь обозначает цепь из 6-24 атомов углерода, разветвленную или неразветвленную, с несколькими звеньями или без них, которая может необязательно предусматривать один или более гетероатомов (O, N, S). Арилалкильная цепь обозначает цепь из 6-24 атомов углерода, разветвленную или неразветвленную, которая предусматривает одно или более ароматических колец и может необязательно содержать один или более гетероатомов (O, N, S).

Наиболее часто используемые из соображений стоимости, устойчивости и доступности поверхностно-активные вещества относятся к сульфонатному или сульфатному типу и представлены в форме солей щелочных металлов или аммония.

Четвертый признак настоящего изобретения относится к способу снижения трения жидкости для гидроразрыва при выполнении гидроразрыва нетрадиционных подземных пластов-коллекторов нефти

или газа, включающему получение жидкости для гидроразрыва, описанной ранее, и закачивание указанной жидкости для гидроразрыва в подземный пласт.

Снижение трения позволяет уменьшить или устранить потери на трение при закачивании жидкости для гидроразрыва.

Настоящее изобретение и вытекающие из него преимущества станут ясны из нижеследующих иллюстративных вариантов осуществления.

Примеры

Синтез полимера.

Полимеры 1 и 2 (постгидролизированные сополимеры АТБС/акриламида).

Полимер 1 (АТБС в гидратированной кристаллической форме).

В 2000-мл химический стакан добавляли 761,9 г деионизированной воды, 574,2 г 50% раствора акриламида, 35,9 г 50% гидроксида натрия, 11,7 г мочевины и 116,3 г кристаллов 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (гидратированной кристаллической формы).

Полученный раствор охлаждали до температуры от 0 до 5°C и переносили в реактор для адиабатической полимеризации, затем барботировали азотом в течение 30 мин с удалением всех следовых количеств растворенного кислорода.

Затем в реактор добавляли следующее:

0,45 г 2,2'-азобисизобутиронитрила,

1,5 мл 5-г/л раствора 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорида,

1,5 мл раствора, содержащего 1 г/л гипофосфита натрия,

2,25 мл раствора, содержащего 1 г/л трет-бутил-гидропероксида,

3,0 мл раствора, содержащего 1 г/л гексагидрата сульфата аммония-железа(II) (соль Мора).

Через несколько минут подачу азота прекращали и реактор закрывали. Реакция полимеризации происходила в течение 2-5 ч до достижения пика температуры. Полученный гель измельчали до частиц размером в диапазоне от 1 до 6 мм включительно.

500,0 г ранее измельченного геля затем смешивали с 18,0 г 50% гидроксида натрия, смесь доводили до температуры 90°C и выдерживали при ней в течение периода 90 мин.

Гель затем высушивали и измельчали с получением полимера в форме порошка.

Полимер 2 (АТБС не в гидратированной кристаллической форме).

Полимер 2 получали аналогично полимеру 1, заменяя гидратированную кристаллическую форму 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой, которая не является гидратированной кристаллической формой.

Полимеры 3 и 4 (трехзвенные полимеры акриловой кислоты/АТБС/акриламида).

Полимер 3 (АТБС в гидратированной кристаллической форме).

В 2000-мл химический стакан добавляли 542,1 г деионизированной воды, 558,7 г 50% раствора акриламида, 104,8 г 50% гидроксида натрия, 75,5 г ледяной акриловой кислоты, 15,3 г мочевины и 203,6 г кристаллов 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

Полученный раствор охлаждали до температуры от 0 до 5°C и переносили в реактор для адиабатической полимеризации, затем барботировали азотом в течение 30 мин с удалением всех следовых количеств растворенного кислорода.

Затем в реактор добавляли следующее:

1,13 г 2,2'-азобисизобутиронитрила,

1,5 мл 15-г/л раствора 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорида,

1,5 мл раствора, содержащего 3 г/л гипофосфита натрия,

0,75 мл раствора, содержащего 1 г/л трет-бутил-гидропероксида,

2,25 мл раствора, содержащего 1 г/л персульфата натрия,

1,5 мл раствора, содержащего 2 г/л гексагидрата сульфата аммония-железа(II) (соль Мора).

Через несколько минут подачу азота прекращали и реактор закрывали. Реакция полимеризации происходила в течение 1-5 ч до достижения пика температуры. Полученный гель измельчали до частиц размером в диапазоне от 1 до 6 мм включительно.

