



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 148

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 09 76
(21) (PV 5950 - 76)

(51) Int. Cl.³ C 09 K 7/06

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 01 04 83

(75)

Autor vynálezu

PŘIKRYL JOSEF RNDr. CSc., BRNO

KRULIKOVSKÝ JIŘÍ, PRÝDEK-MÍSTEK

KAŇA JOSEF ing., DOLNÍ BOJANOVICE

SKALSKÝ JIŘÍ ing., LOVOSICE a

(54)

Způsob výroby inverzní olejové emulze

Způsob výroby inverzní olejové emulze, používané jako vrtný výplach při hloubení vrtů na ropu a zemní plyn a jako uzávěrová kapalina při dočasném umrtvování produktivních sond. Účelem vynálezu je snížení množství výchozích komponent využitím reakčního tepla a vyšší aktivity látek in statu nascendi. Uvedeného účelu se dosáhne tím, že olejová a vodná fáze se připravují odděleně a hotové se smíchají v poměru 1 : 9 až 3 : 2. Při přípravě olejové fáze se homogenizuje, udáno hmotnostně, 30 až 70 % minerálního oleje s 10 až 30 % destilačních zbytků mastných kyselin, s 10 až 20 % nezmýdelnitelných látek a s 10 až 20 % kysličníku vápenatého. Při přípravě vodné fáze se homogenizuje 60 až 90 % vody s 5 až 20 % sodného bentonitu a s 5 až 20 % kvarterní soli organického amidu vyšší mastné kyseliny. Výslednou olejovou emulzi možno zatěžkat flotovaným barytem v množství 1 až 180 % hmotnostních. Vynález je využitelný v geologickém průzkumu na ropu a zemní plyn.

Vynález se týká způsobu výroby inverzní olejové emulze, sestávající z olejové fáze, tvořené olejem, destilačními zbytky mastných kyselin a kysličníkem vápenatým a z vodné fáze, tvořené vodou nebo roztokem solí alkalických kovů, sodným bentonitem a kationaktivním tenzidem.

Inverzní olejová emulze se používá při hloubení zemních vrtů v komplikovaných geologických a litologických podmínkách, např. v botnajících jílech a rozpadavých břidlicích, dále se používají při vrtání produkčních sond kapalných a plyných uhlovodíků, kde nesmí poškodit kolektorské vlastnosti hornin, zejména jejich propustnost a konečně se používají i jako uzávěrové a dokončovací kapaliny. Od inverzní olejové emulze se požaduje, aby vykazovala nulovou nebo minimální filtrovatelnost v ložiskových podmínkách, kde je vysoká teplota a vysoký tlak, přitom ve filtrátu se může objevit pouze olej, aby umožňovala v širokém intervalu regulaci reologických parametrů a aby měla dokonalou stabilitu, a to sedimentační, zatěžkávadlo se nesmí usazovat, agregátovou, nesmí koagulovat vlivem zvýšené koncentrace minerálních solí na vodné fázi, termickou, nesmí koagulovat při teplotách nad 150 °C a konečně elektrickou, která je měřítkem celkové stability emulze. Pro získání uvedených vlastností inverzní olejové emulze se do ní aplikuje velké množství aditiv: Organofilní bentonity, připravené reakcí bentonitu s alifatickými nebo aromatickými aminy vyšších mastných kyselin, případně jejich kvartérních solí. Emulgátory, např. vápenatá nebo hlinitá mýdla tallového oleje, vápenatá mýdla nenasycených mastných kyselin, fosfoglyceridy aj. povrchově aktivní látky, které slouží nejen jako smáčedla, ale i jako stabilizátory. Organofilní huminové kyseliny plní funkci síťovačů. Látky anionaktivního nebo neionogenního typu pro oleofilizaci dodávaných plnidel a asfaltické látky pro snížení filtrovatelnosti za vysokých teplot.

