



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C09K 8/74 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021101455, 17.06.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
17.06.2019

Дата регистрации:  
29.12.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
26.06.2018 EP 18179849.7

(45) Опубликовано: 29.12.2021 Бюл. № 1

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 26.01.2021

(86) Заявка РСТ:  
EP 2019/065805 (17.06.2019)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2020/002011 (02.01.2020)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО  
"Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ВАН ЛАРЕ, Корнелис Элизабет Йоханнус  
(NL),  
ЛЕОН МАТЕУС, Мария Антониета (NL),  
СХЮТТЕ, Яннес (NL),  
КОЙМАН, Корнелис (NL)

(73) Патентообладатель(и):

НОРИОН КЕМИКАЛЗ ИНТЕРНЭШНЛ  
Б.В. (NL)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US4122896 A, 31.10.1978.  
RU2447124C2, 10.04.2012. RU 2598959 C2,  
10.10.2016.

(54) СОЛЬ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ХЕЛАТИРУЮЩИМ АГЕНТОМ ДЛЯ  
ЗАМЕДЛЕННОГО ПОДКИСЛЕНИЯ В НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу обработки  
подземного пласта путем введения  
одновалентной соли монохлоруксусной кислоты  
в указанный подземный пласт в присутствии  
хелатирующего агента, который содержит, по  
меньшей мере, одну карбоксилатную группу,

имеющую одновалентный противоион, и, кроме  
того, содержит углеродную цепь, несущую, по  
меньшей мере, пять гидроксильных групп.  
Предпочтительно катионом одновалентной соли  
монохлоруксусной кислоты является натрий. 2 н.  
и 15 з.п. ф-лы, 3 табл., 5 пр., 2 ил.

RU 2 763 498 C1

RU 2 763 498 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C09K 8/74 (2021.08)*

(21)(22) Application: **2021101455, 17.06.2019**

(24) Effective date for property rights:  
**17.06.2019**

Registration date:  
**29.12.2021**

Priority:

(30) Convention priority:  
**26.06.2018 EP 18179849.7**

(45) Date of publication: **29.12.2021** Bull. № 1

(85) Commencement of national phase: **26.01.2021**

(86) PCT application:  
**EP 2019/065805 (17.06.2019)**

(87) PCT publication:  
**WO 2020/002011 (02.01.2020)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO  
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**VAN LARE, Cornelis Elizabeth Johannus (NL),  
LEON MATHEUS, Maria Antonieta (NL),  
SCHUTTE, Jannes (NL),  
KOOIJMAN, Cornelis (NL)**

(73) Proprietor(s):

**NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL  
B.V. (NL)**

(54) **SALT OF MONOCHLOROACETIC ACID WITH A CHELATING AGENT FOR DELAYED  
ACIDIFICATION IN THE PETROLEUM INDUSTRY**

(57) Abstract:

FIELD: petroleum industry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for treating an underground formation by introducing a monovalent salt of monochloroacetic acid into said underground formation in the presence of a chelating agent containing at least one carboxylate group with a monovalent counterion and additionally containing a

carbon chain carrying at least five hydroxyl groups. Preferably, the cation of the monovalent salt of monochloroacetic acid is sodium.

EFFECT: development of a new method for treating an underground formation.

17 cl, 3 tbl, 5 ex, 2 dwg

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу обработки подземного пласта и к водной текучей среде кислотной обработки для этого способа.

Уровень техники

5 Текучие среды кислотной обработки широко используются в нефтяной промышленности для создания каналов разъедания и соединения ствола скважины с пластом. Обычно, в течение десятилетий используется соляная кислота (HCl). Однако HCl имеет основной недостаток, связанный с ее высокой реакционной способностью с карбонатом кальция (CaCO<sub>3</sub>), присутствующим в известняковых коллекторах.

10 Реакционная способность HCl сильно зависит от температуры в коллекторе. Чем выше температура, тем быстрее реагирует HCl, образуя в результате каналы разъедания с нестабильными структурами, которые могут впоследствии разрушаться и блокировать доступ к пласту. По приведенным выше причинам, при использовании содержащей HCl текучей среды для кислотной обработки, при повышенных температурах необходимо  
15 принимать специальные меры. Это, очевидно, повышает затраты и ограничивает свободу применения. Другим недостатком является высокая коррозионность, что делает кислотную обработку дорогостоящей. Как показывает практика, при температуре до 200°F (93°C) обработку можно проводить с помощью HCl и ингибитора коррозии, но при температуре выше 200°F (93°C) необходим также усилитель действия ингибитора  
20 коррозии. Использование усилителей действия ингибитора коррозии увеличивает стоимость текучих сред кислотной обработки. Они могут составлять до 60% от общей стоимости обработки.

25 Существует необходимость доступа к более глубоким скважинам, поскольку многие из недавно открытых коллекторов относятся к категории высокотемпературных пластов высокого давления (НРНТ). В этом смысле интересно найти альтернативу HCl, которая не является такой реакционноспособной при воздействии высоких температур и обладает функцией подкисления, которая может высвобождаться регулируемым образом.

Было опубликовано несколько публикаций, посвященных этим вопросам:

30 В US 2014/0296113 описан способ обслуживания ствола скважины в подземном пласте, включающий приготовление текучей среды для обслуживания ствола скважины, содержащей хелатирующий агент аминокполикарбоновой кислоты, регулирующее pH соединение и водную базовую текучую среду, и контактирование текучей среды для обслуживания ствола скважины с солевыми отложениями на поверхности, находящейся в сообщении по текучей среде со стволом скважины и/или подземным пластом.

35 В GB 2519388 описан способ обработки повреждения подземного пласта, включающий использование циклодекстрина содержащей текучей среды для обработки, которая также может содержать кислоту, предшественник органической кислоты, хелатирующий агент и предшественник хелатирующего агента.

40 WO 2015/030801 относится к текучим средам кислотной обработки для использования в подземных условиях, и более конкретно, к комплексообразующим самоотклоняющим текучим средам кислотной обработки и связанным с ними способам для использования в подземных пластах, содержащих карбонаты.

