

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202090758** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.08.13

(51) Int. Cl. *C09K 8/584* (2006.01)
C11D 1/29 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.09.19

(54) **СТАБИЛЬНАЯ СМЕСЬ АЛКИЛЭФИРСУЛЬФАТА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
НЕФТЕОТДАЧИ**

(31) 17192299.0

(32) 2017.09.21

(33) EP

(86) PCT/EP2018/075345

(87) WO 2019/057769 2019.03.28

(71) Заявитель:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:

Биттнер Кристиан (DE), Мишра
Ашок Кумар (SG), Коен Катрин,
Хернандес Моралес Клара Мария
(DE), Лоатеерапарп Прапас (US), Ратс
Ханс-Кристиан, Бюшель Михаель,
Альварес Юргенсон Габриела,
Альтманн Томас, Венцке Беньямин
(DE)

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Настоящее изобретение относится к способу добычи нефти, при котором водно-солевой состав поверхностно-активного вещества (ПАВ), содержащий смесь по меньшей мере одного анионного ПАВ общей формулы $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$, по меньшей мере одного анионного ПАВ общей формулы $R^2-O-(CH_2CH_2O)_z-SO_3M$ и основания, закачивают в месторождение нефти через нагнетательные скважины, а неочищенную нефть отводят из месторождения через эксплуатационные скважины. Кроме того, настоящее изобретение относится к смеси ПАВ, к концентрату, содержащему смесь ПАВ, и к способу получения, а также к применению смеси ПАВ и концентрата при добыче нефти из подземных месторождений нефти.

A1

202090758

202090758

A1

Стабильная смесь алкилэфирсульфата для повышения нефтеотдачи

Настоящее изобретение относится к способу добычи нефти, при котором водно-солевой состав поверхностно-активного вещества (ПАВ) закачивают в месторождение нефти для снижения межфазного натяжения между нефтью и водой до $< 0,1$ мН/м при температуре месторождения через буровые скважины для закачки (нагнетательные скважины), а неочищенную нефть отводят из месторождения через эксплуатационные скважины. Водно-солевой состав ПАВ содержит смесь, по меньшей мере, одного анионного ПАВ общей формулы $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$ и, по меньшей мере, одного анионного ПАВ общей формулы $R^2-O-(CH_2CH_2O)_z-SO_3M$, при этом в смеси ПАВ отношение анионного ПАВ (А) к анионному ПАВ (В) составляет 99:1 – 51:49 по массе. Настоящее изобретение также относится к смеси ПАВ, к концентрату из смеси ПАВ и к способу получения, а также к применению смеси ПАВ и концентрата при добыче нефти из подземных месторождений нефти.

В природных нефтяных месторождениях нефть находится в полостях и в пористых породах-коллекторах, которые закрыты и отделены от земной поверхности непроницаемыми верхними слоями. Полости могут быть очень мелкими, капиллярными полостями, порами и иными видами полостей. Устья мелких пор могут быть, например, всего лишь около 1 μ м в диаметре. Помимо нефти, в том числе фракций природного газа, в месторождения, как правило, также находится вода, содержащая большее или с меньшее количество соли.

Если месторождение нефти имеет достаточное аутогенное давление, после начала бурения из-за аутогенного давления нефть сама по себе поступает через скважину на поверхность (добыча нефти первичными методами). Тем не менее, даже если в начале бурения в месторождении присутствует достаточное аутогенное давление, то в ходе добычи нефти аутогенное давление в месторождения, как правило, относительно быстро снижается, таким образом, как правило, можно добыть лишь небольшие количества нефти, в зависимости от типа месторождения.

Таким образом, когда объем добычи первичными методами снижается, используют известные способы добычи, когда в нефтеносный пласт пробуривают новые скважины в дополнение к так называемым эксплуатационным скважинам,

которые используют для добычи нефти. Через эти так называемые нагнетательные скважины в месторождение с целью поддержания давления закачивают воду. При закачке воды нефть выдавливается из полостей в пласте от нагнетательной скважины в направлении эксплуатационной скважины. Этот метод известен как заводнение скважины и является одним из так называемых методов вторичной добычи нефти. Однако при заводнении скважины всегда существует риск того, что движущаяся вода не будет равномерно проходить через пласт и выдавливать нефть, а будет течь из нагнетательной скважины в эксплуатационную скважину, в частности, по каналам с низким гидравлическим сопротивлением, без выдавливания нефти, поскольку в пласте есть участки с высоким сопротивлением потоку. Это видно из того факта, что количество воды, поступающей через эксплуатационную скважину, все время увеличивается. С использованием методов первичной и вторичной добычи, как правило, можно добыть лишь 30% - 35% от всего количества нефти в месторождении.

Для увеличения объема добычи нефти известны третичные методы добычи нефти (также именуемые методами повышения нефтеотдачи, МПНО), которые используют, когда добыча нефти с использованием методов первичной и вторичной добычи является или становится экономически нецелесообразной. Третичные методы добычи нефти включают способы, в ходе которых в качестве вспомогательных веществ для добычи нефти используют соответствующие химикаты, такие как ПАВ и/или полимеры. Обзор третичных методов добычи нефти с использованием химикатов приведен, например, в статье D. G. Kessel, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2 (1989) 81-101.

Один из третичных методов добычи нефти именуют «полимерное заводнение». Полимерное заводнение включает закачку водного раствора загущающего полимера в месторождения нефти через нагнетательные скважины, причем вязкость водного раствора полимера подбирают в зависимости от вязкости нефти. При закачке раствора полимера, как и в случае закачки воды, нефть выдавливается из полостей в пласте от нагнетательной скважины в направлении эксплуатационной скважины, через которую нефть поступает на поверхность. Из-за того, что полимерный состав имеет примерно такую же вязкость, что и нефть, снижается вероятность того, что полимерный состав попадет в эксплуатационную скважину без нагнетания нефти. Таким образом, по сравнению с закачкой воды,

которая является более подвижной, нефть в этом случае нагнетается гораздо более равномерно, при этом можно добыть из пласта большее количество нефти.

Для полимерного заводнения известно использование гидрофобно-ассоциированных сополимеров. Термин «гидрофобно-ассоциированные сополимеры» в указанной области означает водорастворимые полимеры с боковыми или концевыми гидрофобными группами, например, с относительно длинными алкильными цепями. В водном растворе такие гидрофобные группы могут ассоциировать сами с собой или с другими веществами с гидрофобными группами. Это приводит к образованию связующей сети, которая обеспечивает (дополнительное) загущающее действие. Подробная информация об использовании гидрофобно-ассоциированных сополимеров в третичных методах добычи нефти описаны, например, в обзорной статье Taylor, K.C. и Nasr-El-Din, H.A. в J. Petr. Sci. Eng. 1998, 19, 265-280.

Еще одним третичным методом добычи нефти является заводнение с применением ПАВ с целью добычи нефти, которая удерживается в порах капиллярными силами. Этот способ, как правило, применяют в сочетании с полимерным заводнением для контроля подвижности (для обеспечения равномерного потока через месторождение).

На нефть, которая удерживается в порах пластовой породы в конце вторичной добычи, действуют вязкостные и капиллярные силы, и отношение этих двух сил друг к другу определяет коэффициент микроскопического вытеснения нефти. Для описания действия этих сил используют безразмерный параметр, называемый числом капиллярности. Это отношение сил вязкости (скорость \times вязкость вытесняющей фазы) к капиллярным силам (поверхностное натяжение на границе раздела фаз между нефтью и водой \times гидрофильность породы):

$$N_c = \frac{\mu v}{\sigma \cos \theta}$$

В этой формуле μ – вязкость жидкости, вытесняющей нефть, v – скорость Дарси (расход жидкости через единицу площади поперечного сечения канала), σ – межфазное натяжение между жидкостью, вытесняющей нефть, и нефтью, и θ – краевой угол смачивания между нефтью и породой (C. Melrose, C. F. Brandner, J. Canadian Petr. Techn., октябрь-декабрь, 1974, стр. 54-62). Чем выше число

капиллярности, тем больше нефти вытесняется, и, следовательно, тем выше уровень нефтеотдачи.

Известно, что в конце вторичной добычи число капиллярности составляет приблизительно 10^{-6} , и что для вытеснения дополнительных количеств нефти необходимо увеличить число капиллярности приблизительно до 10^{-3} - 10^{-2} .

