Фторированные ПАВ

Применение при разработке нефтяных месторождений

The miracles of science™

Обязательства DuPont: Безопасность, Охрана здоровья и Экологичность

Мы обязуемся придерживаться высочайших стандартов безопасности производства и защиты окружающей среды, работников, потребителей и жителей населенных пунктов, где размещено наше производство.

Цель – нулевые показатели:

- **по количеству травм, проф.заболеваний и происшествий**
- **по объему отходов и выбросов**

Мы обязуемся

- **охранять природные и энергоресурсы, а также биологическое разнообразие**
- **непрерывно совершенствовать технологии, методы и продукты**
- **открыто и общедоступно обсуждать наши решения и участвовать в общественной политике**
- **требовать соблюдения обязательств всеми работниками и подрядчиками, действующими от лица нашей компании.**

www.sustainability.dupont.com

DuPont
The miracles of science

Содержание

1. **Общие сведения**

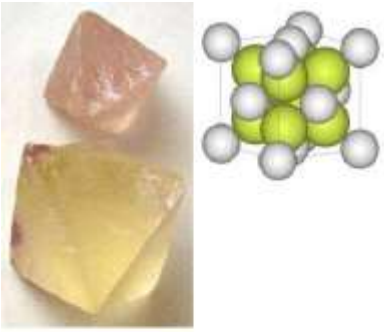
2. **Химическая структура фтортеломеров**
3. **Свойства фтортеломеров**
   1. Фторированные сополимеры
   2. Фторированные ПАВ

4. Ключевые технологические свойства продуктов ZONYL & CAPSTONE:

1. Пена
2. Стимуляция
3. Отталкивающее покрытие

5. Принцип работы жидких составов для защиты, повышения продуктивности и качества

История фтортеломеров



Флюорит (CaF_2)

Китай, Мексика, Ю.Африка

Фтор

Получен А.Муассаном в 1886 году
(Нобелевская премия в 1906)
13 элемент на Земле, высочайшая электроотрицательность

1938 г: синтезирован Тефлон (Рой Дж. Планкетт)

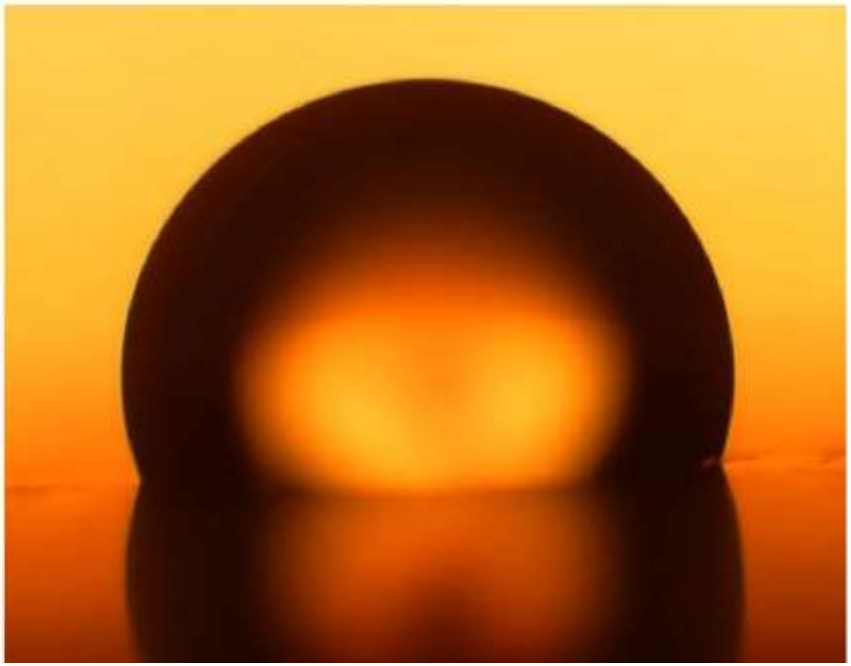
1940 г: проект Манхэттен (UF_6)
(гексафторид урана)

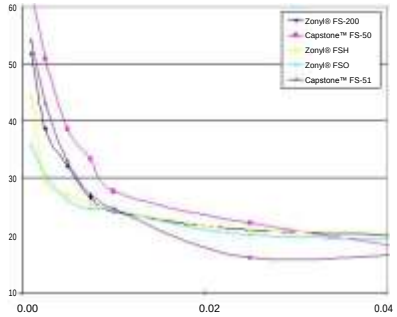
1960-е гг: первый коммерческий продукт

Фтортеломеры
2010 г: 100 коммерческих продуктов
2010 г: 3 научно-исследовательских центра, 50 сотрудников, 4 завода

Общие свойства фтортеломеров

Термостойкость





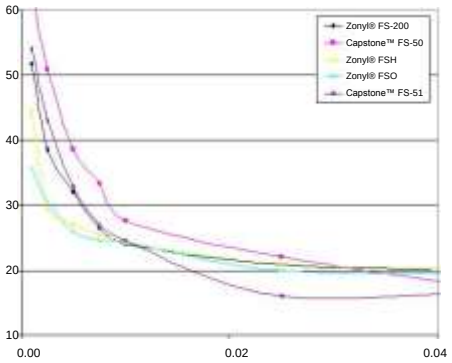
Низкое поверхн. натяжение

Химическая стойкость

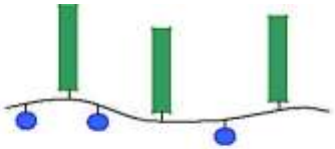
Отталкивают воду и жир

Применение

Отталкивает воду и жир



Низкое поверхностное натяжение



Камень и плитка

Кожа

Нефте- и газодобыча

Покрытия

Бумага

Текстиль

Солнечные батареи

Пленкообразующие пены

Химическая структура фторированных теломеров

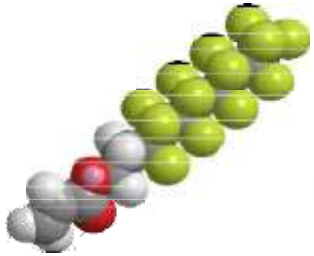
Теломер

$CF_2=CF_2$

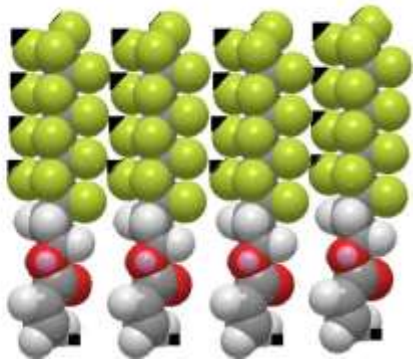
TFE

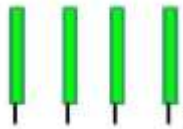
Тетрафторэтилен

Теломеризация



Самоорганизация





Отталкивание

Листья лотоса

Крылья бабочки

Содержание

5. Общие сведения

6. Химическая структура фтортеломеров

7. Свойства фтортеломеров

1. Фторированные сополимеры
2. Фторированные ПАВ

8. Ключевые технологические свойства продуктов ZONYL & CAPSTONE:

4. Пена
5. Стимуляция
6. Отталкивающее покрытие

5. Принцип работы жидких составов для защиты, повышения продуктивности и качества

Химическая структура фторированных теломеров

ПАВ:

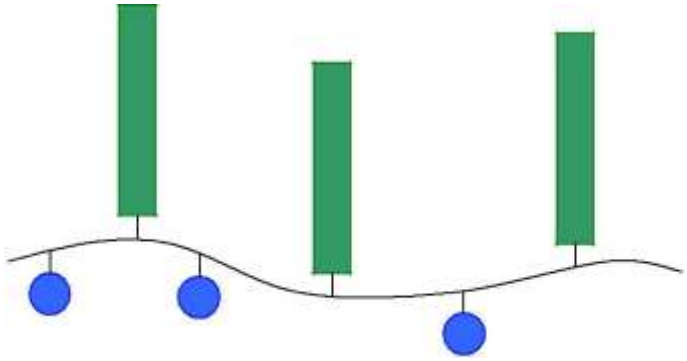
$F(CF2)_nCH_2CH_2SO_3X$: Фтортеломер сульфоната

Поляризованная головка

Линейный фторированный хвост

Полимер:

$F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OC(0)C(R)=CH_2$: Фтортеломер акрилата и метилакрилата



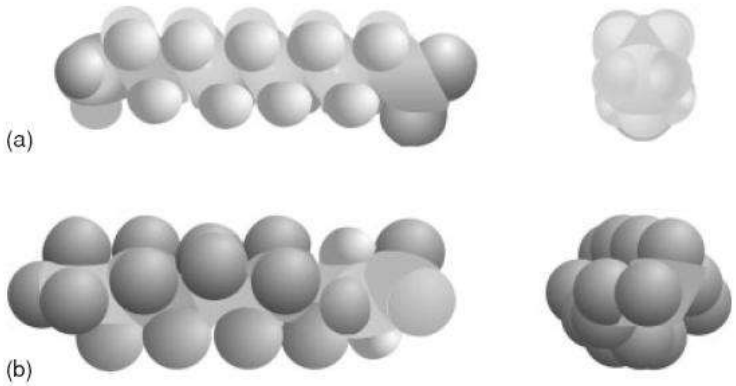
Свойства фтортеломеров

Термостойкость

Химическая стабильность

Жесткость выше, чем у пергидрированной цепочки:

CF3 на 20% больше, чем CH3

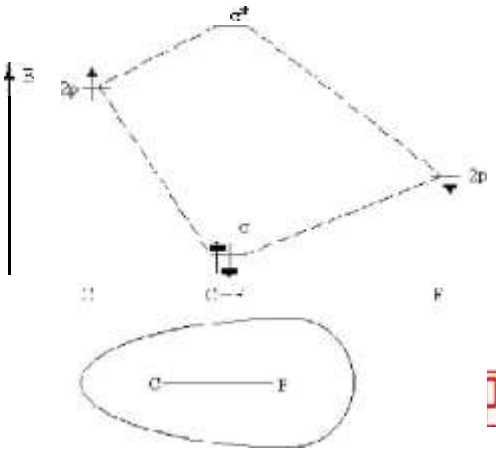


Элемент с высочайшей электроотрицательностью

-Высокая энергия ионизации

- Большая сила связи **CF**

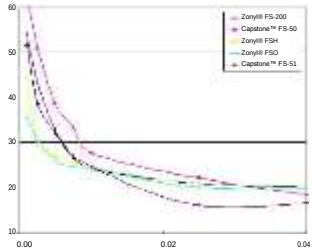
(ед.изм: ккал/моль)	H	F	Cl	Br	I	Si
Энергия связей H-X	104	135	103	87	71	75
Энергия связеи CH -X ^{3}	105	109	84	70	56	76



