SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 15.02.95

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/195 675

(32) Dátum priority: 16.02.94

(33) Krajina priority: US

(40) Dátum zverejnenia: 04.06.97

(86) Číslo PCT: PCT/US95/01913, 15.02.95

(21) Číslo dokumentu:

1056-96

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6] :

C 09K 7/02
C 09K 7/00
E 21B 43/27

(71) Prihlasovateľ: BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL, INC., Memphis, TN, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Romocki Julian, Calgary, Alberta, CA;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Prípravok na zabránenie a spôsob zabránenia tvorby emulzií ropa/voda**

(57) Anotácia:

Prípravok na zabránenie tvorby kalov alebo emulzií počas vŕtania alebo prípravy ropných vrtov je zložený z N,N-dialkylamidov mastnej kyseliny, uhľovodíkového rozpúšťadla ropy a vzájomného rozpúšťadla ropa/olej. Nárokuje sa tiež spôsob zabránenia tvorby takéhoto kalu alebo emulzie, alebo ich rozrušenia po ich vzniknutí.

Prípravok na zabránenie a spôsob zabránenia tvorby emulzií ropa/voda

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka prípravku vhodného na zabránenie tvorby emulzií ropa/voda alebo na rozrušenie takýchto emulzií vzniknutých počas vŕtania alebo prípravy ropných vrtov a spôsob zabránenia tvorby takejto emulzie alebo jej rozrušenie po ich vytvorení.

Doterajší stav techniky

Primárna produkcia ropných uhľovodíkov z ropného ložiska sa zvyčajne uskutočňuje vŕtaním do alebo cez ropu nesúcu vrstvu. Ropa potom tečie do vrtného otvoru, z ktorého sa získava čerpaním k ústiu vrtu.

V priebehu prípravy a práce ropného vrtu je potrebné vrt podrobiť rôznym "prípravným" postupom na začatie alebo na udržanie účinnej produkcie. U mnohých týchto operáciách sa zistilo, že sa vytvárajú za určitých podmienok emulzie voda a olej. Tieto emulzie olej/voda sú obtiažnym problémom, pretože sú dostatočne vysoko viskózne, aby mohli podstatne znižovať rýchlosť produkcie z ložiska. V niektorých prípadoch je emulzia taká hustá, že je imobilná a kompletne blokuje tok z ložiska.

Napríklad na začiatku vŕtania vrtu je povrch vrtu potiahnutý filtračným koláčom vytvoreným vrtným výplachom, ktorý sa použil v priebehu operácie vŕtania na mazanie vrtnej korunky a na nesenie vývrtov k ústiu vrtu. Predtým ako je možné, aby ropa tiekla z ložiska do vrtného otvoru musí sa tento filtračný koláč odstrániť. Filtračný koláč sa ľahko rozpustí 15 % HCl, ktorá obsahuje asi 3 % HF, vztiahnuté na hmotnosť HCl. Takáto zmes kyselín je v

ropnom priemysle známa ako "výplachová kyselina" a úprava sa označuje ako "spracovanie výplachovou kyselinou".

Iná aplikácia úpravy kyselinou sa objavuje pri vrtoch vŕtaných vo vápencových alebo pieskovcových ložiskách. Takéto ložiská často vyžadujú úpravu kyselinou na rozpustenie kalov, ktoré uzatvárajú póry v kameni alebo na rozpustenie niektorých z kameňov a otvorenie ložiska, a tak zvýšenie jeho priepustnosti tak, že olej môže tiecť do vrtného otvoru oveľa ľahšie. V takomto prípade sa používa 15 % HCl ako kyselina na úpravu.