Для этой цели может быть использован особый вид заводнения, известный как нагнетание в пласт микроэмульсий вида III по классификации Винзора. Предполагается, что при нагнетании в пласт микроэмульсий вида III по классификации Винзора закачиваемые ПАВ образуют с водной фазой и нефтяной фазой, присутствующей в осадке, микроэмульсию вида III по классификации Винзора. Микроэмульсия вида III по классификации Винзора – это не эмульсия с особенно маленькими каплями, а скорее термодинамически стабильная жидкая смесь воды, нефти и ПАВ. У этого метода есть три преимущества:

- обеспечивается очень низкое межфазное натяжение σ между нефтью и водной фазой;
- как правило, микроэмульсия имеет очень низкую вязкость и, в результате, не попадает в пористую матрицу,
- микроэмульсия образуется при наименьших затратах энергии и может оставаться стабильной в течение бесконечно долгого периода (обычные эмульсии напротив требуют больших сдвиговых усилий, которые обычно отсутствуют в пласте, поэтому обычные эмульсии просто кинетически стабилизируются).

Микроэмульсия вида III по классификации Винзора находится в равновесии с избыточной водой и избыточной нефтью. В этих условиях образования микроэмульсии ПАВ покрывают поверхность фазового раздела между нефтью и водой и снижают межфазное натяжение σ предпочтительно до значений $< 10^{-2}$ мН/м (сверхнизкое межфазное натяжение). Для оптимального результата доля микроэмульсии в системе вода-микроэмульсия-нефть для определенного количества ПАВ естественно является максимальной, поскольку в этом случае обеспечиваются более низкие значения межфазных натяжений.

Таким образом, можно изменить форму капель нефти (межфазное натяжение между нефтью и водой снижается до такой степени, что наименьшая межфазная поверхность и сферическая форма капель более не являются предпочтительными), и они смогут вытесняться водой из капиллярных отверстий при заводнении.

Когда все поверхности межфазного раздела нефть-вода покрыты ПАВ, в присутствии избыточного количества ПАВ образуется микроэмульсия вида III по классификации Винзора. Таким образом, она представляет собой резервуар для ПАВ, которые обеспечивают очень низкое межфазное натяжение между фазой нефти и воды. Благодаря тому, что микроэмульсия вида III по классификации Винзора имеет низкую вязкость, в ходе заводнения она также проходит через пористые отложения. Напротив, эмульсии могут оставаться в пористой матрице во взвешенном состоянии и создавать засорения в месторождении. Если микроэмульсия вида III по классификации Винзора контактирует с межфазной поверхностью нефть-вода, которая еще не покрыта ПАВ, ПАВ из микроэмульсии может значительно снизить межфазное натяжение на такой новой межфазной поверхности и обеспечить вытеснение нефти (например, из-за деформации капель нефти).

Затем капли нефти могут объединяться, образуя непрерывный нефтяной вал. Это имеет два преимущества.

Во-первых, когда непрерывный нефтяной вал движется через новую пористую породу, присутствующие там капли нефти могут сливаться с валом.

Кроме того, при объединении капель нефти с образованием нефтяного вала значительно уменьшается поверхность межфазного раздела нефть-вода, и, следовательно, ПАВ, которое больше не требуется, снова высвобождается. После этого высвобождающееся ПАВ в соответствии с описанием выше может вытеснять капли нефти, остающиеся в пласте.

Следовательно, нагнетание микроэмульсии вида III по классификации Винзора является исключительно эффективным способом и требует гораздо меньшего количества ПАВ по сравнению со способом эмульсионного заводнения. При микроэмульсионном заводнении в некоторых случаях ПАВ вводят вместе с растворителями и/или основными солями (необязательно в присутствии

хелатирующих агентов). Затем для контроля подвижности вводят раствор загущающего полимера. Еще одной альтернативой является введение смеси загущающего полимера и ПАВ, соразтворителей и/или основных солей (при необходимости, с хелатирующим агентом), а затем раствора загущающего полимера для контроля подвижности. Такие растворы, как правило, должны быть чистыми, чтобы предотвратить засорение пласта.

Специалист сможет подобрать параметры используемых ПАВ, например, тип ПАВ, концентрацию и отношение смешиваемых ПАВ друг к другу, в соответствии с преобладающими условиями в данном нефтяном пласте (например, в соответствии с температурой и содержанием солей).

Известный уровень техники

В документе WO 2011/110 502 A1 описано применение в третичных методах добычи нефти анионных ПАВ типа $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_m(CH_2CH_2O)_n-XY^- M^+$ на основании неразветвленного насыщенного или ненасыщенного алкильного радикала R^1 с 16 - 18 атомами углерода. Y^- , помимо прочего, может представлять собой сульфатную группу, а X , помимо прочего, может представлять собой группу алкила или алкилена, имеющую до 10 атомов углерода. Кроме того, m означает число от 0 до 99, предпочтительно 3 - 20, а n означает число от 0 до 99. Эти анионные ПАВ могут быть получены, помимо прочего, в результате реакции соответствующих алкоксилатов с хлорсульфоновой кислотой и гидроксидом натрия.

В документе WO 2011/110 503 A1 описано применение в третичных методах добычи нефти анионных ПАВ типа $R^1-O-(D)_n-(B)_m-(A)_l-XY^- M^+$ на основании разветвленного или неразветвленного, насыщенного или ненасыщенного алкильного или алкиларильного радикала R^1 с 8 - 30 атомами углерода. D означает группу бутиленокси, B означает группу пропиленокси, а A означает группу этиленокси. Y^- , помимо прочего, может представлять собой сульфатную группу, а X , помимо прочего, может представлять собой группу алкила или алкилена, имеющую до 10 атомов углерода. Кроме того, l означает число от 0 до 99, m означает число от 0 до 99, а n означает число от 1 до 99. Эти анионные ПАВ могут быть получены, помимо прочего, в результате реакции соответствующих алкоксилатов с хлорсульфоновой кислотой и гидроксидом натрия.

В документе WO 2011/045 254 A1 описано применение в третичных методах добычи нефти анионных ПАВ типа $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$ на основании разветвленного или неразветвленного, насыщенного или ненасыщенного алкильного или алкиларильного радикала R^1 с 8 - 32 атомами углерода в сочетании с ПАВ типа R^2-Y на основании разветвленного или неразветвленного, насыщенного или ненасыщенного алкильного или алкиларильного радикала R^2 с 8 - 32 атомами углерода и на основании гидрофильной группы Y . Кроме того, x означает число 4 - 30, а y означает число 0 - 30, а $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x(CH_2CH_2O)_y-H$ получают путем алкоксилирования с использованием биметаллического цианидного катализатора. Эти анионные ПАВ могут быть получены, помимо прочего, в результате реакции соответствующих алкоксилатов с хлорсульфоновой кислотой и гидроксидом натрия.

В работе D.L. Zhang et al. SPE-Paper No. 99744 (SPE = Общество инженеров-нефтяников Американского института горных инженеров) описана низкая солеустойчивость внутренних олефинсульфонатов. Например, внутренний олефинсульфонат с 15 - 18 атомами углерода растворим при 20 °С в минерализованной воде, содержащей два массовых процента хлорида натрия. Если добавляют 0,1 мас.% хлорида кальция, то происходит осаждение олефинсульфоната. Внутренний олефинсульфонат с 15 - 18 атомами углерода нерастворим при 20 °С в минерализованной воде, содержащей четыре массовых процента хлорида натрия.

В документе US 2016/0215200 A1 описана комбинация алкилпропоксисульфата со вторым анионным ПАВ из группы алкилпропоксиэтоксисульфатов или из группы алкилэтоксисульфатов.

Цель изобретения

Существует потребность в способе эффективной добычи нефти из месторождений, в которых присутствует минерализованная пластовая вода, в частности, из месторождений с температурой месторождения менее 90 °С, предпочтительно менее 80 °С и наиболее предпочтительно менее 70 °С с использованием составов ПАВ, которые соответствуют следующим требованиям:

- стабильность ПАВ; и/или

- солеустойчивость (растворимость в воде даже в присутствии многих одновалентных ионов, но также и поливалентных катионов, например, в минерализованной воде с двухвалентными катионами, такими как Ca^{2+} и/или Mg^{2+}); и/или
- низкие концентрации эффективной работы (< 1 мас.%, предпочтительно $< 0,5$ мас.%), чтобы минимизировать затраты и расход материалов с целью рационального и экологичного природопользования; и/или
- практически полное растворение в чистом растворе при пластовой температуре.

Основное ПАВ обычно обеспечивает необходимое снижение межфазного натяжения между водой и нефтью, но оно плохо растворяется в нагнетаемой воде (при температуре на поверхности) и при температуре месторождения. В том случае, если это основное ПАВ само по себе плохо растворяется при температуре на поверхности, необходимо нагреть нагнетаемую воду, что является энергоемким и дорогостоящим. В том случае, если это основное ПАВ само по себе плохо растворяется при пластовой температуре, оно может засорять пористую среду и, следовательно, зону нагнетания. Добавление второго ПАВ может улучшить общую растворимость ПАВ (однако необходимое снижение межфазного натяжения нефть-вода, как правило, не сопутствует улучшенной растворимости: ради одного эффекта, как правило, приходится жертвовать другим). Кроме того, в ходе процесса заводнения отношение основного ПАВ ко второму ПАВ может изменяться (например, из-за селективной адсорбции или удержания). Таким образом, затем необходимо обеспечить растворимость состава ПАВ.