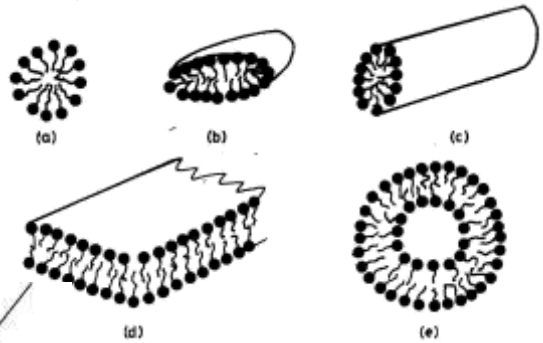
-Валентный электрон крепко притягивается атомом фтора

Свойства фтортеломеров

Критическая концентрация мицеллообразования

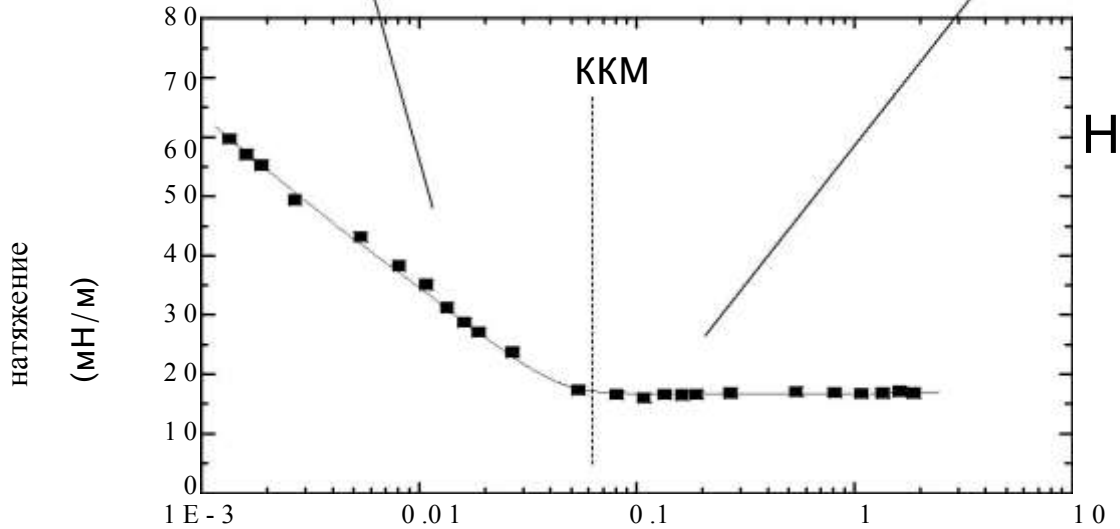


Низкое поверхностное натяжение



Жидкость (вода)

ККМ



Концентрация в Capstone FS-50
(грамм активного вещ-ва / л)