Pro velké množství komponent je výroba inverzních olejových emulzí značně komplikovaná a nákladná. Vodná fáze se zatěžká sodným bentonitem a přidá se do ní emulgátor. Za nestálého promíchávání se aplikuje nejdříve minerální olej a postupně další aditiva - stabilizátory, síťovače, smáčedla atd. Ve snaze odstranit tuto nevýhodu zavedli specializovaní výrobci výrobu polotovarů, sdružujících několik komponent do jednoho přípravku. Kombinací několika polotovarových přípravků je pak možno sestavovat finální emulzi. I když tento způsob zjednodušil technologii výroby inverzních emulzí v provozním podniku, celkového zjednodušení výroby se nedosáhlo a přitom aktivita jednotlivých komponent výsledné emulze je nízká. Je proto nutné dávkovat komponenty v relativně velkém množství.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby inverzní olejové emulze podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že odděleně se připraví olejová fáze, homogenizací 30 až 70 % hmotnostních minerálního oleje, např. Dieslova oleje, s 10 až 30 % hmotnostními destilačními zbytky mastných kyselin o hodnotě čísla kyselosti 20 až 80 mg KOH/g, čísla zmydlení 130 až 160 mg KOH/g, esterového čísla 60 až 130 mg KOH/g, jodového čísla 50 až 90 mg KOH/g, s 10 až 20 % hmotnostními nezmýdelnitelných látek, tvořených monomerními mastnými kyselinami o dvanácti až dvacetičtyřech atomech uhlíku, polymerními kyselinami vzniklými polymerací kyseliny olejové, linolové a linolenové, neutrálními estery a laktony, a s 10 až 20 % hmotnostními kysličníku vá-

penatého, dále se odděleně připraví vodná fáze, homogenizací 60 až 90 % hmotnostních vody s 5 až 20 % hmotnostními sodného bentonitu a s 5 až 20 % hmotnostními kvarterní soli organického amidu vyšší mastné kyseliny o dvanácti až dvacetičtyřech atomech uhlíku, načež se vodná fáze smíchá s olejovou fází v poměru 1 : 9 až 3 : 2.

Stabilizačních účinků na břídlíce se dosáhne, když se vodná fáze nasytí solemi alkalických nebo alkalicko-zemitých kovů v množství 5 až 25 % hmotnostních. Je-li inverzní olejové emulze použito jako vrtného výplachu nebo uzávěrové kapaliny při otvírce ložisek s enormními tlaky ropy nebo zemního plynu, je možno zatěžkat inverzní olejovou emulzi flotovaným barytem v množství 1 až 180 % hmotnostních, oleofilizovaným mastnou kyselinou, např. kyselinou olejovou v množství 0,01 až 0,1 % hmotnostního a vodním sklem v množství 0,005 až 0,05 % hmotnostního.

Výhodou způsobu výroby podle vynálezu je, že inverzní olejovou emulzi lze připravit z výrazně menšího počtu výchozích komponent, že mnohé z dosud aplikovaných komponent vznikají až po smíchání olejové a vodné fáze a že tyto látky, aplikované "in statu nascendi" vykazují vyšší aktivitu než látky předem vyrobené. Olejová fáze obsahuje zpravidla minerální olej, destilační zbytky po destilaci mastných kyselin a kysličník vápenatý. Vodná fáze pak obsahuje vodu nebo vodný roztok solí alkalických nebo alkalicko-zemitých kovů, jemně dispergovaný sodný bentonit a kationaktivní tenzid typu kvarterní soli organického amidu vyšší mastné kyseliny. Po smíchání obou fází probíhají významné reakce, při kterých vznikají nové látky, ovlivňující účinně přípravu inverzní emulze a její stabilitu. Nejdříve dochází ke vzniku hydroxidu vápenatého postupnou reakcí kysličníku vápenatého z olejové fáze s vodou ve vodné fázi. Reakce je značně exotermní a uvolňovaným teplem se obě fáze zahřívají. Zvýšená teplota umožňuje, aby mezi vzniklým hydroxidem vápenatým a mastnými kyselinami z destilačních zbytků rozpuštěných v olejové fázi vznikla bázeická metalická mydla těchto kyselin. Výsledný produkt má vysokou aktivitu, dobře emulguje vodnou fázi v olejové a vznikající inverzní emulzi stabilizuje. Organofilní bentonit z vodné fáze se v procesu disperguje v olejové fázi, kde působí na vzniklý systém stabilizačně, podobně jako sodný bentonit ve vodných suspenzích. Přebytek kationaktivního tenzidu má příznivý vliv na dispergaci organofilního bentonitu. Inverzní olejové emulze vyrobené způsobem podle vynálezu mají vhodné reologické vlastnosti, dokonalou sedimentační, agregátovou, termickou i elektrickou stabilitu. Reologické vlastnosti lze upravovat koncentrací bentonitu s tenzidem ve vodné fázi a poměrem olejové a vodné fáze. Filtrovatelnost této emulze je za zvýšeného tlaku a laboratorní teploty nulová. Při teplotě 150 °C a vyšší a při tlaku 3,5 MPa dochází k odfiltrování malého množství pouze olejové fáze. Emulzi je možno zatěžkat hydrofobizovaným flotovaným barytem, u něhož byla pro flotaci použita kyselina olejová a vodní sklo. Ve srovnání s dosavadními inverzními olejovými emulzemi vykazuje emulze vyrobená způsobem podle vynálezu podstatně nižší negativní vliv na propustnost provrtávané horniny.