45 US 2009/0042748 относится к стимуляции скважин, проникающих в подземные пласты. В частности, он относится к кислотной обработке материнской породы песчаника; наиболее предпочтительно он относится к способам закачивания текучих сред для кислотной обработки материнской породы, которые включают полимерные добавки, в пласт песчаника без использования предварительной кислотной промывки.

US 2016/0115376 относится к способу обработки подземного пласта путем введения

в пласт композиции, содержащей 1-40 мас.% от общей массы композиции хелатирующего агента, выбранного из группы глутаминовой N, N-диуксусной кислоты или ее соли (GLDA), аспарагиновой N, N-диуксусной кислоты или ее соли (ASDA) и метилглициновой N, N-диуксусной кислоты или ее соли (MGDA), где способ включает стадию пропитки.

5 US 3885630 относится к способу, в котором реагирующий с кислотой материал в буровом отверстии или скважине или вокруг них подкисляют с помощью контактирования с водорастворимой слабой кислотой и водорастворимой солью слабой кислоты, такими как уксусная кислота и ацетат натрия.

10 US 4122896 относится к способу, в котором подземные коллекторы подкисляют путем введения в коллектор практически не содержащего кислоты водного раствора соли хлоркарбонической кислоты, такой как соль моно- или дихлоруксусной кислоты или соль 2-хлорпропионовой кислоты.

В последних двух публикациях описывается замедленное подкисление с использованием гидролиза солей хлоркарбонической кислоты. Во время гидролиза образуются гликолевая кислота и HCl. Однако было обнаружено, что образовавшаяся гликолевая кислота может вступать в реакцию с карбонатом кальция, присутствующим в известняковых коллекторах, образуя гликолят кальция. Гликолят кальция может вызывать закупорку трубопровода, если образуется достаточное количество осадка. Гликолят кальция имеет низкую растворимость и легко осаждается. Осаждение гликолята кальция в ходе подкисления в нефтяных скважинах (также называемое солеобразованием) нежелательно. Кроме того, было обнаружено, что растворы с гликолятом кальция в растворе образуют гель при охлаждении до комнатной температуры. Это гелеобразование может приводить к закупорке труб.

Настоящее изобретение направлено на поиск решения вышеуказанных проблем.

#### 25 Сущность изобретения

Изобретение относится к способу обработки подземного пласта путем введения одновалентной соли монохлоруксусной кислоты в указанный подземный пласт в присутствии хелатирующего агента, который содержит, по меньшей мере, одну карбоксилатную группу, имеющую одновалентный противоион, и, кроме того, содержит углеродную цепь, несущую, по меньшей мере, пять гидроксильных групп.

В настоящем изобретении используется только одновалентная соль монохлоруксусной кислоты. «Одновалентная соль монохлоруксусной кислоты» означает, что катион в монохлорацетатной соли имеет валентность, равную единице. Предпочтительно катион (также обозначаемый как одновалентный противоион) соли монохлоруксусной кислоты выбирают из группы, состоящей из лития, калия, натрия и аммония. Катион соли монохлоруксусной кислоты наиболее предпочтительно представляет собой натрий (натриевая соль монохлоруксусной кислоты далее также обозначается SMCA).

40 Число карбоксилатных групп хелатирующего агента (n) составляет 1-5 (или, другими словами, хелатирующий агент содержит 1, 2, 3, 4 или 5 карбоксилатных групп).

Предпочтительные хелатирующие агенты выбирают из группы, состоящей из одновалентных солей глюкаровой кислоты, одновалентных солей глюконовой кислоты, одновалентных солей глюкогептоновой кислоты и других стереоизомеров 2,3,4,5,6-пентагидроксигексановой кислоты и 2,3,4,5,6,7-гексагидроксигептановой кислоты (где «одновалентная соль» означает, что карбоксилатная группа (группы) хелатирующего агента имеет (имеют) одновалентный катион (катионы)). Конкретными примерами являются глюконат натрия, глюкогептонат натрия, другие стереоизомеры 2,3,4,5,6-пентагидроксигексаноата натрия и 2,3,4,5,6,7-гексагидроксигептаноата натрия.

Обычно присутствует более 2 мас.% хелатирующего агента, и молярное отношение между солью монохлоруксусной кислоты (например, монохлорацетатом натрия) и хелатирующим агентом составляет между  $1:0,5/n$  и  $1:10/n$ , где  $n$  представляет собой число карбоксилатных групп хелатирующего агента.

5 В способе в соответствии с изобретением одновалентная соль монохлоруксусной кислоты и хелатирующий агент могут быть введены в подземный пласт в форме водной текучей среды кислотной обработки, содержащей монохлорацетатную соль и хелатирующий агент.

10 В способе в соответствии с изобретением температура подземного пласта, в который вводят монохлорацетатную соль согласно изобретению и хелатирующий агент, может составлять  $80-200^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно  $85-180^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно  $90-160^{\circ}\text{C}$ .

Настоящее изобретение относится к водной текучей среде кислотной обработки, содержащей

(i) одновалентную соль монохлоруксусной кислоты, и  
15 (ii) хелатирующий агент, который содержит по меньшей мере одну карбоксилатную группу, имеющую одновалентный противоион и, кроме того, содержит углеродную цепь, несущую по меньшей мере пять гидроксильных групп.

Изобретение также относится к водной текучей среде кислотной обработки, в которой монохлорацетатная соль по настоящему изобретению присутствует в количестве по  
20 меньшей мере 3 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 5 мас.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 10 мас.% (в расчете на общее количество водной текучей среды кислотной обработки). Водная текучая среда кислотной обработки предпочтительно содержит не более 20 мас.% монохлорацетатной соли, предпочтительно не более 18 мас.% монохлорацетатной соли, и наиболее предпочтительно не более 14  
25 мас.% монохлорацетатной соли (в расчете на общее количество водной текучей среды кислотной обработки). Как правило, соль монохлоруксусной кислоты присутствует в количестве 3-20 мас.%, предпочтительно 4-18 мас.%, и наиболее предпочтительно 5-14 мас.%, в расчете на общую массу водной текучей среды кислотной обработки.

30 Концентрация монохлорацетатной соли может быть доведена до желаемой растворяющей способности текучей среды для обработки. Специалисту в данной области техники будет ясно, что растворимость всей композиции также зависит от температуры, при которой используется текучая среда для обработки.