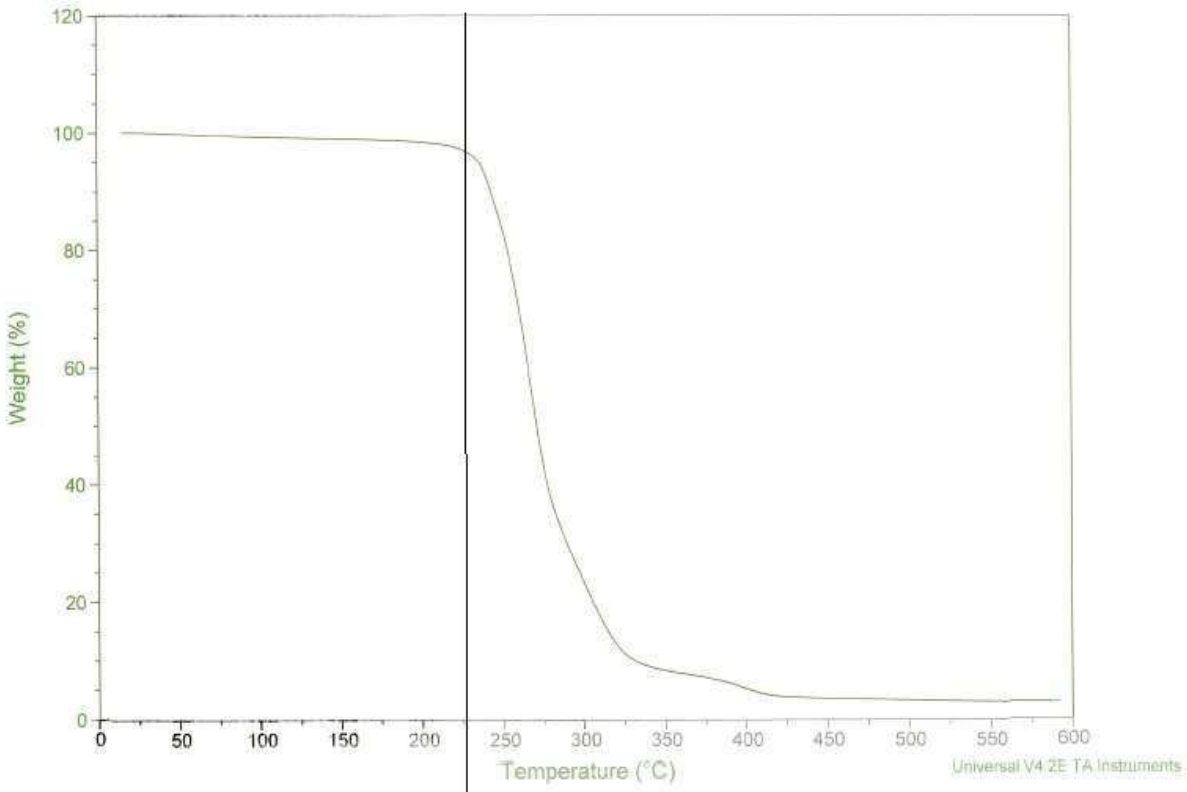
Низкая ККМ → Низкое ПН

Свойства фтортеломеров

Термостойкость

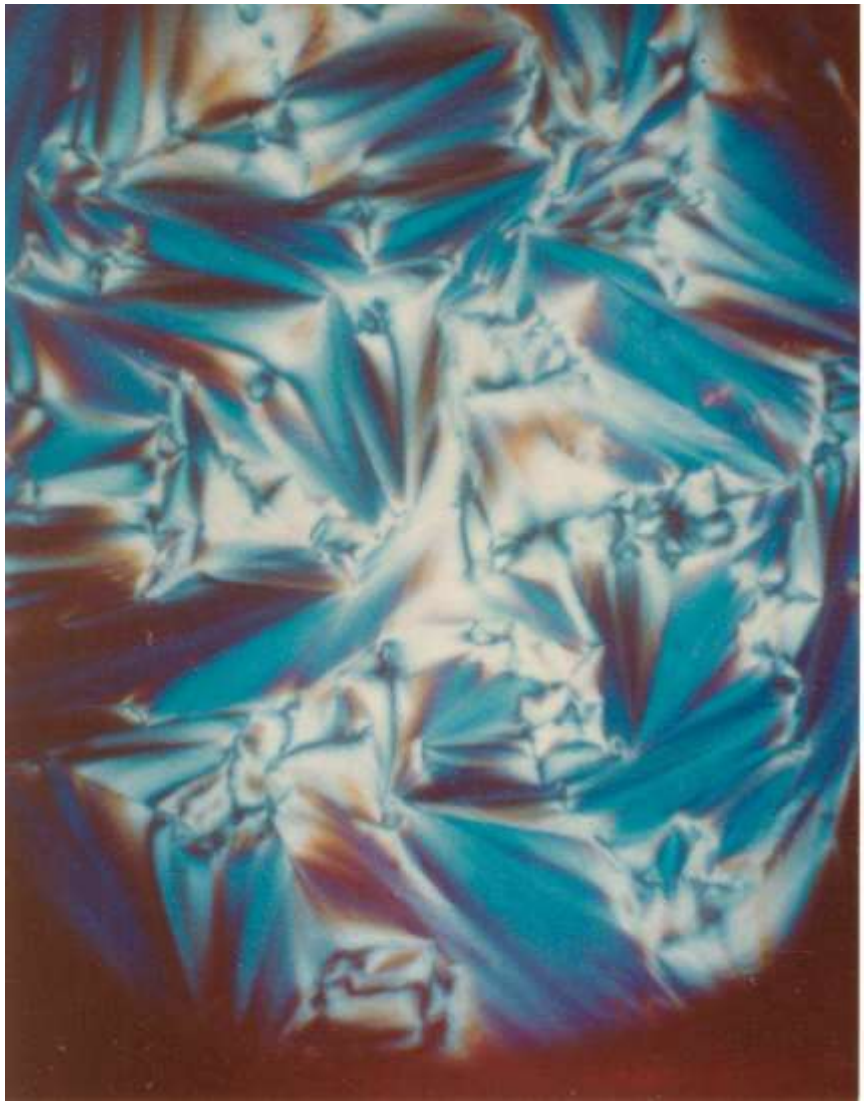
Пример ТГА для FS-51

ТГА= Термогравиметрический анализ



225°C

ПАВ в водной среде
Самоорганизация – ламеллярная фаза



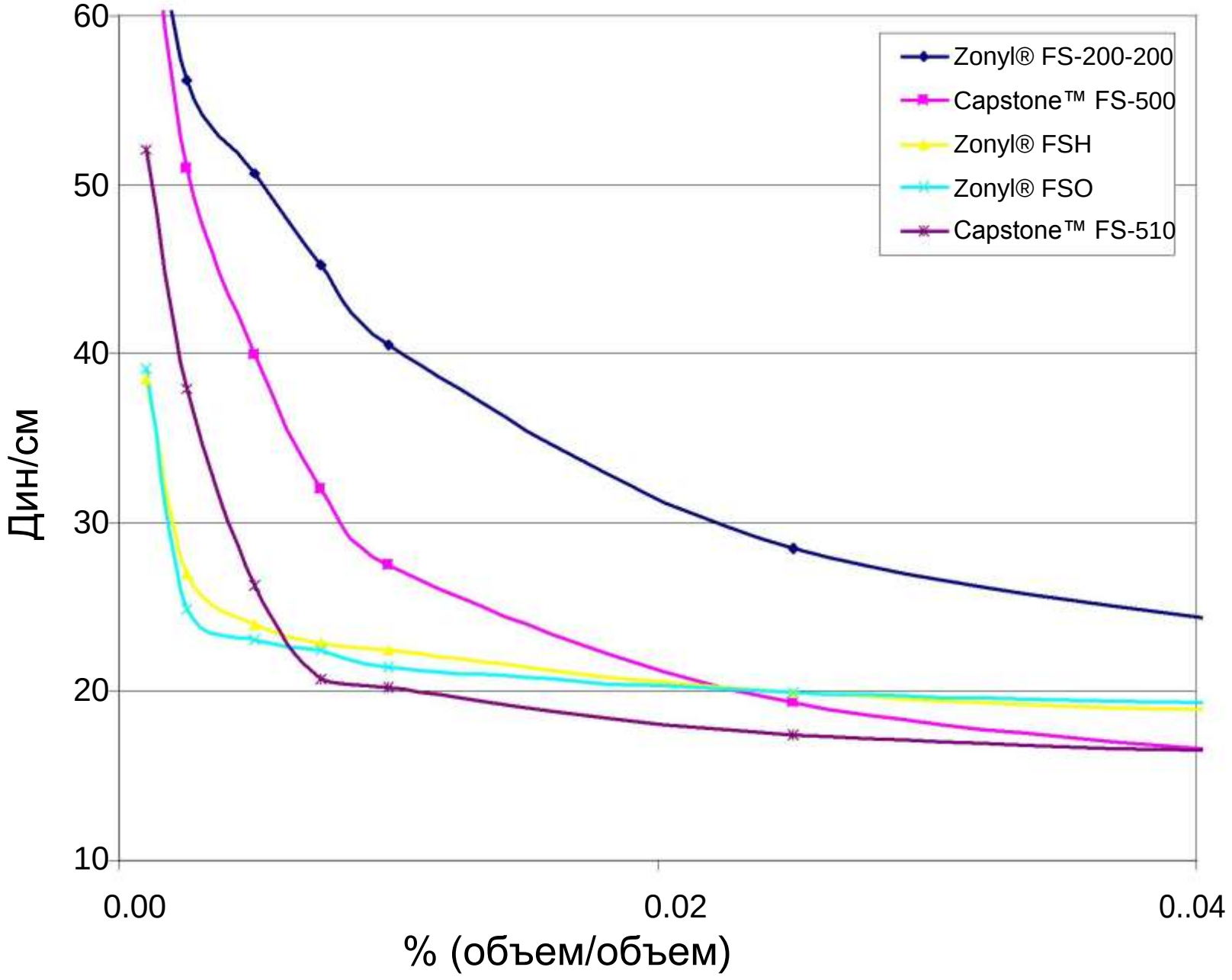
Capstone™ FS-50

Точка съемки позволяет подчеркнуть крестообразную структуру

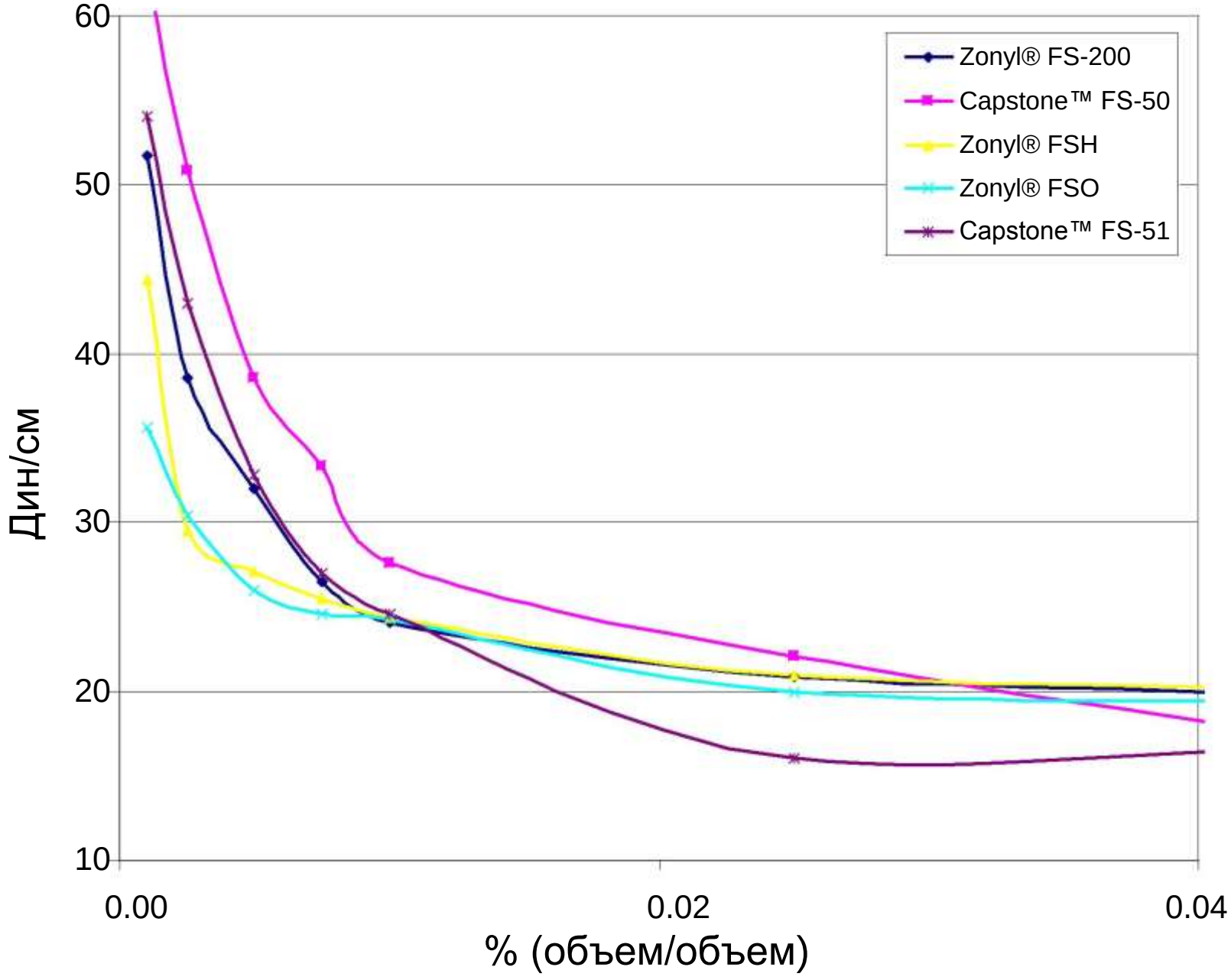
Более устойчивая организация, близкая к кристаллизации

В аморфной системе цвет будет более темным

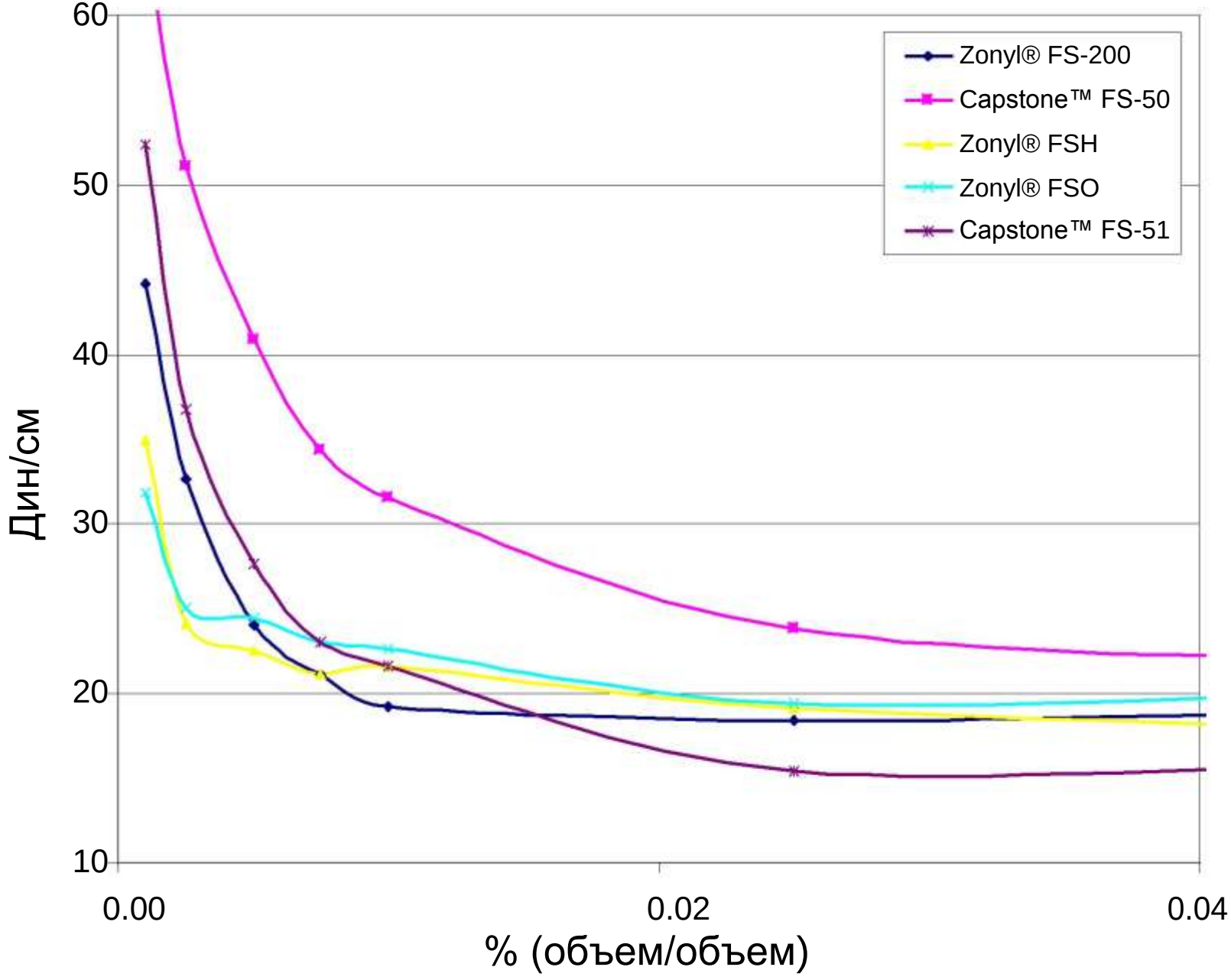
ПАВ в водной среде
Результат и эффективность в деионизированной воде