Гель затем высушивали и измельчали с получением полимера в форме порошка.

Полимер 4 (АТБС не в гидратированной кристаллической форме).

Полимер 4 получали аналогично полимеру 3, заменяя гидратированную кристаллическую форму 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислотой, которая не является гидратированной кристаллической формой.

Полимеры 5 и 6 (гомополимеры АТБС).

Полимер 5 (АТБС в гидратированной кристаллической форме).

В 2000-мл химический стакан добавляли 390,5 г деионизированной воды, 262 г 50% гидроксида натрия и 847,5 г кристаллов 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

Полученный раствор охлаждали до температуры от 5 до 10°C и переносили в реактор для адиабатической полимеризации, затем барботировали азотом в течение 30 мин с удалением всех следовых количеств растворенного кислорода.

Затем в реактор добавляли следующее:

0,45 г 2,2'-азобисизобутиронитрила,

1,5 мл раствора, содержащего 2,5 г/л 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорида,

1,5 мл раствора, содержащего 1 г/л гипофосфита натрия,

1,5 мл раствора, содержащего 1 г/л трет-бутил-гидропероксида,

1,5 мл раствора, содержащего 1 г/л гексагидрата сульфата аммония-железа(II) (соль Мора).

Через несколько минут подачу азота прекращали и реактор закрывали. Реакция полимеризации происходила в течение 2-5 ч до достижения пика температуры. Полученный гель измельчали и высушивали с получением крупного порошка, который, в свою очередь, измельчали и просеивали с получением полимера в форме порошка.

Полимер 6 (ATBS не в гидратированной кристаллической форме).

Полимер 6 получали аналогично полимеру 5, заменяя гидратированную кристаллическую форму 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислотой, которая не является гидратированной кристаллической формой.

Полимеры 7 и 8 (сополимеры ATBS/акриламида).

Полимер 7 (ATBS не в гидратированной кристаллической форме).

В 2000-мл химический стакан добавляли 549,5 г деионизированной воды, 520,5 г 50% раствора акриламида, 97,6 г 50% гидроксида натрия, 16,2 г мочевины и 316,2 г кристаллов 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты.

Полученный раствор охлаждали до температуры от 0 до 5°C и переносили в реактор для адиабатической полимеризации, затем барботировали азотом в течение 30 мин с удалением всех следовых количеств растворенного кислорода.

Затем в реактор добавляли следующее:

0,75 г 2,2'-азобисизобутиронитрила,

1,5 мл 5-г/л раствора 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорида,

1,5 мл раствора, содержащего 3 г/л гипофосфита натрия,

2,25 мл раствора, содержащего 1 г/л трет-бутил-гидропероксида,

2,25 мл раствора, содержащего 1 г/л гексагидрата сульфата аммония-железа(II) (соль Мора).

Через несколько минут подачу азота прекращали и реактор закрывали. Реакция полимеризации происходила в течение 1-5 ч до достижения пика температуры. Полученный гель измельчали до частиц размером в диапазоне от 1 до 6 мм включительно.

Гель затем высушивали и измельчали с получением полимера в форме порошка.

Полимер 8 (ATBS не в гидратированной кристаллической форме).

Полимер 8 получали аналогично полимеру 7, заменяя гидратированную кристаллическую форму 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислотой, которая не является гидратированной кристаллической формой.

Пример 2. Получение жидкостей для гидроразрыва.

Полимеры 1-8 в форме порошка растворяли при перемешивании при концентрации 10000 ppm в солевом растворе, состоящем из воды, 85 г хлорида натрия (NaCl) и 33,1 г хлорида кальция (CaCl₂, 2H₂O) на 1 солевого раствора.

Полученные солевые растворы полимеров затем закачивали в концентрации 0,05 pptg в рециркулирующий солевой раствор для следующих испытаний с помощью гидравлического испытательного стенда замкнутого типа.

Пример 3. Испытания на снижение трения в гидравлическом испытательном стенде замкнутого типа.

Чтобы оценить снижение трения для каждого из полимеров 1-8, резервуар в гидравлическом испытательном стенде замкнутого типа заполняли 20 л солевого раствора (солевого раствора, описанного в примере 2). Затем солевой раствор подвергали рециркуляции в гидравлическом испытательном стенде замкнутого типа при скорости 24 галлона в минуту. В рециркулируемый солевой раствор добавляли полимер при концентрации 0,5 pptg. Процент снижения трения, таким образом, определяли посредством измерения изменений давления, измеренных внутри гидравлического испытательного стенда замкнутого типа.

