(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 041934 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.12.15

(21) Номер заявки
202191551

(22) Дата подачи заявки
2019.12.13

(51) Int. Cl. ***C09K 8/74*** (2006.01)
C09K 8/92 (2006.01)
E21B 43/16 (2006.01)
E21B 43/27 (2006.01)

(54) НАНОЭМУЛЬСИЯ ТИПА ВОДА-В-МАСЛЕ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩАЯ СТИМУЛЯЦИЮ ПЛАСТА БЕЗ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕЩИН, И СПОСОБ ЕЁ ПОЛУЧЕНИЯ

(31) **P1800433**
(32) **2018.12.18**
(33) **HU**
(43) **2021.11.08**
(86) **PCT/HU2019/050056**
(87) **WO 2020/128543 2020.06.25**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
МОЛ МАДЬЯР ОЛАЙ- ЭШ ГАЗИПАРИ НЬИЛЬВАНОСАН МЮКЁДЁ РЕСВЕНЬТАРШАШАГ (HU)

(72) Изобретатель:
Пушкаш Шандор, Декань Имре, Юхас Адам, Кальман Дьюла (HU)

(74) Представитель:
Хмара М.В., Осипов К.В., Пантелеев А.С., Ильмер Е.Г., Новоселова С.В., Липатова И.И., Дощечкина В.В. (RU)

(56) WO-A1-2007112967
US-A1-2016075934
US-A1-2018282614
WO-A1-2018075147
WO-A1-2014070454

(57) Настоящее изобретение относится к наноэмульсии с масляной внешней фазой и внутренней фазой в форме сложного водного раствора, обладающей замедленным действием и содержащей неорганические и/или органические кислоты; указанная наноэмульсия пригодна для обработки и стимуляции пластов-коллекторов углеводородов и термальных вод и для очистки оснований скважин. Более конкретно настоящее изобретение относится к наноэмульсии, содержащей сложный водный раствор в качестве эмульгированной фазы в органической дисперсионной среде, как определено в данном изобретении, причем эмульгатор является поверхностно-активной смесью неионогенных поверхностно-активных веществ, определенных в данном изобретении, которая образуется в межфазном слое на границе раздела фаз, и этот межфазный слой обеспечивает кинетическую стабильность наноэмульсии. Наноэмульсия содержит в эмульгированной водной фазе одно или более соединений, описанных в данном изобретении, для применения ее в качестве стимулятора пластов, в частности кислоту, повышающую проницаемость горной породы, или смесь кислот, необязательно ингибитор коррозии, агент, связывающий Fe^{3+} ионы, и ингибитор набухания глин.

041934 B1

041934 B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к наноэмульсии с масляной внешней фазой и внутренней фазой в форме сложного водного раствора, обладающей замедленным действием и содержащей неорганические и/или органические кислоты; указанная наноэмульсия пригодна для обработки и стимуляции пластов-коллекторов углеводородов и термальных вод и для очистки оснований скважин. Более конкретно, настоящее изобретение относится к наноэмульсии, содержащей сложный водный раствор в качестве эмульгированной (дисперсной) фазы в органической дисперсионной среде, как определено в данной публикации, причем эмульгатор является поверхностно-активной смесью неионогенных поверхностно-активных веществ, определенных в данной публикации, которая формируется в межфазном слое, и этот межфазный слой обеспечивает кинетическую стабильность наноэмульсии. Наноэмульсия содержит в эмульгированной водной фазе одно или более соединений, описанных в данной публикации, для применения ее в качестве стимулятора пластов, в частности - кислоту, повышающую проницаемость горной породы, или смесь кислот, необязательно - ингибитор коррозии, агент, связывающий Fe^{3+} ионы, и ингибитор набухания глин.

Предшествующий уровень техники

В течение многих десятилетий эмульсии играли важную роль во многих отраслях промышленности. Их использовали в значительных количествах в пищевой и косметической промышленности и в области медицины. Кроме того, особенно важной областью применения является нефтяная промышленность, в которой были проведены широкомасштабные исследования эмульсий. Упрощение технологий производства и стабилизации эмульсий и удешевление способов, используемых в каждой из этих областей, является современной и важной задачей. Начиная с 1980-х годов, постоянно растет интерес к эмульсиям, содержащим капли нанометрового размера. По сравнению с известными и широко используемыми макро- и микроэмульсиями, эти системы обладают улучшенными свойствами вследствие исключительно малого размера капель. Наноэмульсии стали быстро растущей областью исследований при разработке фармацевтических средств, косметических и пищевых продуктов и в области исследований полимерных и нефтехимических продуктов. Весьма перспективным является их применение в качестве наноразмерного химического реактора или системы доставки лекарственных средств [M. Porras et al., Coll. And Surf. A: Physchem. Eng. Asp. 270-271 (2005) 189-194). Одним из потенциальных применений наноэмульсий в нефтяной промышленности является транспортировка/хранение химикатов, используемых при добыче нефти, и их направленная доставка. При этом вещества, растворенные во внутренней эмульгированной фазе, не вступают в контакт с оборудованием, используемым для транспортировки и хранения, и поэтому, например, можно легко доставлять материалы, обладающие коррозионными свойствами. Поэтому можно решить проблему удаления вредных отложений из скважин и труб без повреждения конструкционных материалов [L. Del Gaudio et al., Society of Petroleum Engineers, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA, February 28-March 2, 2007].

Эмульсии - это многофазные дисперсные системы, состоящие из двух жидкостей, которые не смешиваются или лишь очень слабо смешиваются друг с другом. Одна из этих жидкостей является липофильной жидкостью (минеральным или растительным маслом, парафином и т.п.), другая обычно является водой или гидрофильной жидкостью (например, спиртом). Эмульсии содержат непрерывную внешнюю фазу (диспергирующую фазу) и по меньшей мере одну внутреннюю фазу (диспергированную часть). В зависимости от природы жидкости, образующей среду эмульсии, можно выделить эмульсии типа масло-в-воде (O/W; от англ.: oil-in-water) или вода-в-масле (W/O; от англ.: water-in-oil). Кроме указанных двух типов, известны сложные (множественные) эмульсии, в которых эмульгированные капли сами образуют эмульсию, в которой диспергирована жидкость, образующая эмульсионную среду (LL Schramm, Emulsions, Foams, and Suspensions, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005)].

Кроме природы дисперсионной среды, эмульсии также можно классифицировать в соответствии с размером капель, способом их образования и количеством компонентов, поэтому известны макро-, микро- и наноэмульсии. Макроэмульсии - это неспонтанно образующиеся и неравновесно диспергированные системы, у которых в отсутствие подходящего стабилизирующего агента фазы разделяются посредством коагуляции и последующей коалесценции. В этом случае средний размер эмульгированных капель значительно больше 0,5 микрометра. Микроэмульсии являются спонтанно образующимися термодинамически равновесными системами, содержащими вспомогательное поверхностно-активное вещество (обычно спирт с большим числом атомов углерода) в дополнение к полярным и неполярным текучим средам и поверхностно-активным веществам, в которых диаметр капель может варьироваться от 10 до 250 нм. Из-за малого размера капель микроэмульсии являются прозрачными или полупрозрачными. Их важным свойством является то, что, в отличие от макроэмульсий без вспомогательных поверхностно-активных веществ, они являются равновесными (термодинамически стабильными) системами, которые образуются спонтанно.

Наноэмульсии, так же как макроэмульсии, не содержат вспомогательного поверхностно-активного вещества и вследствие малого среднего размера капель, составляющего менее 200 нм, проявляют экстремально высокую кинетическую стабильность. Поскольку, в отличие от микроэмульсий, они не являются равновесными системами, они не образуются спонтанно, а требуют значительного поступления

энергии извне. Поэтому не только размер капель диспергированной фазы, но и термодинамическая нестабильность является определяющей характеристикой термина "наноэмульсии". [M. Porras et al., Coll. and Surf. A: Physchem. Eng. Asp., 270-271 (2005) 189-194, и L. Del Gaudio et al., Society of Petroleum Engineers, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA, February 28-March 2, 2007]. Описания физико-химических механизмов образования эмульсий можно найти, среди прочего, в публикациях L. Del Gaudio et al., Society of Petroleum Engineers, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA, (2007) February 28-March 2, и T. Tadros et al., Adv. in Coli. and Int. Sci., 108-109 (2004) 303-318. Не приводя подробного разъяснения, общую картину можно получить, измерив работу, необходимую для эмульгирования при данной температуре и давлении, которая необходима для создания увеличенной поверхности раздела фаз. На данном этапе можно определить изменение межфазной свободной энтальпии (G^0), которое, исходя из работы, необходимой для увеличения поверхности раздела фаз, можно выразить с использованием приведенной ниже корреляции [Ghosh, L.; Das, K.P.; Chattoraj, D.K. Thermodynamics of adsorption of inorganic electrolytes at air/water and oil/water interfaces. J. Colloid Interface Sci. 1988, 121, 278-288], в которой появляется коэффициент пропорциональности γ - коэффициент поверхностного натяжения.

$$\int \Delta G^{\sigma} dA_S = \int \gamma dA_S$$

Поверхностно-активные вещества, так называемые соединения амфипатического типа, содержат длинноцепочечную гидрофобную группу и гидрофильную группу атомов, различные соотношения которых придают молекуле асимметричную полярность. Количественной мерой, введенной для количественной оценки различной степени асимметричной полярности и следующей из этого вариабельности растворимости и ассоциации (мицеллообразования) из-за различных химических структур является так называемое значение гидрофильно-липофильного баланса (HLB; от англ.: hydrophilic-lipophilic balance) [Schott H., Solubility Parameter and Hydrophilic-Lipophilic Balance of Nonionic Surfactants, Journal of Pharmaceutical Sciences, 1984 vol: 73 (6) pp: 790-792]. Вследствие различной полярности эти молекулы ориентируются на поверхности раздела фаз так, что неполярная часть обращена к неполярной фазе, а полярная головная группа обращена к полярной фазе (фиг. 1).

В результате накопления в межфазном слое и специфической ориентации поверхностно-активные вещества снижают межфазное натяжение, обеспечивая возможность образования эмульсий и стабилизируя образующуюся дисперсионную систему. Несмотря на стабилизацию, за исключением микроэмульсий, эти системы демонстрируют лишь кинетическую стабильность. В результате эмульсии перестают существовать через относительно короткий или длительный период времени, и разделение образующих их жидких фаз продолжается до появления взаимно насыщенных раздельных жидких фаз (фиг. 3). Стабилизирующие поверхностно-активные вещества могут снизить скорость разделения фаз настолько, что система может оставаться стабильной в течение нескольких месяцев без изменения распределения капель по размеру. [L.L. Schramm, Emulsions, Foams, and Suspensions, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005) и D. Myers, Surfaces, Interfaces and Colloids, John Wiley & Sons, Inc. New York, (1999)].

Точное определение означает, что наноэмульсии не являются равновесными системами и не образуются спонтанно, но проявляют значительную кинетическую стабильность и могут образовываться при более низких концентрациях поверхностно-активных веществ, чем микроэмульсии. Кинетическая стабильность обусловлена тем фактом, что вследствие малого размера капель эти системы меньше подвержены седиментации под действием силы тяжести (седиментации, обусловленной разницей плотностей двух фаз). В этих системах вследствие очень малого размера капель броуновское движение способно преодолеть действие силы тяжести. Толщина и гибкость адсорбционного слоя, образующегося на поверхности раздела, и размер капель являются исключительно важными для поддержания этих свойств. На свойства и стабильность наноэмульсий оказывают критическое влияние способ получения, природа используемого поверхностно-активного вещества и природа материалов, образующих непрерывную и диспергированную фазы [L. Del Gaudio et al., Society of Petroleum Engineers, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA, (2007) February 28 - March 2; I. Solé et al, Coll. and Surf. A: Physchem. Eng. Asp., 288. (2006) 138-143 and C. Solans et al., Current Opinion in Coll. & Int. Sci., 10 (2005) 102-110].

В нефтедобывающей промышленности стимуляцией пласта называют повышение скорости течения текучей среды, заключенной в пласте-коллекторе, за счет создания новых проточных каналов и повышения способности существующих каналов к пропусканию текучей среды. В результате этих процессов проницаемость (другими словами, способность к пропусканию) горной породы повышается в направлении от пласта-коллектора к скважине в случае продуктивной скважины и в направлении от скважины к пласту-коллектору в случае инжекционной скважины.

В способе стимуляции пласта согласно предшествующему уровню техники использовали кислоты (например, HCl, HF, уксусную кислоту) для повышения проницаемости горной породы-коллектора в непосредственной близости от основания скважины (самой глубокой точки скважины) и увеличения за

счет этого количества текучей среды, поступающей в скважину или нагнетаемой в скважину. В этом случае у основания скважины выпускали кислоту или смесь кислоты с другими растворителями, которые после выхода из скважины сразу же реагировали с определенными компонентами горной породы-коллектора или с повреждающими пласт-коллектор и снижающими его проницаемость агентами, осевшими и образовавшими отложения в порах породы, такими как известковые отложения или смесь известковых отложений и твердых высокомолекулярных углеводородов, например - парафинов, асфальтенов, смол. В результате этой реакции эти компоненты высвобождаются из горной породы и при этом в горной породе образуются высокопроницаемые каверны, или каналы, известные под названием червоточин (каналов разъедания). Так называемая матричная кислотная обработка также может вызывать разрушение коренной породы, что приводит к обвалу основания скважины. Некоторые горные породы являются особенно чувствительными к таким вмешательствам, например желтый известняк, который обычно обладает очень низкой проницаемостью, но может содержать большие запасы нефти. Эффект такой стимуляции пласта обычно ограничен площадью влияния скважины.