Для смеси ПАВ важны дополнительные требования:

- простота нагнетания в пористый пласт (вследствие практически полного растворения в чистом растворе при пластовой температуре); и/или
- хорошее взаимодействие ПАВ с неочищенной нефтью для того, чтобы обеспечить достаточное снижение межфазного натяжения между неочищенной нефтью и водой (в частности, этого трудно достичь в случае неочищенной нефти, богатой парафином); и/или

- низкое межфазное натяжение при температуре месторождения относительно неочищенной нефти ($<0,1$ мН/м, предпочтительно $<0,05$ мН/м, более предпочтительно $<0,01$ мН/м), даже при использовании лишь одного ПАВ (или двух сходных ПАВ, которые отличаются лишь несколькими аспектами, например, они имеют незначительные различия в уровне алкоксилирования); и/или
- низкая адсорбция всех ПАВ на поверхности породы и отсутствие или минимальное изменение отношения ПАВ вследствие селективной адсорбции или удержания одного ПАВ в составе; и/или
- способ получения, не представляющий трудностей, для снижения затрат на производство состава ПАВ (производство алкилбензолсульфонатов или олефинсульфонатов не представляет трудностей, однако, как правило, они обладают низкой солеустойчивостью (осаждение); алкилэфирсульфаты, алкилэфиркарбоксилаты и алкилэфирсульфонаты гораздо более солеустойчивы. Тем не менее, производство алкилэфирсульфонатов включает гораздо больше этапов, в результате чего использование алкилэфирсульфонатов является крайне затратным); и/или
- форма изготовления в виде концентрата ПАВ, который может быть жидким, по меньшей мере, при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (это избавит от необходимости плавления концентрата или постоянного нагрева в месте использования), предпочтительно концентрат должен иметь вязкость <5000 мПа при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 10 c^{-1} , и высокую активную концентрацию для снижения транспортных расходов и энергозатрат в ходе транспортировки; и/или
- смесь не должна иметь каких-либо вредных для окружающей среды свойств (известно, что алкилфенолэтоксилаты или продукты их распада способны выступать в качестве веществ, нарушающих работу эндокринной системы).

В этом контексте особенно трудно обеспечить низкие межфазные натяжения, составляющие $<0,1$ мН/м, в особенности, $<0,05$ мН/м, в частности, в случае богатой парафином неочищенной нефти в ходе процесса заводнения составом ПАВ.

Процесс затопления представляет собой процесс производственного масштаба. Несмотря на то, что используемые химикаты, как правило, используют лишь в качестве разбавленных растворов, дневные объемы таких растворов высоки, и закачка обычно продолжается в течение периодов от нескольких месяцев до нескольких лет. Потребление химикатов на нефтяном месторождении среднего масштаба вполне может составлять от 5000 до 50 000 т полимера в год. Следовательно, для того, чтобы процесс был доходным, важна его высокая эффективность, то есть эффективность на единицу объема добычи. Даже небольшое повышение эффективности процесса может обеспечить значительное улучшение экономической эффективности. Следовательно, желательно обеспечить снижение межфазного натяжения между нефтью и водой до $<0,1$ мН/м с низкой концентрацией эффективной работы ПАВ (общее количество всех ПАВ в идеале должно составлять <1 мас.% и предпочтительно $<0,5$ мас.% от массы закачиваемого водного раствора, содержащего ПАВ. Под впрыскиваемым водным раствором, содержащим ПАВ, понимается раствор, который обычно именуется закачиваемой оторочкой ПАВ. Оторочка ПАВ заполняет часть объема порового пространства и может, как и само ПАВ, при необходимости, содержать дополнительные добавки, например, загущающий полимер. Соответствующая часть объема пор может составлять, например, 2 - 60%, предпочтительно 3 - 25%).

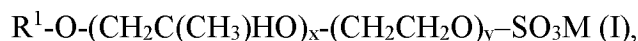
Таким образом, существует потребность в стабильных смесях ПАВ, содержащих алкилэфирсульфаты, которые при добыче нефти в описанных выше условиях не имеют, по меньшей мере, некоторых из указанных недостатков и/или имеют максимальное число указанных свойств или удовлетворяют максимальному количеству указанных требований.

Общее описание изобретения

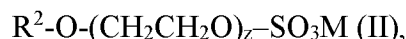
Таким образом, для достижения вышеуказанной цели неожиданно было обнаружено, что указанные требования удовлетворяются, по меньшей мере, частично, способом добычи нефти из подземных месторождений нефти (при необходимости, путем нагнетания микроэмульсии вида III по классификации Винзора), при котором в месторождение нефти водно-солевой состав ПАВ, содержащий смесь ПАВ, для снижения межфазного натяжения между нефтью и водой до $< 0,1$ мН/м, предпочтительно до $< 0,05$ мН/м при температуре месторождения, закачивают в нефтяное месторождение через, по меньшей мере,

одну нагнетательную скважину, а неочищенную нефть отводят из месторождения через, по меньшей мере, одну эксплуатационную скважину, причем смесь ПАВ содержит

по меньшей мере, одно анионное ПАВ (А) общей формулы (I)



и, по меньшей мере, одно анионное ПАВ (В) общей формулы (II)



где анионное ПАВ (А) и анионное ПАВ (В) присутствуют в смеси ПАВ в отношении 99:1 - 51:49 по массе, где

R^1 означает первичный разветвленный или неразветвленный, предпочтительно неразветвленный, насыщенный или ненасыщенный, алифатический гидрокарбильный радикал с 16 - 18 атомами углерода;

R^2 означает первичный разветвленный или неразветвленный, предпочтительно неразветвленный, насыщенный алифатический гидрокарбильный радикал с 12 - 17 атомами углерода, предпочтительно с 12 - 14 атомами углерода;

M означает Na, K, NH_4 или $NH(CH_2CH_2OH)_3$;

x означает число 3 - 25;

y означает число 0 - 20; и

z означает число 1 - 30;

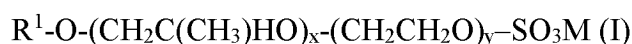
где общая сумма $x + y$ означает число 3 - 35, а алкоксилатные группы $x+y$ могут быть расположены с неравномерным распределением, чередуясь или блоками.

Термин «водно-солевой состав ПАВ» означает, по меньшей мере, смесь ПАВ, которую растворяют в минерализованной воде (например, в ходе операции закачки). Минерализованная вода может, в частности, представлять собой речную воду, морскую воду, воду из водоносного горизонта рядом с месторождением, так называемую нагнетаемую воду, пластовую воду, так называемую производственную воду, которую снова закачивают повторно, или смеси вышеуказанных видов воды. Тем не менее, минерализованная вода также может представлять собой воду, полученную из более соленой воды путем, например,

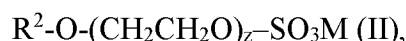
частичного опреснения, истощения поливалентных катионов или путем разбавления ее пресной водой или питьевой водой. Смесь ПАВ предпочтительно может быть представлена в виде концентрата, в который также может добавляться соль в ходе получения. Более подробная информация приведена в нижеследующих абзацах.

Другой аспект настоящего изобретения относится к смеси ПАВ в соответствии с описанием в настоящем документе. Соответственно, заявлена смесь ПАВ, которая содержит следующие вещества:

по меньшей мере, одно анионное ПАВ (А) общей формулы (I)



и, по меньшей мере, одно анионное ПАВ (В) общей формулы (II)



где анионное ПАВ (А) и анионное ПАВ (В) присутствуют в смеси ПАВ в отношении 99:1 - 51:49 по массе, где

R^1 означает первичный неразветвленный или разветвленный, предпочтительно неразветвленный, насыщенный или ненасыщенный, алифатический гидрокарбильный радикал с 16 - 18 атомами углерода;

R^2 означает первичный неразветвленный или разветвленный, предпочтительно неразветвленный, насыщенный, алифатический гидрокарбильный радикал с 12 - 17, предпочтительно с 12 - 14, атомами углерода;

M означает Na, K, NH_4 или $NH(CH_2CH_2OH)_3$;

x означает число 3 - 25;

y означает число 0 - 20; и

z означает число 1 - 30;

где общая сумма $x + y$ означает число 3 - 35, а алкоксилатные группы $x+y$ могут быть расположены с неравномерным распределением, чередуясь или блоками.