Как правило, молярное отношение между одновалентной солью монохлоруксусной кислоты (предпочтительно монохлорацетатом натрия) и хелатирующим агентом по  
35 настоящему изобретению в водной текучей среде кислотной обработки составляет между  $1:0,5/n$  и  $1:10/n$ , предпочтительно между  $1:0,5/n$  и  $1:5/n$  и наиболее предпочтительно между  $1:0,8/n$  и  $1:2/n$ , где  $n$  представляет собой число карбоксилатных групп хелатирующего агента (которое равно 1, 2, 3, 4 или 5).

40 Водная текучая среда кислотной обработки по изобретению может также содержать одну или более традиционных добавок из группы общих растворителей, противощламовых реагентов (гидрофильных или эмульгирующих) поверхностно-активных веществ, ингибиторов коррозии, усилителей действия ингибиторов коррозии, пенообразователей, загустителей, смачивающих агентов, отклоняющих агентов, поглотителей кислорода, жидкостей-носителей, добавок для снижения водоотдачи,  
45 понизителей трения, стабилизаторов, реологических модификаторов, гелеобразователей, ингибиторов образования отложений, разжижителей, солей, насыщенных солевых растворов, добавок для регулирования pH, таких как дополнительные кислоты и/или основания, бактерицидов/биоцидов, твердых частиц, сшивателей, заменителей соли

(таких как хлорид тетраметиламмония), модификаторов относительной проницаемости, нейтрализаторов сульфидов, волокон, наночастиц, их сочетаний или тому подобного.

#### Подробное описание

Различные аспекты настоящего изобретения будут объяснены ниже.

5 Как указано выше, изобретение относится к способу обработки подземного пласта путем введения одновалентной соли монохлоруксусной кислоты в указанный подземный пласт в присутствии хелатирующего агента, который содержит, по меньшей мере, одну карбоксилатную группу, имеющую одновалентный противоион, и, кроме того, содержит углеродную цепь, несущую, по меньшей мере, пять гидроксильных групп.

10 В настоящем изобретении используется только одновалентная соль монохлоруксусной кислоты. «Одновалентная соль монохлоруксусной кислоты» означает, что катион в монохлорацетатной соли имеет валентность, равную единице. Предпочтительно катион (также обозначаемый как одновалентный противоион) соли монохлоруксусной кислоты выбирают из группы, состоящей из лития, калия, натрия  
15 и аммония. Катион соли монохлоруксусной кислоты наиболее предпочтительно представляет собой натрий (натриевая соль монохлоруксусной кислоты далее также обозначается SMCA).

Одновалентная соль монохлоруксусной кислоты может гидролизываться в гликолевую кислоту (GA) и соляную кислоту (HCl). Скорость гидролиза зависит от  
20 температуры, концентрации и pH. При использовании соли монохлоруксусной кислоты можно установить хорошо контролируемое замедленное подкисление.

Было обнаружено, что при добавлении хелатирующего агента, который содержит по меньшей мере одну карбоксилатную группу, имеющую одновалентный противоион и, кроме того, содержит углеродную цепь, несущую по меньшей мере пять  
25 гидроксильных групп, образование гликолята кальция ингибируется, благодаря чему можно избежать солеобразования и закупоривания.

Кроме того, при осуществлении способа по настоящему изобретению растворение поверхности пород в месте закачивания может быть ингибировано или полностью  
30 исключено, благодаря чему образуются каналы разъедания идеального вида, обеспечивается стабильность подземного пласта и достигается эффективное использование текучей среды кислотной обработки.

Хелатирующий агент содержит по меньшей мере одну карбоксилатную группу, имеющую одновалентный противоион. «Одновалентный противоион» обозначает катион, валентность которого равна единице. Примерами подходящих катионов  
35 являются натрий, аммоний, литий и калий.

В зависимости от типа обрабатываемой породы может быть выбран наиболее предпочтительный катион. В случае породы на карбонатной основе катионом соли монохлоруксусной кислоты предпочтительно является натрий, калий и/или литий. В случае песчаника предпочтительным катионом является аммоний.

40 Число карбоксилатных групп хелатирующего агента n составляет 1-5, предпочтительно n равно 1. Предпочтительные хелатирующие агенты выбирают из группы, состоящей из одновалентных солей глюкаровой кислоты, одновалентных солей глюконовой кислоты, одновалентных солей глюкогептоновой кислоты, уроновых кислот, таких как галактуроновые кислоты, альдоновых кислот и других стереоизомеров  
45 2,3,4,5,6-пентагидроксигексановой кислоты и 2,3,4,5,6,7-гексагидроксигептановой кислоты (где «одновалентная соль» означает, что карбоксилатная группа (группы) хелатирующего агента имеет (имеют) одновалентный катион (катионы)). Конкретными примерами являются глюконат натрия, глюкогептонат натрия, другие стереоизомеры

2,3,4,5,6-пентагидроксигексаноата натрия и 2,3,4,5,6,7-гексагидроксигептаноата натрия.

В способе в соответствии с изобретением одновалентная соль монохлоруксусной кислоты и хелатирующий агент вводятся в подземный пласт в форме водной текучей среды кислотной обработки, содержащей одновалентную соль монохлоруксусной

5 кислоты и хелатирующий агент.

Обычно используется более 2 мас.% хелатирующего агента (в расчете на общую массу текучей среды для обработки), и молярное отношение между солью монохлоруксусной кислоты и хелатирующим агентом составляет между  $1:0,5/n$  и  $1:10/n$ , где  $n$  представляет собой число карбоксилатных групп хелатирующего агента.

10 В способе в соответствии с изобретением температура подземного пласта, в который вводят монохлорацетатную соль и хелатирующий агент, предпочтительно составляет  $85-180^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно  $90-160^{\circ}\text{C}$ .

Настоящее изобретение относится к водной текучей среде кислотной обработки, содержащей

15 (i) одновалентную соль монохлоруксусной кислоты, и

(ii) хелатирующий агент, который содержит по меньшей мере одну карбоксилатную группу, имеющую одновалентный противоион и, кроме того, содержит углеродную цепь, несущую по меньшей мере пять гидроксильных групп.

