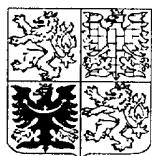


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

286 285

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1996 - 2412

(22) Přihlášeno: 15.02.1995

(30) Právo přednosti:
16.02.1994 US 1994/195675

(40) Zveřejněno: 12.03.1997
(Věstník č. 3/1997)

(47) Uděleno: 11.01.2000

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15.03.2000
(Věstník č. 3/2000)

(86) PCT číslo: PCT/US95/01913

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 95/22585

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 09 K 7/02

C 09 K 7/00

E 21 B 43/27

(73) Majitel patentu:

BUCKMAN LABORATORIES
INTERNATIONAL, INC., Memphis, TN, US;

(72) Původce vynálezu:

Romocki Julian, Calgary, CA;

(74) Zástupce:

Nowaková Naděžda RNDr. CSc.,
Neústupného 1832/22, Praha 5, 155 00;

(54) Název vynálezu:

**Kompozice nebo roztok pro prevenci a způsob
prevence tvorby emulzí surová ropa/voda**

(57) Anotace:

Kompozice jsou použitelné pro prevenci tvorby kalů nebo emulzí během vrtání nebo při zpracování produkčních ropných vrtů. Tyto kompozice obsahují roztok 0,1 až 7 % obj. N,N-dialkylamidu mastné kyseliny o 8 až 22 atomech uhlíku, 85 až 99,5 % obj. uhlovodíkového rozpouštědla pro ropu a 0,4 až 8 % obj. rozpouštědla olej/voda. Jednou ze složek kompozice je roztok, který je samotný použitelný pro stejný účel. Způsob prevence tvorby takového kalu nebo emulze nebo jejich rozrušení je založen na zpracování ropného ložiska nebo na zpracování emulzí vzniklých během vrtání s účinným množstvím výše uvedené kompozice.

CZ 286285 B6

Kompozice nebo roztok pro prevenci a způsob prevence tvorby emulzí surová ropa/voda

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká kompozice vhodné pro prevenci tvorby emulzí surová ropa/voda nebo pro rozrušení takových emulzí vzniklých během vrtání nebo přípravy ropných vrtů a způsobu prevence tvorby takové emulze nebo jejího rozrušení poté, co byla vytvořena.

10

Dosavadní stav techniky

15

Primární produkce ropných uhlovodíků z ropného ložiska se obvykle provádí vrtáním do nebo skrze ropu nesoucí vrstvu. Ropa pak teče do vrtného otvoru, ze kterého se získává čerpáním k ústí vrtu.

20

V době během přípravy a práce ropného vrtu je nezbytné vrt podrobit různým „přípravným“ postupům pro započetí nebo pro udržení účinné produkce. V mnoha těchto operacích bylo zjištěno, že se vytvářejí za určitých podmínek emulze voda a olej. Tyto emulze voda/olej jsou obtížným problémem, protože jsou dostatečně vysoce viskózní, aby mohly podstatně redukovat rychlost produkce z ložiska. V některých případech je emulze tak hustá, že je imobilní a kompletně blokuje tok z ložiska.

25

Například při začátku vrtání vrtu je povrch vrtu potažen filtračním koláčem vytvořeným vrtným výplachem použitým během operace vrtání k mazání vrtné korunky a k nesení vývrtek k ústí vrtu. Předtím než je možné, aby ropa tekla z ložiska do vrtného otvoru musí být tento filtrační koláč odstraněn. Filtrační koláč se snadno rozpustí 15% HCl, obsahující asi 3 % HF, vztaženo na hmotnost HCl. Tato směs kyselin je v ropném průmyslu známá jako „výplachová kyselina“ a úprava je označována jako „zpracování výplachovou kyselinou“.

30

Jiná aplikace úpravy kyselinou se objevuje u vrtů vrtných ve vápencových nebo pískovcových ložiscích. Taková ložiska často vyžadují úpravu kyselinou pro rozpuštění kalů, které uzavírají póry v kameni nebo pro rozpuštění některých z kamenů a otevření ložiska, a tak zvýšení jeho permeability tak, že olej může téci do vrtného otvoru mnohem snadněji. V takovém případě se používá 15% HCl jako kyselina pro úpravu.