Одним из решений на предшествующем уровне техники была попытка снизить описанные выше эффекты за счет включения используемой кислоты в систему, содержащую вязкоупругое поверхностно-активное вещество, которое вследствие повышения pH из-за реакции с кислотой переходило в желеобразное состояние и направляло непрореагировавшую кислоту к еще интактным частям пласта-коллектора (VDA; от англ.: viscoelastic diverting acid; вязкоупругая отклоняющая кислотная система - коммерчески доступный материал и способ, которые можно приобрести в нефтяной сервисной компании Schlumberger, ссылка на патент: US 6667280 B2). В качестве усовершенствованного варианта этого решения кислотную систему, содержащую вязкоупругое поверхностно-активное вещество, используют во вспененной форме, при этом отклоняющее действие вязкоупругого геля и пены используют совместно (US 7148184 B2). В этих способах образование гелей может немного снизить образование каверн, но из-за быстрой реакции между кислотой и горной породой активный ингредиент не может быть доставлен к более глубоким частям пласта-коллектора, так что эффект по-прежнему остается ограниченным основанием скважины.

Альтернативно замедление эффекта кислоты получают за счет доставки кислоты в нефтеносный пласт в эмульгированной форме, обеспечивая стабильность эмульсии за счет подходящего поверхностно-активного вещества и нерастворимых в кислоте твердых наночастиц (глины, кварца, углеродных нанотрубок и т.п.), размер которых равен примерно 1000 нм (US 2012/090845 A1). Однако размер таких наночастиц соответствует нижнему пределу диаметра пор, в которые можно ввести активный ингредиент, и это препятствует потоку эмульсии, описанной в настоящем изобретении, в плотных породах-коллекторах с низкой проницаемостью. Другой проблемой может быть вязкость этих эмульсий (от 30 до 200 мПа·с), что также затрудняет их проникновение в участки породы-коллектора, удаленные от скважины. Из-за размера твердых частиц и вязкости эмульсии этот продукт лучше подходит для использования в способах разрыва пласта.

Кроме закисления матрицы, другим вариантом увеличения притока текучей среды является гидравлический разрыв пласта посредством формирования системы текучей среды, способствующей потоку текучей среды в нефтеносный пласт, которая содержит подходящую разрывающую жидкость, которую закачивают в нефтеносный пласт под давлением, равным или превышающим давление разрыва горной породы. Указанным способом можно вызвать образование трещин, но его невозможно контролировать.

В международной заявке на патент WO 2018075147 раскрыта кислая стимулирующая текучая среда, которая является внешней эмульсией нефти и состоит из текучей среды на основе углеводородов, подкисляющей добавки и поверхностно-активного вещества, и которая может содержать другие вспомогательные вещества, обычно используемые в нефтедобывающей промышленности. Поверхностно-активное вещество является смесью относительно высокомолекулярных имидных соединений, которая является продуктом реакции замещенного углеводородом ацилирующего агента (например, производным жирной кислоты или длинноцепочечной поликарбоновой кислотой) и азотсодержащего соединения, способного реагировать с ацилирующим агентом (например, алкилполиамина или гетероциклического соединения, содержащего более одного атома N), которую получают во время получения стимулирующего раствора in situ в растворителе на основе углеводородов. Подкисляющий компонент является органической или неорганической кислотой, или смесью этих кислот; в характерном случае он является соляной кислотой. Описанный раствор существенно отличается от настоящего изобретения используемым поверхностно-активным веществом.

Согласно двухстадийному способу, описанному в российском патенте RU 2579044, анионное, катионное или неионогенное поверхностно-активное вещество или их смесь и антикоррозионный агент вначале вводят в пласты-коллекторы в текучей среде на основе углеводородов, содержащей легкую фракцию нефти и алифатический спирт, после чего инжектируют раствор серной кислоты. Описанный раствор отличается от настоящего изобретения тем, что его доставку осуществляют не одновременно с закачкой растворителя, и тем, что раствор не имеет форму наноэмульсии.

В международной патентной публикации WO 2013148760 раскрыта микроэмульсия O/W типа, способствующая обратному потоку, для использования совместно со стимулирующими текучими средами;

эта микроэмульсия содержит: a) маслоподобную фазу, содержащую по меньшей мере одно неионогенное поверхностно-активное вещество, имеющее значение HLB менее 9, которое может быть выбрано из группы, состоящей из алкоксилированных спиртов, алкоксилированных алкилфенолов, сложных эфиров глицерина, сложных гликолевых эфиров, сложных эфиров полиглицерина, сложных эфиров сорбита, сополимеров этиленоксида/пропиленоксида или их комбинаций; b) водорастворимый органический растворитель; c) по меньшей мере одно водорастворимое или диспергируемое в воде неионогенное поверхностно-активное вещество, отличающееся от неионогенного поверхностно-активного вещества, используемого в маслоподобной фазе; d) по меньшей мере одно дополнительное поверхностно-активное вещество, выбранное из анионных, катионных, амфотерных материалов и их комбинаций; e) деэмульгатор, который может быть поперечно-сшитым сополимером этиленоксида/пропиленоксида или смесью поперечно-сшитого сополимера этиленоксида/пропиленоксида и полиэтиленимина алкоксилата; и f) воду. Описанный раствор существенно отличается от настоящего изобретения тем, что используют микроэмульсию типа масло-в-воде.

Общие принципы приготовления наноэмульсии типа вода-в-масле описаны в патенте US 8431620, причем диспергированная фаза наноэмульсии состоит из капель, имеющих диаметр в диапазоне от 1 до 500 нм. Согласно этому известному способу, во время первой стадии получают гомогенную смесь воды и масла (I), имеющую поверхностное натяжение менее 1 мН/м, содержащую от 30 до 70 мас.% воды и по меньшей мере два поверхностно-активных вещества с различными HLB. Указанные поверхностно-активные вещества выбраны из группы, состоящей из неионогенных, анионных и полимерных поверхностно-активных веществ, и присутствуют в количестве, лежащем в диапазоне от 5 до 50 мас.%. Во время второй стадии способа смесь (I) диспергируют в дисперсионной фазе, содержащей масло и неионогенное, анионное или полимерное поверхностно-активное вещество в качестве поверхностно-активного вещества, и количество дисперсионной фазы и поверхностно-активного вещества является достаточным для получения наноэмульсии, имеющей значение HLB, отличающееся от значения HLB смеси (I).

В публикации Mandal et al. ("Characterization of Surfactant Stabilized Nanoemulsion and Its Use in Enhanced Oil Recovery", Conference Paper, June 2012 SPE 155406, Copyright 2012, Society of Petroleum Engineers) указано, что на основании физико-химических свойств наноэмульсий можно ожидать, что их можно будет успешно использовать после осуществления первичных и вторичных способов добычи нефти для извлечения остаточной нефти, задержанной в мелких порах капиллярными силами. Указано, что наноэмульсия типа масло-в-воде может снизить межфазное поверхностное натяжение (IFT; от англ.: interface tension) на границе раздела масла и воды в 3-4 раза и поэтому может быть успешно использована. Преимущества или применимость наноэмульсий типа вода-в-масле по настоящему изобретению не отмечены в публикации.

В публикации Agi et al. ["Mechanism governing nanoparticle flow behaviour in porous media: insight for enhanced oil recovery applications", International Nano Letters (2018) 8:49-77] обсуждается эффект силикат-содержащих наночастиц в водных системах на поверхности раздела фаз в эмульсии типа "масло-в-воде", чтобы оценить, пригодны ли они для усиления преобразования горных пород, смоченных нефтью, в горные породы, смоченные водой.

Mohammed et al. ["Wettability alteration: A comprehensive review of materials/methods and testing the selected ones on heavy-oil containing oil-wet systems", Advances in Colloid and Interface Science 220 (2015) 54-77] сравнили способы и материалы для модификации смачиваемости нефтеносных пород в карбонатных и песчаниковых пластах-коллекторах. Эффект кислотных компонентов, изначально присутствующих в сырой нефти, обсуждался только с этой точки зрения.

В публикации Sun et al. ("Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress", Energies 2017, 10, 345) представлен подробный обзор результатов исследований применения наночастиц для повышения нефтеотдачи. Хотя отмечено применение наноэмульсий, наноэмульсии, содержащие кислоту для повышения проницаемости горных пород, не раскрыты.

В патентной публикации US 20150329767 A1 раскрыта эмульсия для стимуляции пластов, содержащая эмульгированную фазу с размером капель, лежащим в диапазоне от 10 до 100 нм, а также содержащая два различных поверхностно-активных вещества в определенной пропорции и HCl в качестве кислоты. Однако описанная эмульсия является микроэмульсией, которая является гомогенной, термодинамически стабильной однофазной системой, образуется спонтанно и поэтому однозначно отличается от термодинамически нестабильных эмульсионных систем, таких как наноэмульсии по настоящему изобретению, которые существенно зависят от поступления энергии, обеспечиваемого посредством интенсивного перемешивания. Кроме того, согласно указанной публикации второе поверхностно-активное вещество является макромолекулами (полиаминами, полииминами, сложными полиэфирами и смолами), которые также могут быть полиэлектролитами. Из-за их структуры и размера эти материалы могут обеспечить только стерическую стабилизацию и из-за свойств, описанных выше, обладают поверхностно-активными свойствами лишь в определенной степени. В отличие от указанной публикации, настоящее изобретение обеспечивает наноэмульсию, которая является термодинамически нестабильной, ее получение требует больших затрат энергии, и она обладает кинетической стабильностью. Кроме того, в настоящем изобретении используют смесь низкомолекулярных неионогенных поверхностно-активных ве-

ществ, а не макромолекул, которые благодаря их способности к ассоциации обеспечивают образование итоговой наноэмульсии.

В патентном документе US 20020155084 A1 раскрыта эмульсионная композиция для систем доставки лекарственных средств, причем эмульсия содержит два или более поверхностно-активных вещества. Хотя указанная публикация относится к системе, описанной как наноэмульсия, она является термодинамически стабильной системой, спонтанно образующейся без поступления энергии извне, то есть микроэмульсией, исходя из признаков, указанных в данной публикации.

В патентной публикации US 20060110418 раскрыта эмульсия типа вода-в-масле, содержащая водные нанокластеры и одно или более поверхностно-активных веществ. Пространственный размер водных нанокластеров составляет менее 10 нм по меньшей мере в одном направлении. Назначением описанной композиции является доставка стабильной композиции, содержащей водные нанокластеры, к верхнему слою кожи человека. В указанной публикации нет информации о том, что описанную эмульсию используют для транспортировки кислот. В этом случае также, хотя в публикации говорится о наноэмульсии, но в публикации также указано, что она является термодинамически стабильной системой, то есть можно заключить, что эмульсия согласно указанной публикации имеет характеристики микроэмульсий. Кроме того, в публикации отмечено, что композиция может содержать так называемое вспомогательное или вторичное поверхностно-активное вещество. Это название само по себе является ошибочным, так как вспомогательное поверхностно-активное вещество на самом деле является длинноцепочечной асимметрично полярной молекулой (обычно неразветвленным спиртом или карбоновой кислотой), которая, хотя и является поверхностно-активным веществом, не образует ассоциированного коллоида. Наноэмульсия по настоящему изобретению не содержит такого вспомогательного поверхностно-активного вещества.

Проблема, которую необходимо решить посредством настоящего изобретения

Техническая проблема, которую необходимо решить посредством настоящего изобретения, состоит в увеличении притока текучей среды в продуктивные пласты во время процесса стимуляции пласта таким образом, чтобы горная порода не разрушалась или не повреждалась в непосредственной близости от основания скважины, но одновременно стимуляция пласта была бы осуществимой не только в непосредственной близости от основания скважины, но и эффективной в удаленных участках пласта-коллектора. Другой задачей настоящего изобретения является обеспечение решения для стимуляции плотных пород-коллекторов, обладающих исключительно низкой пористостью, что делает невозможным или возможным лишь в ограниченной мере нагнетание стимулирующих пласт агентов, используемых на предшествующем уровне техники. Изобретение также применимо для повышения проницаемости породы-коллектора в непосредственной близости от скважины (для очистки основания скважины).

Краткое описание графических материалов

Фиг. 1. Капля воды (слева) или капля масла (справа), стабилизированные поверхностно-активным веществом (тензидом). H обозначает гидрофильную головную группу молекулы поверхностно-активного вещества, а A обозначает гидрофобную алкильную цепь; W = вода и O = масло.