Как показано в примерах, смесь соли монохлоруксусной кислоты в концентрации 20 более 4 мас.% будет образовывать осадок с карбонатом кальция. Однако при добавлении хелатирующего агента по изобретению этого осаждения можно избежать, и соли монохлоруксусной кислоты могут быть использованы в концентрациях выше 8 мас.%, или даже еще выше (например, 10 мас.%). Из экспериментальных данных ясно, что этот эффект не может быть достигнут с другими традиционными поликарбоксилатными

25 хелатирующими агентами, такими как ЭДТА и тринатрийцитрат.

Соответственно, изобретение также относится к водной текучей среде кислотной обработки, в которой монохлорацетатная соль по настоящему изобретению

присутствует в количестве по меньшей мере 3 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 5 мас.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, в расчете на

30 общее количество текучей среды для обработки. Водная текучая среда кислотной обработки предпочтительно содержит не более 20 мас.% монохлорацетатной соли, предпочтительно не более 18 мас.% монохлорацетатной соли, и наиболее предпочтительно не более 14 мас.% монохлорацетатной соли (в расчете на общее количество водной текучей среды кислотной обработки). Концентрация

35 монохлорацетатной соли может быть доведена до желаемой растворяющей способности текучей среды для обработки. Специалисту в данной области техники будет ясно, что растворимость всей композиции также зависит от температуры, при которой используется текучая среда для обработки.

Как правило, монохлорацетатная соль по настоящему изобретению присутствует в 40 количестве 3-20 мас.%, предпочтительно 4-18 мас.%, и наиболее предпочтительно 5-14 мас.%, в расчете на общую массу водной текучей среды кислотной обработки.

Как правило, молярное отношение между монохлорацетатной солью по настоящему изобретению и хелатирующим агентом водной текучей среды кислотной обработки составляет между  $1:0,5/n$  и  $1:10/n$ , предпочтительно между  $1:0,5/n$  и  $1:5/n$  и наиболее 45 предпочтительно между  $1:0,8/n$  и  $1:2/n$ , где  $n$  представляет собой число карбоксилатных групп в хелатирующем агенте.

Водная текучая среда кислотной обработки по настоящему изобретению содержит воду в качестве растворителя для других ингредиентов, при этом вода может быть,

например, пресной водой, попутной водой или морской водой. Также могут быть добавлены другие растворители, например, для создания эмульсий. Подходящими другими растворителями являются кетоны, спирты или сложные эфиры.

5 Водная текучая среда кислотной обработки по изобретению может также содержать одну или более традиционных добавок из группы общих растворителей, противошламовых реагентов (гидрофильных или эмульгирующих) поверхностно-активных веществ, ингибиторов коррозии, усилителей действия ингибиторов коррозии, пенообразователей, загустителей, смачивающих агентов, отклоняющих агентов, поглотителей кислорода, жидкостей-носителей, добавок для снижения водоотдачи, 10 понизителей трения, стабилизаторов, реологических модификаторов, гелеобразователей, ингибиторов образования отложений, разжижителей, солей, насыщенных солевых растворов, добавок для регулирования pH, таких как дополнительные кислоты и/или основания, бактерицидов/биоцидов, твердых частиц, сшивателей, заменителей соли (таких как хлорид тетраметиламмония), модификаторов относительной проницаемости, 15 нейтрализаторов сульфидов, волокон, наночастиц, их сочетаний или тому подобного.

Общий растворитель является химической добавкой, которая растворима в масле, воде, кислотах (часто на основе HCl) и других текучих средах для обработки скважин. Общие растворители обычно используются для целого ряда практических применений, регулируя смачиваемость контактных поверхностей до, в ходе и/или после обработки, 20 и предотвращая образование или разрушая эмульсии. Подходящими общими растворителями являются кетоны, спирты или сложные эфиры.

Поверхностно-активное вещество может быть любым поверхностно-активным веществом, известным специалисту в данной области техники для использования в нефтяных и газовых скважинах. Предпочтительно, поверхностно-активное вещество 25 представляет собой неионогенное или катионогенное поверхностно-активное вещество, еще более предпочтительно катионогенное поверхностно-активное вещество.

Противошламовые реагенты стабилизируют эмульсию кислота-нефть и включают алкилфенолы, жирные кислоты и анионогенные поверхностно-активные вещества. Часто в качестве поверхностно-активного вещества используют смесь производного 30 сульфоновой кислоты и диспергирующего поверхностно-активного вещества в растворителе. Такая смесь обычно содержит додецилбензолсульфоновую кислоту (DBSA) или ее соль в качестве основного дисперсанта, т.е. противошламного компонента.

Ингибиторы коррозии могут быть выбраны из группы аминов и соединений 35 четвертичного аммония и соединений серы. Примерами являются диэтилтиомочевина (DETU), которая может использоваться до температуры 185°F (примерно 85°C), соль алкилпиридиния или алкилхинолиния, например, додецилпиридинийбромид (DDPB), и соединения серы, например, тиомочевина или тиоцианат аммония, которые используют в диапазоне 203-302°F (примерно 95-150°C), бензотриазол (BZT), бензимидазол (BZI), 40 дибутилтиомочевина, запатентованный ингибитор, называемый ПА, и алкилпиридины.

Могут добавляться один или более усилителей действия ингибитора коррозии, таких как, например, муравьиная кислота, йодид калия, хлорид сурьмы или йодид меди.

В целом, наиболее удачные ингибиторные композиции для органических кислот и хелатирующих агентов содержат амины, соединения восстановленной серы или 45 сочетания азотного соединения (аминов, четвертичных или полифункциональных аммониевых соединений) и соединения серы. Содержание ингибитора коррозии предпочтительно составляет от 0,1 до 5,0 об.%, более предпочтительно от 0,1 до 2,0 об.% от общего количества текучей среды.

Одна или более солей могут применяться в качестве реологических модификаторов для изменения реологических свойств (например, вязкости и эластичных свойств) текучих сред для обработки. Эти соли могут быть органическими или неорганическими. При добавлении солей следует следить за тем, чтобы они не оказывали вредного влияния на рН и, тем самым, не влияли отрицательно на скорость гидролиза.