Фиг. 1-4 представляют собой графики, на которых показан процент снижения трения в зависимости от времени для каждого типа полимера (фиг. 1: постгидролизированные, фиг. 2: трехзвенные полимеры, фиг. 3: сополимеры, фиг. 4: гомополимеры).

На данных фигурах показано, что закачиваемые жидкости в соответствии с настоящим изобретением обеспечивают снижение трения. Действительно, когда полимеры содержат ATBS в гидратированной кристаллической форме, трение снижается.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Жидкость для гидроразрыва, содержащая воду, по меньшей мере одно расклинивающее средство,

выбранное из песка, керамики, боксита, стеклянных гранул и песка, пропитанного смолой, и по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, полученный из гидратированной кристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты (АТBS) и/или по меньшей мере одной из ее солей или из гидратированной кристаллической формы АТBS и/или по меньшей мере одной из ее солей и по меньшей мере одного неионогенного мономера, и/или по меньшей мере одного анионного мономера, и/или по меньшей мере одного катионного мономера, и/или по меньшей мере одного цвиттер-ионного мономера;

при этом гидратированная кристаллическая форма АТBS до полимеризации характеризуется порошковой рентгеновской дифрактограммой, содержащей пики при значениях угла 2θ , составляющих $10,58^\circ$, $11,2^\circ$, $12,65^\circ$, $13,66^\circ$, $16,28^\circ$, $18,45^\circ$, 20° , $20,4^\circ$, $22,5^\circ$, $25,5^\circ$, $25,88^\circ$, $26,47^\circ$, $28,52^\circ$, $30,28^\circ$, $30,8^\circ$, $34,09^\circ$, $38,19^\circ$, $40,69^\circ$, $41,82^\circ$, $43,74^\circ$, $46,04^\circ$.

2. Жидкость для гидроразрыва по п.1, отличающаяся тем, что водорастворимый (со)полимер получен из гидратированной кристаллической формы АТBS и/или по меньшей мере из одной из ее солей.

3. Жидкость для гидроразрыва по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что водорастворимый (со)полимер получен из гидратированной кристаллической формы АТBS и/или по меньшей мере из одной из ее солей и по меньшей мере из одного неионогенного мономера, и/или по меньшей мере одного анионного мономера, и/или по меньшей мере одного катионного мономера, и/или по меньшей мере одного цвиттер-ионного мономера.

4. Жидкость для гидроразрыва по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что АТBS в гидратированной кристаллической форме частично или полностью превращена в соль перед полимеризацией.

5. Жидкость для гидроразрыва по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что водорастворимый (со)полимер является анионным или амфотерным и предусматривает от 1 до 99 мол.% анионных мономеров.

6. Жидкость для гидроразрыва по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что водорастворимый (со)полимер представляет собой сополимер соли гидратированной кристаллической формы АТBS и акриламида.

7. Жидкость для гидроразрыва по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что водорастворимый (со)полимер представляет собой анионный полимер, полученный посредством сополимеризации соли гидратированной кристаллической формы АТBS с солью акриловой кислоты, или анионный полимер, полученный посредством сополимеризации соли АТBS в гидратированной кристаллической форме с неионогенным способным подвергаться гидролизу мономером.

8. Жидкость для гидроразрыва по любому из предыдущих пунктов, отличающаяся тем, что жидкость для гидроразрыва содержит от 0,001 до 1 вес.% водорастворимого (со)полимера, полученного из гидратированной кристаллической формы АТBS и/или по меньшей мере из одной из ее солей.

9. Способ получения жидкости для гидроразрыва по любому из пп.1-8, предусматривающий обеспечение по меньшей мере одного водорастворимого (со)полимера, полученного из гидратированной кристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты (АТBS) и/или по меньшей мере из одной из ее солей или из гидратированной кристаллической формы АТBS и/или по меньшей мере одной из ее солей и по меньшей мере одного неионогенного мономера, и/или по меньшей мере одного анионного мономера, и/или по меньшей мере одного катионного мономера, и/или по меньшей мере одного цвиттер-ионного мономера, в воде или солевом растворе, и при этом водорастворимый (со)полимер до образования жидкости для гидроразрыва находится

либо в форме порошка;

либо в форме обратной эмульсии типа "вода в масле";

либо в форме водной или масляной многофазной суспензии частиц;

при этом способ включает стадию добавления в жидкость по меньшей мере одного расклинивающего средства, выбранного из песка, керамики, боксита, стеклянных гранул и песка, пропитанного смолой.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что водорастворимый (со)полимер до образования жидкости для гидроразрыва находится в форме порошка, характеризующегося размером частиц менее $1,5\text{ мкм}$, предпочтительно менее 850 мкм , еще более предпочтительно менее 200 мкм .