V týchto a iných aplikáciách úpravy kyselinou sa zistilo, že ak kyselina na úpravu obsahuje stopy železa, či už ako Fe^{2+} alebo Fe^{3+}, vytvára sa hustá, vysoko viskózna, netečúca, emulgovaná aglomerácia, obsahujúca vodu, rôzne kvapalné ropné zložky a suspendované, zosieťované asfalténové a parafinické zložky, označované v priemysle ako kal. Tvorba kalu sa považuje za pripočitateľnú kyselinou katalyzovanému zosieťovaniu a insolubilizáciu niektorých asfalténových a parafinických zložiek surovej ropy za prítomnosti železa ako kontaminantu.

Železo sa môže zaviesť do systému z niekoľkých zdrojov. Najpravdepodobnejším zdrojom je rez alebo Fe_3O_4 z vypaženia. Ďalším možným zdrojom je železo, ktoré sa prirodzene vyskytuje v ložisku.

Najúčinnejšiou reakciou na problém s kalom je v súčasnej dobe snaha na zabrániť jeho výskyt zachytením železa drahými chemikáliami, čím sa zabraňuje existencii voľného železa v kyseline a tak sa zabráni priebehu reakcie.

Ďalším často sa vyskytujúcim problémom, najmä pri otváraní nových vrtov, je tvorba emulzií ako výsledok kontaktu vrtného výplachu so surovou ropou v novom otvorenom ložisku. Tento problém sa objavuje vtedy, ak vrtný výplach obsahuje niektorý z polymérov rozpustných vo vode ako je

xantanová guma, guarová guma alebo karboxymetylcelulóza, ktoré sa v širokom rozsahu používajú v moderných výplachových prípravkoch. Kontakt medzi týmito polymérmi a niektorými surovými ropami, bez ohľadu na prítomnosť kyslého prostredia alebo prítomnosť železa, spôsobuje tvorbu emulzií podobných vyššie popísanému kalu. Tieto emulzie spôsobujú upchanie ropného ložiska v rovnakom rozsahu ako kaly.

Podstata vynálezu

V súlade s týmto vynálezom sa poskytuje nový prípravok vhodný na zabránenie tvorby emulzií surová ropa/voda alebo na rozrušenie takýchto emulzií vzniknutých v priebehu vŕtania alebo prípravy olejových vrtov. Nový prípravok podľa tohto vynálezu obsahuje roztok asi 85 až 99,5 % objemových (výhodne 93 až 97 % a najvýhodnejšie 95 %) aspoň jedného kvapalného uhľovodíkového rozpúšťadla pre ropu, asi 0,4 až 8 % (výhodne 1 až 5 % a najvýhodnejšie 3 %) aspoň jednej organickej zlúčeniny, ktorá je vzájomným rozpúšťadlom pre vodu a ropu a asi 0,1 až 7 % (výhodne 1 až 5 % a najvýhodnejšie 3 %), aspoň jedného N,N-dialkylamidu mastnej kyseliny, ktorý má všeobecný vzorec

$$R_3C(O)—N(R_1)(R_2)$$

kde R_1 je substituovaná alebo nesubstituovaná C_1-C_6-alkylová skupina, R_2 je substituovaná alebo nesubstituovaná C_1-C_6-alkylová skupina, a $R_3C(O)$— je zvyšok substituovanej alebo nesubstituovanej mastnej kyseliny s asi 8 až 22 atómami uhlíka.

Ďalší aspekt vynálezu zahrňuje spôsob na zabránenie tvorby kalu počas úpravy ložiska ropy kyselinou alebo na rozloženie a dispergáciu kalu po jeho vzniku v ropnom ložisku ako výsledok úpravy kyselinou, spracovaním ropného ložiska účinným množstvom nového prípravku.

Ešte ďalší aspekt vynálezu zahrňuje spôsob zabránenia tvorby emulzie vzniknutej z kontaktu vrtného výplachu obsahujúceho polymér so surovou ropou alebo rozloženie a disergáciu emulzie spracovaním ropného ložiska účinným množstvom nového prípravku.