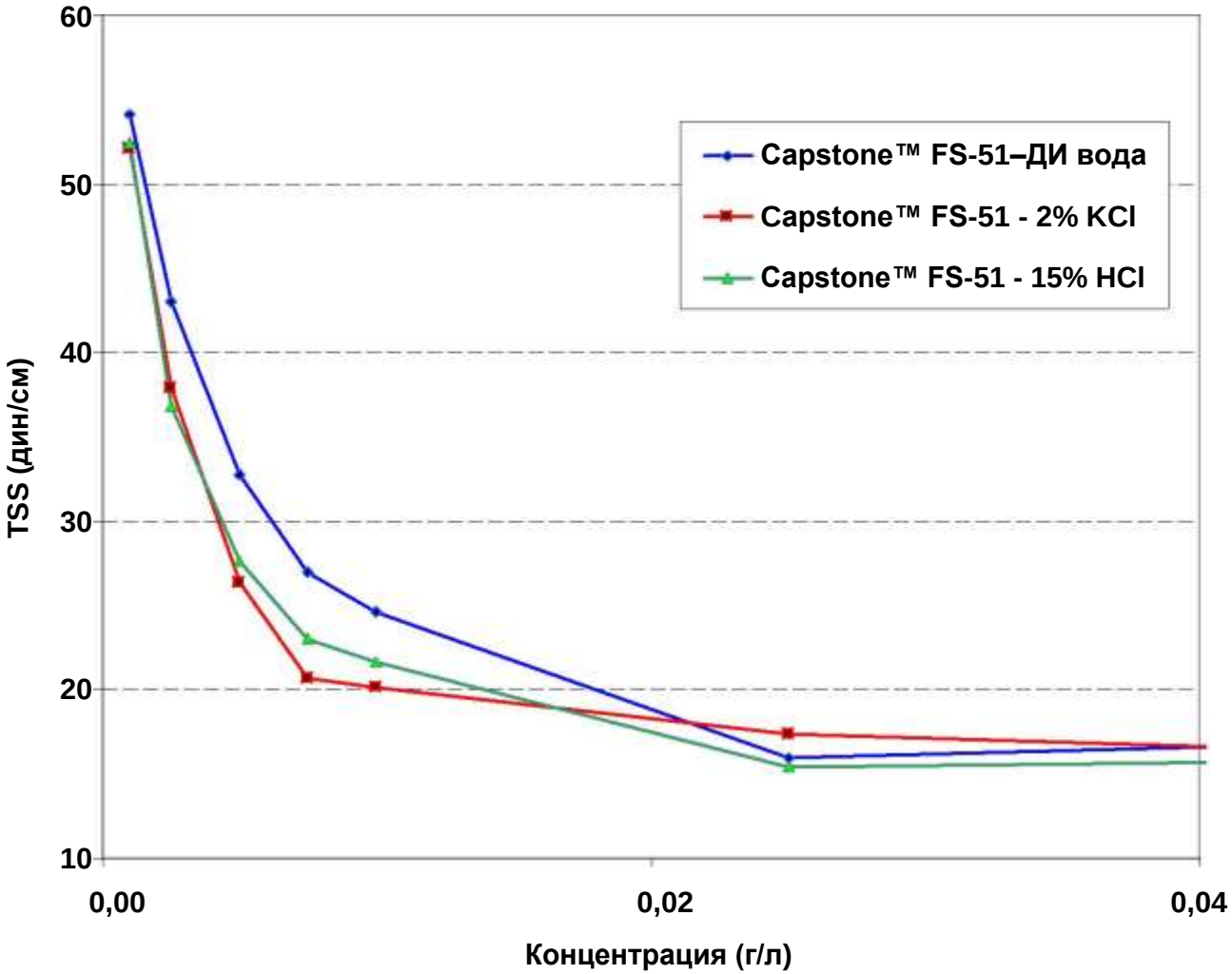
ПАВ в водной среде
Воздействие ионной силы (2%KCl)



ПАВ в водной среде
Воздействие pH (15%HCl)–Аналогично с кислотой HF



ПАВ в водной среде
Результаты для Capstone FS51



Статическое поверхностное натяжение не меняется:

-в присутствии 2%KCl (ионная сила)

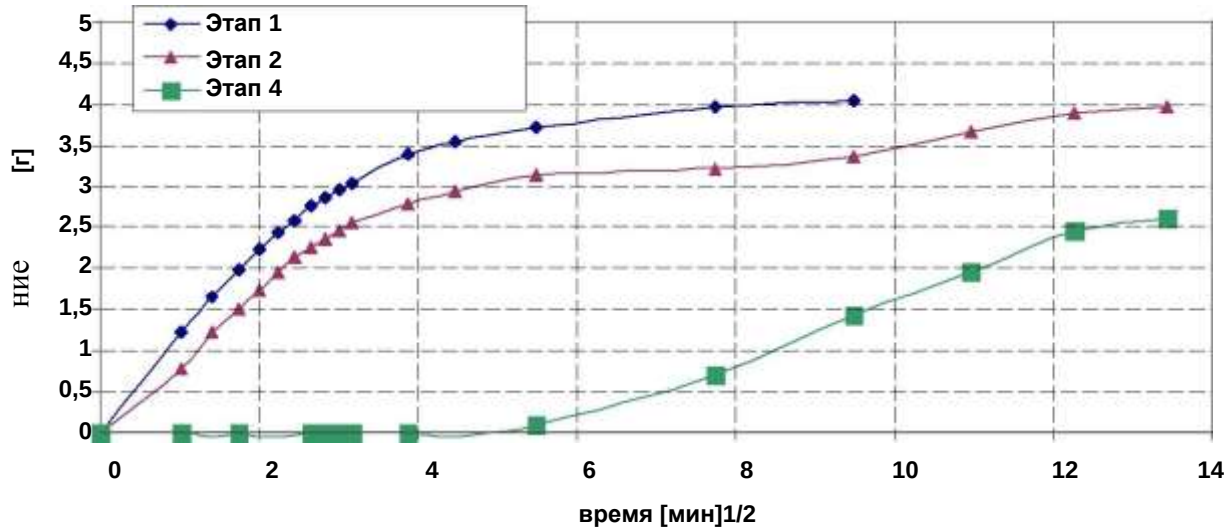
- в присутствии 15% HCl (pH)

Zonyl® и Capstone™ в сравнении с углеводородными ПАВ

Св-ва	ФторПАВ Zonyl® и Capstone™	Углеводо-родные ПАВ
Эффективность	16 дин/см	30+ дин/см
Результативность	0.01% - 0.1%	0.1% - 3.0%
Поверхн.активность		
Водные системы	Отлично	Отлично
Сильные кислоты, основания	Отлично	от Плохо до Хорошо
Органич.растворители	Отлично	Плохо

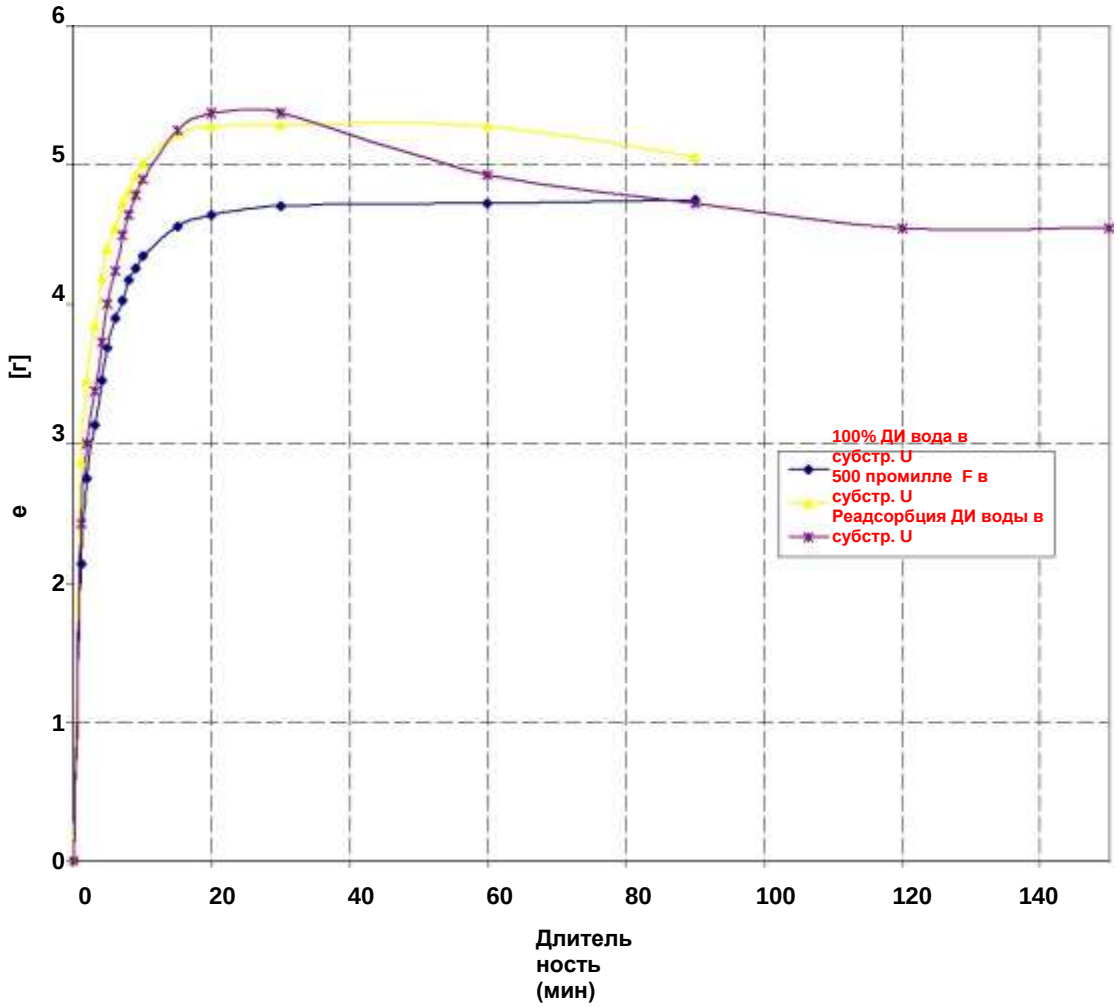
Тест на поглощение: методика

Этап 1	Этап 2	Этап 3	Этап 4	Этап 5
Начальная пропитка деиониз.водой	Обработка продуктом DuPont®	Измерение угла контакта	Пропитка деиониз.водой	Измерение угла контакта