Смачивающие агенты, которые могут подходить для использования в данном изобретении, включают сырое талловое масло, окисленное сырое талловое масло, поверхностно-активные вещества, органические фосфатные сложные эфиры, модифицированные имидазолины и амидоамины, алкилароматические сульфаты и сульфонаты и тому подобное, и сочетания или производные этих и аналогичных таких соединений, которые должны быть хорошо известны специалисту.

Гелеобразователи в предпочтительном варианте осуществления являются полимерными гелеобразователями. Примеры обычно используемых полимерных гелеобразователей включают без ограничения биополимеры, полисахариды, такие как гуаровые смолы и их производные, производные целлюлозы, синтетические полимеры, такие как полиакриламиды и вязкоупругие поверхностно-активные вещества, и тому подобное. Данные гелеобразователи при гидратировании и в достаточной концентрации способны сформировать вязкий раствор.

При приготовлении текучей среды обработки на водной основе гелеобразователь смешивают с текучей средой на водной основе, и растворимые части гелеобразователя растворяют в текучей среде на водной основе, тем самым повышая вязкость текучей среды.

Загустители могут включать природные полимеры и производные, такие как ксантановая смола и гидроксипропилцеллюлоза (НЕС) или синтетические полимеры и олигомеры, такие как поли(этиленгликоль) [PEG], поли(диаллиламин), поли(акриламид), поли(аминометилпропилсульфонат) [AMPS полимер], поли(акрилонитрил), поли(винилацетат), поли(виниловый спирт), поли(виниламин), поли(винилсульфонат), поли(стиролсульфонат), поли(акрилат), поли(метилакрилат), поли(метакрилат), поли(метилметакрилат), поли(винилпирролидон), поли(виниллактама) и со-, тер- и кватерполимеры следующих (со-)мономеров: этилена, бутадиена, изопрена, стирола, дивинилбензола, дивиниламина, 1,4-пентадиен-3-он(дивинилкетона), 1,6-гептадиен-4-он(диаллилкетона), диаллиламина, этиленгликоля, акриламида, AMPS, акрилонитрила, винилацетата, винилового спирта, виниламина, винилсульфоната, стиролсульфоната, акрилата, метилакрилата, метакрилата, метилметакрилата, винилпирролидона и виниллактам. Еще одни загустители включают загустители на основе глины, особенно лапонита и других микроволокнистых глин, таких как палыгорскиты (аттапульгит и сепиолит). При использовании полимерсодержащих загустителей, загустители можно использовать в количестве до 5% по массе текучей среды.

Использование насыщенных солевых растворов известно в данной области и не требует здесь дополнительных пояснений. Любой выбранный насыщенный солевой раствор должен быть совместим с пластом и должен иметь достаточную плотность, чтобы обеспечить соответствующую степень регулирования работы скважины.

Дополнительные соли могут добавляться к источнику воды, например, при получении насыщенного солевого раствора и образующейся в результате текучей среды обработки, чтобы получить желательную плотность. Количество добавляемой соли должно быть количеством, необходимым для совместимости с пластом, например, количеством, необходимым для стабильности глинистых минералов, принимая во внимание температуру кристаллизации насыщенного солевого раствора, например, температуру,

при которой соль осаждается из насыщенного солевого раствора по мере понижения температуры. Предпочтительные подходящие насыщенные солевые растворы могут включать морскую воду и/или минерализованные пластовые воды.

Следует отметить, что различные элементы настоящего изобретения, включая, без  
5 ограничения, предпочтительные диапазоны для различных параметров, могут быть объединены, если они не являются взаимоисключающими.

Настоящее изобретение будет проиллюстрировано следующими примерами, без ограничения ими или посредством них.

#### Примеры

##### 10 **Пример 1: Растворение CaCO<sub>3</sub> в присутствии SMCA**

Для изучения образования осадка в 1 л реактор с мешалкой добавляли 750 г 10 мас.% раствора SMCA (рН примерно 8-9). Через воронку в смесь добавляли 32,2 г порошка карбоната кальция. Реактор закрывали, и свободное пространство заполняли  
15 газообразным азотом при давлении 3 бар изб. (0,3 МПа). Температурный датчик непрерывно измерял температуру раствора. Затем этот раствор нагревали на масляной бане до 120°C в течение примерно 5 ч. Первый образец отбирали из реактора, используя погружную трубку, и концентрацию хлорида измеряли титрованием с использованием нитрата серебра, чтобы проверить, полностью ли SMCA прореагировала в кислоту.  
20 Через 5 часов нагревание прекращали и температуру реакционной смеси понижали до 80°C при атмосферном давлении. Второй образец объемом 25 мл сливали из реактора и переносили в стеклянную пробирку. Этот образец выдерживали при постоянной температуре 40°C на масляной бане. Через 24 ч было отмечено, что образец стал полностью твердым (см. фиг.2а). Этот эксперимент повторяли с использованием различных растворов SMCA, варьирующих в диапазоне 2-8 мас.% SMCA в водном  
25 растворе. Также в эти растворы эквимолярно добавляли карбонат кальция. Как видно из таблицы 1, только смесь, содержащая 2 мас.% SMCA, давала прозрачный раствор после реакции.

Таблица 1: Результаты растворов SMCA различной концентрации при добавлении карбоната кальция

30

Использованный мас.% SMCA (в расчете на общую массу раствора в реакторе)	Количество SMCA (г)	Количество карбоната кальция (г)	Осаждение солей кальция (Да/Нет)
2	15	6,4	Нет
4	30	12,9	Да
5	37,5	16,1	Да
6	45	19,2	Да
8	60	25,6	Да
10	75	32,2	Да

35

##### **Пример 2: Растворение CaCO<sub>3</sub> в присутствии SMCA и глюконата натрия**

40 Пример 1 повторяли, но теперь использовали 10 мас.% SMCA в присутствии глюконата натрия. Эксперимент проводили при тех же условиях, что и в примере 1. Только в данном эксперименте в реактор загружали 750 г водного раствора, содержащего 75 г (10 мас.%) SMCA и 142,5 г (19 мас.%) натриевой соли D-глюконовой кислоты (чистота 99%, от Sigma Aldrich). Также в реактор через воронку добавляли  
45 32,2 г карбоната кальция. Затем реактор закрывали, и свободное пространство заполняли газообразным азотом при давлении 3 бар изб. (0,3 МПа). Температурный датчик непрерывно измерял температуру раствора. Затем этот раствор нагревали на масляной бане до 120°C в течение примерно 5 ч. Первый образец отбирали из реактора,

используя погружную трубку, и концентрацию хлорида измеряли титрованием, чтобы проверить, полностью ли SMCA превратилась в кислоту. Через 5 часов нагревание прекращали и температуру реакционной смеси понижали до 80°C при атмосферном давлении. Образец объемом 25 мл сливали из реактора и переносили в стеклянную пробирку. Этот образец выдерживали при постоянной температуре 40°C на масляной бане. Через 24 ч было отмечено, что образец был все еще полностью прозрачным и не содержал никаких осадков (см. фиг.2b). Таким образом, с помощью добавления хелатирующего агента по настоящему изобретению можно использовать большие количества SMCA без образования осадков.