Более подробная информация приведена ниже.

Соответственно, настоящее изобретение также относится к способу получения смеси анионного ПАВ (А) общей формулы (I) и анионного ПАВ (В)

общей формулы (II) в соответствии с описанием в настоящем документе, при этом анионное ПАВ (А) и анионное ПАВ (В) получают по отдельности путем алкоксилирования спиртов R^1OH и R^2OH в емкости, с последующим сульфатированием с использованием триоксида серы в реакторе пленочного типа (включая последующий этап нейтрализации), и в заключение смешивают.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к концентрату, содержащему смесь ПАВ в соответствии с описанием в настоящем документе, а также содержащему, по меньшей мере, воду и/или соразтворитель. Соответственно, концентрат содержит смесь ПАВ, которая содержит, по меньшей мере, одно ПАВ (А) и, по меньшей мере, одно ПАВ (В) в соответствии с описанием в настоящем документе и воду, или концентрат содержит смесь ПАВ, которая содержит, по меньшей мере, одно ПАВ (А) и, по меньшей мере, одно ПАВ (В) в соответствии с описанием в настоящем документе, и соразтворитель, или концентрат содержит смесь ПАВ, которая содержит, по меньшей мере, одно ПАВ (А) и, по меньшей мере, одно ПАВ (В) в соответствии с описанием в настоящем документе, и воду, а также соразтворитель.

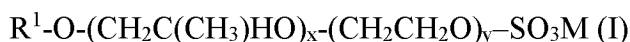
Для специалиста в данной области техники очевидно, что используют соразтворитель, отличный от воды, в соответствии с описанием ниже в настоящем документе.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к применению смеси ПАВ в соответствии с описанием в настоящем документе или концентрата по настоящему изобретению для добычи нефти из подземных месторождений нефти.

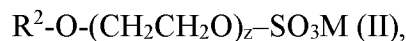
Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к способу добычи нефти из подземных месторождений нефти (при необходимости, путем нагнетания микроэмульсии вида III по классификации Винзора), при котором водно-солевой состав ПАВ, содержащий смесь ПАВ, для снижения межфазного натяжения между нефтью и водой до $< 0,1$ мН/м (предпочтительно до $< 0,05$ мН/м) при температуре месторождения, закачивают в месторождение нефти через, по меньшей мере, одну нагнетательную скважину, а неочищенную нефть отводят из месторождения через, по меньшей мере, одну эксплуатационную скважину, при этом смесь ПАВ содержит следующие вещества:

по меньшей мере, одно анионное ПАВ (А) общей формулы (I)



и, по меньшей мере, одно анионное ПАВ (В) общей формулы (II)



где анионное ПАВ (А) и анионное ПАВ (В) присутствуют в смеси ПАВ в отношении 99:1 - 51:49 по массе, где

R^1 означает первичный неразветвленный или разветвленный, предпочтительно неразветвленный, насыщенный или ненасыщенный, алифатический гидрокарбильный радикал с 16 - 18 атомами углерода;
и

R^2 означает первичный неразветвленный или разветвленный, предпочтительно неразветвленный, насыщенный, алифатический гидрокарбильный радикал с 12 - 17, предпочтительно с 12 - 14, атомами углерода;

M означает Na, K, NH_4 или $NH(CH_2CH_2OH)_3$;

x означает число 3 - 25;

y означает число 0 - 20;

z означает число 1 - 30;

и где общая сумма $x + y$ означает число 3 - 35, а алкоксилатные группы $x+y$ могут быть расположены с неравномерным распределением, чередуясь или блоками.

В приведенных выше формулах x , y и z представляют собой натуральные числа, включая 0, т.е. 0, 1, 2 и т.д. Тем не менее, специалисту в области полиалкоксилатов очевидно, что это определение является определением одного ПАВ в каждом случае. В случае присутствия смесей ПАВ или составов ПАВ, содержащих несколько ПАВ общей формулы, каждое из чисел x , y и z представляет собой среднее значение для всех молекул ПАВ, поскольку алкоксилирование спирта этиленоксидом или пропиленоксидом в каждом случае дает определенное распределение длин цепей. Такое распределение может быть, в принципе, описано способом, известным как полидисперсность D . $D = M_w/M_n$ означает отношение средневесовой молярной массы и среднечисловой молярной массы.

Полидисперсность может быть определена известными специалистам способами, например, с помощью гель-проникающей хроматографии.

Группы алкиленокси могут быть расположены с неравномерным распределением, чередуясь или блоками, например, двумя, тремя, четырьмя или более блоками.

Предпочтительно, x пропиленокси и y этиленокси групп, по меньшей мере, частично расположены блоками (в числовом выражении предпочтительно, по меньшей мере, до 50% групп расположены блоками, более предпочтительно, по меньшей мере, до 60%, еще более предпочтительно, по меньшей мере, до 70%, более предпочтительно, по меньшей мере, до 80%, более предпочтительно, по меньшей мере, до 90%, в особенности все группы расположены блоками).

В контексте настоящего изобретения термин «расположены блоками» означает, что, по меньшей мере, одна группа алкиленокси расположена с соседней группой алкиленокси, которая является химически идентичной, таким образом, эти, по меньшей мере, две группы алкиленокси образуют блок.

Более предпочтительно последовательность блоков расположена таким образом, что за радикалом R^1-O в формуле (I) следует блок пропиленокси с x пропиленокси группами и, наконец, блок этиленокси с y этиленокси группами.

Смесь ПАВ содержит, по меньшей мере, одно анионное ПАВ формулы (I) и, по меньшей мере, одно анионное ПАВ формулы (II). Тем не менее, смесь ПАВ обычно содержит более одного анионного ПАВ формулы (I) и более одного анионного ПАВ формулы (II), как объяснено выше. Смесь ПАВ также может содержать другие ПАВ, помимо ПАВ (A) и (B). Тем не менее, предпочтительно смесь ПАВ состоит, по меньшей мере, из одного анионного ПАВ формулы (I) и, по меньшей мере, одного анионного ПАВ формулы (II).

Предпочтительно, концентрация смеси ПАВ (всех ПАВ) составляет 0,03% - 0,99 мас.%, предпочтительно 0,05% - 0,49 мас.%, из расчета на общее количество водно-солевого состава ПАВ.

Предпочтительно, R^1 означает первичный неразветвленный, насыщенный или ненасыщенный, алифатический гидрокарбильный радикал с 16 - 18 атомами углерода. Более предпочтительно, R^1 означает первичный неразветвленный, насыщенный алифатический гидрокарбильный радикал с 16 - 18 атомами углерода.

Предпочтительно, R^2 означает первичный неразветвленный или разветвленный, насыщенный алифатический гидрокарбильный радикал с 12 - 14 атомами углерода. Более предпочтительно, R^2 означает первичный неразветвленный, насыщенный алифатический гидрокарбильный радикал с 12 - 14 атомами углерода. Предпочтительно, М представляет собой Na. Предпочтительно, х означает число 3 - 15. Предпочтительно, у означает число 0 - 10. Предпочтительно, z означает число 1 - 5. Предпочтительно, общая сумма $x + y$ означает число 3 - 25.

Предпочтительно R^1 означает первичный неразветвленный насыщенный алифатический гидрокарбильный радикал с 16 - 18 атомами углерода; R^2 означает первичный неразветвленный насыщенный алифатический гидрокарбильный радикал с 12 - 14 атомов углерода; М представляет собой Na; х означает число 3 - 15; у означает число 0 - 10; z означает число 1 - 5; и общая сумма $x + y$ является числом 3 - 25.

В соответствии с еще одним частным вариантом осуществления изобретения R^1 представляет собой смесь первичного неразветвленного насыщенного алифатического гидрокарбильного радикала с 16 атомами углерода, и первичного неразветвленного насыщенного алифатического гидрокарбильного радикала с 18 атомами углерода, при этом отношение гидрокарбильного радикала с 16 атомами углерода и гидрокарбильного радикала с 18 атомами углерода предпочтительно составляет 20:80 – 40:60 на молярной основе.

В смеси ПАВ отношение анионного ПАВ (А) к анионному ПАВ (В) составляет 99:1 – 51:49 по массе. Как объяснено выше, это отношение может меняться в ходе добычи нефти. Таким образом, указанное отношение означает начальное отношение, как правило, при закачке. Это начальное отношение также приводится для способа получения смеси ПАВ и концентратов по настоящему изобретению.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения отношение анионного ПАВ (А) к анионному ПАВ (В) составляет 95:5 - 55:45 по массе, более предпочтительно 95:5 - 65:35 по массе, еще более предпочтительно 95:5 - 75:25 по массе.