Повышение смачиваемости

карбонатная порода (Массанжи)



Водопроницаемость FS 51 увеличилась на 14%

Содержание

9. Общие сведения

10. Химическая структура фтортеломеров

11. Свойства фтортеломеров

1. Фторированные сополимеры
2. Фторированные ПАВ

12. Ключевые технологические свойства продуктов ZONYL & CAPSTONE:

7. Пена
8. Стимуляция
9. Отталкивающее покрытие

5. Принцип работы жидких составов для защиты, повышения продуктивности и качества

Ключевые технологические свойства Zonyl® и Capstone™: Пена / Стимуляция / Отталкивающее покрытие

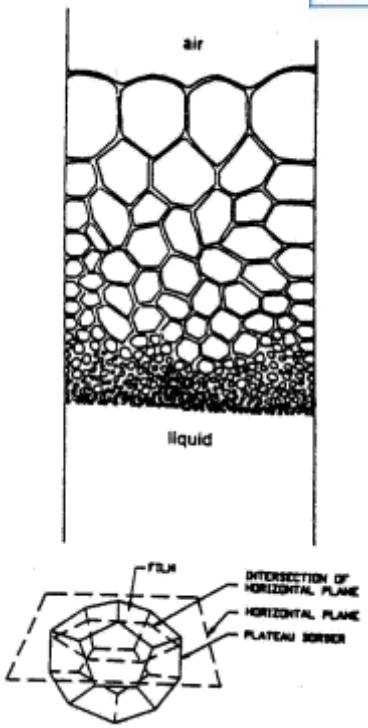
Крайне низкое поверхностное натяжение (16 дин/см)

- ↑ смачивание скважины
- ↓ давление/ ↓ проницаемость
- ↑ глубина проникновения кислоты
- ↑ производительность и скорость сбора жидкости
- × блокировка капилляров

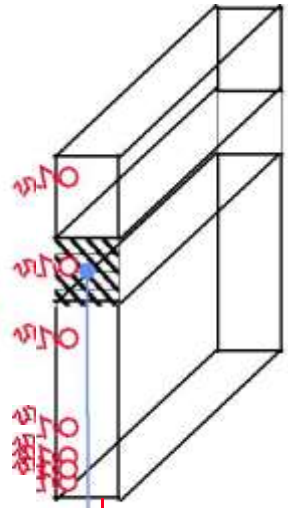
Стойкость в сложных условиях

- Термическая
- Химическая

Пена: Механизм действия ПАВ

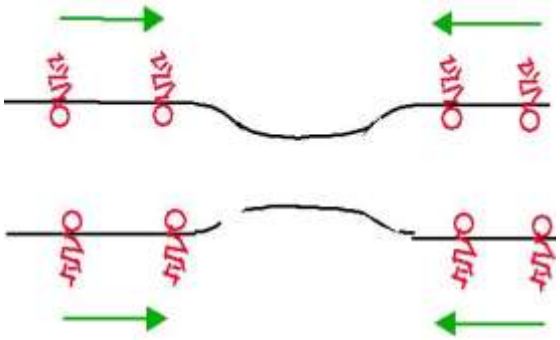


градиент пов.натяжения



Дренаж

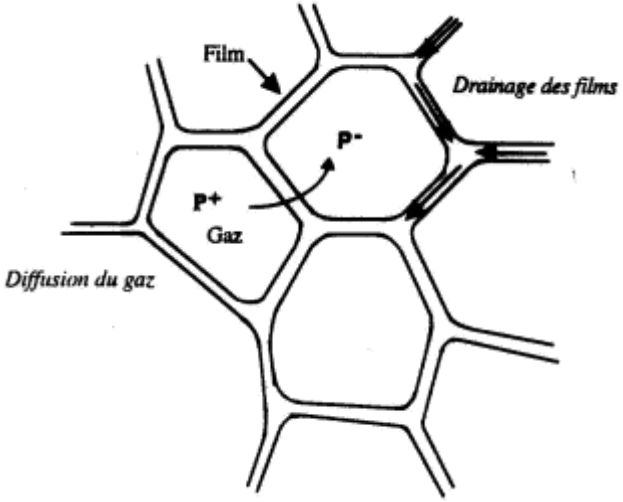
Гравитация



Эффект Марангони:

Регулирование толщины

Диффузия воздуха



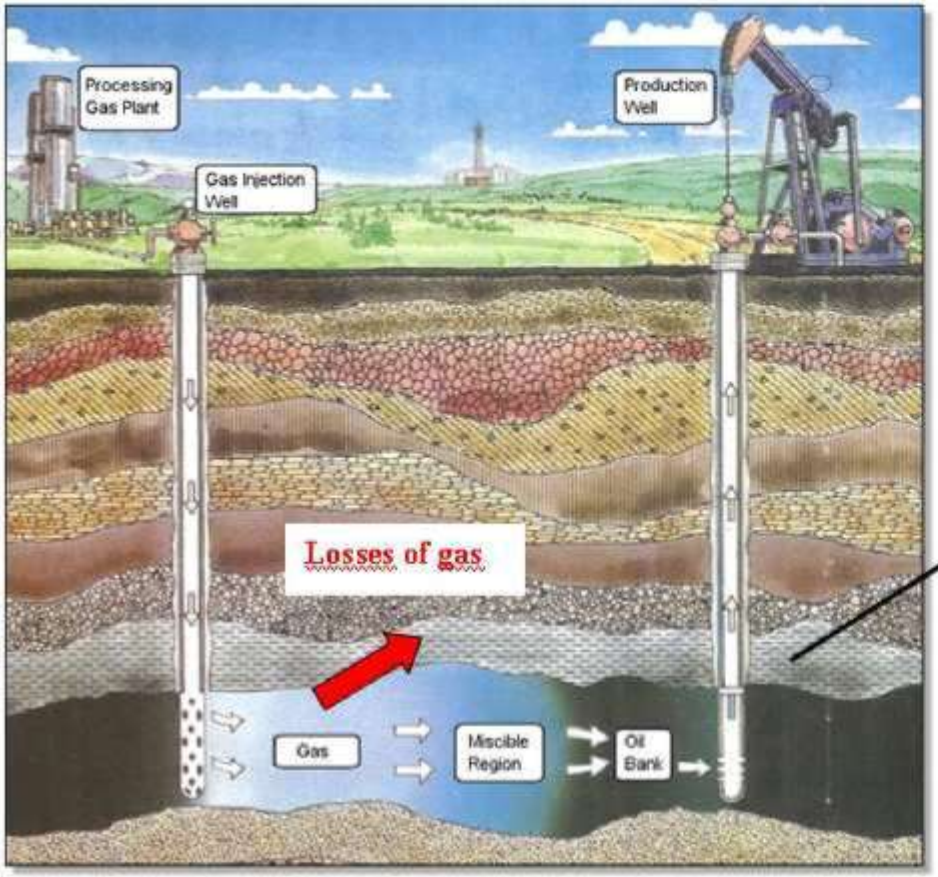
Давление воздуха в пузырьках:

З-н Лапласа

$P = P_{atm} + 4.(\gamma / r)$

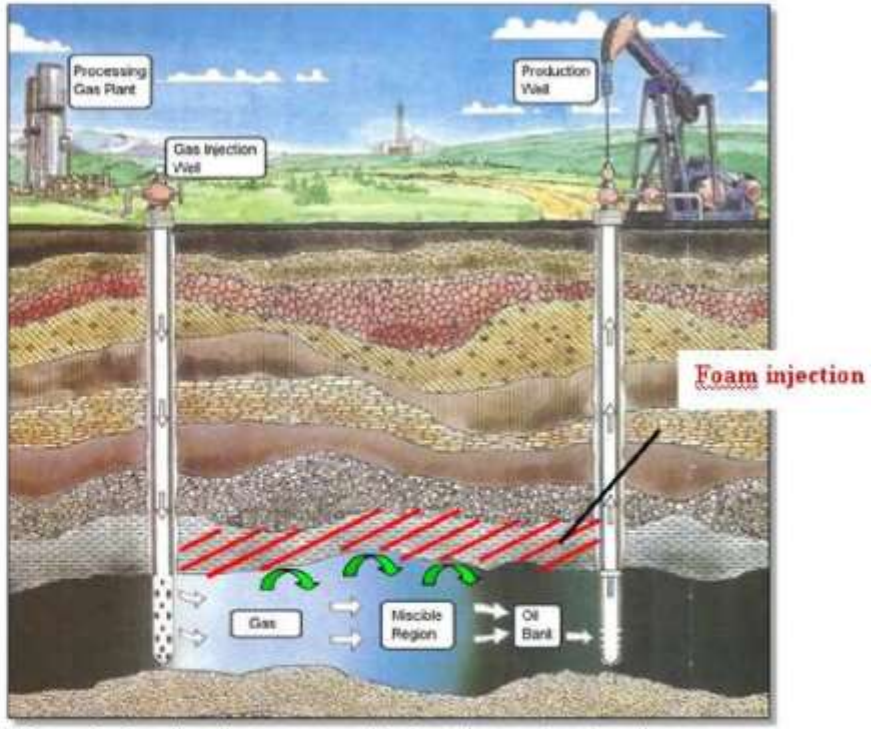
γ : поверхн.натяжение в растворе

r : радиус пузырька



Scheme 1. Current gas flooding process without foam

Porous geological layer



Scheme 2. Gas flooding process with foam improving the oil recovery

Патент US5301539

Цементирующая жидкость для пород низкой плотности

Свойства:

Совместима с грубодисперсными растворами

Обеспечивает стойкость растворов различной плотности

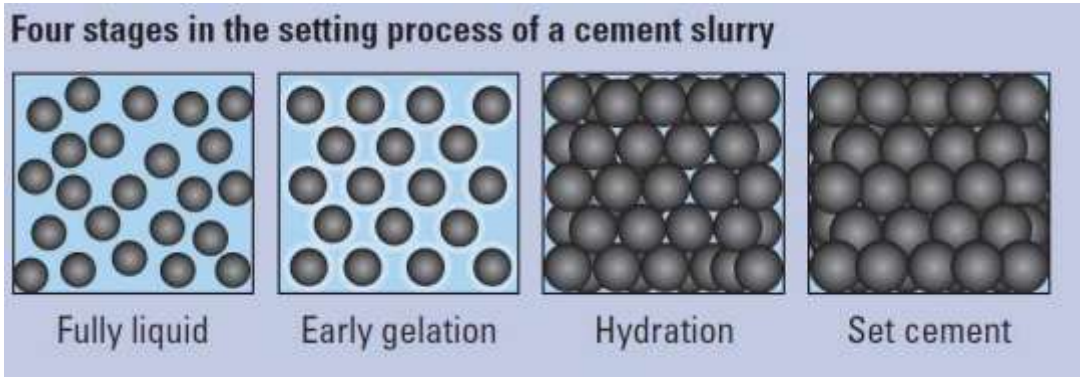
Может использоваться с хрупкими породами

Подходит для изоляционного цементирования (КРС)

Преимущества:

↑ вспенивание

↑ стойкость пены



Capstone™ FS-50 (вспенивание водой/метанолом)
Capstone™ FS-51 (вспенивание водой или растворителем)

МПНО с применением газа: Закачка пены

Свойства:

Стойкая пена

Устойчивость пены к сложным условиям

Может использоваться с системами на основе как воды, так и растворителя (соли/кислота/щелочь/высокая T°C & P)

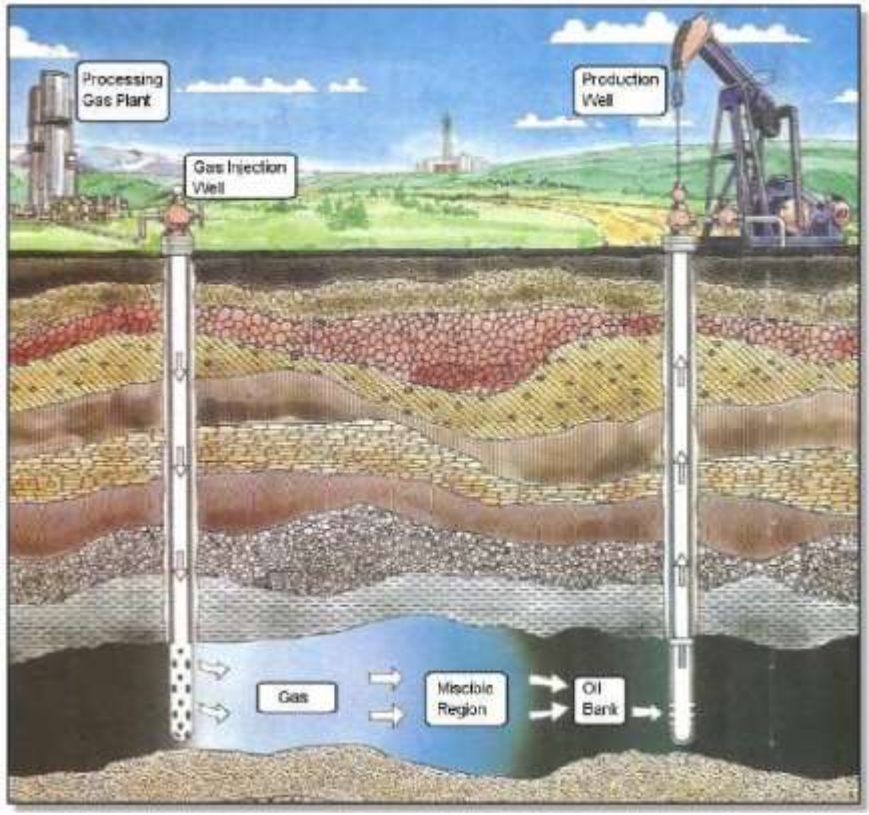
Совместима с углеводородными ПАВ

Преимущества:

Снижает подвижность газа и потери в пористом геологическом слое скважины

Регулирует поток газа в скважине

Повышает эффективность вытеснения газа



Capstone FS50
Capstone FS51

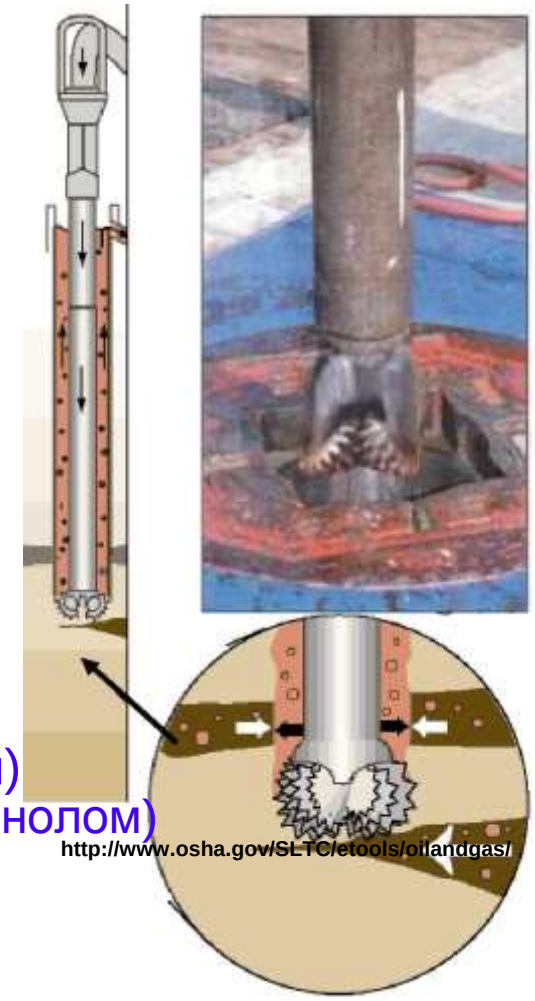
Zonyl® и Capstone™ Вспенивающая добавка к буровому раствору

Свойства:

- **Для систем на основе воды или растворителя**
- **Снижает поверхностное натяжение в жидкостях**

Преимущества:

- **↑ вспенивание**
- **Усиливает напор в скважине**
- **Помогает очистить бур от мелких материалов**
- Бурение с отриц.депрессией на пласт



http://www.osha.gov/SLTC/etools/oilandgas/

Zonyl® FSG (вспенивание углеводородами)
Capstone™ FS-50 (вспенивание водой/метанолом)
Capstone™ FS-51 (вспенивание водой/растворителем)
Zonyl® FSH (вспенивание водой/растворителем)

Вспенивание водой

Capstone™ FS-50 (0.05% акт.ингр.)	Пена через 30 сек (мл)	Пена через 3 мин (мл)	Пена через 5 мин (мл)
Деион.вода	540	510	485
Искусств.морская вода	185	180	180
Capstone™ FS-51 (0.05%акт.ингр.)	**Пена через 30 сек (мл)**	**Пена через 3 мин (мл)**	**Пена через 5 мин (мл)**
Деион.вода	350	340	340
Искусств.морская вода	120	120	120
Zonyl® FS-200 (0.05% акт.ингр.)	**Пена через 30 сек (мл)**	**Пена через 3 мин (мл)**	**Пена через 5 мин (мл)**
Водопроводная вода	380	375	370
Искусств.морская вода	240	235	230

Вспенивание углеводородами

Zonyl® FSG (0.1% акт.ингр.)	Пена через 30 сек (мл)	Пена через 3 мин (мл)	Пена через 5 мин (мл)
Заменитель сырой нефти	90	30	20
Zonyl® FS-520 (0.1% акт.ингр.)	**Пена через 30 сек (мл)**	**Пена через 3 мин (мл)**	**Пена через 5 мин (мл)**
Заменитель сырой нефти	115	90	75

Стимуляция: окисляющие жидкие добавки Zonyl® и Capstone™

Свойства:

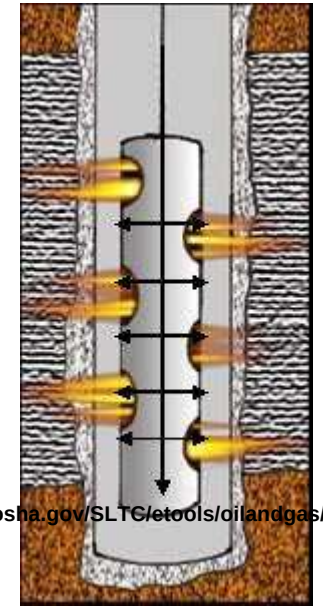
- Снижение поверхностного натяжения в 15 и 28% HCl

Преимущества:

- ↑ контроль и эффективность окислительной реакции
- ↑ глубина проникновения
- ↑ сбор жидкости
- Равномерное покрытие
- Стойкость в кислой среде