Фиг. 2. Изменения поверхностного натяжения на поверхности раздела воздух/жидкость в результате образования смешанного адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ различной химической структуры и изменение критической концентрации мицеллообразования смеси поверхностно-активных веществ в фазе раствора как функция состава смеси.

Фиг. 3. Способы разрушения эмульсий: 1: разделение фаз (супернатант, седиментация); 2: старение по Оствальду; 3: процессы агрегации (коагуляция, коалесценция); 4: инверсия фаз.

Фиг. 4. Средний размер капель наноэмульсий, содержащих различные эмульгированные фазы, как функция их светопропускания.

Фиг. 5. Кривая распределения по размеру капель содержащей соляную кислоту наноэмульсии, приготовленной с поверхностно-активным веществом на основе алкилполиглюкозида.

Фиг. 6. Кривая течения содержащей соляную кислоту наноэмульсии, приготовленной с поверхностно-активным веществом на основе алкилполиглюкозида, при 25°C.

Фиг. 7. Зависимость вязкости содержащей соляную кислоту наноэмульсии, приготовленной с поверхностно-активным веществом на основе алкилполиглюкозида, от температуры.

Фиг. 8. Кривая распределения по размеру капель содержащей соляную кислоту наноэмульсии, приготовленной с поверхностно-активным веществом на основе простого полиэфира силикона.

Фиг. 9. Кривая течения содержащей соляную кислоту наноэмульсии, приготовленной с поверхностно-активным веществом на основе простого полиэфира силикона, при 25°C.

Фиг. 10. Зависимость вязкости содержащей соляную кислоту наноэмульсии, приготовленной с поверхностно-активным веществом на основе простого полиэфира силикона, от температуры.

Фиг. 11. Кривая распределения по размеру капель содержащей соляную кислоту наноэмульсии, приготовленной с поверхностно-активным веществом на основе этоксилированного нонилфенола.

Фиг. 12. Кривая течения содержащей соляную кислоту наноэмульсии, приготовленной с поверхностно-активным веществом на основе этоксилированного нонилфенола, при 25°C.

Фиг. 13. Зависимость вязкости содержащей соляную кислоту наноэмульсии, приготовленной с поверхностно-активным веществом на основе этоксилированного нонилфенола, от температуры.

Фиг. 14. Фотографии входной и выходной сторон колонки известняковой породы, обработанной кислотным VDA-гелем, содержащим соляную кислоту.

Фиг. 15. Фотографии входной и выходной сторон колонки известняковой породы, обработанной наноэмульсией, содержащей соляную кислоту.

Фиг. 16. Электронно-микроскопические изображения колонки известняковой породы, обработанной кислотным VDA-гелем, содержащим соляную кислоту.

Фиг. 17. Электронно-микроскопические изображения колонки известняковой породы, обработанной наноэмульсией, содержащей соляную кислоту.

Фиг. 18. Фотография эффлюента, вытекающего из колонки породы во время пилотного эксперимента со стимуляцией пласта наноэмульсией, содержащей соляную кислоту.

Фиг. 19. Фотография эффлюента, вытекающего из колонки породы во время пилотного эксперимента со стимуляцией пласта кислотным VDA-гелем, содержащим соляную кислоту.

Открытия, ставшие основой для настоящего изобретения

Настоящее изобретение обеспечивает достижение указанных целей за счет решений, основанных на следующих открытиях:

a) если агент, повышающий проницаемость горной породы, то есть кислота или смесь кислот по настоящему изобретению, заключен в специальный носитель с регулируемым высвобождением, обладающий способностью к инверсии фаз (фазообратимый носитель), то активный агент можно доставить к части пласта-коллектора, удаленной от скважины, тем самым повысив волюметрическую эффективность обработки;

b) диспергирование содержащего агент носителя в форме капель, размер которых составляет от 10 до 400 нм, в среде с противоположной полярностью, то есть формирование низковязкой наноэмульсии, также может обеспечить доставку активного агента в породы с низкой проницаемостью;

c) если активный ингредиент закачивают в пласт-коллектор в форме наноэмульсии, выходящей через основание скважины, то активный ингредиент не реагирует сразу же с пластом-коллектором или с осажденными твердыми отложениями, такими как повреждающие пласт агенты, отложившиеся в порах пласта-коллектора, например такие как карбонат кальция, асфальтены, парафины, смолы и т.п., а оказывает отсроченный эффект из-за присутствия дисперсионной среды, так что его можно доставить в участки пласта-коллектора, удаленные от основания скважины;

d) если указанная наноэмульсия образуется за счет смеси двух или более поверхностно-активных веществ, имеющих определенное значение HLB_{mix}, то кинетическая стабильность и капли эмульсии исчезают при закачивании наноэмульсии в породу при температуре, преобладающей в породе; происходит инверсия фаз вследствие слияния эмульгированных капель и присутствия пластовой воды, при этом происходит высвобождение активного агента;

e) если наноэмульсия состоит из компонентов, которые являются кинетически стабильными по отдельности или в присутствии других компонентов, образующих наноэмульсию, при высоких температурах, то наноэмульсия сохраняет стабильность и может быть использована в широком диапазоне температур;

f) если активный ингредиент применяют в форме наноэмульсии, это может значительно снизить коррозию устройств, используемых в процессе стимуляции пласта, и предотвратить локальное накопление активного агента в пласте-коллекторе за счет гомогенного распределения активного ингредиента.

Предмет настоящего изобретения можно применять в случае карбонатных пластов-коллекторов или пластов-коллекторов с низкой проницаемостью, в которых проницаемость снижена за счет агентов, повреждающих пласт, причем содержание карбоната в этих пластах-коллекторах составляет от 65 до 100%, а содержание глины составляет от 0 до 35%. Композицию наноэмульсии по настоящему изобретению можно оптимизировать для конкретной горной породы или конкретного повреждающего пласт агента с учетом состава горной породы, подлежащей обработке, или отложившегося повреждающего пласт агента. При осуществлении настоящего изобретения специалист в данной области техники сможет определить состав горной породы и тип горной породы.

Способ по настоящему изобретению благодаря механизму отсроченного высвобождения активного агента обеспечивает образование сети капиллярных каналов, уходящих вглубь вокруг основания скважины, в отличие от каверн, трещин и червоточин (каналов разъедания), образующихся при использовании способов согласно предшествующему уровню техники, что на несколько порядков увеличивает проницаемость горной породы, предпочтительно от 0,1 до 100 мД (мД = миллидарси). Изобретение также способно обеспечить эффект стимуляции пласта в участках пласта-коллектора, удаленных от основания скважины, а использование активного ингредиента в форме наноэмульсии, в отличие от решений согласно предшествующему уровню техники, также обеспечивает доставку активного агента в плотную породу с очень низкой пористостью.

Вследствие малого размера капель наноэмульсии, получаемой в способе по настоящему изобретению, эмульгированный активный агент (растворы соляной, муравьиной, уксусной, фосфорной и фтористоводородной кислоты или их смеси) можно доставлять в малопористые горные породы. В результате повышения подпочвенной температуры с глубиной (геотермальный градиент) кинетическая стабильность наноэмульсии утрачивается при повышенной температуре пласта, вследствие разложения нано-

эмульсии в пористой системе выделяется эмульгированный активный агент, поэтому в породе пласта-коллектора происходит отсроченное высвобождение активного агента. Кроме того, инверсия фаз в пласте-коллекторе (наноэмульсия типа вода-в-масле преобразуется в наноэмульсию типа масло-в-воде) из-за контакта с водой пласта-коллектора также способствует высвобождению активного ингредиента. Активный ингредиент, который гомогенно распределен в наноэмульсии, оказывает свой макроскопический эффект через структурное преобразование наноэмульсии в пористой системе, ограниченно и равномерно распределяющейся за счет расширения капиллярной системы. В результате можно достичь повышения проницаемости горной породы, избежав локального накопления активного ингредиента и последующего образования так называемых "червоточин" (каналов разъедания).

Сущность изобретения

1. Наноэмульсия типа вода-в-масле, обеспечивающая стимуляцию пласта без образования трещин; указанная композиция содержит следующие компоненты:

(a) первое неионогенное поверхностно-активное вещество, имеющее гидрофобный характер, или гидрофобная смесь неионогенных поверхностно-активных веществ, растворенных в органическом растворителе в качестве дисперсионной среды;

(b) одно или более вторых неионогенных поверхностно-активных веществ, растворенных в качестве диспергированной фазы в сложном водном растворе, который содержит одну или более кислот, необязательно ингибитор коррозии, ингибитор набухания глин и агент, связывающий ионы Fe^{3+};

причем неионогенные поверхностно-активные вещества являются низкомолекулярными поверхностно-активными веществами (молярная масса менее 500 г·моль$^{-1}$),

причем неионогенные поверхностно-активные вещества образуют смесь поверхностно-активных веществ в межфазном слое на поверхности капли;

причем неионогенные поверхностно-активные вещества имеют значение HLB_{mix}, составляющее от 7 до 11 (предпочтительно равное 8);

причем наноэмульсия ведет себя как ньютоновская жидкость при температуре, лежащей в диапазоне от 20 до 90°C, а ее вязкость, измеренная ротационным вискозиметром при комнатной температуре, не превышает 10 мПа·с;

и причем первое неионогенное поверхностно-активное вещество, используемое в смеси поверхностно-активных веществ, имеет значение HLB, которое меньше значения HLB второго неионогенного поверхностно-активного вещества.

2. Наноэмульсия по п.1, отличающаяся тем, что смесь поверхностно-активных веществ, накапливающаяся в межфазном слое, составляет от 10 до 15 мас.% от массы наноэмульсии, предпочтительно - от 12 до 14 мас.% от массы наноэмульсии.

3. Наноэмульсия по п.1 или 2, отличающаяся тем, что органический растворитель, используемый в качестве дисперсионной среды, является смесью C_{10}-C_{14} алифатических углеводородов, которая составляет от 72 до 77 мас.% от массы наноэмульсии.

4. Наноэмульсия по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что возможные компоненты, являющиеся кислотой/смесью кислот, выбраны из группы, состоящей из неорганических кислот, в частности гидрогалогенидов (предпочтительно HF, HCl), фосфорной кислоты, серной кислоты, азотной кислоты, борной кислоты, фторборной кислоты; органических кислот, в частности монокарбоновых кислот (предпочтительно муравьиной кислоты, уксусной кислоты); дикарбоновых кислот (предпочтительно щавелевой кислоты, малоновой кислоты, глутаровой кислоты), трикарбоновых кислот, аминокарбоновых кислот, сульфоновых кислот, хлоруксусной кислоты, гидроксиуксусной кислоты.

5. Наноэмульсия по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что возможные компоненты, являющиеся кислотой/смесью кислот, выбраны из группы, состоящей из HF, HCl, фосфорной кислоты, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, серной кислоты или азотной кислоты.

6. Наноэмульсия по любому из пп.1-5, отличающаяся тем, что кислотой является HCl.

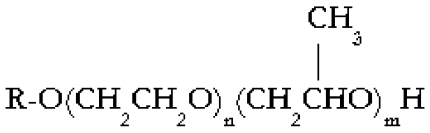
7. Наноэмульсия по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что первое неионогенное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из поверхностно-активных веществ на основе сложных эфиров сорбитана, предпочтительно сложных моноэфиров сорбитана, более предпочтительно сложных моноэфиров сорбитана и жирных кислот, в частности сорбитана моноолеата, сорбитана монолаурата, сорбитана моностеарата, сорбитана монопальмитата.

8. Наноэмульсия по любому из пп.1-7, отличающаяся тем, что второе неионогенное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из

а) поверхностно-активных веществ на основе сложных эфиров этоксилированного сорбитана, предпочтительно сложных моноэфиров этоксилированного сорбитана, содержащих от 10 до 30 этоксигрупп, предпочтительно содержащих 20 этоксигрупп, более предпочтительно сложных моноэфиров этоксилированного сорбитана и жирных кислот, содержащих от 10 до 30 этоксигрупп, предпочтительно содержащих 20 этоксигрупп, в частности этоксилированного сорбитана моноолеата (предпочтительно содержащего 20 этоксигрупп), этоксилированного сорбитана монолаурата (предпочтительно содержащего 20 этоксигрупп), этоксилированного сорбитана моностеарата (предпочтительно содержащего 20 этоксиг-

рупп), этоксилированного сорбитана монопальмитата (предпочтительно содержащего 20 этоксигрупп);

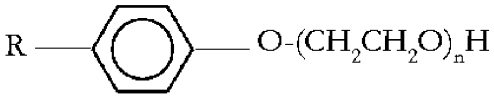
b) алкоксилированных спиртов, предпочтительно этоксилированных пропоксилированных спиртов формулы I



(I)

в которой R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 80 и m составляет от 0 до 5, предпочтительно R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 10 и m составляет от 2 до 5;

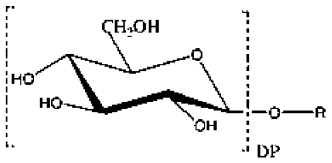
c) алкоксилированных алкилфенолов, предпочтительно этоксилированных алкилфенолов формулы II



(II)

в которой R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 80, предпочтительно R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 12, более предпочтительно R является нонильной группой, n равно 9;

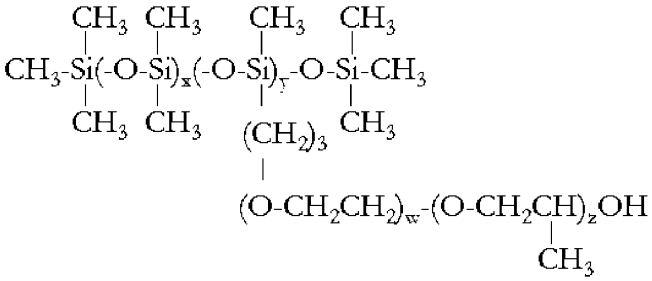
d) алкилполиглюкозидов формулы III



(III)

в которой R является C_6-C_{14} алкильной группой, DP составляет от 1,3 до 1,7; предпочтительно R является C_8-C_{14} алкильной группой, DP составляет от 1,3 до 1,7;

e) простые полиэфиры силикона формулы IV



(IV)

в которой x составляет от 0 до 1, y равен 1, w составляет от 6 до 9 и z составляет от 0 до 5, предпочтительно x равен 0, y равен 1, w составляет от 6 до 9 и z равен 0.