Способ добычи нефти из подземных месторождений нефти (при необходимости, путем нагнетания микроэмульсии вида III по классификации

Винзора) включает нагнетание в месторождение нефти водно-солевого состава ПАВ, содержащего смесь ПАВ, для снижения межфазного натяжения между нефтью и водой до $< 0,1$ мН/м при температуре месторождения. Предпочтительно межфазное натяжение между нефтью и водой снижается до $< 0,05$ мН/м (еще более предпочтительно $< 0,01$ мН/м) при температуре месторождения.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения водно-солевой состав ПАВ содержит, помимо смеси ПАВ, основание, которое предпочтительно выбрано из группы гидроксидов щелочных металлов, таких как гидроксид натрия или гидроксид калия, или из группы карбонатов, таких как карбонат или бикарбонат натрия или из группы N-содержащих соединений, таких как аммиак, этаноламин, диэтиламин, триэтиламин, гидроксид холина или ацетат холина. Термин «основание» также включает смеси различных оснований, например, двух или более указанных оснований.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления изобретения водно-солевой состав ПАВ дополнительно содержит загущающий полимер предпочтительно из группы биополимеров или из группы сополимеров на основе акриламида. Сополимеры на основе акриламида могут, помимо прочего, состоять, например, из следующих звеньев:

- акриламид и натриевая соль акриловой кислоты,
- акриламид и натриевая соль акриловой кислоты и N-винилпирролидон и AMPS (натриевая соль 2-акриламид-2-этилпропансульфоновой кислоты).

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления изобретения подземное месторождение нефти состоит из песчаника, а температура месторождения составляет менее 90 °С, предпочтительно менее 80 °С и наиболее предпочтительно менее 70 °С.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления изобретением предоставляется смесь анионного ПАВ (А) общей формулы (I) и анионного ПАВ (В) общей формулы (II) в форме концентрата, содержащего смесь ПАВ и, по меньшей мере, воды и/или соразворителя, который предпочтительно содержит 50 мас.% - 90 мас.% смеси ПАВ, 5 мас.% - 30 мас.% воды и 5 мас.% - 20 мас.% соразворителя, из расчета на общее количество концентрата.

Соответственно, в способе получения нефти по настоящему изобретению предпочтительно используют водно-солевой состав ПАВ, который получают из концентрата, содержащего смесь ПАВ по настоящему изобретению и, по меньшей мере, воду и/или сорастворитель, предпочтительно содержит 50 мас.% - 90 мас.% смеси ПАВ, 5 мас.% - 30 мас.% воды и 5 мас.% - 20 мас.% сорастворителя, из расчета на общее количество концентрата.

В этом контексте, предпочтительно:

- a) сорастворитель выбран из группы алифатических спиртов с 3 - 8 атомами углерода или из группы алкилмоноэтиленгликолей, алкилдиэтиленгликолей или алкилтриэтиленгликолей, где алкильный радикал представляет собой алифатический гидрокарбильный радикал с 3 - 6 атомами углерода;

и/или

- b) вязкость концентрата составляет <15000 мПа•с, предпочтительно <10000 мПа•с, более предпочтительно <5000 мПа•с, наиболее предпочтительно <3000 мПа•с при 50 °С и при 10 с⁻¹.

и/или

- c) количество сорастворителя по массе равно или меньше количества воды по массе в концентрате.

Соответственно, даны следующие предпочтительные условия: a), b), c), a) и b), a) и c), b) и c), а также a), b) и c).

Преимущество такой концентрации состоит в том, что анионное ПАВ (А) общей формулы (I) и анионное ПАВ (В) общей формулы (II) уже смешаны в правильном стехиометрическом отношении, и что оператор на нефтяном месторождении должен лишь растворить концентрат в нагнетательной воде. Для хранения концентрата требуется лишь один резервуар. Если при поставке каждое из двух ПАВ находится в виде концентрата по отдельности имеет тот недостаток, что в этом случае необходимы два резервуара для их хранения и что требуется квалифицированная рабочая сила для контроля смешивания в правильном отношении. Поставляемый концентрат, содержащий смесь анионного ПАВ (А)

общей формулы (I) и анионного ПАВ (B) общей формулы (II) в необходимом отношении, можно дозировать из резервуара для хранения в нагнетательную воду при обычной температуре окружающей среды (например, 20 °С) или при повышенной температуре (например, 60 °С). Например, в случае заводнения щелочным ПАВ нагнетательная вода уже может содержать основание, но она может быть добавлена после этапа разведения ПАВ. Затем смесь основания и ПАВ, растворенного в нагнетательной воде, смешивают с полимером (предварительно растворенным, например, в нагнетательной воде или в подпиточной воде). Наконец, смесь основания, ПАВ и полимера в нагнетательной воде может закачиваться через нагнетательную скважину в месторождение нефти.

Получение анионного ПАВ (A) общей формулы (I) и анионного ПАВ (B) общей формулы (II) может осуществляться следующим образом. Прежде всего, для этого требуется получить соответствующий спирт, производство которого может осуществляться, например, следующим образом:

- первичные неразветвленные алифатические спирты получают путем гидрирования жирных кислот (полученных из природных растительных или животных жиров и масел) или гидрирования метиловых эфиров жирных кислот.
- в качестве альтернативы, первичные неразветвленные алифатические спирты могут быть получены с помощью процесса Циглера путем олигомеризации этилена над алюминиевым катализатором и последующего высвобождения спирта путем добавления воды.

Затем первичные спирты R^1OH или R^2OH подвергают алкоксилированию с получением соответствующих исходных веществ для получения анионного ПАВ (A) общей формулы (I) и анионного ПАВ (B) общей формулы (II). Процесс алкоксилирования, в принципе, известен специалистам. Также, специалистам известно, что на молекулярно-массовое распределение алкоксилатов можно воздействовать с помощью условий реакции, в частности, с помощью выбора катализатора.

Предпочтительно ПАВ указанной общей формулы могут быть получены путем основно-катализируемой реакции алкоксилирования. В этом случае в реакторе высокого давления спирт R^1-OH или R^2-OH может смешиваться с гидроксидами щелочных металлов (например, $NaOH$, KOH , $CsOH$),

предпочтительно с гидроксидом калия, или с алкоксидами щелочных металлов, такими как, например, метоксид натрия или метоксид калия. Удаление воды или MeOH, присутствующих в смеси, может осуществляться с использованием понижения давления (например, до уровня <100 мбар) и/или путем повышения температуры (от 30 до 150°C). После этого спирт присутствует в форме соответствующего алкоксида. Затем с использованием инертного газа (например, азота) обеспечиваются инертные условия, и осуществляют поэтапное добавление алкиленоксида или алкиленоксидов при температурах 60 - 180°C, при этом давление не должно превышать 20 бар (предпочтительно давление составляет не более 20 бар). В предпочтительном варианте осуществления изобретения дозирование алкиленоксида первоначально осуществляют при 120 °C. В ходе реакции из-за выделяющейся при реакции теплоте температура поднимается до 175 °C. Тем не менее, путем охлаждения температура реакции может сохраняться в диапазоне 120 °C - 175 °C. В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления изобретения, в случае использования R¹OH осуществляют добавление пропиленоксида при температуре в диапазоне 120 - 170 °C, а затем добавление этиленоксида при температуре в диапазоне 120 - 170 °C. В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления изобретения, в случае использования R²OH осуществляют добавление этиленоксида при температуре в диапазоне 120 - 170 °C. В конце реакции может осуществляться нейтрализация катализатора, например, путем добавления кислоты (например, уксусной кислоты или фосфорной кислоты), а затем катализатор может быть, при необходимости, отфильтрован. Однако нейтрализация также может не осуществляться.

В качестве альтернативы, в качестве катализатора алкоксилирования R¹OH или R²OH, катализируемого основанием, могут быть использованы амины. Например, в качестве катализатора может быть использован имидазол или N,N-диметилаэтаноламин. Алкоксилирование спиртов R¹OH или R²OH может также осуществляться с применением других способов, например, путем кислотнокатализируемого алкоксилирования. Кроме того, могут быть использованы, например, слоистые двойные гидроксиды в соответствии с описанием в DE 4325237 A1, или биметаллические цианидные катализаторы (DMC катализаторы). Соответствующие DMC катализаторы описаны, например, в публикации DE

10243361 А1, в частности, в пунктах [29] – [41], а также в литературе, на которую в указанной публикации приведены ссылки. Например, могут быть использованы катализаторы типа Zn-Co. Для осуществления реакции катализатор может смешиваться со спиртом R¹-ОН или R²-ОН, после чего может происходить обезвоживание смеси в соответствии с описанием выше и реакция с алкиленоксидами согласно описанию. Как правило, катализатор используют в количестве не более 1000 ч./млн., из расчета на общее количество смеси, и катализатор может оставаться в продукте из-за такого небольшого количества. Количество катализатора, как правило, может составлять менее 1000 ч./млн., например, 250 ч./млн. или менее.