35

V těchto a v jiných aplikacích úpravy kyselinou bylo zjištěno, že jestliže kyselina pro úpravu obsahuje stopy železa, ať Fe^{++} nebo Fe^{+++} , vytváří se hustá, vysoce viskózní, netekoucí, emulgovaná aglomerace, obsahující vodu, různé kapalně ropné složky a suspendované, zesíťené asfaltenové a parafinické složky, označovaná v průmyslu jako kal. Tvorba kalu je požadována za přítomnosti kyseliny katalyzovanému zesíťení a insolubilizaci některých asfaltenových a parafinických složek surové ropy za přítomnosti železa jako kontaminantu.

40

Železo může být do systému zavedeno z několika zdrojů. Nejpravděpodobnějším zdrojem je rez nebo Fe_3O_4 z vypažení. Dalším možným zdrojem je železo, které se přirozeně vyskytuje v ložisku.

45

Nejúčinnější reakcí na problém s kalem v současné době je snaha o zabránění jeho výskytu zachycením železa nákladnými chemikáliemi, což brání tomu, aby volné železo existovalo v kyselině a tak se zabránilo proběhnutí reakce.

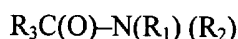
50

Dalším často vyvstávajícím problémem, zejména při otvírání nových vrtů, je tvorba emulzí jako výsledku kontaktu vrtného výplachu se surovou ropou v nově otevřeném ložisku. Tento problém se objevuje, jestliže vrtný výplach obsahuje některý z polymerů rozpustných ve vodě jako je

xantanová guma, guarová guma nebo karboxymethylcelulóza, které se v širokém rozsahu používají v moderních výplachových formulacích. Kontakt mezi těmito polymery a některými surovými ropami, bez ohledu na přítomnost kyselého prostředí nebo přítomnost železa, působí tvorbu emulzí podobných výše popsanému kalu. Tyto emulze způsobují ucpání ropného ložiska ve stejném rozsahu jako kaly.

Podstata vynálezu

V souladu s tímto vynálezem je poskytnuta nová kompozice vhodná pro prevenci tvorby emulzí surová ropa/voda nebo pro rozrušení takových emulzí vzniklých během vrtání nebo přípravy olejových vrtů. Nová kompozice podle tohoto vynálezu obsahuje roztok, objemově, asi 85 až 99,5 % (výhodně 93 až 97 % a nejvýhodněji 95 %) alespoň jednoho kapalného uhlovodíkového rozpouštědla pro ropu, asi 0,4 až 8 % (výhodně 1 až 5 % a nejvýhodněji 3 %) alespoň jedné organické sloučeniny, která je vzájemným rozpouštědlem pro vodu a ropu a asi 0,1 až 7 % (výhodně 1 až 5 % a nejvýhodněji 3 %), alespoň jednoho N,N-dialkylamidu mastné kyseliny, majícího obecný vzorec

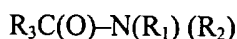


kde R_1 je substituovaná nebo nesubstituovaná C_1-C_6 -alkylová skupina, R_2 je substituovaná nebo nesubstituovaná C_1-C_6 -alkylová skupina, a $R_3C(O)-$ je zbytek substituovaná nebo nesubstituované mastné kyseliny o asi 8 až 22 atomech uhlíku.

Další aspekt vynálezu zahrnuje způsob prevence tvorby kalu během úpravy ložiska ropy kyselinou nebo pro rozložení a dispergaci kalu po jeho vzniku v ropném ložisku jako výsledek úpravy kyselinou, zpracováním ropného ložiska účinným množstvím nové kompozice.

Ještě další aspekt vynálezu zahrnuje způsob prevence tvorby emulze vzniklé z kontaktu polymer obsahujícího vrtného výplachu se surovou ropou nebo rozložení a dispergaci emulze zpracováním ropného ložiska účinným množstvím nové kompozice.

N,N-Dialkylamidy mastných kyselin použitelné v kompozicích a metodách podle tohoto vynálezu jsou známé sloučeniny obecné vzorce.



kde R_1 je substituovaná nebo nesubstituovaná C_1-C_6 -alkylová skupina, R_2 je substituovaná nebo nesubstituovaná C_1-C_6 -alkylová skupina, a $R_3C(O)-$ je zbytek substituované nebo nesubstituované mastné kyseliny o asi 8 až 22 atomech uhlíku. Dialkylové složky sloučenin mohou být stejné nebo rozdílné a výhodně jsou methyl.

Ačkoliv mohou být použity dialkylamidy jakýchkoliv karboxylových kyselin, majících 8 až 22 atomů uhlíku, je výhodné použít ty, které jsou na bázi mastných kyselin, majících 18 atomů uhlíku jako je kyselina stearová, olejová, linolová, linolenová a ricinoolejová. Jestliže se používá surový dialkylamid, je preferovaným amidem N,N-dimethyleamid.