9. Наноэмульсия по любому из пп.1-8, отличающаяся тем, что сложный водный раствор, используемый в качестве диспергируемой фазы, составляет от 9 до 14 мас.% от массы наноэмульсии.

10. Наноэмульсия по любому из пп.1-9, отличающаяся тем, что сложный водный раствор, присутствующий в качестве диспергируемой фазы, содержит в пересчете на массу наноэмульсии:

(i) не более 3 мас.%, предпочтительно 2,98 мас.% кислоты/смеси кислот с концентрацией, равной 32%,

(ii) до 0,7 мас.%, предпочтительно 0,65 мас.%, ингибитора набухания глин, который является сильным электролитом, предпочтительно галидом калия, более предпочтительно KCl;

(iii) от 0 до 0,15 мас.%, предпочтительно 0,13%, ингибитора коррозии, в частности гидразина, амина, предпочтительно гексаметилентетрамина;

(iv) от 0 до 0,1 мас.%, предпочтительно 0,06 мас.%, агента, связывающего Fe^{3+} ионы, предпочтительно лимонной кислоты.

11. Способ получения наноэмульсии по любому из пп.1-10, включающий следующие стадии:

a) растворение одного или более первых неионогенных поверхностно-активных веществ в органи-

ческом растворителе в качестве дисперсионной среды с получением органического прекурсора;

b) растворение одного или более вторых неионогенных поверхностно-активных веществ, одной или более кислот, необязательно ингибитора коррозии, ингибитора набухания глин и агента, связывающего Fe^{3+} ионы, в воде с получением водного прекурсора;

c) постепенное добавление водного прекурсора к органическому прекурсору при постоянном перемешивании с получением наноэмульсии, которая характеризуется реологическим поведением ньютоновской жидкости при температурах от 20 до 90°C, и ее вязкость, измеренная ротационным вискозиметром, не превышает 10 мПа·с при комнатной температуре;

причем указанные неионогенные поверхностно-активные вещества образуют смесь поверхностно-активных веществ в межфазном слое на поверхности капель;

и причем неионогенные поверхностно-активные вещества имеют значение HLB_{mix}, составляющее от 7 до 11 (предпочтительно равное 8);

и причем первое неионогенное поверхностно-активное вещество, используемое в смеси поверхностно-активных веществ, имеет значение HLB, которое меньше значения HLB второго неионогенного поверхностно-активного вещества.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что наноэмульсию получают в высокоэффективном гомогенизаторе менее чем за 24 ч до использования.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "наноэмульсия" относится к коллоидной системе, состоящей из двух жидкостей и эмульгаторов, которые не смешиваются или лишь слабо смешиваются друг с другом, в которой внутренняя фаза эмульсии (также называемая диспергированной частью), эмульгированная во внешней фазе эмульсии (также называемой дисперсионной средой), имеет средний размер капель, составляющий до 400 нм, и которая является термодинамически нестабильной, но фактически кинетически стабильной.

При использовании в контексте настоящего изобретения термины "проницаемость горной породы" или "проницаемость" относятся к способности горной породы пропускать текучую среду, которая описывается законом Дарси:

$$K = \frac{q \cdot \mu}{A \cdot \Delta p \cdot L^{-1}}$$

где K - проницаемость (измеренная в дарси, Д), q - объем текучей среды, проходящий в единицу времени, μ - вязкость жидкости, Δp - падение давления на длине образца; A - поперечное сечение образца горной породы и L - длина образца горной породы.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "способ стимуляции продуктивного пласта" относится к способу повышения отдачи нефтяных и газовых скважин и геотермальных продуктивных скважин для обеспечения экономически эффективной добычи углеводородов из пластов-коллекторов с низкой проницаемостью и повышения впитываемости в скважинах для инжекции воды.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "кинетически стабильная наноэмульсия" означает наноэмульсию, которая способна сохранять стабильность капель в течение 24 ч, то есть такая, которая является устойчивой к процессам слияния и агрегации капель.

В контексте настоящего изобретения "кинетически стабильную эмульсию" после ее получения можно классифицировать как ньютоновскую жидкость, о чем свидетельствует кривая течения из фиг. 7, зарегистрированная с использованием ротационного способа.

В контексте настоящего изобретения HLB_{mix} является суммарным показателем для поверхностно-активных веществ, присутствующих в наноэмульсии, значение которого рассчитывают по следующей формуле:

$$HLB_{mix} = \sum_i HLB_i X_i \cdot$$

в которой X_i является массовой долей поверхностно-активного вещества "I" в смеси поверхностно-активных веществ, а HLB_i является значением HLB поверхностно-активного вещества "I". В этом уравнении X_i является массовой долей, рассчитанной от суммы совокупных количеств поверхностно-активных веществ, растворенных в водной и масляной фазах эмульсии и скопившихся на поверхности раздела фаз, и ее нужно отличать от массовых долей, образующихся после эмульгирования - X_i^W, X_i^O и X_i^σ, которые характеризуют состав водной фазы, масляной фазы и межфазной смеси поверхностно-активных веществ, соответственно. Последние массовые доли (X_i^W, X_i^O и X_i^σ,) рассчитать невозможно, и на предшествующем уровне техники для различных поверхностей раздела жидких фаз (включая эмульсии) было известно только, что молярная доля поверхностно-активных веществ, содержащихся в межфазном слое, отличается от молярных долей равновесных фаз.

Настоящее изобретение относится к наноэмульсии, содержащей сложный водный раствор в качестве эмульгированной фазы в органической дисперсионной среде, причем эмульгатором является смесь неионогенных поверхностно-активных веществ, и наноэмульсия содержит в эмульгированной водной фазе одно или более соединений, пригодных для стимуляции пласта, более конкретно кислоту или смесь

кислот, которые повышают проницаемость горной породы, ингибитор коррозии, агент, связывающий Fe^{3+} ионы, и ингибитор набухания глин.

Смесь поверхностно-активных веществ, присутствующая в наноэмульсии в качестве эмульгатора, состоит из по меньшей мере двух неионогенных поверхностно-активных веществ с различными значениями HLB, которые образуют слой, обеспечивающий минимальную межфазную энергию. Конкретное значение HLB поверхностно-активных веществ является функцией их химической структуры, поэтому это значение определено и гарантировано производителем поверхностно-активного вещества, и оно не изменяется во время получения эмульсии, тогда как значение HLB_{mix} является величиной, характеризующей смесь, образующуюся при смешивании поверхностно-активных веществ с различными химическими структурами, которую можно модифицировать посредством изменения соотношения смешиваемых компонентов.

Точный состав смешанного межфазного слоя (фиг. 2) неизвестен, и его невозможно экспериментально определить на предшествующем уровне техники, поскольку этот состав, кроме качества материалов поверхностно-активных веществ и растворителей, образующих эмульсию, определяется динамическим равновесным распределением и температурой масляной и водной фаз, так что можно определить лишь массовое соотношение поверхностно-активных веществ, использованных для получения эмульсии. Значение HLB_{mix} смеси поверхностно-активных веществ, используемой в наноэмульсии по настоящему изобретению, составляет от 7 до 11, предпочтительно оно равно 8. В случае значений HLB_{mix}, лежащих за пределами этого диапазона, размер капель диспергированной фазы увеличивается настолько, что образование наноэмульсии становится невозможным. Необходимо, чтобы поверхностно-активные вещества были стабильными в присутствии кислоты при температуре в обрабатываемом пласте-коллекторе.

Соответственно, настоящее изобретение относится к следующему.

1. Наноэмульсия типа вода-в-масле, обеспечивающая стимуляцию пласта без образования трещин; указанная композиция содержит следующие компоненты:

(a) первое неионогенное поверхностно-активное вещество, имеющее гидрофобный характер, или гидрофобная смесь неионогенных поверхностно-активных веществ, растворенных в органическом растворителе в качестве дисперсионной среды;

(b) одно или более вторых неионогенных поверхностно-активных веществ, растворенных в качестве диспергированной фазы в сложном водном растворе, который содержит одну или более кислот, необязательно ингибитор коррозии, ингибитор набухания глин и агент, связывающий ионы Fe^{3+};

причем неионогенные поверхностно-активные вещества являются низкомолекулярными поверхностно-активными веществами (молярная масса менее 500 г·моль$^{-1}$),

причем неионогенные поверхностно-активные вещества образуют смесь поверхностно-активных веществ в межфазном слое на поверхности капли;

причем неионогенные поверхностно-активные вещества имеют значение HLB_{mix}, составляющее от 7 до 11 (предпочтительно равное 8);

причем наноэмульсия ведет себя как ньютоновская жидкость при температуре, лежащей в диапазоне от 20 до 90°C, а ее вязкость, измеренная ротационным вискозиметром при комнатной температуре, не превышает 10 мПа·с;

и причем первое неионогенное поверхностно-активное вещество, используемое в смеси поверхностно-активных веществ, имеет значение HLB меньшее, чем значение HLB второго неионогенного поверхностно-активного вещества.

2. Наноэмульсия по п.1, отличающаяся тем, что смесь поверхностно-активных веществ, накапливающаяся в межфазном слое, составляет от 10 до 15 мас.% от массы наноэмульсии, предпочтительно от 12 до 14 мас.% от массы наноэмульсии.

3. Наноэмульсия по п.1 или 2, отличающаяся тем, что органический растворитель, используемый в качестве дисперсионной среды, является смесью C_{10}-C_{14} алифатических углеводородов, которая составляет от 72 до 77 мас.% от массы наноэмульсии.

4. Наноэмульсия по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что возможные компоненты, являющиеся кислотой/смесью кислот, выбраны из группы, состоящей из неорганических кислот, в частности гидрогалогенидов (предпочтительно HF, HCl), фосфорной кислоты, серной кислоты, азотной кислоты, борной кислоты, фторборной кислоты; органических кислот, в частности монокарбоновых кислот (предпочтительно муравьиной кислоты, уксусной кислоты); дикарбоновых кислот (предпочтительно щавелевой кислоты, малоновой кислоты, глутаровой кислоты), трикарбоновых кислот, аминокарбоновых кислот, сульфоновых кислот, хлоруксусной кислоты, гидроксиуксусной кислоты.

5. Наноэмульсия по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что возможные компоненты, являющиеся кислотой/смесью кислот, выбраны из группы, состоящей из HF, HCl, фосфорной кислоты, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, серной кислоты или азотной кислоты.

6. Наноэмульсия по любому из пп.1-5, отличающаяся тем, что кислотой является HCl.

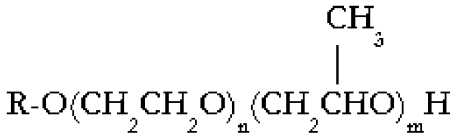
7. Наноэмульсия по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что первое неионогенное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из поверхностно-активных веществ на основе слож-

ных эфиров сорбитана, предпочтительно сложных моноэфиров сорбитана, более предпочтительно сложных моноэфиров сорбитана и жирных кислот, в частности сорбитана моноолеата, сорбитана монолаурата, сорбитана моностеарата, сорбитана монопальмитата.