Наконец, вводят анионную группу – сульфатную группу. Такие группы, в принципе, известны специалистам. Может, например, быть использована реакция с серной кислотой, сульфаминовой кислотой или хлорсульфоновой кислотой. В качестве альтернативы, возможно использование триоксида серы в реакторе пленочного типа с последующей нейтрализацией. Последний способ является предпочтительным, так как этот способ является наиболее экономичным. Газообразный триоксид серы, смешанный, например, с азотом (1 - 9 об.% триоксида серы в смеси) реагирует с алкилалкоксилатом (R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-H или R²-O-(CH₂CH₂O)_z-H) в реакторе пленочного типа (предпочтительно в реакторе пленочного типа компании Ballestra). Жидкий алкилалкоксилат стекает тонкой пленкой вниз по стенке реактора пленочного типа. Газообразный триоксид серы, смешанный с газом (например, азотом), также проходит через трубку и реагирует с алкилалкоксилатом. Температура реакции поддерживается в диапазоне 15 - 90 °С (предпочтительно в диапазоне 20 - 80 °С). Полученный полуэфир серной кислоты нейтрализуют с использованием гидроксида натрия, гидроксида калия, аммиачной воды или триэтаноламина в воде. Кроме того, в ходе этапа нейтрализации может быть добавлен соразтворитель для разрушения гелевых фаз (с целью снижения вязкости) и для обеспечения полной нейтрализации.

Настоящее изобретение относится к способам получения смеси ПАВ, содержащей анионное ПАВ (А) общей формулы (I) и анионное ПАВ (В) общей формулы (II).

В соответствии с настоящим изобретением анионное ПАВ (А) и анионное ПАВ (В) получают по отдельности путем алкоксилирования спиртов R^1OH и R^2OH в емкости с последующим сульфатированием с использованием триоксида серы в реакторе пленочного типа (включая последующий этап нейтрализации), и в заключение смешивают.

Настоящее изобретение также относится к концентрату, содержащему смесь ПАВ в соответствии с описанием в настоящем документе, а также содержащему воду и/или сорастворитель.

Соответственно, концентрат содержит смесь ПАВ, в которой отношение анионного ПАВ (А) к анионному ПАВ (В) составляет 55:45 - 95:5 по массе, предпочтительно 65:35 - 95:5 по массе, наиболее предпочтительно 75:25 - 95:5 по массе.

Соответственно, концентрат, содержащий смесь ПАВ, предпочтительно содержит 50 мас.% - 90 мас.% смеси ПАВ, 5 мас.% - 30 мас.% воды и 5 мас.% - 20 мас.% сорастворителя, из расчета на общее количество концентрата, при этом предпочтительно

- a) сорастворитель выбран из группы алифатических спиртов с 3 - 8 атомами углерода или из группы алкилмоноэтиленгликолей, алкилдиэтиленгликолей или алкилтриэтиленгликолей, где алкильный радикал представляет собой алифатический гидрокарбильный радикал с 3 - 6 атомами углерода;

и/или

- b) вязкость концентрата составляет <15000 мПа•с, предпочтительно <10000 мПа•с, более предпочтительно <5000 мПа•с, наиболее предпочтительно <3000 мПа•с при $50\text{ }^\circ\text{C}$ и при 10 c^{-1} ;

и/или

- c) количество сорастворителя по массе равно или меньше количества воды по массе в концентрате.

Соответственно, даны следующие предпочтительные условия: a), b), c), a) и b), a) и c), b) и c), а также a), b) и c).

Концентрат предпочтительно содержит, по меньшей мере, один органический соразтворитель. Такие соразтворители предпочтительно представляют собой полностью водорастворимые растворители, однако также могут быть использованы лишь частично водорастворимые растворители. В целом, растворимость должна составлять не менее 50 г/л, предпочтительно, по меньшей мере, 100 г/л. Примеры включают алифатические C₄-C₈-спирты, предпочтительно C₄-C₆-спирты, которые могут быть замещены 1 - 5, предпочтительно 1 - 3, единицами этиленокси для достижения достаточной водорастворимости. Другие примеры включают алифатические диолы с 2 - 8 атомами углерода, которые, при необходимости, могут также иметь дополнительное замещение. Например, соразтворитель может представлять собой, по меньшей мере, один соразтворитель, выбранный из группы, включающей 2-бутанол, 2-метил-1-пропанол, бутилгликоль, бутилдигликоль и бутилтригликоль.

Смесь ПАВ в соответствии с описанием в настоящем документе и концентрат по настоящему изобретению может использоваться для добычи нефти из подземных месторождений нефти.

В соответствии с еще одним аспектом настоящего изобретения в способе добычи нефти по настоящему изобретению для контроля подвижности может осуществляться добавление полимера или пенящего материала. Полимер, при необходимости, может закачиваться в месторождение в смеси с составом ПАВ, после чего может осуществляться закачка состав ПАВ. Полимер может также закачиваться только вместе с составом ПАВ или только после состава ПАВ. Полимеры могут представлять собой сополимеры на основании акриламида или биополимеры. Такие сополимеры могут, помимо прочего, состоять, например, из следующих звеньев:

- акриламид и натриевая соль акриловой кислоты
- акриламид и натриевая соль акриловой кислоты и N-винилпирролидон
- акриламид и натриевая соль акриловой кислоты и N-винилпирролидон и AMPS (натриевая соль 2-акриламид-2-метилпропансульфоновой кислоты)
- акриламид и натриевая соль акриловой кислоты и N-винилпирролидон и AMPS (натриевая соль 2-акриламид-2-метилпропансульфоновой кислоты) и N-винилпирролидон.

Сополимер может дополнительно содержать ассоциативные группы. Соответствующе сополимеры описаны в EP 2432807 или в WO 2014095621. Другие соответствующе сополимеры описаны в US 7700702.

Полимеры могут стабилизироваться путем добавления других добавок, таких как биоциды, стабилизаторы, ловушки свободных радикалов и ингибиторы.

Пенистый материал может быть получен на поверхности или непосредственно в месторождения путем нагнетания газов, таких как азот, или газообразных углеводородов, таких как метан, этан или пропан. Пенистый материал можно и стабилизировать путем добавления заявленной смеси ПАВ или других ПАВ.

В некоторых случаях, также может осуществляться добавление основания, такого как гидроксид щелочного металла или карбонат щелочного металла, к составу ПАВ, и в этом случае добавление, при необходимости, осуществляют в комбинации с добавлением комплексообразующих агентов или полиакрилатов для предотвращения осаждения вследствие присутствия поливалентных катионов. Кроме того, в состав также может добавляться соразтворитель.

Таким образом, могут быть использованы следующие (комбинированные) способы:

- заводнение с применением ПАВ,
- заводнение с применением микроэмульсии вида III по классификации Винзора,
- заводнение с применением ПАВ/полимеров,
- заводнение с применением микроэмульсии вида III по классификации Винзора/полимеров,
- заводнение с применением щелочных ПАВ/полимеров,
- заводнение с применением щелочной микроэмульсии вида III по классификации Винзора/полимеров,
- заводнение с применением ПАВ/пенистого материала,
- заводнение с применением микроэмульсии вида III по классификации Винзора/пенистого материала,
- заводнение с применением щелочных ПАВ/пенистого материала,

- заводнение с применением щелочной микроэмульсии вида III по классификации Винзора/пенистого материала,

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения используют один из первых четырех способов (заводнение с применением ПАВ, заводнение с применением микроэмульсии вида III по классификации Винзора, заводнение с применением ПАВ/полимеров или заводнение с применением микроэмульсии вида III по классификации Винзора/полимеров). Особенно предпочтительным является полимерное заводнение/заводнение с использованием микроэмульсии вида III по классификации Винзора.

При заводнении с применением микроэмульсии вида III по классификации Винзора/полимеров на первом этапе осуществляют закачку состава ПАВ вместе с полимером или без полимера. При контакте с неочищенной нефтью состава ПАВ происходит образование микроэмульсии вида III по классификации Винзора. В ходе второго этапа осуществляют закачку только полимера. На первом этапе в каждом случае могут быть использованы водные составы с более высокой минерализацией, чем на втором этапе. В качестве альтернативы, на обоих этапах может использоваться вода с одинаковой минерализацией.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения указанные способы также могут осуществляться в комбинации с закачкой воды. В случае закачки воды воду закачивают в месторождение нефти, по меньшей мере, через одну нагнетательную скважину, а неочищенную нефть извлекают из месторождения через, по меньшей мере, одну эксплуатационную скважину. Вода может быть пресной или соленой, такой как морская вода или пластовая вода. После закачки воды может применяться способ по изобретению.