Capstone™ FS-51 и Capstone™ FS-50
Zonyl® FSH and Zonyl® FS-200

Стимуляция: жидкие добавки для гидроразрыва Zonyl® и Capstone™



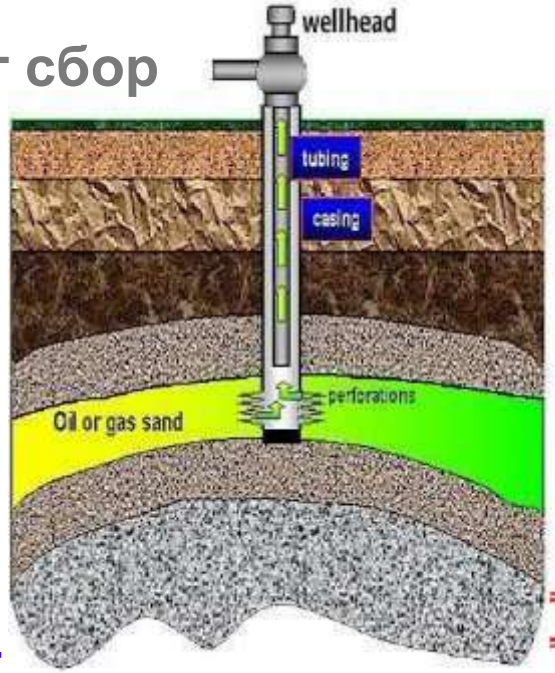
http://www.osha.gov/SLTC/etools/oilandgas/

Свойства:

- Снижение поверхностного натяжения
- Неэмульгирующее ПАВ

Преимущества:

- **Улучшает водопроницаемость и облегчает сбор**
- **Предотвращает блокировку капилляров**
- **Быстрый и качественный сбор жидкости**
- **Минимальный ущерб скважине**



Zonyl® FSH, Zonyl® FSO, Capstone™ FS-51

Химическая структура фторированных теломеров

ПАВ:

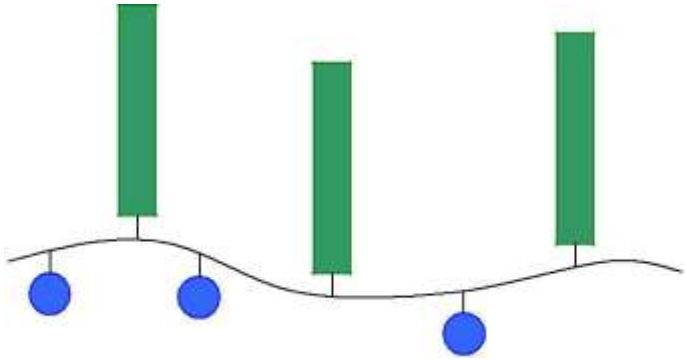
$F(CF2)_nCH_2CH_2SO_3X$: фтортеломер сульфоната

Линейный фторированный хвост

Поляризованная головка

Полимер:

$F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OC(0)C(R)=CH_2$: фтортеломер акрилата и метакрилата



Отталкивающее покрытие: газоконденсирующие добавки Zonyl®

Свойства:

- Повышает водо- и газоотталкивающие свойства скважины

Преимущества:

- Снижает влагопоглощение
- Предотвращает потенциальную блокировку капилляров
- Длительное действие добавки к воде и конденсату

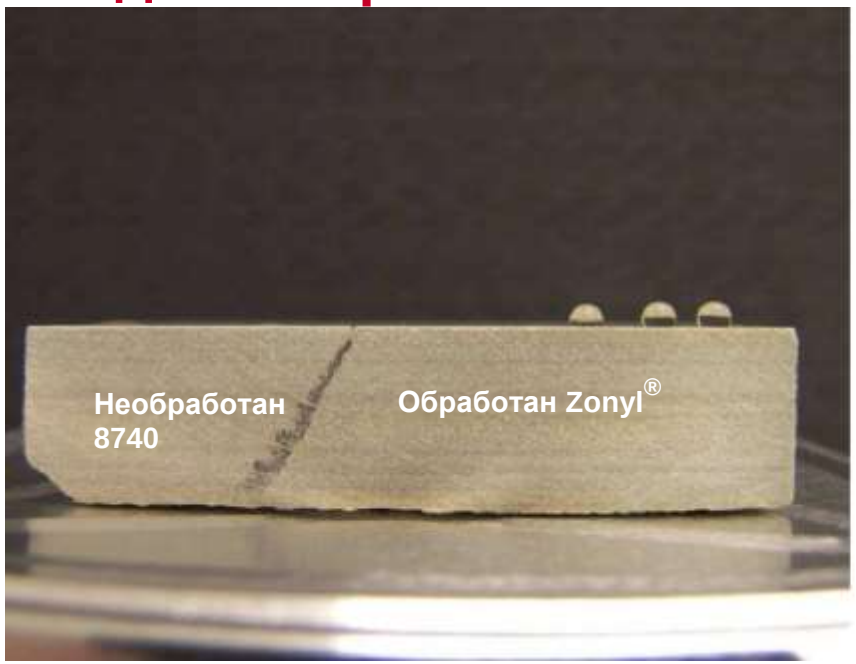
Capstone P620 & P600

Zonyl 8740
Zonyl 329

Жиро- и водоотталкивание
Обработка песчаника продуктом Zonyl 8740

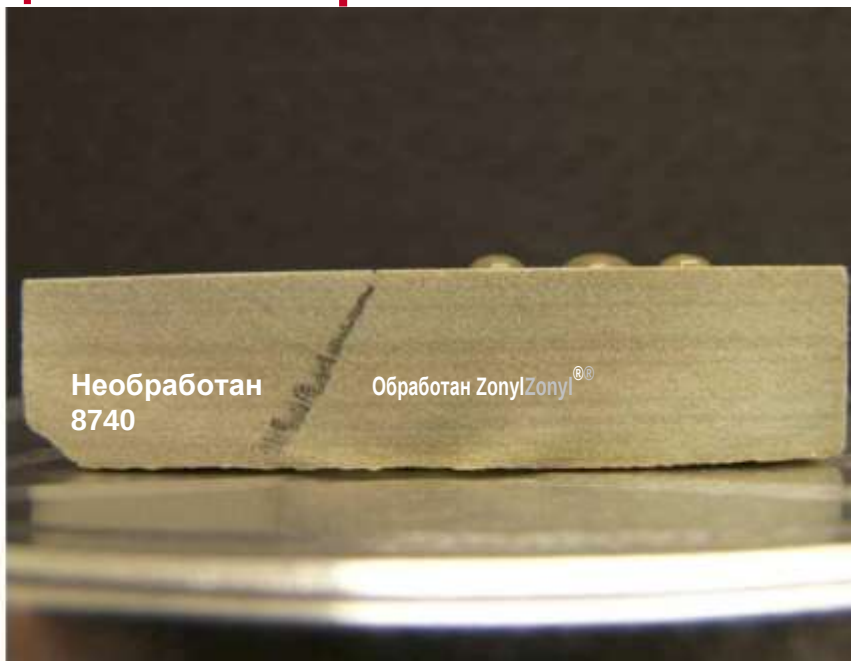
Жиро- и водоотттталкивание

Вода на обработанном камне



Впиталось / угол контакта 134°

Декан на обработанном камне



Впиталось/ угол контакта 72°

Отталкивающее покрытие: Извлечение газа из плотных пород

Патент Гэри Поупа: состав wo2008118241 и метод работы с затопленной скважиной

Свойства:

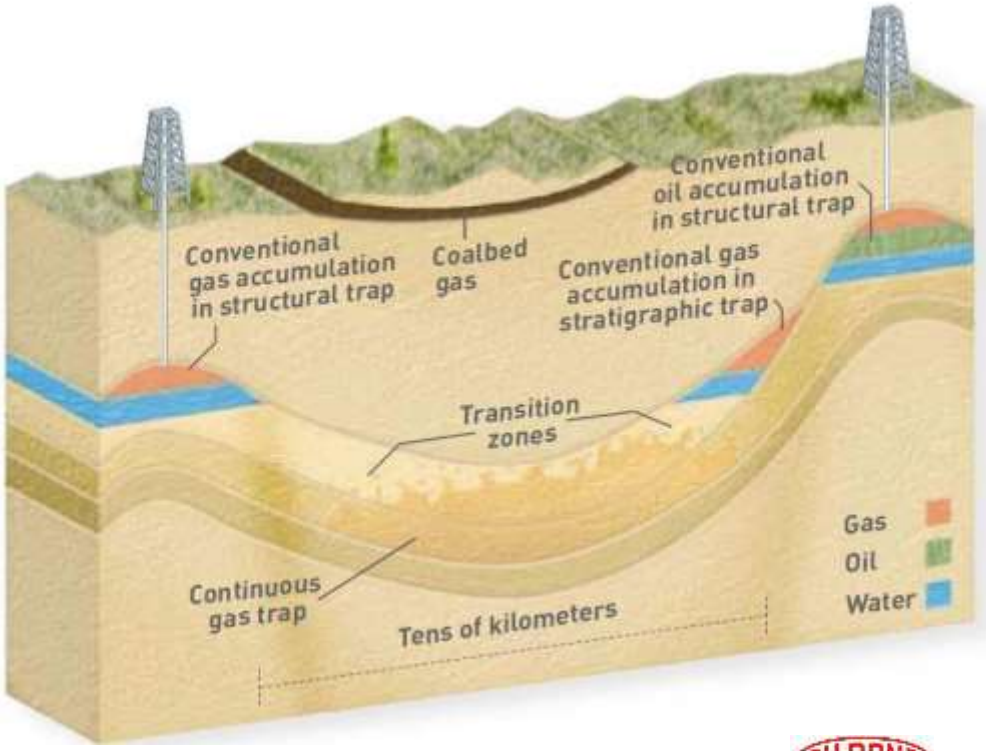
Изменяет смачиваемость горной породы

Увеличивает гидрофобность стенок скважины
Устойчиво к воздействию жестких условий среды

Преимущества:

Снижает поверхн.натяжение
Предотвращает потенциальную блокировку капилляров

Усиливает ток газа при добыче



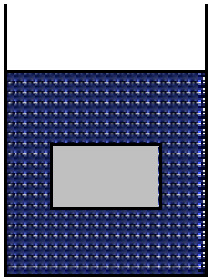
Capstone P620 & P600

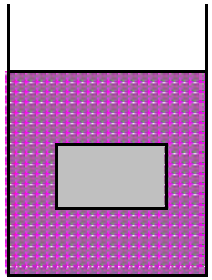
Zonyl 8740

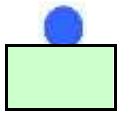
Zonyl 329

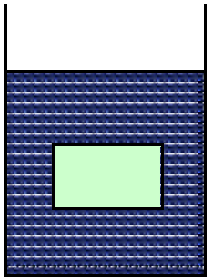
Тест на пропитку: описание метода

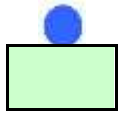
Этап #1	Этап #2	Этап #3	Этап #4	Этап #5
Скорость пропитки деион. водой	Скорость пропитки деион.водой+продукт DuPont	Измерение угла контакта	Скорость пропитки деион.водой	Измерение угла контакта

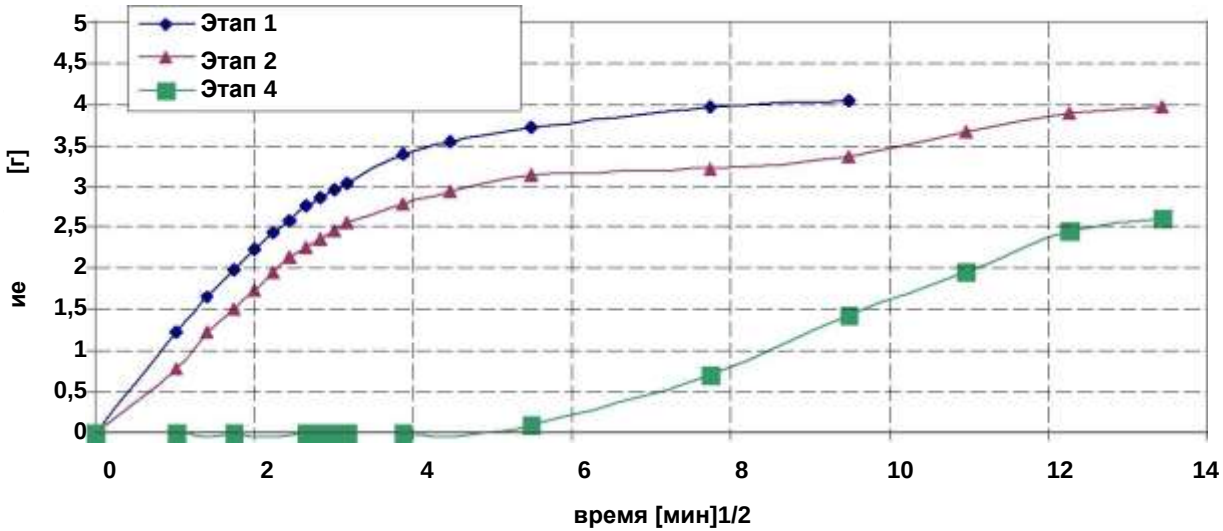








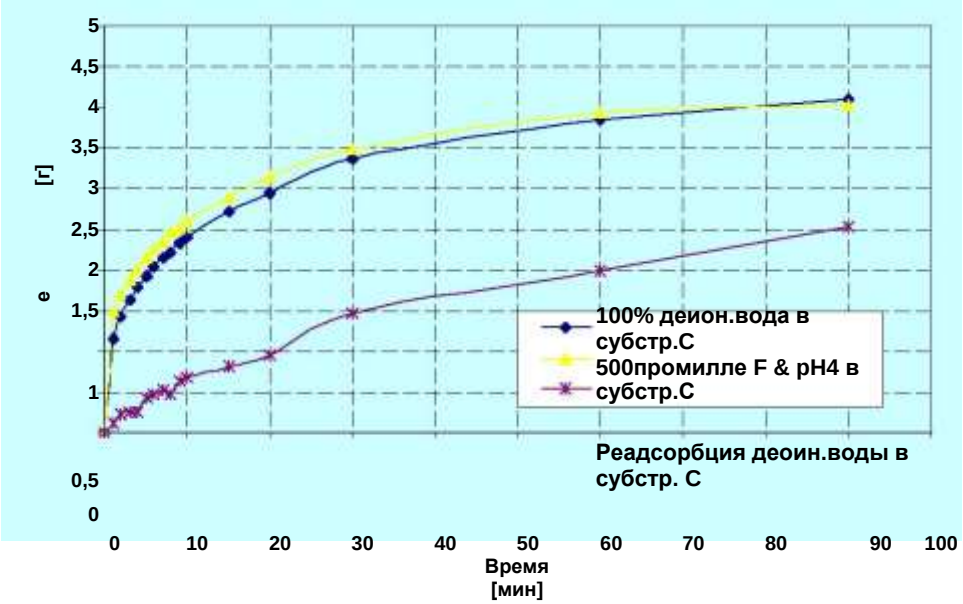




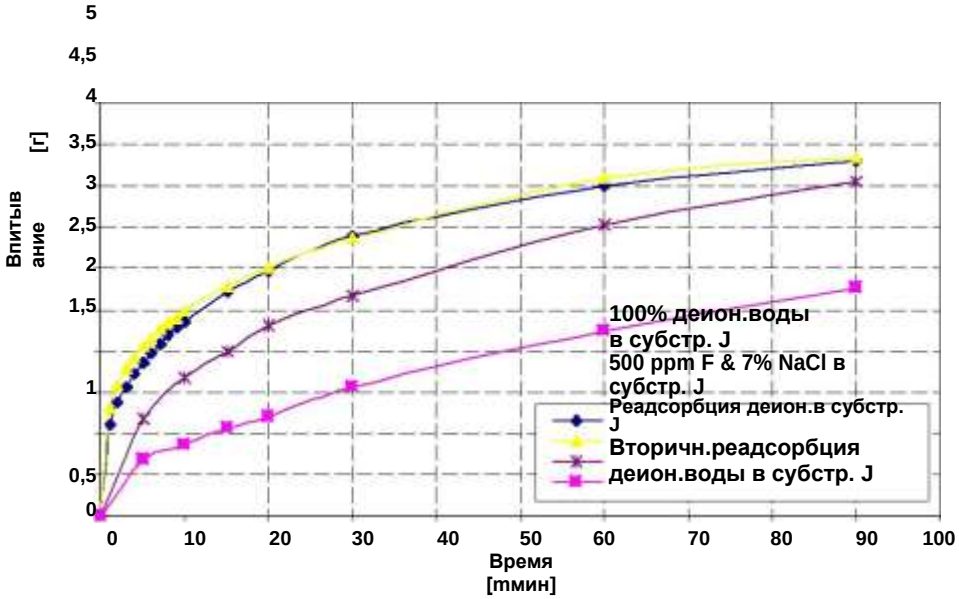
Оценка результатов TLF-10857 на субстрате песчаника

Проницаемость 5-10 мд - Пористость: 10%

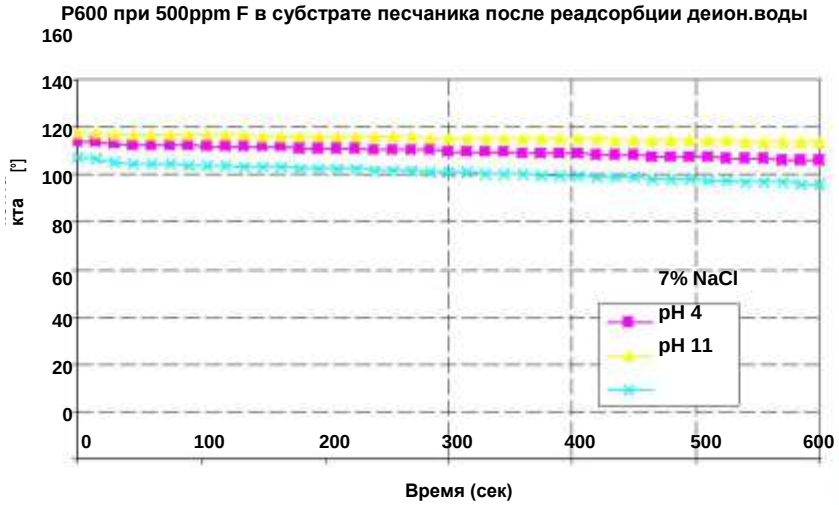
0.54% коммерч.продукта при pH 4



0.54% коммерч.продукта при 7% NaCl condition



DSA-100 угол контакта после реадсорбции деион.воды



Резюме:

Применение фторированных ПАВ Zonyl® и Capstone™ в нефтедобыче

- Устойчивы в тяжелых условиях
- Минимальный ущерб скважине
- Более полный сбор жидкости
- Улучшают вспенивание
- Не эмульгируют
- Неагрессивные стимулирующие жидкости
- Меняют смачиваемость стенок
- Очень низкое поверхностное натяжение

Запросы рынка и Продукты

	Неионногенные	Неионногенный	Амфотерный	Амфотерный	Катионный	Неионногенные	Катионные
	Zonyl® FSH, FSO	Zonyl® FS-300 G	Capstone™ FS-51	Capstone™ FS-50	Zonyl® FS-200	Zonyl® FSG, FS-520	Zonyl® 8740 Zonyl® 329 Capstone P600 P620
Глубоководное цементирование			+	+			
Окисление	+	+	+		+		
Вспенивание (водное или с растворителем)	+		+	+	+		
Сбор жидкости	+	+	+		+		
Сбор жидкости в газовой скважине	+	+	+	+			
Антизатопление газовой скважины							+
Осушение газовой скважины					+		+
Вспенивание с нефтью						+	
Газовый конденсат							+
Изменение св-в расклинывателя							+
Блокировка капилляров							+
Нагнетание пены			+	+			

+ = часто

G подтверждено тестами OECD 301B

Технико-экспертный Центр в г.Мант (MTEC)

Лаборатория поддержки DuPont (EC)

Expertise Center

12 сотрудников, работающих в Поддержке клиентов –Поддержке заводов
-Научно-исследовательских проектах – Сопровождении продуктов

Allée de Chantereine
78711 Mantes la Ville
France
Tel: +33 1 30 92 82 12

Mantes Technical &

DUPONT®

The miracles of science™