**Пример 3: Испытание на заводнение керна с использованием 10 мас.% раствора SMCA и 18 мас.% глюконата натрия при 150°C**

На фиг.1 показана принципиальная схема установки для экспериментального заводнения керна. Для испытания заводнения керна использовали новый образец керна диаметром 1,5 дюйма (3,81 см) и длиной 6 дюймов (15,24 см). Керн помещали в кернодержатель и использовали сжимаемые герметизирующие уплотнители для предотвращения любых протечек между держателем и керном. Кернодержатель помещали в печь. Температуру нагретого керна контролировали с помощью Binder ED400, с колебаниями  $\pm 0,3^\circ\text{C}$ . На входе и выходе кернодержателя устанавливали Pt-100 для контроля температуры нагнетаемой текучей среды.

Двухпоршневой насос Isco Syringe использовали для прокачивания насыщенного солевого раствора или исследуемой текучей среды через керн, и ручной гидравлический насос Енеграс использовали для создания необходимого давления обжима. Для удержания  $\text{CO}_2$  в растворе применяли противодействие 1000 фунт/кв. дюйм (6,9 МПа). Насыщенный солевой раствор хранили в накопителе внутри печи. Исследуемую текучую среду помещали во второй накопитель снаружи печи и присоединяли к линии предварительного нагрева с кернодержателем.

Противодавление регулировали регулятором противодействия Mity-Mite, модель S91W - EQ, и сохраняли неизменным, на 300-400 фунт/кв. дюйм (2,1-2,8 МПа) меньше давления обжима. Перепад давления вдоль керна измеряли комплектом датчиков перепада давления Jumo dTrans p02, и контролировали с помощью программного обеспечения LabVIEW. Было установлено два датчика с диапазонами 0-800 фунт/кв. дюйм (0-5,5 МПа) и 0-1500 фунт/кв. дюйм (0-10,3 МПа), соответственно.

Перед проведением испытания заводнения керна керн сначала высушивали в печи при температуре 160°F (71°C) и взвешивали. Затем керн пропитывали водой под вакуумом при комнатной температуре. Объем пор рассчитывали, исходя из разности масс сухого и насыщенного керна.

Проницаемость керна до и после обработки рассчитывали, исходя из перепада давления, используя уравнение Дарси для ламинарного, линейного и установившегося потока ньютоновской жидкости в пористой среде:

$$K = (122,81 \cdot q \mu L) / (\Delta p D^2)$$

где K - проницаемость керна в мД, q - скорость потока в  $\text{см}^3/\text{мин}$ ,  $\mu$  - вязкость текучей среды в сП, L - длина керна в дюймах,  $\Delta p$  - перепад давления вдоль керна в фунтах/кв. дюйм, и D - диаметр керна в дюймах.

До проведения испытаний по заводнению керна керны предварительно нагревали до требуемой температуры испытания в течение по меньшей мере 12 ч с насыщенным солевым раствором при скорости закачивания  $0,01 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

Эту процедуру использовали для подтверждения концепции создания каналов

разъедания путем закачивания смеси из 10 мас.% SMCA с 19 мас.% натрий-D глюконата и 0,25 мас.% ингибитора коррозии при pH=7,5 в керн известняка Indiana с проницаемостью 12 мД, при скорости потока 1,5 см<sup>3</sup>/мин.

При КТ-сканировании керна было показано, что с помощью способа по изобретению образуются каналы разъедания идеального вида, без растворения поверхности.

**Пример 4: Растворение CaCO<sub>3</sub> в присутствии 10 мас.% SMCA и различных хелатирующих агентов**

Для изучения эффективности различных хелатирующих агентов кристаллический ЭДТА-Na<sub>4</sub> тетрагидрат, также известный как продукт Dissolvine Na-X от AkzoNobel, дигидрат тринатрийцитрата (с чистотой 99% от J. T. Baker) и натриевую соль α-D-глюкогептоновой кислоты (с чистотой 99% от Sigma Aldrich) по отдельности эквимолярно смешивали с 750 г водного раствора 10 мас.% SMCA. Для каждой смеси применяли ту же процедуру, что и в примере 1. Соответственно, после добавления раствора SMCA и соответствующего хелатирующего агента в реакторы, в каждый реактор добавляли 32,2 г карбоната кальция. После 5 ч реакции при 120°C из реакционных смесей отбирали образцы для проверки полного высвобождения кислоты, и образец объемом 25 мл отбирали отдельно и контролировали в течение 24 ч при 40°C.

Таблица 2. Обзор хелатирующих агентов, используемых в примере 4

	Хелатирующий агент	Количество (г)
1	ЭДТА-Na <sub>4</sub> тетрагидрат	72,8
2	дигидрат тринатрийцитрата	93,0
3	натриевая соль α-D-глюкогептоновой кислоты	159,8

При сравнении продукта реакции смеси SMCA с соответственно Na<sub>4</sub>-ЭДТА, тринатрийцитратом и глюкогептоном натрия, было очевидно, что только образец, полученный из SMCA с глюкогептоном натрия, оставался полностью прозрачным (см. фиг.2d) и не содержал каких-либо осадков. Реакционные смеси, полученные из, соответственно, SMCA с Na<sub>4</sub>-ЭДТА и SMCA с тринатрийцитратом, были наполнены осадками (см. фиг.2с и фиг.2е, соответственно).