Для осуществления способа по настоящему изобретению на месторождении нефти закладывается, по меньшей мере, одна эксплуатационная скважина и, по меньшей мере, одна эксплуатационная скважина. Обычно на месторождении закладывается несколько нагнетательных скважин и несколько эксплуатационных скважин. Скважины могут быть вертикальными и/или горизонтальными. Водный состав из описанных водорастворимых компонентов закачивают в месторождение нефти, по меньшей мере, через одну нагнетательную скважину, а неочищенную нефть извлекают из месторождения через, по меньшей мере, одну

эксплуатационную скважину. В результате давления, которое создается закачиваемым водным составом, в результате так называемого «заводнения», нефть поступает к эксплуатационной скважине и через нее идет на поверхность. Очевидно, что термин «нефть» в контексте настоящего изобретения означает не просто однофазную нефть; напротив, он также включает обычные эмульсии неочищенной нефти и воды. Специалисту понятно, что в месторождении нефти также может иметь место определенное распределение температур. Указанная температура месторождения определяется на основании температур в области месторождения между нагнетательными и эксплуатационными скважинами, в которой осуществляют заводнение водными растворами. Способы определения распределения температур в месторождении нефти, в принципе, известны специалистам. Распределение температур обычно определяется из измерений температуры на конкретных участках в пласте в сочетании с расчетами на основе моделирования; при расчетах на основе моделирования также учитывается количество теплоты, которая подается в пласт, и количество теплоты, которая отводится из пласта.

Способ по настоящему изобретению может использоваться, в частности, на месторождениях нефти со средней пористостью в диапазоне 5 мД - 4 Д, предпочтительно 50 мД - 2 Д, более предпочтительно 200 мД - 1 Д. Проницаемость пласта измеряется в дарси (аббревиатура: Д или мД (миллидарси)), и определяется по расходу жидкой фазы в пласте нефти в функциональной зависимости от применяемого дифференциального давления. Расход потока может определяться при экспериментальном обводнении керна с использованием керна, извлеченного из пласта. Подробная информация об этом приведена, например, в K. Weggen, G. Pusch, H. Rischmüller в *"Oil and Gas", стр. 37 и послед., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Интернет-версия, Wiley-VCH, Вайнхайм 2010*. Специалисту понятно, что проницаемость в месторождениях нефти может быть неравномерной и, как правило, имеет определенное распределение. Для месторождения, как правило, указывается средняя проницаемость.

Для осуществления настоящего способа добычи нефти используют водный состав, содержащий, помимо воды, по меньшей мере, описанную смесь анионного ПАВ (А) общей формулы (I) и анионного ПАВ (В) общей формулы (II).

При необходимости состав может дополнительно содержать другие ПАВ. Такими ПАВ могут быть, например, анионные ПАВ типа алкиларилсульфонатов или олефинсульфонатов (альфа-олефинсульфонатов или внутренних олефинсульфонатов) и/или неионных ПАВ типа алкилэтоксилатов или алкилполиглюкозидов. Такие другие ПАВ могут, в частности, также представлять собой олигомерные или полимерные ПАВ. Предпочтительно используют такие полимерные вспомогательные ПАВ для уменьшения количеств ПАВ, необходимых для образования микроэмульсии. Следовательно, такие полимерные вспомогательные ПАВ также именуется «бустерами микроэмульсии». Примеры таких полимерных ПАВ включают амфифильные блок-сополимеры, которые содержат, по меньшей мере, один гидрофильный блок и, по меньшей мере, один гидрофобный блок. Примеры включают блок-сополимеры полипропиленоксид-полиэтиленоксид, блок-сополимеры полиизобутен-полиэтиленоксид и гребенчатые полимеры с боковыми цепями полиэтиленоксида и гидрофобной основной цепью, где основная цепь предпочтительно содержит в основном олефины или (мет)акрилаты в качестве мономеров. В настоящем документе термин «полиэтиленоксид» в каждом случае включает блоки полиэтиленоксида, содержащие звенья пропиленоксида в соответствии с определением выше. Более подробная информация о таких ПАВ приведена в WO 2006/131541 A1.

В качестве подпиточной воды в составе может использоваться вода, содержащая соли. Очевидно, что состав может включать смеси различных солей. Например, в качестве подпиточной воды в водном составе может использоваться морская вода или пластовая вода, которую повторно используют таким образом. В случае морских добычных платформ состав обычно содержит морскую воду. В случае береговых объектов добычи полимер может быть сначала предпочтительно растворен в пресной воде, а затем полученный раствор может быть разбавлен пластовой водой до необходимой концентрации эффективной работы.

В качестве альтернативы, содержание соли в нагнетательной воде может быть уменьшено с помощью методов опреснения (например, путем использования мембран для ультрафильтрации, нанофильтрации, обратного осмоса и прямого осмоса или, например, осаждения двухвалентных катионов с помощью двухвалентных анионов).

В частности, соли могут представлять собой соли щелочных металлов и соли щелочноземельных металлов. Примеры типичных анионов включают Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и/или Ca^{2+} , а примеры типичных катионов включают хлорид, бромид, гидрокарбонат, сульфат или борат. В случае, если нагнетательную воду умягчают, ионы щелочноземельных металлов отсутствуют.

Обычно присутствует, по меньшей мере, один или несколько ионов щелочных металлов, в частности, по меньшей мере, Na^+ . Кроме того, также могут присутствовать ионы щелочноземельных металлов, и в этом случае массовое отношение ионов щелочных металлов и ионов щелочноземельных металлов составляет, как правило, ≥ 2 , предпочтительно ≥ 3 . В случае, если нагнетательную воду умягчают, ионы щелочноземельных металлов отсутствуют.

Присутствующие анионы обычно представляют собой, по меньшей мере, один или несколько галогенид-ионов, в частности, по меньшей мере, Cl^- . В целом, количество Cl^- составляет, по меньшей мере, 50 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 65 мас.%, из расчета на общую сумму анионов.

Общее количество всех солей в водном составе может составлять до 350 000 ч./млн. (массовых частей), из расчета на общую сумму всех компонентов в составе, например, 500 ч./млн. - 350 000 ч./млн., в частности, 2000 ч./млн. - 250 000 ч./млн. Если в качестве подпиточной воды в составе используют морскую воду, содержание соли может составлять 2000 ч./млн. - 40 000 ч./млн., а при использовании пластовой воды содержание соли может составлять 2000 ч./млн. - 250 000 ч./млн., например, 3000 ч./млн. - 100 000 ч./млн. Количество ионов щелочноземельных металлов предпочтительно может составлять 0 - 53000 ч./млн., более предпочтительно 0 - 20000 ч./млн., более предпочтительно 0 - 6000 ч./млн.

Могут быть использованы добавки, например, для предотвращения нежелательных побочных эффектов, например, нежелательного осаждения солей, или для стабилизации используемого полимера. Полимерсодержащие составы, закачиваемые в пласт в процессе заводнения, очень медленно поступают в направлении эксплуатационной скважины, что означает, что в течение длительного периода они остаются в пластовых условиях. Разложение полимера приводит к снижению вязкости. Это или необходимо учитывать при использовании больших количеств полимера, или следует согласиться с тем, что эффективность метода

будет снижена. В каждом случае экономическая эффективность способа снижается. Разложение полимера может быть обусловлено множеством механизмов. С помощью соответствующих добавок можно предотвратить или, по меньшей мере, замедлить разрушение полимера, в зависимости от условий.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения используемый водный состав содержит, по меньшей мере, один поглотитель кислорода. Поглотители кислорода реагируют с кислородом, который может присутствовать в водном составе, и таким образом предотвращают способность кислорода воздействовать на полимерные или полиэфирные группы. Примеры поглотителей кислорода включают сульфиты, например, Na_2SO_3 , бисульфиты, фосфиты, гипофосфиты или дитиониты.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения используемый водный состав содержит, по меньшей мере, один поглотитель радикалов. Поглотители свободных радикалов могут быть использованы для противодействия распаду полимера свободными радикалами. Соединения такого типа могут образовывать стабильные соединения со свободными радикалами. Поглотители свободных радикалов, в принципе, известны специалистам. Например, поглотители свободных радикалов могут представлять собой стабилизаторы, выбранные из группы соединений серы, вторичных аминов, стерически затрудненных аминов, N-оксидов, нитрозосоединений, ароматических гидроксильных соединений или кетонов. Примеры соединений серы включают тиомочевину, замещенные тиомочевины, такие как N,N'-диметилтиомочевина, N,N'-диэтилтиомочевина, N,N'-дифенилтиомочевина, тиоцианаты, например, тиоцианат аммония или тиоцианат калия, тетраметилтиурам дисульфид, и меркаптаны, такие как 2-меркаптобензотиазол или 2-меркаптобензимидазол или его соли, например, соли натрия, диметилдитиокарбамат натрия, 2,2'-дитиобис(бензотиазол), 4,4'-тиобис(6-трет-бутил-м-крезол). Дополнительные примеры включают феноксазин, соли карбоксилированного феноксазина, карбоксилированный феноксазин, метиленовый синий, дициандиамид, гуанидин, цианамид, параметоксифенол, натриевую соль параметоксифенола, 2-метилгидрохинон, соли 2-метилгидрохинона, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, бутилгидроксианизол, 8-гидроксихинолин, 2,5-ди(трет-амил)гидрохинон, 5-гидрокси-1,4-нафтохинон, 2,5-ди(трет-амил)гидрохинон, димедон, пропил 3,4,5-