Zbytek mastné kyseliny, $R_3C(O)-$, dialkylamidu může být také nasycený nebo nenasycený, substituovaný nebo nesubstituovaný zbytek mastné kyseliny, která se objevuje v rostlinném oleji bohatém na C_{18} kyseliny. Rostlinný olej může být vybrán z takového oleje, palmového oleje, oleje sojových bobů, oleje bavlníkových semen, kokosového oleje, kukuřičného oleje, podzemnicového oleje, kanolového oleje, světlíkového oleje, slunečnicového oleje, babasuového oleje, ricinového oleje, oleje ze lněných semen, olivového oleje a čínské dřevo oleje. Ve

výhodném provedení je rostlinný olej vybrán z tallového oleje, palmového oleje a oleje ze sojových bobů.

5 Formulace N,N-dialkylamidů obsahují běžné přísady obsahující běžné přísady jako jsou povrchově aktivní látky, emulzifikátory nebo disperganty mohou být také použity v kompozicích a způsobech podle tohoto vynálezu. Preferovaná formulace N,N-dialkylamidů je směs asi 90,1 % hmotn. N,N-dialkylamidu mastné kyseliny talového oleje a 9,9 % hmotn. dodecylfenolu (SPI 2400, dostupný od Buckman Laboratoires of Canada, Ltd., Vaudreil, Quebec, Kanada).

10 V kompozicích podle předloženého vynálezu může být použit jakýkoliv kapalný aromatický uhlovodík nebo směs aromatických uhlovodíků, obsahující výhodně alespoň 95 % aromatické frakce. Preferované aromatické uhlovodíky zahrnují např. benzen, xylen trimethylbenzen nebo jejich směsi. Preferovanou aromatickou složkou kompozic podle vynálezu je xylen. Dobrým zdrojem xyleny je produkt dostupný do Shell Chemical Company pod obchodním názvem Shell
15 Heavy Reformate. Tento materiál obsahuje asi 98 až 99 % xyleny.

Jakákoliv sloučenina běžně používaná v ropném průmyslu může být použita jako vzájemné rozpouštědlo voda/olej v kompozicích podle tohoto vynálezu. Typická vzájemná rozpouštědla voda/olej zahrnují např. monoalkyl nebo dialkylethery alkylendiolů jako je např. ethylenglykolmonobutylether, ethylenglykolmonomethylether, ethylenglykol-mono-terc.butylether, ethylenglykolmonoethylether, ethylenglykolmonopropylether, ethylenglykolmonohehexylether, ethylenglykoldimethylether nebo propylenglykol-mono-terc.butylether. Zvláště preferovaným rozpouštědlem je ethylenglykolmonobutylether.

25 Ve většině případů, kdy je vývrt upraven podle vynálezu, se operace provádí ve dvou stupních. Výhodně se jako první provede stripovací operace filtračního koláče za použití technik s výluhovou kyselinou a postupy dobře v oboru známými. Jestliže v průběhu této operace se výluhová kyselina znečistí železem, bude se tvořit kal na styčné ploše výluhové kyseliny a ropného ložiska. V takovém případě se kompozice podle předloženého vynálezu vloží do vývrtu po odstranění filtračního koláče pro odstranění kalu jeho rozrušením a dispergací jeho složek.
30

V jiných případech se může vytvořit emulze, bez ohledu na přítomnost železa, díky použití výluhu na bázi ve vodě rozpustného polymeru jako je xanthanová guma, guarová guma nebo karboxymethylcelulóza. Tato emulze, která může také redukovat, nebo i zabránit, tomu surové ropy z ložiska, může být snadno rozrušena umístěním účinného množství kompozice podle tohoto vynálezu do ložiska.
35

Další operací, kdy je úprava kyselinou běžně praktikována, je úprava pískovcových nebo vápencových ložisek pro zlepšení jejich permeabilitních a výtokových charakteristik. V této operaci je použitou kyselinou běžná HCl, nesmísená s HF. Stejný problém tvorby kalu v této operaci je ve většině případů přičítán přítomnosti zdrojů železa. Ložisko však bývá obvykle dostatečně otevřené a porézní pro umožnění toho, aby kompozice podle vynálezu byla načerpána do ložiska před provedením úpravy kyselinou. Když úpravárenská kyselina vstoupí do ložiska, natlačí před sebou kompozici dialkylamid/rozpouštědlo podle vynálezu do ložiska. Kyselina pak
45 kontroluje ropu v ložisku pouze za přítomnosti kompozice dialkylamid/rozpouštědlo a je zabráněno tvorbě kalu.