11. Способ по п.9, отличающийся тем, что водорастворимый (со)полимер до образования жидкости для гидроразрыва находится в форме обратной эмульсии типа "вода в масле", при этом концентрация (со)полимера в эмульсии предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 60 вес.% включительно, предпочтительно от 15 до 40 вес.% в пересчете на вес эмульсии.

12. Способ по любому из пп.9 или 11, отличающийся тем, что водорастворимый (со)полимер до образования жидкости для гидроразрыва находится в форме обратной эмульсии типа "вода в масле", содержащей по весу от 0,01 до 70% органической и/или неорганической соли, предпочтительно от 5 до 20 вес.% в пересчете на вес эмульсии.

13. Способ по п.9, отличающийся тем, что водорастворимый (со)полимер до образования жидкости для гидроразрыва находится в форме водной многофазной суспензии частиц, содержащей

i) от 15 до 60 вес.% по меньшей мере одного водорастворимого (со)полимера в форме твердых частиц со средним размером в диапазоне от 5 до 500 мкм включительно;

ii) от 15 до 45 вес.% по меньшей мере одной соли щелочного металла и/или по меньшей мере одной соли щелочно-земельного металла;

iii) по меньшей мере одно средство для увеличения вязкости, отличное от водорастворимого (со)полимера;

iv) по меньшей мере 10 вес.% воды;

при этом указанная суспензия характеризуется вязкостью по Брукфильду в диапазоне от 500 до 20000 сП включительно при температуре 20°C, и указанная суспензия характеризуется плотностью в диапазоне от 1,1 до 2 кг·л⁻¹ включительно.

14. Способ по п.9, отличающийся тем, что водорастворимый (со)полимер до образования жидкости для гидроразрыва находится в форме масляной многофазной суспензии частиц, содержащей

i) от 15 до 60 вес.% по меньшей мере одного водорастворимого (со)полимера в форме твердых частиц со средним размером в диапазоне от 5 до 500 мкм включительно;

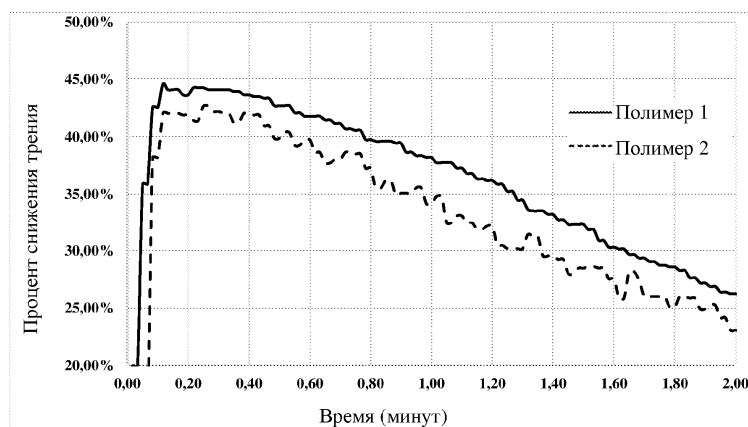
ii) по меньшей мере одно средство для увеличения вязкости, отличное от водорастворимого (со)полимера;

iii) по меньшей мере 10 вес.% масла;