Příklad 1

Do 350 ml plynového oleje bylo přidáno 150 g destilačních zbytků mastných kyselin o hodnotě čísla kyselosti 20 až 80 mg KOH/g, čísla zmydelnění 130 až 160 mg KOH/g, jodového čísla 50 až 90 mg KOH/g, esterového čísla 60 až 130 mg KOH/g, 20 % nezmýdelnitelných látek a 60 g kysličníku vápenatého. Tato směs, jakožto olejová fáze, byla intenzivně po dobu 5 minut homogenizována. Současně bylo připraveno 150 ml vodné fáze, připravené z desetiprocentní suspenze sodného bentonitu v desetiprocentním roztoku octanu organického amidu kyseliny stearové. Taktéž vodná fáze byla po dobu 5 minut intenzivně promíchávána, načež byly obě fáze za stálého promíchávání smíseny. Vznikla inverzní olejová emulze.

Příklad 2

Inverzní olejová emulze připravovaná podle příkladu 1 byla dodatečně zatěžkována flotovaným barylem v množství 200 g/300 ml, přitom flotovaný baryl byl oleofilizován kyselinou olejovou v množství 0,05 % hmotnostního a vodním sklem v množství 0,02 % hmotnostního. Takto upravená inverzní olejová emulze byla použita jako vrtný výplach při otvírce ložiska zemního plynu, jehož tlak byl vyšší než hydrostatický tlak sloupce vody.

Příklad 3

Inverzní olejová emulze připravovaná podle příkladu 1, s tím rozdílem, že její vodná fáze byla nasycena dvacetiprocentním chloridem sodným. Vrtný výplach z takto upravené inverzní olejové emulze se vyznačoval stabilizačními účinky na stěny vrtu.

Příklad 4

Inverzní olejová emulze připravená podle příkladu 1, s tím rozdílem, že její vodná fáze byla nasycena dvacetiprocentním chloridem vápenatým. Vrtný výplach z takto upravené inverzní olejové emulze umožnil vyrovnání rozdílu osmotických tlaků pórové kapaliny a inverzní olejové emulze a zabráňoval rozpadání i botnění provrtávaných břídlíc.

Příklad 5

Inverzní olejová emulze připravená podle příkladu 1, s tím rozdílem, že v olejové fázi bylo použito místo plynového oleje ložiskového oleje.

Inverzní olejové emulze připravené způsobem podle vynálezu vykazovaly po 24 hod. klidu a bezprostředním rozmíchání parametry uvedené v tabulce I.