Ve vrtných operacích, ve kterých se použije vrtný výplach, obsahující zesíťovaný ve vodě rozpustný polymer, se často vytváří emulze ropa, voda, polymer. Této emulzi je možno zabránit
50 použitím kompozice podle tohoto vynálezu. V tomto případě po odstranění filtračního koláče se kompozice podle vynálezu natlačí do ložiska pro kontaktování emulze. Jak dochází ke kontaktu mezi kompozicí a emulzí, emulze se rozruší a jednotlivé složky emulze snadno tekou do vývrtu.

Za další zdroj emulze je považován KCl štěpení ložiska. V této operaci se roztok KCl ve vodě, slabě gelovaný polymerem rozpustným ve vodě, použije pro nesení písku do ložiska jako propellant. Když ropa v ložisku kontaktuje KCl, může být vytvořena emulze surové ropy a KCl/voda. Tyto emulze mohou být vytvořena emulze surové ropy a KCl/voda. Tyto emulze
 5 mohou být rozrušeny kompozicemi podle vynálezu při kontaktu emulze s kompozicí. Způsob práce je podobný tomu, který byl použit pro rozrušení emulzí vytvořených při kontaktu ropy a polymerů rozpustných ve vodě.

Účinné množství kompozice pro zabránění tvorby emulze nebo kalu nebo pro rozrušení a dispergování emulze nebo kalu po jejich vytvoření, závisí na upravovaném ložisku, rozsáhlosti nebezpečí, tj. tvorbě emulze nebo kalu, typu vrtu, jednotlivé vrty. Účinné množství pro specifický vrt se stanoví případ od případu.

Vynález bude blíže osvětlen následujícími příklady, které však nejsou míněny jako omezující, vymezení je dáno následujícími patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Série vzorků surové ropy ze šesti (6) ložisek v různých částech světa byly ošetřeny pro demonstraci jak preventivního účinku tak nápravného účinku ošetření s kompozicí podle předloženého vynálezu. Čtyři vzorky surové ropy byly odebrány z ložisek v Kanadě, jeden v Alžíru a jeden v Rusku.

Ke každému vzorku surového oleje, v čisté nádobě, byl přidán stejný objem 15% HCl, obsahující 8000 ppm chloridu železitého. V každém případě byl vždy ihned vytvořen hustý kal, naplňující celý obsazený prostor v nádobě hustým, černým jednofázovým stabilním kalem.
 30 Každý z těchto kalů byl zpracován se čtyřnásobkem jeho hmotnosti kompozice podle předloženého vynálezu, vyrobené z 85 % objemových Shell Heavy Reformate a 15 % objemových koncentrátů, obsahujícího objemově, 2 % N,N-dimethylamidu mastných kyselin talového oleje, 3 % ethylenglykolmonobutyletheru a 95 % aromatického rozpouštědla, v zásadě toluenu.
 35 Takto zpracované roztoky byly zahřívány na 50 °C a udržovány v klidu při této teplotě 4 hodiny. Na konci 4hodinové periody byly vizuálně hodnoceny na fázové chování. V každém případě bylo pozorováno, že kal byl rozrušen a materiál v nádobě byl rozdělen do dvou různých fází. Horní fáze byla původní kapalná surová ropa, prostá kalu; spodní fáze byla čistá vodná fáze.

Ke druhé sérii nádob bylo nejprve přidáno množství rovné čtyřnásobku hmotnosti v něm obsažené surové ropy kompozice podle předloženého vynálezu použité v první sérii nádob. Směs byla zahřáta na 50 °C a ponechána stát při této teplotě 4 hodiny. Roztok pak byl smísen se stejnou hmotností 15% HCl, obsahující železo. V těchto nádobách nebyl pozorován žádný kal ani po stání přes noc, tj. bylo zabráněno tvorbě kalu.

Příklad 2

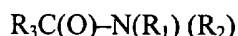
Emulze olej/voda získaná z horizontálně vrtaného vrtu ve střední Albertě, Kanada, byla použita pro demonstrování rozrušení emulze. Emulze v tomto případě vznikla z použití vrtného výplachu, obsahujícího rozpustnou xanthanovou gumu, tj. Kelzan XCD, produkt Kelco Corporation, San Diego, CA. Tato emulze měla viskozitu 1546 mPa při 200 °C a vykazovala velmi špatné tokové charakteristiky.