N,N-Dialkylamidy mastných kyselín, ktoré sa používajú v prípravkoch a pri metódach podľa tohto vynálezu sú známe zlúčeniny všeobecného vzorca

$$R_3C(O)—N(R_1)(R_2)$$

kde R_1 je substituovaná alebo nesubstituovaná C_1-C_6-alkylová skupina, R_2 je substituovaná alebo nesubstituovaná C_1-C_6-alkylová skupina, a $R_3C(O)$— je zvyšok substituovanej alebo nesubstituovanej mastnej kyseliny s asi 8 až 22 atómami uhlíka. Dialkylové zložky zlúčenín môžu byť rovnaké alebo rozdielne a výhodne sú metyl.

Hoci sa môžu použiť dialkylamidy akýchkoľvek karboxylových kyselín, ktoré majú 8 až 22 atómov uhlíka, je výhodné použiť tie, ktoré sú na báze mastných kyselín, a ktoré majú 18 atómov uhlíka ako je kyselina stearová, olejová, linolová, linolenová a ricínoolejová. Ak sa používa surový dialkylamid, je preferovaný amid N,N-dimetyloleamid.

Zvyšok mastnej kyseliny, $R_3C(O)$—, dialkylamidu môže byť tiež nasýtený alebo nenasýtený, substituovaný alebo nesubstituovaný zvyšok mastnej kyseliny, ktorá sa objavuje v rastlinnom oleji bohatom na C_{18} kyseliny. Rastlinný olej sa môže vybrať z talového oleja, palmového oleja, oleja sojových bobov, oleja bavlníkových semien, kokosového oleja, kukuričného oleja, podzemnicového oleja, kanolového oleja, svetlicového oleja, slnečnicového oleja, babasuového oleja, ricínového oleja, oleja z ľanových semien, olivového oleja a čínskeho drevného oleja. Vo výhodnom

uskutočnení je rastlinný olej vybraný z talového oleja, palmového oleja a oleja zo sojových bobov.

Prípravky N,N-dialkylamidov obsahujúce bežné prísady ako sú povrchovo aktívne látky, emulzifikátory alebo disperganty môžu sa taktiež použiť v prípravkoch a spôsoboch podľa tohto vynálezu. Preferovaným prípravkom N,N-dialkylamidov je zmes asi 90,1 % hmotn. N,N-dialkylamidu mastnej kyseliny talového oleja a 9,9 % hmotn. dodecylfenolu (SPI 2400, dostupný od Buckman Laboratoires of Canada, Ltd., Vaudreil, Quebec, Kanada).

V prípravkoch podľa predloženého vynálezu sa môže použiť akýkoľvek kvapalný aromatický uhľovodík alebo zmes aromatických uhľovodíkov, obsahujúca výhodne aspoň 95 % aromatickej frakcie. Preferované aromatické uhľovodíky zahrňujú napríklad benzén, toluén, xylén a trimetylbenzén alebo ich zmesi. Preferovanou aromatickou zložkou prípravkov podľa vynálezu je xylén. Dobrým zdrojom xylénu je produkt dostupný od Shell Chemical Company pod obchodným názvom Shell Heavy Reformate. Tento materiál obsahuje asi 98 až 99 % xylénu.

Akákoľvek zlúčenina bežne používaná v ropnom priemysle sa môže použiť ako vzájomné rozpúšťadlo voda/olej v prípravkoch podľa tohto vynálezu. Typické vzájomné rozpúšťadlá voda/olej zahrňujú napr. monoalkyl alebo dialkylétery alkyléndiolov ako je napríklad etylénglykolmonobutyléter, etylénglykolmonometyléter, etylénglykol-mono-terc.butyléter, etylénglykol-monoetyléter, etylénglykolmonopropyléter, etylénglykolmonohexyléter, etylénglykoldimetyléter alebo propylénglykol-mono-terc.butyléter. Zvlášť preferované rozpúšťadlo je etylénglykolmonobutyléter.