202 148

Měření	Jednotky	Emulze podle příkladů				
		1	2	3	4	5
Viskozimetr FANN 600 obr/min	Pa	42,1	128,6	93,5	53,0	>143,7
300 obr/min	Pa	26,8	77,4	53,0	32,0	>143,7
200 obr/min	Pa	19,6	59,7	39,2	25,9	119,5
100 obr/min	Pa	11,4	37,8	27,7	15,3	65,0
6 obr/min	Pa	2,3	10,5	9,1	5,2	7,6
3 obr/min	Pa	1,9	8,6	7,6	4,7	5,2
Plastická viskozita	Pa . s					---
Binghamova mez toku	Pa	6,7	26,3	11,9	11,0	---
Mez toku po 10 s	Pa	3,3	12,4	10,5	5,2	5,7
Mez toku po 10 min	Pa	4,3	26,3	15,3	9,5	9,5
Filtrovatelnost API	ml/30 min	0	0	0	0	0
Měrná hmotnost	10^3 kg m^{-3}	0,937	1,430	1,097	1,097	0,955
Elektrický odpor	M Ω	>11	>11	>11	>11	>11
Stabilita	10^3 kg m^{-3}	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003
Filtrovatelnost 200 °C	3,5 MPa ml/30 min	17	12	18	18	16

Tabulka I.

Kladný vliv inverzní emulze č. 5 na propustnost modelových i původních jader pro plyn lze posoudit ze srovnání s vlivem elektrolytické suspenze, která vzhledem k vysokému obsahu minerálních solí jen v malé míře snižuje propustnost horniny. Srovnání je uvedeno v tabulce II.

Kapalina	Původní propustnost	Propustnost po kolmataci kapalinou		Snížení propustnosti	
		v obráceném směru	v přímém směru	v obráceném směru	v přímém směru
	mD	mD	mD	%	%
emulze č.5	95,8	94,4	76,5	1,5	20
elektrolytická suspenze	76,5	45,0	34,7	41,2	54,7
emulze č.5	21,1	37,4	19,0	87,0	9,8
elektrolytická suspenze	19,0	11,5	9,1	39,5	52,4
emulze č.5	2,2	2,1	2,5	2	+15
elektrolytická suspenze	2,5	0,4	0,6	84,2	74,6
emulze č. 5	59,6	44,5	55,5	25,4	6,9
elektrolytická suspenze	55,5	15,3	37,9	72,5	31,6

Tabulka II.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby inverzní olejové emulze, vyznačený tím, že odděleně se připraví olejová fáze, homogenizací 30 až 70 % hmotnostních minerálního oleje, např. plynového oleje, s 10 až 30 % hmotnostními destilačními zbytků mastných kyselin o hodnotě čísla kyselosti 20 až 80 mg KOH/g, čísla zmydlnění 130 až 160 mg KOH/g, esterového čísla 60 až 130 mg KOH/g, jodového čísla 50 až 90 mg KOH/g, s 10 až 20 % hmotnostními nezmydlnitelných látek, tvořených monomerními mastnými kyselinami o dvanácti až dvacetičtyřech atomech uhlíku, polymerními kyselinami vzniklými polymerací kyseliny olejové, linolové a linolenové, neutrálními estery a laktony, a s 10 až 20 % hmotnostními kysličníku vápenatého, dále se odděleně připraví vodná fáze, homogenizací 60 až 90 % hmotnostních vody s 5 až 20 % hmotnostními sodného bentonitu a s 5 až 20 % hmotnostními kvarterní soli organického amidu vyšší mastné kyseliny o dvanácti až dvacetičtyřech atomech uhlíku, načež se vodná fáze smíchá s olejovou fází v poměru 1 : 9 až 3 : 2.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že vodná fáze se nasytí solemi alkalických nebo alkalickozemitých kovů v množství 5 až 25 % hmotnostních.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že inverzní olejová emulze se zatěžká flotovaným barytem v množství 1 až 180 % hmotnostních, oleofilizovaným mastnou kyselinou, např. kyselinou olejovou v množství 0,01 až 0,1 % hmotnostního a vodním sklem v množství 0,005 až 0,05 % hmotnostního.