Dva 50ml vzorky emulze byly umístěny do malých kádinek. Do prvního vzorku bylo přidáno 50 ml směsi, obsahující, objemově asi 2 % N,N–dimethylamidu mastných kyselin talového oleje, 3 % ethylenglykoldimethyletheru a 95 % toluenu. Ke druhému vzorku bylo přidáno 50 ml toluenu.

Oba vzorky byly ponechány stát při 20 °C po čtyři hodiny. Na konci těchto čtyř hodin první vzorek upravený podle vynálezu vykazoval jasné rozdělení na olejovou a vodnou vrstvu. Viskozita kapaliny byla 1,66 mPa. Druhý vzorek, upravený neředěným toluenem nevykazoval jasné rozdělení na olejovou a vodnou vrstvu, ačkoliv viskozita kapaliny byla 1,75 mPa.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kompozice pro prevenci tvorby vodné emulze ropy nebo pro rozrušení takové emulze vzniklé během vrtání nebo přípravy ropných vrtů, **vyznačující se tím**, že obsahuje roztok alespoň jednoho kapalného aromatického uhlovodíkového rozpouštědla pro ropu v množství 85 až 99,5 % obj., 0,4 až 8 % obj. alespoň jedné organické sloučeniny, která je vzájemným rozpouštědlem pro vodu a ropu a 0,1 až 7 % obj. alespoň jednoho N,N–dialkylamidu mastné kyseliny, majícího obecný vzorec



kde R_1, R_2 je substituovaná nebo nesubstituovaná alkylová skupina s jedním až šesti atomy uhlíku a $R_3C(O)-$ je zbytek substituované nebo nesubstituované mastné kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku.

2. Kompozice podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že organickou sloučeninou, která je vzájemným rozpouštědlem pro vodu a ropu je monoalkyl nebo dialkylether alkylenglykolu.

3. Kompozice podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že kyselou složkou N,N–dialkylamidu je mastná kyselina s 18ti atomy uhlíku.

4. Kompozice podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že N,N–dialkylamidem je N,N–dimethylamid mastné kyseliny s 18ti atomy uhlíku.

5. Kompozice podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že kyselou složkou N,N–dialkylamidu jsou jedna nebo více mastných kyselin talového oleje.

6. Kompozice podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že N,N–dialkylamidem je N,N–dimethylamid jedné nebo více mastných kyselin talového oleje.

7. Kompozice podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že organickou sloučeninou, která je vzájemným rozpouštědlem pro vodu a ropu je ethylenglykolmonobutylether.

8. Kompozice podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že organickou sloučeninou, která je vzájemným rozpouštědlem pro vodu a ropu je ethylenglykolmonobutylether.

9. Způsob prevence tvorby vodných emulzí ropy nebo rozrušení takových emulzí vzniklých během vrtání nebo přípravy ropných ložisek, **vyznačující se tím**, že se ropné ložisko zpracuje, v případě potřeby takového zpracování, s kompozicí podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8.

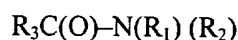
5

10. Způsob prevence tvorby kalů nebo rozrušení a dispergace kalů vytvořených během zpracování ropného ložiska kyselinou, **vyznačující se tím**, že se ropné ložisko zpracuje s kompozicí podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8.

10

11. Roztok použitelný pro prevenci tvorby vodné emulze ropy nebo pro rozrušení takové emulze vzniklé během vrtání nebo přípravy ropných vrtů, **vyznačující se tím**, že obsahuje 0,4 až 8 % obj. alespoň jedné organické sloučeniny, která je vzájemným rozpouštědlem pro vodu a ropu a 0,1 až 7 % obj. alespoň jednoho N,N-dialkylamidu mastné kyseliny, majícího obecný vzorec

15



kde R_1, R_2 je substituovaná nebo nesubstituovaná alkylová skupina s jedním až šesti atomy uhlíku a $R_3C(O)-$ je zbytek substituované nebo nesubstituované mastné kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku, v alespoň jednom kapalném aromatickém uhlovodíkovém rozpouštědle v množství 85 až 99,5 % obj.

20

12. Roztok podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že uvedenou organickou sloučeninou je ethylenglykolmonobutylether, výhodně v množství 3 % obj., uvedeným N,N-dialkylamidem je N,N-dimethylamid talového oleje, výhodně v množství 2 % obj. a uvedeným rozpouštědlem je toluen.

25

30

Konec dokumentu