Vo väčšine prípadov, kedy je vývrt upravený podľa vynálezu, sa operácia uskutočňuje vo dvoch stupňoch. Výhodne sa ako prvý uskutoční stripovacia operácia filtračného koláča použitím techník s výluhovou kyselinou a postupmi dobre známymi v odbore. Ak sa v priebehu tejto

operácie výluhová kyselina znečistí železom, bude sa tvoriť kal na styčnej ploche výluhovej kyseliny a ropného ložiska. V takom prípade sa prípravok podľa predloženého vynálezu vloží do vývrtu po odstránení filtračného koláča na odstránenie kalu jeho rozrušením a dispergáciou jeho zložiek.

V iných prípadoch sa môže vytvoriť emulzia, bez ohľadu na prítomnosť železa, vďaka použitiu výluhu na báze vo vode rozpustného polyméru ako je xantanová guma, guarová guma alebo karboxymetyl-celulóza. Táto emulzia, ktorá môže tiež znižovať, alebo i zabrániť toku surovej ropy z ložiska, môže sa ľahko rozrušiť umiestnením účinného množstva prípravku podľa tohto vynálezu do ložiska.

Ďalšia operácia, kedy sa úprava kyselinou bežne praktizuje, je úprava pieskovcových alebo vápencových ložisiek na zlepšenie ich permeabilitných a výtokových charakteristík. V tejto operácii ako kyselina sa používa bežná HCl, nezmiešaná s HF. Rovnaký problém tvorby kalu v tejto operácii sa vo väčšine prípadov pripočíta prítomnosti zdrojov železa. Ložisko však býva zvyčajne dostatočne otvorené a porézne na umožnenie toho, aby sa prípravok podľa vynálezu načerpal do ložiska pred uskutočnením úpravy kyselinou. Keď upravárenská kyselina vstúpi do ložiska, natlačí pred sebou prípravok dialkylamid/rozpúšťadlo podľa vynálezu do ložiska. Kyselina potom kontaktuje ropu v ložisku iba za prítomnosti prípravku dialkylamid/rozpúšťadlo a zabránilo sa tvorbe kalu.

Pri vrtných operáciách, v ktorých sa použije vrtný výplach, obsahujúci zosieťovaný vo vode rozpustný polymér, sa často vytvára emulzia ropa, voda, polymér. Tvorbe tejto emulzii sa môže zabrániť použitím prípravku podľa tohto vynálezu. V tomto prípade po odstránení filtračného koláča sa prípravok podľa vynálezu natlačí do ložiska na kontaktovanie emulzie. Ako dochádza ku kontaktu medzi prípravkom a emulziou, emulzia sa rozruší a jednotlivé zložky emulzie ľahko tečú do vývrtu.

Za ďalší potenciálny zdroj emulzie sa považuje štiepenie ložiska s KCl. Pri tejto operácii sa roztok KCl vo vode, slabo gélovaný polymérom rozpustným vo vode, použije na nesenie piesku do ložiska ako propelant (proppant). Keď ropa v ložisku kontaktuje KCl, môže sa vytvoriť emulzia surovej ropy a KCl/voda. Tieto emulzie sa môžu rozrušiť prípravkami podľa vynálezu pri styku emulzie s prípravkom. Spôsob práce je podobný tomu, ktorý sa použil na rozrušenie emulzií vytvorených pri styku ropy a polymérov rozpustných vo vode.

Účinné množstvo prípravku na zabránenie tvorby emulzie alebo kalu alebo na rozrušenie a dispergovanie emulzie alebo kalu po ich vytvorení, závisí na upravovanom ložisku, rozsahu nebezpečia, t. j. tvorby emulzie alebo kalu, typu vrtu, kvalite ropy a iných faktoroch charakteristických pre jednotlivé vrty. Účinné množstvo pre špecifický vrt sa stanoví od prípadu k prípadu.