Этот пример демонстрирует, что образование осадка в результате реакции SMCA и карбоната кальция можно предотвратить при использовании хелата согласно настоящему изобретению.

**Пример 5: Скорость растворения CaCO<sub>3</sub> для SMCA и MCA**

В данном примере сравнивали время, необходимое для растворения заданного количества CaCO<sub>3</sub> с SMCA и MCA. Скорость реакции данного процесса можно регулировать с помощью температуры. SMCA гидролизует водой и при нагревании превращается в гликолевую кислоту и хлорид натрия. Гликолевая кислота очень быстро реагирует с CaCO<sub>3</sub>. Степень этой реакции отслеживали путем измерения концентрации хлорида. 750 г 10 мас.% раствора SMCA (pH примерно 8-9) добавляли в 1 л реактор с мешалкой. Через воронку в смесь добавляли 32,2 г порошка карбоната кальция. Реактор закрывали, и свободное пространство заполняли газообразным азотом при давлении 3 бар изб. (0,3 МПа). Температурный датчик непрерывно измерял температуру раствора. Затем этот раствор нагревали на масляной бане до 100°C. Образцы отбирали с помощью погружной трубки и системы отбора проб под давлением. Эти образцы анализировали на хлорид для расчета степени гидролиза. Хлорид определяли титрованием с использованием нитрата серебра. Затем концентрацию хлорида сравнивали с теоретическим количеством хлорида, при котором вся SMCA превращалась в

гликолевую кислоту и хлорид натрия. При достижении полного гидролиза предполагалось, что  $\text{CaCO}_3$  полностью растворялся. Эту процедуру повторяли при температурах 140°C и 160°C. Время, измеренное до полного растворения  $\text{CaCO}_3$  с SMCA при различных температурах, показано в таблице 3. Для 10 мас.% MCA использовали другую процедуру. Из-за высокой реакционной способности эксперимент проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. 750 г 10 мас.% раствора MCA и 39,7 г порошка карбоната кальция добавляли в стеклянный сосуд. Время, необходимое для полного растворения  $\text{CaCO}_3$  с MCA, контролировали визуально, и оно показано в таблице 3. Эти результаты подтверждают, что скорость растворения  $\text{CaCO}_3$  для SMCA намного ниже, чем скорость растворения  $\text{CaCO}_3$  для MCA, что предпочтительно для доступа к более глубоким скважинам.

Таблица 3. Скорость растворения  $\text{CaCO}_3$  для SMCA и MCA

	Температура (°C)	Время, необходимое для полного растворения $\text{CaCO}_3$ (мин)
10 мас.% SMCA	100	540
10 мас.% SMCA	140	60
10 мас.% SMCA	160	43
10 мас.% MCA	25	5

#### (57) Формула изобретения

1. Способ обработки подземного пласта путем введения одновалентной соли монохлоруксусной кислоты в указанный подземный пласт в присутствии хелатирующего агента, который содержит по меньшей мере одну карбоксилатную группу, имеющую одновалентный противоион, и, кроме того, содержит углеродную цепь, несущую по меньшей мере пять гидроксильных групп.

2. Способ по п.1, в котором подземный пласт содержит породу на основе карбонатов.

3. Способ по п.2, в котором катионом соли монохлоруксусной кислоты является натрий, калий и/или литий.

4. Способ по п.1, в котором подземный пласт содержит песчаник.

5. Способ по п.4, в котором катионом соли монохлоруксусной кислоты является аммоний и/или калий.

6. Способ по любому из пп.1-4, в котором катионом соли монохлоруксусной кислоты является натрий.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором число карбоксилатных групп в хелатирующем агенте, n, составляет от 1 до 5.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором хелатирующий агент выбран из группы, состоящей из одновалентных солей глюконовой кислоты, одновалентных солей глюконовой кислоты, одновалентных солей глюкогептоновой кислоты, урановых кислот, таких как галактуроновые кислоты, альдоновых кислот и одновалентных солей других стереоизомеров 2,3,4,5,6-пентагидроксигексановой кислоты и 2,3,4,5,6,7-гексагидроксигептановой кислоты.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором одновалентная соль монохлоруксусной кислоты и хелатирующий агент вводятся в подземный пласт в форме водной текучей среды кислотной обработки, содержащей одновалентную соль монохлоруксусной кислоты и хелатирующий агент.

10. Способ по п.9, в котором более 2 мас.% хелатирующего агента присутствует в водной текучей среде кислотной обработки (в расчете на общую массу водной текучей среды кислотной обработки), и молярное отношение между одновалентной солью

монохлоруксусной кислоты и хелатирующим агентом составляет между  $1:0,5/n$  и  $1:10/n$ , где  $n$  представляет собой число карбоксилатных групп хелатирующего агента.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температура подземного пласта, в который вводят одновалентную соль монохлоруксусной кислоты и хелатирующий агент составляет  $80-200^{\circ}\text{C}$ , предпочтительно  $85-180^{\circ}\text{C}$ , более предпочтительно  $90-160^{\circ}\text{C}$ .

12. Водная текучая среда для кислотной обработки подземного пласта, содержащая (i) одновалентную соль монохлоруксусной кислоты, и (ii) хелатирующий агент, который содержит по меньшей мере одну карбоксилатную группу, имеющую одновалентный противоион и, кроме того, содержит углеродную цепь, несущую по меньшей мере пять гидроксильных групп,

в которой одновалентная соль монохлоруксусной кислоты присутствует в количестве от 3 мас.% до 10 мас.%, в расчете на общую массу водной текучей среды кислотной обработки,

и где молярное отношение между одновалентной солью монохлоруксусной кислоты и хелатирующим агентом составляет между  $1:0,5/n$  и  $1:10/n$ , где  $n$  представляет собой число карбоксилатных групп хелатирующего агента.

13. Водная текучая среда кислотной обработки по п.12, в которой одновалентная соль монохлоруксусной кислоты присутствует в количестве по меньшей мере 5 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 14 мас.%, в расчете на общую массу водной текучей среды кислотной обработки.