8. Наноэмульсия по любому из пп.1-7, отличающаяся тем, что второе неионогенное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из

a) поверхностно-активных веществ на основе сложных эфиров этоксилированного сорбитана, предпочтительно сложных моноэфиров этоксилированного сорбитана, содержащих от 10 до 30 этоксигрупп, предпочтительно содержащих 20 этоксигрупп, более предпочтительно сложных моноэфиров этоксилированного сорбитана и жирных кислот, содержащих от 10 до 30 этоксигрупп, предпочтительно содержащих 20 этоксигрупп, в частности этоксилированного сорбитана моноолеата (предпочтительно содержащего 20 этоксигрупп), этоксилированного сорбитана монолаурата (предпочтительно содержащего 20 этоксигрупп), этоксилированного сорбитана моностеарата (предпочтительно содержащего 20 этоксигрупп), этоксилированного сорбитана монопальмитата (предпочтительно содержащего 20 этоксигрупп);

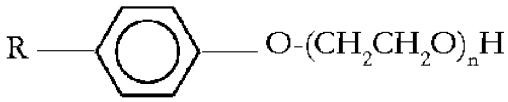
b) алкоксилированных спиртов, предпочтительно этоксилированных пропоксилированных спиртов формулы I



(I)

в которой R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 80, и m составляет от 0 до 5, предпочтительно R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 10, и m составляет от 2 до 5;

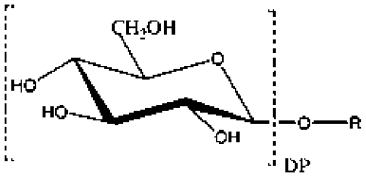
c) алкоксилированных алкилфенолов, предпочтительно этоксилированных алкилфенолов формулы II



(II)

в которой R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 80, предпочтительно R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 12, более предпочтительно R является нонильной группой, n равно 9;

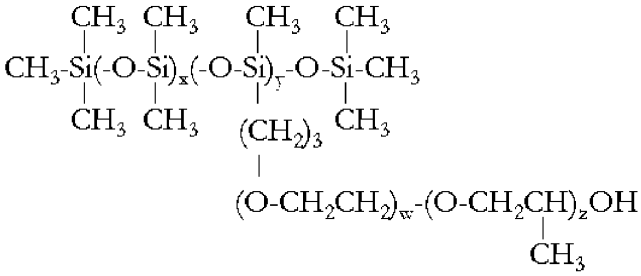
d) алкилполиглюкозидов формулы III



(III)

в которой R является C_6-C_{14} алкильной группой, DP составляет от 1,3 до 1,7; предпочтительно R является C_8-C_{14} алкильной группой, DP составляет от 1,3 до 1,7;

e) простые полиэфиры силикона формулы IV



(IV)

в которой x составляет от 0 до 1, y равен 1, w составляет от 6 до 9 и z составляет от 0 до 5, предпочтительно x равен 0, y равен 1, w составляет от 6 до 9 и z равен 0.

9. Наноэмульсия по любому из пп.1-8, отличающаяся тем, что сложный водный раствор, исполь-

зуемый в качестве диспергированной фазы, составляет от 9 до 14 мас.% от массы наноэмульсии.

10. Наноэмульсия по любому из пп.1-9, отличающаяся тем, что сложный водный раствор, присутствующий в качестве диспергируемой фазы, содержит в пересчете на массу наноэмульсии:

(i) не более 3 мас.%, предпочтительно 2,98 мас.% кислоты/смеси кислот с концентрацией, равной 32%,

(ii) до 0,7 мас.%, предпочтительно 0,65 мас.%, ингибитора набухания глин, который является сильным электролитом, предпочтительно галидом калия, более предпочтительно KCl;

(iii) от 0 до 0,15 мас.%, предпочтительно 0,13%, ингибитора коррозии, в частности гидразина, амина, предпочтительно гексаметилентетрамина;

(iv) от 0 до 0,1 мас.%, предпочтительно 0,06 мас.%, агента, связывающего Fe^{3+} ионы, предпочтительно-лимонной кислоты.

11. Способ получения наноэмульсии по любому из пп.1-10, включающий следующие стадии:

a) растворение одного или более первых неионогенных поверхностно-активных веществ в органическом растворителе, используемом в качестве дисперсионной среды, с получением органического прекурсора;

b) растворение одного или более вторых неионогенных поверхностно-активных веществ, одной или более кислот, необязательно ингибитора коррозии, ингибитора набухания глин и агента, связывающего Fe^{3+} ионы, в воде с получением водного прекурсора;

c) постепенное добавление водного прекурсора к органическому прекурсору при постоянном перемешивании с получением наноэмульсии, которая характеризуется реологическим поведением ньютоновской жидкости при температурах от 20 до 90°C, и ее вязкость, измеренная ротационным вискозиметром, не превышает 10 мПа·с при комнатной температуре;

причем указанные неионогенные поверхностно-активные вещества образуют смесь поверхностно-активных веществ в межфазном слое на поверхности капель;

причем неионогенные поверхностно-активные вещества имеют значение HLB_{mix}, составляющее от 7 до 11 (предпочтительно равное 8);

и причем первое неионогенное поверхностно-активное вещество, используемое в смеси поверхностно-активных веществ, имеет значение HLB, которое меньше значения HLB второго неионогенного поверхностно-активного вещества.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что наноэмульсию получают в высокоэффективном гомогенизаторе менее чем за 24 ч до использования.

Важным аспектом является то, что поверхностно-активное вещество с меньшим значением HLB растворяют в смеси углеводородов, образующей дисперсионную фазу, а поверхностно-активное вещество с большим значением HLB растворяют в водной смеси, после чего смешивают органическую и водную фазы в ходе получения наноэмульсии.

Во время получения наноэмульсии вначале приготавливают органический и водный прекурсоры. Для получения органического прекурсора первое поверхностно-активное вещество растворяют в смеси углеводородов, образующей дисперсионную среду. Водный прекурсор получают посредством растворения в воде второго поверхностно-активного вещества, ингибитора набухания глин, ингибитора коррозии и агента, связывающего Fe^{3+} ионы, и кислоты или смеси кислот. Затем водный прекурсор постепенно добавляют к органическому прекурсору при постоянном перемешивании.

Наноэмульсию по настоящему изобретению можно получить в лабораторных условиях и в зоне добычи, предпочтительно так, чтобы период времени перед использованием не превышал критерий стабильности наноэмульсии (24 ч). Наноэмульсию получают в высокоэффективном гомогенизаторе как в лабораторных, так и в полевых условиях. Во время получения, особенно в полевых условиях, параметры течения органической и водной фаз и скорость перемешивания определяются мощностью и емкостью используемого гомогенизатора; специалист в данной области техники сможет точно определить эти производственные параметры без ненужного экспериментирования.

Композиция наноэмульсии по настоящему изобретению отличается реологическим поведением ньютоновской жидкости при температурах от 20 до 90°C, и ее вязкость, измеренная ротационным вискозиметром, не превышает 10 мПа·с даже при комнатной температуре.

Композиция наноэмульсии по настоящему изобретению отличается тем, что средний размер капель, определенный посредством динамического светорассеяния, составляет от 10 до 400 нм, предпочтительно от 10 до 160 нм, например он равен 12, 30, 54, 70, 97, 106, 118, 124, 133, 147, 158 нм.

Существует связь между размером капель и спектральными свойствами наноэмульсии. Корреляция между средним размером капель, определенным посредством динамического светорассеяния, и светопропусканием позволяет быстро и надежно определить размер капель наноэмульсии, полученной в полевых условиях. Эталонную наноэмульсию получают в лаборатории, так что спектральные свойства образца, взятого в полевых условиях, могут быть не абсолютно идентичными вследствие загрязнения образца, взятого в полевых условиях, поэтому при оценке в полевых условиях единственным требованием к наноэмульсии является то, что процент светопропускания в видимом диапазоне должен быть равен 100 процентам в диапазоне длин волн от 400 до 600 нм.

Способность наноэмульсии по настоящему изобретению к стимуляции пласта была исследована посредством определения проникновения жидкости в колонки консолидированной горной породы с проницаемостью, равной по меньшей мере 1 мД, при температуре, соответствующей температуре обрабатываемого пласта, обратном давлении, лежащем в диапазоне от 4 до 10 бар, и при объемной скорости, лежащей в диапазоне от 0,5 до 4 мл/мин. Параметрами, которые регистрировали во время испытания, были падение давления между входной и выходной сторонами колонки горной породы и количество инжектированной текучей среды, что позволяет с использованием закона Дарси рассчитать подвижность текучей среды, текущей через колонку горной породы (M, в единицах мД/сП):

$$M = \frac{K}{\mu} = \frac{q \cdot L}{A \cdot \Delta p}$$

Зная вязкость текучей среды, можно определить проницаемость (K) горной породы для данной жидкости.

Первой стадией измерения является определение начальной проницаемости и подвижности с использованием 5%-ного раствора KCl и нефти с последующей инжекцией наноэмульсии в объеме, в 10-15 раз превышающем объем пор в используемом образце горной породы, измеренный с использованием текучей среды. После инжекции наноэмульсии повторно определяют подвижность с использованием 5%-ного раствора KCl и нефти в направлении инжекции и в противоположном направлении.

Практические примеры и результаты, описанные ниже, иллюстрируют применимость композиции по настоящему изобретению и не ограничивают возможность применения предмета настоящего изобретения.

Описание примеров осуществления изобретения

Пример 1.

Приготовление 100 г наноэмульсии на основе алкилполиглюкозида, содержащей соляную кислоту.

Компоненты, необходимые для получения наноэмульсии:

7,00 г Span 80 (производства компании Fluka, HLB = 4,3) - поверхностно-активное вещество сорбитана моноолеат;

14,00 г Glucopon 650 EC (производства компании BASF, HLB = 11,9; композиция, содержащая 50% поверхностно-активного вещества) - поверхностно-активное вещество на основе алкилполиглюкозида;

73,10 г Dunasol 180/220 (производства компании MOL, диапазон кипения 180-220°C) - смесь C_{10}-C_{13} алифатических углеводородов, используемая в качестве органической дисперсионной среды;

0,06 г лимонной кислоты в качестве агента, связывающего Fe^{3+} ионы;

0,13 г гексаметилентетрамина в качестве ингибитора коррозии;

0,65 г KCl в качестве ингибитора набухания глин;

2,08 г воды;

2,98 г 32%-ной соляной кислоты.

Смесь поверхностно-активных веществ имела значение HLB_{mix}, равное 8,1. Span 80 растворили в Dunasol с получением органической фазы. Водную фазу приготовили посредством растворения Glucopon 650 EC, лимонной кислоты, гексаметилентетрамина и KCl в воде с последующим добавлением соляной кислоты. Наноэмульсию смешивали при 8000 об/мин в высокоэффективном гомогенизаторе, постепенно добавляя водный компонент к органическому компоненту.

Кривая распределения по размеру капель в полученной таким образом наноэмульсии показана на фиг. 5, которая демонстрирует, что средний размер капель равен 13 нм. Вязкость наноэмульсии при 25°C равна 6,1 мПа·с. Кривая течения при 25°C, приведенная на фиг. 6, демонстрирует, что наноэмульсия после получения демонстрирует свойства ньютоновской жидкости. График изменения вязкости наноэмульсии в диапазоне температур от 20 до 90°C, полученный с использованием постоянного градиента скорости, проиллюстрирован на фиг. 7, при этом наноэмульсия ведет себя как ньютоновская жидкость в исследованном диапазоне температур, и ее вязкость снижается при повышении температуры, так что в диапазоне температур от 80 до 90°C она примерно соответствует вязкости воды, равной 1,0 мПа·с при 20°C.

Благодаря свойствам температурной стабильности алкилполиглюкозидного поверхностно-активного вещества, наноэмульсию с составом, указанным выше, можно использовать в пластах-коллекторах при температурах, не превышающих 100°C.

Пример 2.

Получение 100 г наноэмульсии на основе простого полиэфира силикона, содержащей соляную кислоту.

Компоненты, необходимые для получения наноэмульсии:

4,00 г Span 80 (производства компании Fluka, HLB = 4,3) - поверхностно-активное вещество сорбитана моноолеат;

10,00 г Silsurf A008 Up (производства компании Siltech, HLB > 10; композиция, содержащая 50% поверхностно-активного вещества) - поверхностно-активное вещество на основе простого полиэфира силикона;

76,10 г Dunasol 180/220 (производства компании MOL, диапазон кипения 180-220°C) - смесь C_{10}-C_{13} алифатических углеводородов;

0,06 г лимонной кислоты в качестве агента, связывающего Fe^{3+} ионы;

0,13 г гексаметилентетрамина в качестве ингибитора коррозии;

0,65 г KCl в качестве ингибитора набухания глин;

6,08 г воды;

2,98 г 32%-ной соляной кислоты.

Смесь поверхностно-активных веществ имела значение HLB_{mix}, равное 8,4. Поверхностно-активное вещество Span 80 растворили в Dunasol с получением органической фазы. Водную фазу приготовили посредством растворения поверхностно-активного вещества Silsurf A008, лимонной кислоты, гексаметилентетрамина и KCl в воде с последующим добавлением соляной кислоты. Наноэмульсию смешивали при 8000 об/мин в высокоэффективном гомогенизаторе, постепенно добавляя водный компонент к органическому компоненту.

Кривая распределения по размеру капель в полученной таким образом наноэмульсии показана на фиг. 8, которая демонстрирует, что средний размер капель равен 158 нм. Вязкость наноэмульсии при 25°C была равна 1,74 мПа·с. Кривая течения при 25°C, приведенная на фиг. 9, демонстрирует, что наноэмульсия проявляет свойства ньютоновской жидкости. График изменения вязкости наноэмульсии в диапазоне температур от 20 до 130°C, полученный с использованием постоянного градиента скорости, приведен на фиг. 10, которая демонстрирует, что наноэмульсия ведет себя как ньютоновская жидкость в исследованном диапазоне температур, и что при повышении температуры вязкость снижается, приближаясь к вязкости воды, равной 1,0 мПа·с при 20°C, и затем достигает еще более низкого значения при более высокой температуре.