Vynález bude bližšie objasnený nasledujúcimi príkladmi, ktoré však nie sú myslené ako obmedzujúce, vymedzenie je dané nasledujúcimi patentovými nárokmi.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Série vzoriek surovej ropy zo šiestich (6) ložísk v rôznych častiach sveta sa ošetrili na demonštráciu ako preventívneho účinku tak aj nápravného účinku ošetrenia s prípravkom podľa predloženého vynálezu. Štyri vzorky surovej ropy sa odobrali z ložísk v Kanade, jedna v Alžírsku a jedna v Rusku.

Ku každej vzorke surového oleja, v čistej nádobe, sa pridal rovnaký objem 15 % HCl, obsahujúci 8000 ppm chloridu železitého. V každom prípade sa vždy ihneď vytvoril hustý kal, ktorý naplňoval celý obsadený priestor v nádobe hustým, čiernym jednofázovým stabilným kalom. Každý z týchto kalov sa spracoval so štvornásobkom jeho hmotnosti prípravkom podľa predloženého vynálezu, ktorý sa vyrobil z 85 % objemových Shell Heavy Reformate a 15 % objemových koncentrátu, obsahujúceho objemovo, 2 % N,N-dimetylamidu mastných kyselín talového oleja, 3 % etylénglykol-monobutyléteru a 95 % aromatického rozpúšťadla, v zásade toluénu. Takto spracované roztoky sa zahrievali na 50 °C a udržovali v kľude pri tejto teplote 4 hodiny. Na konci 4-hodinovej periódy sa vizuálne hodnotili na fázové chovanie. V každom prípade sa pozorovalo, že kal bol rozrušený a materiál v nádobe sa rozdelil do dvoch rôznych fáz. Horná fáza bola pôvodná kvapalná surová ropa, bez kalu; spodná fáza bola čistá vodná fáza.

K druhej sérii nádob sa najprv pridalo množstvo rovné štvornásobku hmotnosti v ňom obsiahnutej surovej ropy prípravku podľa predloženého vynálezu, ktorý sa použil v prvej sérii nádob. Zmes sa zahriala na 50 °C a nechala stáť pri tejto teplote 4 hodiny. Potom sa roztok zmiešal s rovnakou hmotnosťou 15 % HCl, obsahujúcou železo. V týchto nádobách sa nepozoroval žiadny kal ani po státí cez noc, t. j. zabránilo sa tvorbe kalu.

Príklad 2

Emulzia olej/voda, ktorá sa získala z horizontálne vŕtaného vrtu v strednej Alberte, Kanada, sa použila na demonštráciu rozrušenia emulzie. Emulzia v tomto prípade vznikla z použitia vrtného výplachu, obsahujúceho rozpustnú xantanovú gumu, t. j. Kelzan XCD, produkt Kelco Corporation, San Diego, CA. Táto emulzia mala viskozitu 1546 mPa pri 200 °C a vykazovala veľmi špatné tokové charakteristiky.

Dve 50 ml vzorky emulzie sa umiestnili do malých kádiniek. Do prvej vzorky sa pridalo 50 ml zmesi, obsahujúcej objemovo asi 2 % N,N-dimetyl-amidu mastných kyselín talového oleja, 3 % etylénglykoldimetyléteru a 95 % toluénu. Do druhej vzorky sapridalo 50 ml toluénu.