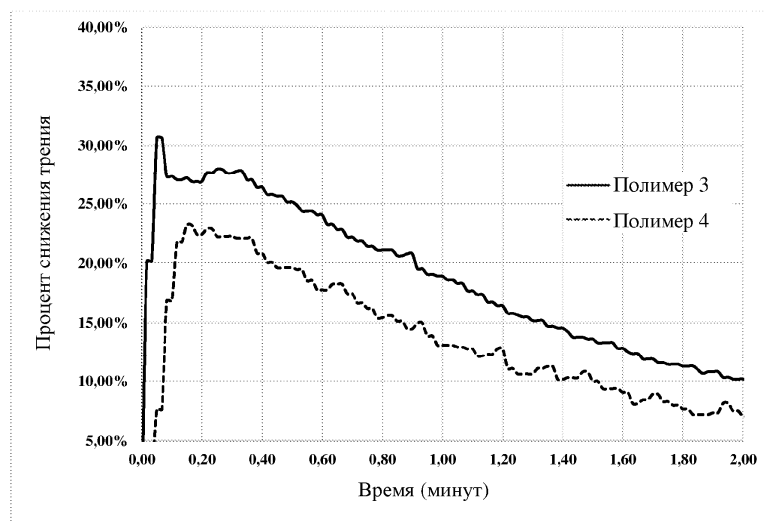
при этом указанная суспензия характеризуется вязкостью по Брукфильду в диапазоне от 500 до 20000 сП включительно при температуре 20°C, и указанная суспензия характеризуется плотностью в диапазоне от 0,6 до 1,4 кг·л⁻¹ включительно.

15. Способ осуществления гидроразрыва нетрадиционного подземного пласта-коллектора нефти или газа, предусматривающий получение жидкости для гидроразрыва по любому из пп.1-8 способом по любому из пп.9-14 и закачивание указанной жидкости для гидроразрыва в подземный пласт.

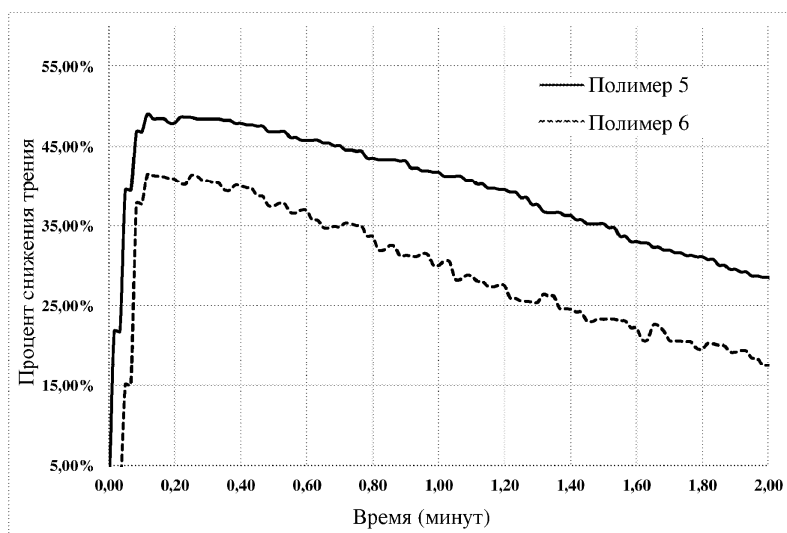
16. Способ снижения трения жидкости для гидроразрыва при выполнении гидроразрыва нетрадиционных подземных пластов-коллекторов нефти или газа, предусматривающий получение жидкости для гидроразрыва по любому из пп.1-8 способом по любому из пп.9-14 и закачивание указанной жидкости для гидроразрыва в подземный пласт.



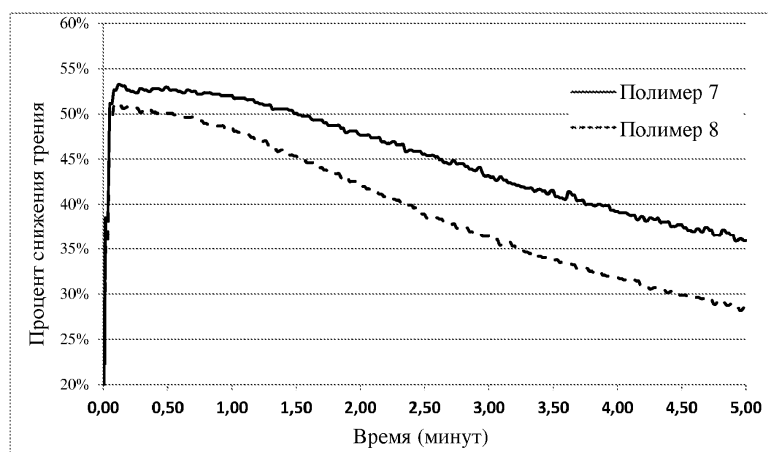
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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