Наноэмульсию, имеющую состав, указанный выше, можно применять при верхнем предельном значении температуры, равном 140°C.

Пример 3.

Получение 100 г наноэмульсии на основе этоксилированного нонилфенола, содержащей соляную кислоту.

Компоненты, необходимые для получения наноэмульсии:

6,9 г Span 80 (производства компании Fluka, HLB = 4,3) - поверхностно-активное вещество сорбитана моноолеат;

5,1 г Lutensol AP9 (производства компании BASF, HLB = 13) - поверхностно-активное вещество этоксилированный нонилфенол;

74,80 г Exxsol D80 (производства компании Exxson Mobil, диапазон кипения 200-250°C) - смесь ароматических углеводородов;

0,07 г лимонной кислоты в качестве агента, связывающего Fe^{3+} ионы;

0,13 г гексаметилентетрамина в качестве ингибитора коррозии;

0,66 г KCl в качестве ингибитора набухания глин;

9,47 г воды;

2,88 г 32%-ной соляной кислоты.

Смесь поверхностно-активных веществ имела значение HLB_{mix}, равное 8. Поверхностно-активное вещество Span 80 растворили в Exxsol D80 с получением органической фазы. Водную фазу приготовили посредством растворения поверхностно-активного вещества Lutensol AP9, лимонной кислоты, гексаметилентетрамина и KCl в воде с последующим добавлением соляной кислоты. Наноэмульсию смешивали при 8000 об/мин в высокоэффективном гомогенизаторе, постепенно добавляя водный компонент к органическому компоненту.

Кривая распределения по размеру капель в полученной таким образом наноэмульсии показана на фиг. 11, которая демонстрирует, что средний размер капель равен 31 нм. Вязкость наноэмульсии при 25°C была равна 3,95 мПа·с. Кривая течения при 25°C, приведенная на фиг. 12, демонстрирует, что наноэмульсия после получения проявляет свойства ньютоновской жидкости. График изменения вязкости наноэмульсии в диапазоне температур от 20 до 90°C, полученный с использованием постоянного градиента скорости, приведен на фиг. 13, при этом наноэмульсия ведет себя как ньютоновская жидкость в исследованном диапазоне температур, и при повышении температуры вязкость снижается, так что в диапазоне температур от 80 до 90°C она примерно равна вязкости воды, равной 1,0 мПа·с при 20°C.

Наноэмульсию, имеющую состав, указанный выше, можно применять при верхнем предельном значении температуры, равном 140°C.

Пример 4.

Получение 100 г наноэмульсий на основе алкилполиглюкозида, содержащих различные кислоты.

Компоненты, необходимые для получения наноэмульсий:

7,00 г Span 80 (производства компании Fluka, HLB = 4,3) - поверхностно-активное вещество сорбитана моноолеат;

14,00 г Glucopon 650 EC (производства компании BASF, HLB = 11,9; композиция, содержащая 50% поверхностно-активного вещества) - поверхностно-активное вещество на основе алкилполиглюкозида;

73,10 г Dunasol 180/220 (производства компании MOL, диапазон кипения 180-220°C) - смесь C_{10}-C_{13}

алифатических углеводородов;

0,06 г лимонной кислоты в качестве агента, связывающего Fe^{3+} ионы;

0,13 г гексаметилентетрамина в качестве ингибитора коррозии;

0,65 г KCl в качестве ингибитора набухания глин;

2,08 г воды;

2,98 г 32%-ной кислоты согласно табл. 1.

Смесь поверхностно-активных веществ имела значение HLB_{mix}, равное 8,1. Поверхностно-активное вещество Span 80 растворили в Dunasol с получением органической фазы. Водную фазу приготовили посредством растворения поверхностно-активного вещества Glucopon 650 EC, лимонной кислоты, гексаметилентетрамина и KCl в воде и смешивания с раствором кислоты. Наноэмульсии смешивали при 8000 об/мин в высокоэффективном гомогенизаторе, постепенно добавляя водный компонент к органическому компоненту. Размер капель и вязкость при 25°C полученных наноэмульсий показаны в табл. 1.

Таблица 1

Размер капель и вязкость при 25°C наноэмульсий на основе алкилполиглюкозида, содержащих различные кислоты

Использованная кислота	Размер капель [нм]	Вязкость [мПа·с]
H_3PO_4	22	44
CH_3COOH	11	8,28
HCOOH	11	8,14

Благодаря свойствам температурной стабильности алкилполиглюкозидного поверхностно-активного вещества, наноэмульсии с составами, указанными выше, можно использовать в пластах-коллекторах при температурах, не превышающих 100°C.

Ньютоновскими текучими средами называют текучие среды, в которых градиент скорости между слоями текучей среды при ламинарном течении прямо пропорционален вызвавшему его напряжению сдвига, так что вязкость ньютоновских жидкостей не изменяется при увеличении напряжения сдвига.

Низкая вязкость показанных наноэмульсий является очень благоприятным условием для инжекции в пласт-коллектор, и дальнейшее снижение вязкости, вызванное повышением температуры, является особенно предпочтительным для инъекции в пласты-коллекторы с высокой температурой пласта.

Пример 5.

Модельные эксперименты со стимуляцией пласта.

Согласно экспериментальной процедуре, описанной выше, были выполнены модельные эксперименты со стимуляцией пластов наноэмульсией, содержавшей соляную кислоту, которая является предметом настоящего изобретения, и ее сравнение с раствором для стимуляции пластов согласно предшествующему уровню техники, то есть с кислотным VDA-гелем, содержащим соляную кислоту. Данные, представленные в приведенном ниже сравнении, являются результатами модельных экспериментов, выполненных на известняковых колонках, полученных при одном и том же колонковом бурении, при 65°C. В модельных экспериментах с кислотным VDA-гелем значения подвижности, полученные на основании зарегистрированных параметров, показаны в табл. 2, фотографии входной и выходной сторон обработанной колонки породы показаны на фиг. 14. Значения подвижности и проницаемости, полученные в модельном эксперименте с наноэмульсией из примера 3, показаны в табл. 3, а фотографии входной и выходной сторон обработанной колонки породы показаны на фиг. 15. Фиг. 16 демонстрирует электронно-микроскопические изображения после обработки кислотным гелем, а фиг. 17 демонстрирует электронно-микроскопические изображения после обработки наноэмульсией. Важным результатом в контексте настоящего изобретения является то, что благодаря свойствам наноэмульсии по настоящему изобретению можно также вытеснять углеводороды из породы, содержащей нефть, как показано на фиг. 18, тогда как кислотный VDA-гель не демонстрирует такой эффект (фиг. 19).

Таблица 2

Значения подвижности и проницаемости, полученные в модельном эксперименте с использованием кислотного VDA-геля на колонке известняковой породы

Текучая среда	5%-ный раствор KCl	VDA – 15% HCl	5%-ный раствор KCl	5%-ный раствор KCl в обратном направлении
M (мД/сП)	30	26	138	144
K (мД)	14	-	67	71

Таблица 3

Значения подвижности и проницаемости, полученные в модельном эксперименте со стимуляцией пласта наномульсией по настоящему изобретению с использованием колонки известняковой породы

Текучая среда	5%-ный раствор KCl	VDA – 15% HCl	5%-ный раствор KCl	5%-ный раствор KCl в обратном направлении
M (мД/сП)	30	157	188	198
K (мД)	15	-	92	98

Согласно значениям подвижности, наноэмульсия по настоящему изобретению обеспечивает большую проницаемость по сравнению со способом с использованием кислотного геля. Причиной этого является то, что, несмотря на то, что каверны большого диаметра, образующиеся во время обработки кислотным гелем, повышают проницаемость колонки горной породы, этот эффект ограничен областью породы вокруг каверн, тогда как наноэмульсия по настоящему изобретению создает многочисленные каналы меньшего диаметра или систему капиллярных каналов, перекрывающие больший объем горной породы, за счет чего обеспечивается приток текучей среды из больших объемов горной породы.

Пример 6.

Полевые эксперименты.

Вариант осуществления настоящего изобретения, а именно - наноэмульсию композиции, описанной в примере 1, использовали в эксперименте с тройным прогоном, в котором наноэмульсию под давлением подавали в скважину при температуре, равной 70°C, в углубленной известняковой скважине. Во время первого опыта эксплуатации 8,5 $м^3$ наноэмульсии под давлением подали в назначенную скважину. После инжекции скважину ввели в эксплуатацию. Производственные данные, полученные после обработки пласта, показаны в табл. 4. После стимуляции пласта наблюдалось повышение нефтеотдачи скважин и значительное увеличение количества газа, сопутствующего нефти. Во втором экспериментальном прогоне пласт-коллектор обработали 100 $м^3$ наноэмульсии. Эффект стимуляции пласта показан в табл. 5, которая демонстрирует значительное увеличение продукции текучей среды после инжекции большего объема наноэмульсии, тогда как значительного изменения количества попутного газа не было.

Таблица 4

Производственные данные до и после обработки пласта 8,5 $м^3$ наноэмульсии

	Нефть ($м^3$/день)	Попутный газ ($м^3$/день)	Вода ($м^3$/день)	
09.12. 2013	0,2	100	1,7	Перед стимуляцией
09.01.2013	0,5	700	8,7	После стимуляции
09.02. 2014	0,3	400	7,9	После стимуляции
30.05.2014	0,3	300	4,4	После стимуляции

Таблица 5

Производственные данные до и после обработки пласта 100 $м^3$ наноэмульсии

	Нефть ($м^3$/день)	Попутный газ ($м^3$/день)	Вода ($м^3$/день)	
04.11. 2015	0,5	200	8,7	Перед стимуляцией
04.12.2015	1,7	300	7,8	После стимуляции
04.01. 2016	2,2	300	12,2	После стимуляции
04.02.2016	2,6	300	11	После стимуляции
04.03.2016	2,6	200	12	После стимуляции
04.04.2016	2,4	200	10,9	После стимуляции
04.05.2016	1,6	200	11,4	После стимуляции

Промышленная применимость

Наноэмульсия по настоящему изобретению повышает приток текучей среды в пласты-коллекторы нефти, природного газа и термальной воды, стимулируя текучую среду таким образом, что горная порода в непосредственной близости от скважины не разрушается, но в ней образуются каналы малого диаметра или системы капиллярных каналов, которые охватывают больший объем породы, что обеспечивает приток текучей среды из большего объема горной породы.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Наноэмульсия типа вода-в-масле, обеспечивающая стимуляцию пласта без образования трещин, причем указанная композиция содержит следующие компоненты:

(a) первое неионогенное поверхностно-активное вещество, имеющее гидрофобный характер, или гидрофобная смесь неионогенных поверхностно-активных веществ, растворенных в органическом растворителе в качестве дисперсионной среды;

(b) одно или более вторых неионогенных поверхностно-активных веществ, растворенных в сложном водном растворе в качестве диспергированной фазы, который содержит одну или более кислот, ингибитор коррозии, ингибитор набухания глин и агент, связывающий ионы Fe^{3+};

причем неионогенные поверхностно-активные вещества являются низкомолекулярными поверхностно-активными веществами,

причем неионогенные поверхностно-активные вещества образуют смесь поверхностно-активных веществ в межфазном слое на поверхности капли;

причем неионогенные поверхностно-активные вещества имеют значение гидрофильно-липофильного баланса HLB_{mix}, составляющее от 7 до 11, предпочтительно равное 8;

причем наноэмульсия ведет себя как ньютоновская жидкость при температуре от 20 до 90°C, а ее вязкость, измеренная ротационным вискозиметром при комнатной температуре, не превышает 10 мПа·с;

и причем первое неионогенное поверхностно-активное вещество, используемое в смеси поверхностно-активных веществ, имеет значение гидрофильно-липофильного баланса HLB, которое меньше значения гидрофильно-липофильного баланса HLB второго неионогенного поверхностно-активного вещества;

при этом органический растворитель, используемый в качестве дисперсионной среды, является смесью C_{10}-C_{14} алифатических углеводородов, которая составляет от 72 до 77 мас.% от массы наноэмульсии;

при этом сложный водный раствор, используемый в качестве диспергированной фазы, составляет от 9 до 14 мас.% от массы наноэмульсии;

при этом одна или более кислот выбраны из группы, состоящей из гидрогалогенидов, фосфорной кислоты, монокарбоновых кислот, которые присутствуют в количестве не более 3 мас.% от массы наноэмульсии с концентрацией, равной 32%;

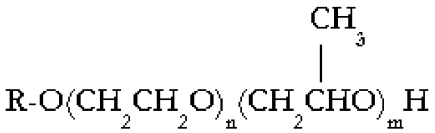
при этом смесь поверхностно-активных веществ, накапливающаяся в межфазном слое, составляет от 10 до 15 мас.% от массы наноэмульсии;