Obidve vzorky sa nechali stáť pri 20 °C štyri hodiny. Po skončení týchto štyroch hodín prvá vzorka upravená podľa vynálezu vykazovala jasné rozdelenie na olejovú a vodnú vrstvu. Viskozita kvapaliny bola 1,66 mPa. Druhá vzorka, upravená neriedeným toluénom nevykazovala jasné rozdelenie na olejovú a vodnú vrstvu, hoci viskozita kvapaliny bola 1,75 mPa.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Prípravok použiteľný na zabránenie tvorby emulzií ropa/voda alebo na rozrušenie takýchto emulzií vzniknutých počas vŕtania alebo prípravy ropných vrtov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňuje roztok, objemovo, asi 85 až 99,5 % aspoň jedného kvapalného aromatického uhľovodíkového rozpúšťadla pre ropu, asi 0,4 až 8 % aspoň jednej organickej zlúčeniny, ktorá je vzájomným rozpúšťadlom pre vodu a ropu a asi 0,1 až 7 % aspoň jedného N,N-dialkylamidu mastnej kyseliny, ktorý má všeobecný vzorec

$$R_3C(O)—N(R_1)(R_2)$$

kde R_1 je substituovaná alebo nesubstituovaná C_1-C_6-alkylová skupina, R_2 je substituovaná alebo nesubstituovaná C_1-C_6-alkylová skupina a $R_3C(O)$— je zvyšok substituovanej alebo nesubstituovanej mastnej kyseliny s asi 8 až 22 atómami uhlíka.

2. Prípravok podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že organickou zlúčeninou, ktorá je vzájomným rozpúšťadlom pre vodu a ropu je monoalkyl- alebo dialkyléter alkylénglykolu.

3. Prípravok podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že mastná kyselinová zložka N,N-dialkylamidu je C_{18}-mastná kyselina.

4. Prípravok podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že N,N-dialkylamidom je N,N-dimetylamid C_{18}-mastnej kyseliny.

5. Prípravok podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že mastnou kyselinovou zložkou N,N-dialkylamidu je jedna alebo viacej mastných kyselín talového oleja.

6. Prípravok podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že N,N-dialkylamidom je N,N-dimetylamid jednej alebo viacerých mastných kyselín talového oleja.

7. Prípravok podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že organickou zlúčeninou, ktorá je vzájomným rozpúšťadlom pre vodu a ropu je etylénglykolmonobutyléter.

8. Prípravok podľa nároku 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že organickou zlúčeninou, ktorá je vzájomným rozpúšťadlom pre vodu a ropu je etylénglykolmonobutyléter.

9. Spôsob zabránenia tvorby emulzií ropa/voda alebo rozrušenia takýchto emulzií vzniknutých počas vŕtania alebo prípravy ropných ložísk, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrňuje spracovanie ropného ložiska v prípade potreby takého spracovania s účinným množstvom prípravku podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8.

10. Spôsob zabránenia tvorby kalov alebo rozrušenia a dispergácie kalov vytvorených počas spracovania ropného ložiska kyselinou, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrňuje spracovanie uvedeného ropného ložiska s účinným množstvom prípravku podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8.

11. Roztok použiteľný na zabránenie tvorby emulzií ropa/voda alebo na rozrušenie takýchto emulzií vzniknutých počas vŕtania alebo prípravy ropných vrtov v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahrňuje účinné množstvo aspoň jednej organickej zlúčeniny, ktorá je vzájomným rozpúšťadlom pre

vodu a ropu a účinné množstvo aspoň jedného N,N-dialkylamidu mastnej kyseliny, ktorá má všeobecný vzorec

$$R_3C(O)—N(R_1)(R_2)$$

kde R_1 je substituovaná alebo nesubstituovaná C_1-C_6-alkylová skupina, R_2 je substituovaná alebo nesubstituovaná C_1-C_6-alkylová skupina a $R_3C(O)$— je zvyšok substituovanej alebo nesubstituovanej mastnej kyseliny s asi 8 až 22 atómami uhlíka v aspoň jednom kvapalnom aromatickom uhľovodíkovom rozpúšťadle.

12. Roztok podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že uvedenou organickou zlúčeninou je etylénglykolmonobutyléter, výhodne v množstve 3 % objemových, uvedeným N,N-dialkylamidom je N,N-dimetylamid talového oleja, výhodne v množstve 2 % objemových a uvedeným rozpúšťadlom je toluén.