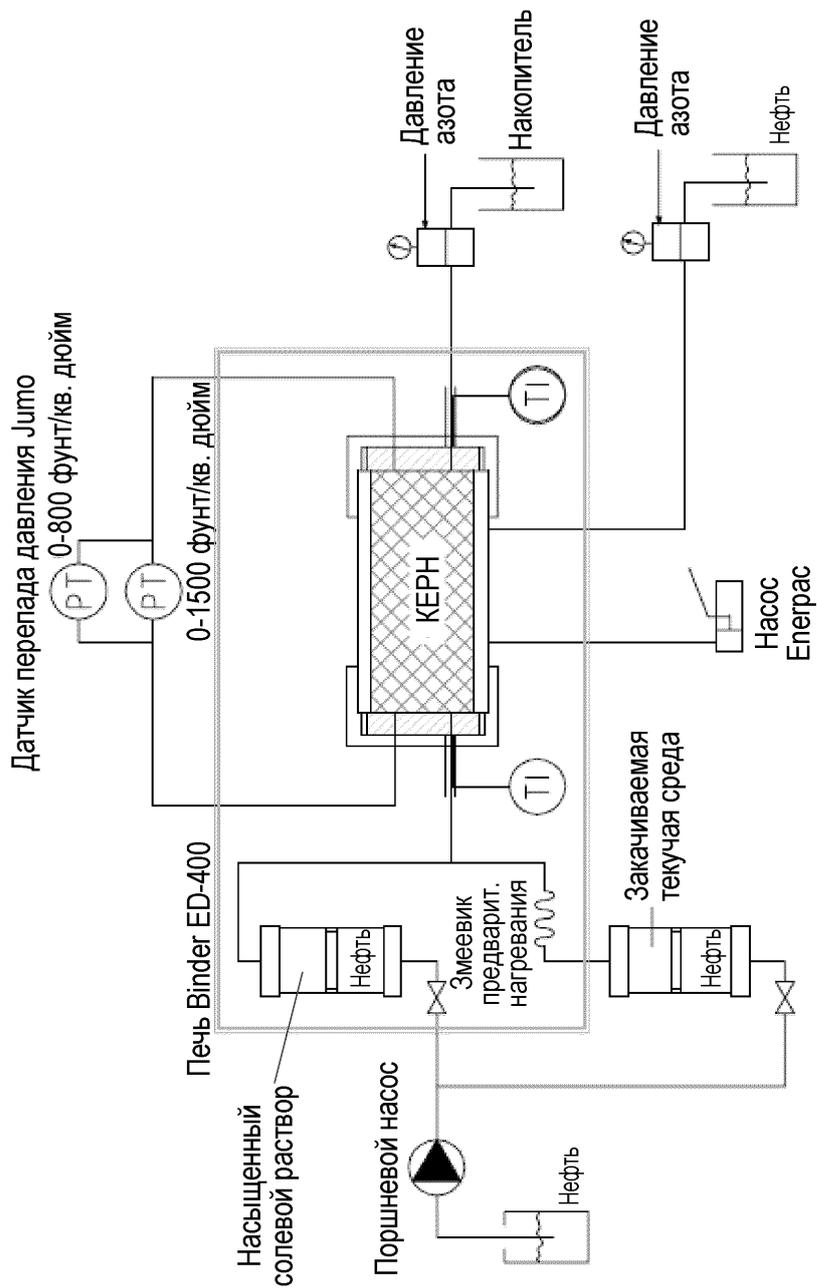
14. Водная текучая среда кислотной обработки по п.12 или 13, в которой молярное отношение между одновалентной солью монохлоруксусной кислоты и хелатирующим агентом составляет между  $1:0,5/n$  и  $1:5/n$ , где  $n$  представляет собой число карбоксилатных групп в хелатирующем агенте.

15. Водная текучая среда кислотной обработки по любому из пп.12-14, в которой катион одновалентной соли монохлоруксусной кислоты выбран из группы, состоящей из натрия, калия, лития и аммония.

16. Водная текучая среда кислотной обработки по любому из пп.12-15, в которой катионом одновалентной соли монохлоруксусной кислоты является натрий.

17. Водная текучая среда кислотной обработки по любому из пп.12-16, также содержащая одно или более соединений, выбранных из группы общих растворителей, противощламовых реагентов (гидрофильных или эмульгирующих) поверхностно-активных веществ, ингибиторов коррозии, усилителей действия ингибиторов коррозии, пенообразователей, загустителей, смачивающих агентов, отклоняющих агентов, поглотителей кислорода, жидкостей-носителей, добавок для снижения водоотдачи, понизителей трения, стабилизаторов, реологических модификаторов, гелеобразователей, ингибиторов образования отложений, разжижителей, солей, насыщенных солевых растворов, добавок для регулирования pH, таких как дополнительные кислоты и/или основания, бактерицидов/биоцидов, твердых частиц, шивателей, заменителей соли (таких как хлорид тетраметиламмония), модификаторов относительной проницаемости, нейтрализаторов сульфидов, волокон, наночастиц, их сочетаний или тому подобного.

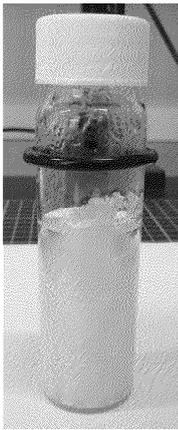
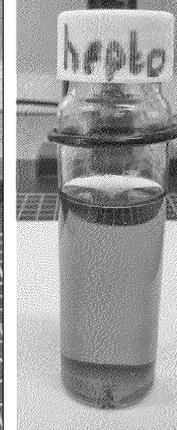
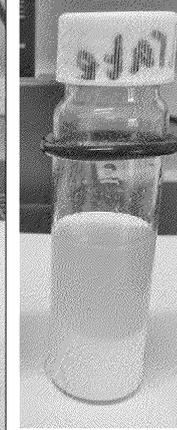
ФИГ.1 СХЕМАТИЧЕСКИЙ ВИД УСТАНОВКИ ЗАВОДНЕНИЯ КЕРНА



2/2

## ФИГ.2а-е

Фотографии образцов, отобранных в примерах 1, 2 и 4

				
Без хелата	19% масс. глюконата натрия	10% масс. ЭДТА- $\text{Na}_4$ тетрагидрата	21,5% масс. натриевой соли $\alpha$ -D-глюко- гептоновой кислоты	12,5% масс. тринатрий- цитрата дигидрата