при этом первое неионогенное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из поверхностно-активных веществ на основе сложных эфиров сорбитана, предпочтительно сложных моноэфиров сорбитана, более предпочтительно сложных моноэфиров сорбитана и жирных кислот, в частности сорбитана моноолеата, сорбитана монолаурата, сорбитана моностеарата, сорбитана монопальмитата;

при этом второе неионогенное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из:

a) поверхностно-активных веществ на основе сложных эфиров этоксилированного сорбитана, предпочтительно сложных моноэфиров этоксилированного сорбитана, содержащих от 10 до 30 этоксигрупп, предпочтительно содержащих 20 этоксигрупп, более предпочтительно сложных моноэфиров этоксилированного сорбитана и жирных кислот, содержащих от 10 до 30 этоксигрупп, предпочтительно содержащих 20 этоксигрупп, в частности этоксилированного сорбитана моноолеата, предпочтительно содержащего 20 этоксигрупп, этоксилированного сорбитана монолаурата, предпочтительно содержащего 20 этоксигрупп, этоксилированного сорбитана моностеарата, предпочтительно содержащего 20 этоксигрупп, этоксилированного сорбитана монопальмитата, предпочтительно содержащего 20 этоксигрупп;

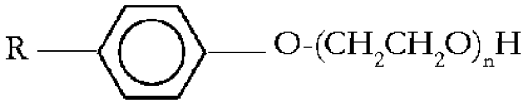
b) алкоксилированных спиртов, предпочтительно этоксилированных пропоксилированных спиртов формулы I



(I)

в которой R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 80 и m составляет от 0 до 5, предпочтительно R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 10 и m составляет от 2 до 5;

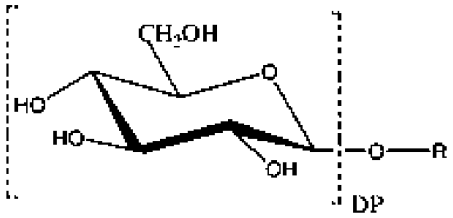
c) алкоксилированных алкилфенолов, предпочтительно этоксилированных алкилфенолов формулы II



(II)

в которой R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 80, предпочтительно R является C_8-C_{18} алкильной группой, n составляет от 5 до 12, более предпочтительно R является нонильной группой, n равно 9;

d) алкилполиглюкозидов формулы III

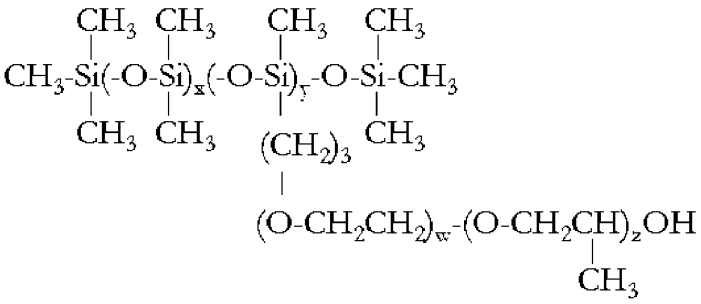


(III)

в которой R является C_6-C_{14} алкильной группой, DP составляет от 1,3 до 1,7;

предпочтительно R является C_8-C_{14} алкильной группой, DP составляет от 1,3 до 1,7;

e) простые полиэфиры силикона формулы IV



(IV)

в которой x составляет от 0 до 1, y равен 1, w составляет от 6 до 9 и z составляет от 0 до 5, предпочтительно x равен 0, y равен 1, w составляет от 6 до 9 и z равен 0.

2. Наноэмульсия по п.1, отличающаяся тем, что смесь поверхностно-активных веществ, накапливающаяся в межфазном слое, составляет от 12 до 14 мас.% от массы наноэмульсии.

3. Наноэмульсия по п.1, отличающаяся тем, что указанные гидрогалогениды представляют собой HF и HCl, а указанные монокарбоновые кислоты представляют собой муравьиную кислоту и уксусную кислоту.

4. Наноэмульсия по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что кислотой является HCl.

5. Наноэмульсия по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что сложный водный раствор, присутствующий в качестве диспергируемой фазы, содержит в пересчете на массу наноэмульсии:

(i) 2,98 мас.% кислоты/смеси кислот с концентрацией, равной 32%,

(ii) до 0,7 мас.%, предпочтительно 0,65 мас.% ингибитора набухания глин, который является сильным электролитом, предпочтительно галидом калия, более предпочтительно KCl;

(iii) до 0,15 мас.%, предпочтительно 0,13% ингибитора коррозии, в частности гидразина, амина, предпочтительно гексаметилентетрамина;

(iv) до 0,1 мас.%, предпочтительно 0,06 мас.% агента, связывающего Fe^{3+} ионы, предпочтительно лимонной кислоты.

6. Способ получения наноэмульсии по любому из пп.1-5, включающий следующие стадии:

a) растворение одного или более первых неионогенных поверхностно-активных веществ в органическом растворителе, используемом в качестве дисперсионной среды, с получением органического прекурсора;

b) растворение одного или более вторых неионогенных поверхностно-активных веществ, одной или более кислот, ингибитора коррозии, ингибитора набухания глин и агента, связывающего Fe^{3+} ионы, в воде с получением водного прекурсора;

c) постепенное добавление водного прекурсора к органическому прекурсору при постоянном перемешивании с получением наноэмульсии, которая характеризуется реологическим поведением ньютоновской жидкости при температурах от 20 до 90°C, и ее вязкость, измеренная ротационным вискозиметром, не превышает 10 мПа·с при комнатной температуре;

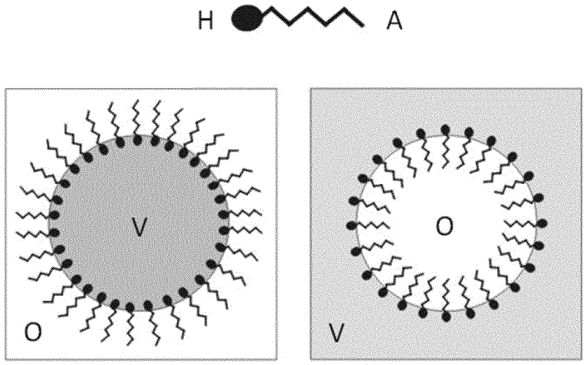
причем указанные неионогенные поверхностно-активные вещества образуют смесь поверхностно-активных веществ в межфазном слое на поверхности капель;

причем неионогенные поверхностно-активные вещества имеют значение гидрофильно-

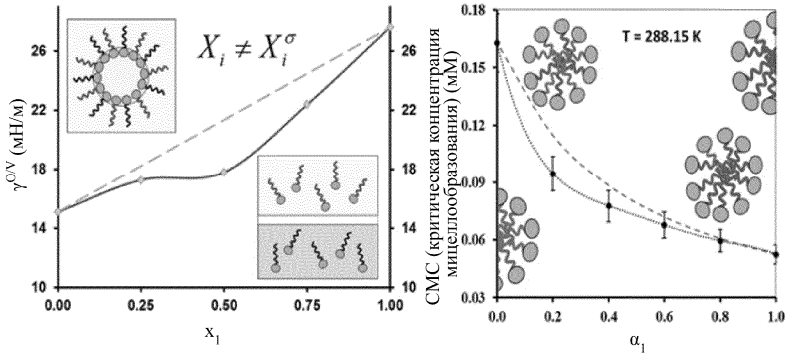
липофильного баланса HLB_{mix}, составляющее от 7 до 11, предпочтительно равное 8;

и причем первое неионогенное поверхностно-активное вещество, используемое в смеси поверхностно-активных веществ, имеет значение гидрофильно-липофильного баланса HLB, которое меньше значения гидрофильно-липофильного баланса HLB второго неионогенного поверхностно-активного вещества.

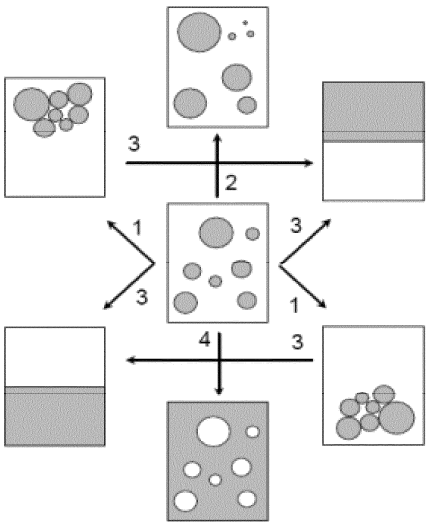
7. Способ по п.6, отличающийся тем, что наноэмульсию получают в высокоэффективном гомогенизаторе менее чем за 24 ч до использования.



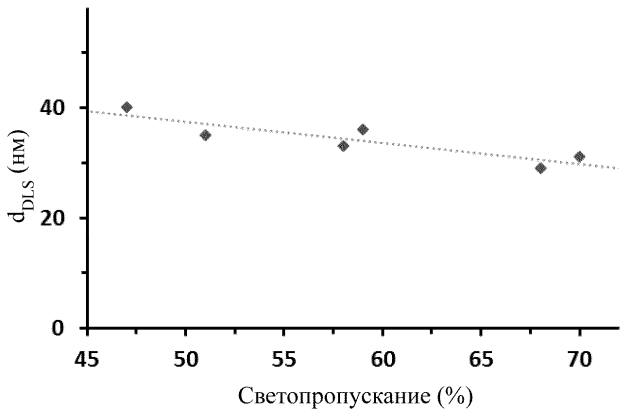
Фиг. 1



Фиг. 2

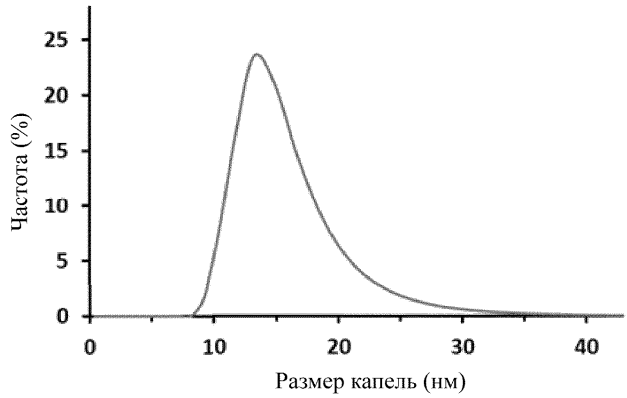


Фиг. 3

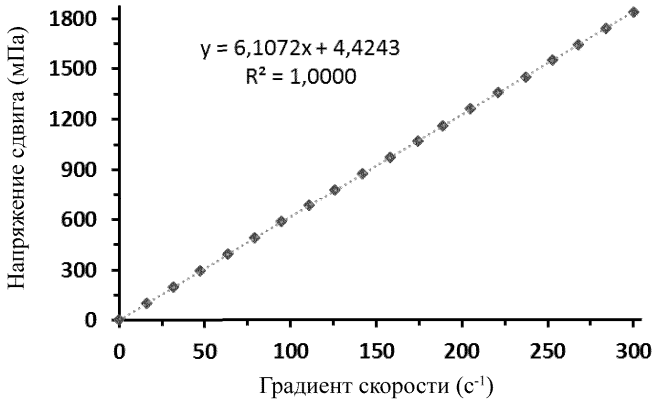


* DLS = динамическое светорассеяние

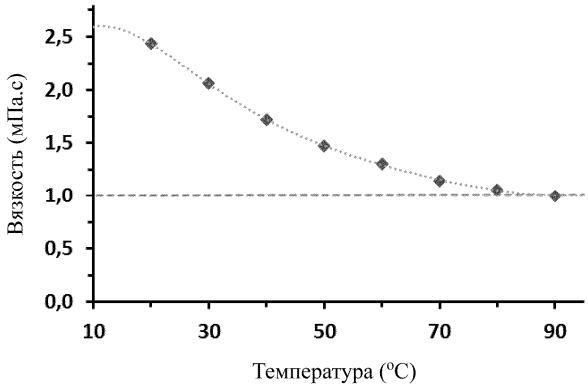
Фиг. 4



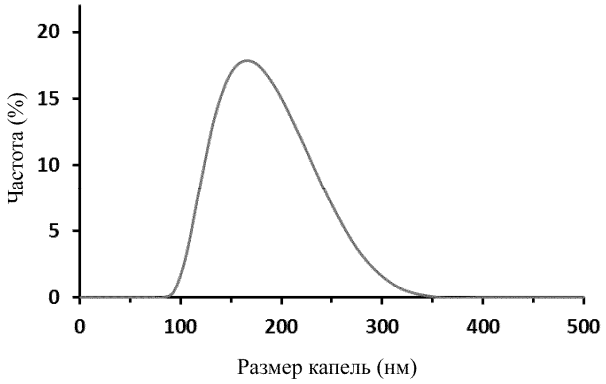
Фиг. 5



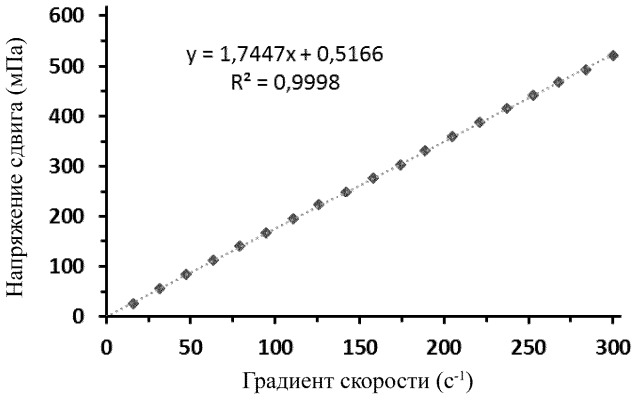
Фиг. 6



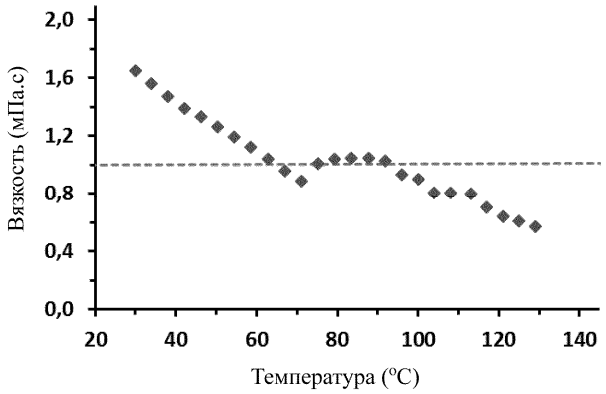
Фиг. 7



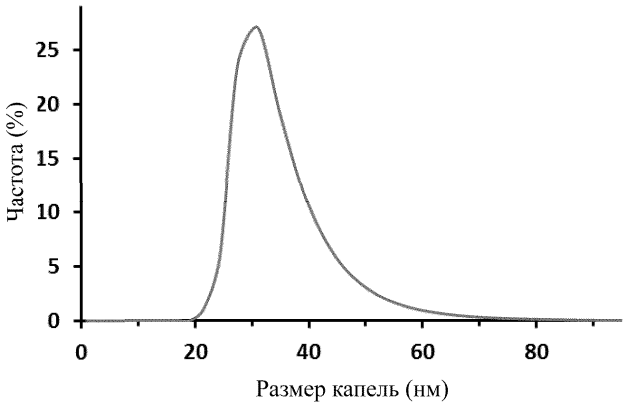
Фиг. 8



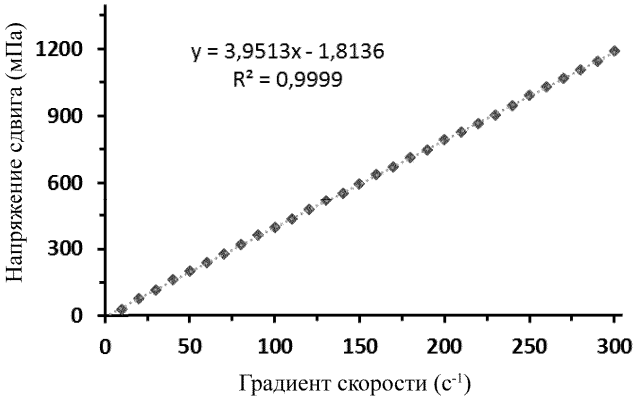
Фиг. 9



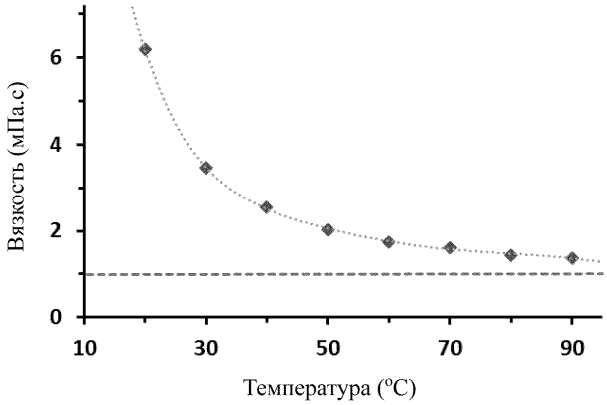
Фиг. 10



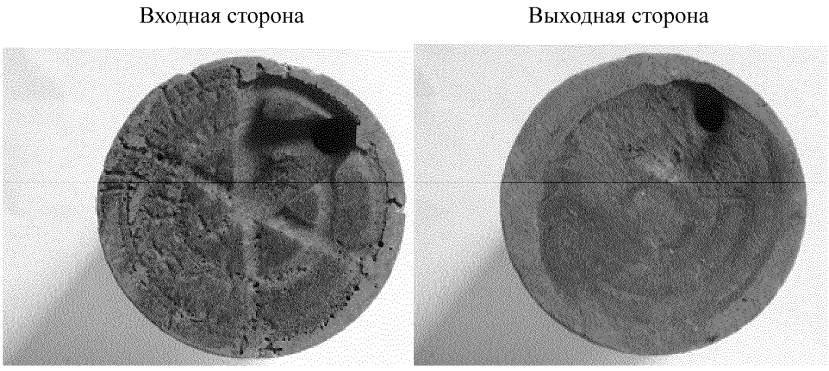
Фиг. 11



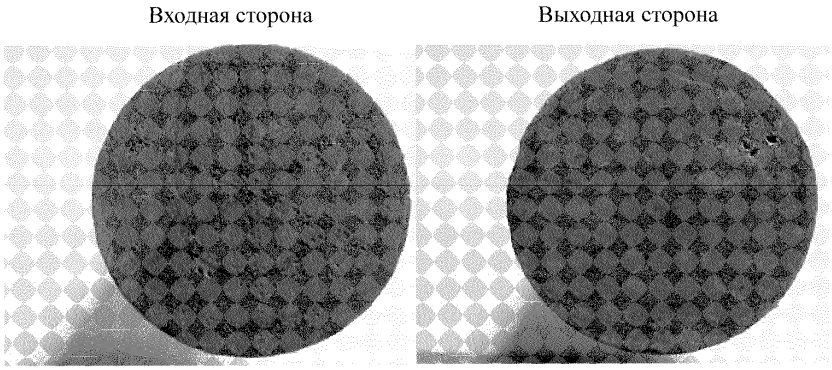
Фиг. 12



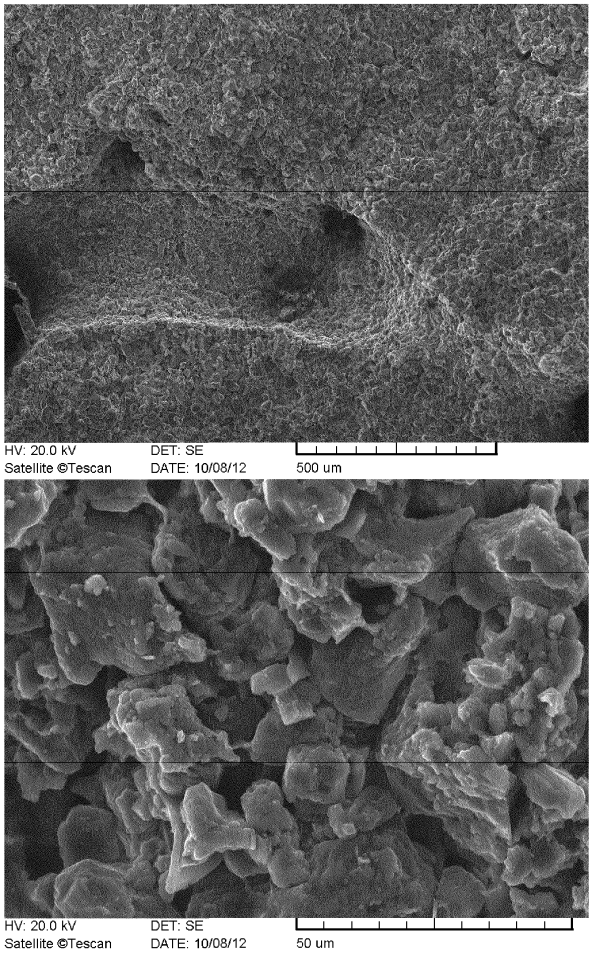
Фиг. 13



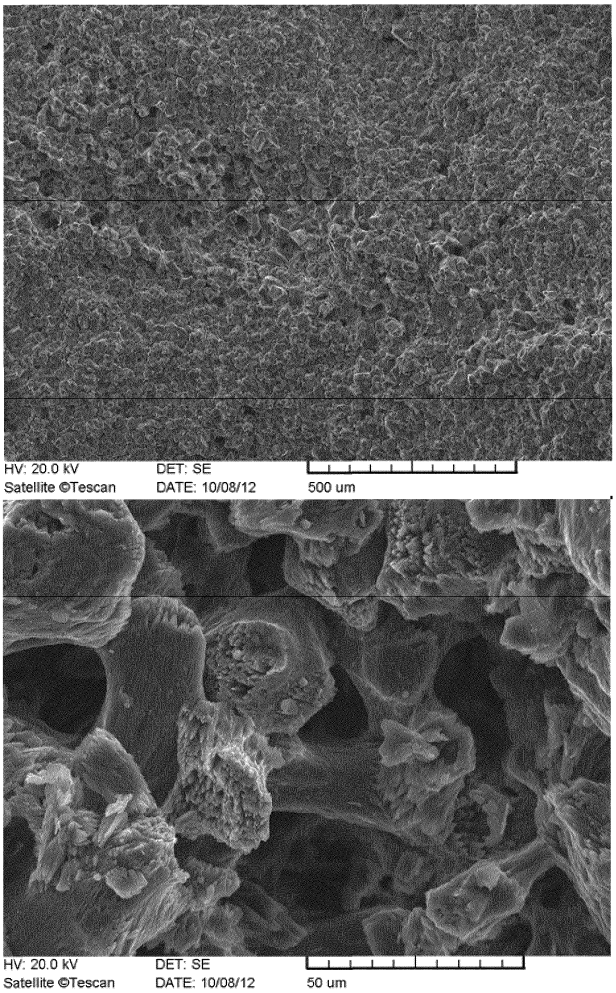
Фиг. 14



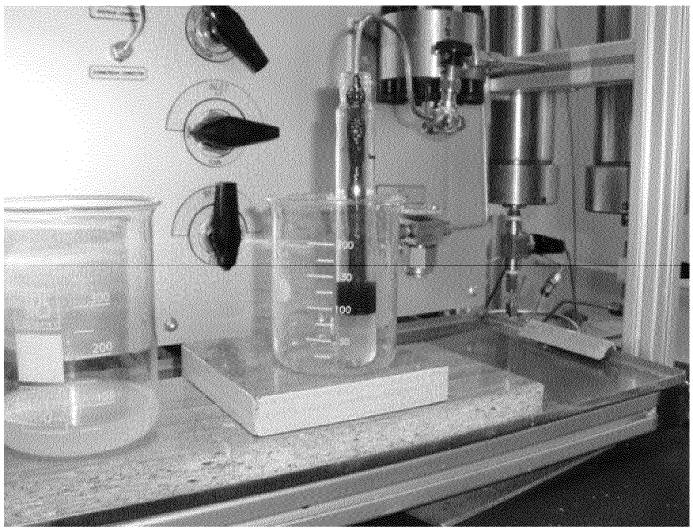
Фиг. 15


HV: 20.0 kV
DET: SE
Satellite ©Tescan
DATE: 10/08/12
500 um
HV: 20.0 kV
DET: SE
Satellite ©Tescan
DATE: 10/08/12
50 um

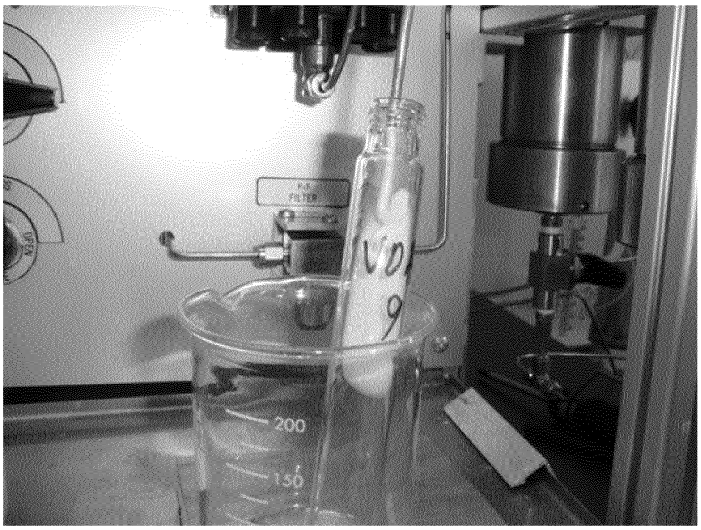
Фиг. 16


HV: 20.0 kV
DET: SE
Satellite ©Tescan
DATE: 10/08/12
500 um
HV: 20.0 kV
DET: SE
Satellite ©Tescan
DATE: 10/08/12
50 um

Фиг. 17



Фиг. 18



Фиг. 19