тригидроксибензоат, N-нитрозофенилгидроксиламин аммония, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилоксипиперидин, N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин и 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинол. Предпочтительными являются пространственно стесненные амины, такие как 1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидинол и соединения серы, меркапто-соединения, в частности, 2-меркаптобензотиазол или 2-меркаптобензимидазол или их соли, например, соли натрия, и особенно предпочтительными являются 2-меркаптобензотиазол или его соли.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения используемый водный состав содержит, по меньшей мере, один жертвенный реагент. Жертвенные реагенты могут вступать в реакцию со свободными радикалами и таким образом обезвреживать их. Примеры жертвенных реагентов включают, в частности, спирты. Спирты могут окисляться свободными радикалами, например, с получением кетонов. Примеры включают моноспирты и полиспирты, например, 1-пропанол, 2-пропанол, пропиленгликоль, глицерин, бутандиол или пентаэритриол.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения используемый водный состав содержит, по меньшей мере, один комплексообразующий агент. Также возможно применение смесей различных комплексообразующих агентов. Комплексообразующие агенты, как правило, представляют собой анионные соединения, которые могут образовывать комплексы, в частности, ионов двухвалентных металлов и металлов более высокой валентности, например, Mg^{2+} или Ca^{2+} . Таким образом, можно, например, предотвратить любое нежелательное осаждение. Кроме того, можно предотвратить сшивание полимера любыми присутствующими ионами поливалентных металлов посредством присутствующих кислотных групп, в частности, групп COOH. Комплексообразующие агенты могут, в частности, представлять собой производные карбоновой или фосфоновой кислоты. Примеры комплексообразующих агентов включают этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA), этилендиаминсукциновую кислоту (EDDS), диэтилентриаминпентаметиленфосфоновую кислоту (DTPMP), метилглициндиуксусную кислоту (MGDA) и нитрилотриуксусную кислоту (NTA). Очевидно, что также могут быть использованы соответствующие соли каждой из

указанных соединений, например, соответствующие соли натрия. В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения в качестве комплексообразующего агента используют MGDA.

В качестве альтернативы или в дополнение к вышеупомянутым хелатирующим агентам также могут быть использованы полиакрилаты.

В еще одном варианте осуществления изобретения состав содержит, по меньшей мере, один органический соразтворитель. Такие соразтворители предпочтительно представляют собой полностью водорастворимые растворители, однако также могут быть использованы лишь частично водорастворимые растворители. В целом, растворимость должна составлять не менее 50 г/л, предпочтительно, по меньшей мере, 100 г/л. Примеры включают алифатические C₄-C₈-спирты, предпочтительно C₄-C₆-спирты, которые могут быть замещены 1 - 5, предпочтительно 1 - 3, единицами этиленокси для достижения достаточной водорастворимости. Другие примеры включают алифатические диолы с 2 - 8 атомами углерода, которые, при необходимости, могут также иметь дополнительное замещение. Например, соразтворитель может представлять собой, по меньшей мере, один соразтворитель, выбранный из группы, включающей 2-бутанол, 2-метил-1-пропанол, бутилгликоль, бутилдигликоль и бутилтригликоль.

Концентрация полимера в водном составе является постоянной, чтобы водный состав имел вязкость, необходимую для конечного применения. Вязкость состава должна составлять в целом, по меньшей мере, 5 мПа•с (при 25 °C и скорости сдвига 7 с⁻¹), предпочтительно по меньшей мере, 10 мПа•с.

В соответствии с изобретением концентрация полимера в составе составляет 0,02 - 2 мас.%, из расчета на общую сумму всех компонентов водного состава. Количество предпочтительно составляет 0,05% - 0,5 мас.%, более предпочтительно 0,1% - 0,3 мас.%, например, 0,1% - 0,2 мас.%.

Водный состав, содержащий полимер, может быть получен путем загрузки воды в начале, внесения полимера в виде порошка и смешивания его с водой. Устройства для растворения полимеров и закачки водных растворов в подземные месторождения, в принципе, известны специалистам.

Закачка водного состава может осуществляться с использованием обычных устройств. Состав может нагнетаться в одну или несколько нагнетательных

скважин с помощью обычных насосов. В нагнетательных скважинах обычно расположены стальные зацементированные трубы, в соответствующей точке стальные трубы перфорированы. Через отверстия состав подают из нагнетательной скважины в нефтяной пласт. Давление, которое обеспечивается с помощью насосов известным способом, используют для поддержания скорости потока состава, следовательно, а также для поддержания напряжения сдвига, с которым водный состав поступает в пласт. Напряжение сдвига на входе в пласт может быть рассчитано известным специалистам способом с использованием закона Хагена-Пуазейля, на основании площади, через которую поток проходит при входе в пласт, среднего радиуса пор и объемного расхода. Средняя проницаемость пласта может определяться известным способом в соответствии с описанием. Естественно, чем больше объемный расход водного полимерного состава, закачиваемого в пласт, тем больше напряжение сдвига.

Специалист сможет определить скорость закачки в соответствии с условиями в пласте. Предпочтительно, скорость сдвига на подаче водного полимерного состава в пласт составляет, по меньшей мере, $30\ 000\ \text{с}^{-1}$, предпочтительно, по меньшей мере, $60\ 000\ \text{с}^{-1}$, более предпочтительно, по меньшей мере, $90\ 000\ \text{с}^{-1}$.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения способ по изобретению представляет собой способ заводнения, в котором используют основание и, как правило, комплексообразующий агент или полиакрилат. Обычно этот способ используют, когда в пластовой воде низка доля поливалентных катионов (100 - 400 ч./млн.). Исключением является метаборат натрия, который может использоваться в качестве основания в присутствии значительных количеств поливалентных катионов даже без комплексообразующего агента.

Значение pH водного состава составляет, как правило, по меньшей мере, 8, предпочтительно, по меньшей мере, 9, в частности, 9 - 13, предпочтительно 10 - 12, например, 10,5 - 11.

В принципе, может использоваться любой тип основания, с помощью которого может быть обеспечено необходимое значение pH. Соответствующее основание может быть подобрано специалистом. Примеры соответствующих оснований включают гидроксиды щелочных металлов, например, NaOH или KOH,

или карбонаты щелочных металлов, например, Na_2CO_3 . Кроме того, в качестве оснований могут быть использованы основные соли, например, соли щелочных металлов карбоновых кислот, фосфорной кислоты или, в частности, комплексообразующие агенты, содержащие кислотные группы в форме основания, такие как EDTANa_4 .

Нефть, как правило, также содержит различные карбоновые кислоты, например, нафтеновые кислоты, которые при использовании основного состава превращают в соответствующие соли. Соли выступают в качестве природных ПАВ и, таким образом, способствуют процессу удаления нефти.

С использованием комплексообразующих агентов предпочтительно можно предотвращать нежелательное осаждение труднорастворимых солей, в частности, солей Ca и Mg, когда щелочной водный состав контактирует с соответствующими ионами металлов и/или водными составами для процесса, включающими соответствующие соли. Специалист сможет подобрать соответствующее количество комплексообразующих агентов. Такое количество может составлять 0,1 - 4 мас.%, из расчета на общую сумму всех компонентов водного состава.

Тем не менее, в соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления изобретения применяется способ получения минерального масла, в котором используют основание (например, гидроксиды щелочных металлов или карбонаты щелочных металлов).

Приведенные ниже Примеры подробно иллюстрируют изобретение и его преимущества:

Получение смеси, содержащей анионное ПАВ (А) и анионное ПАВ (В):

Сокращения:

EO	этиленокси
PO	пропиленокси
BuO	1,2-бутиленокси

Для синтеза использовали следующие спирты:

Спирт	Описание
C ₁₆ C ₁₈	Коммерчески доступная смесь талловых жирных спиртов, состоящая из неразветвленного насыщенного первичного C ₁₆ H ₃₃ -ОН и C ₁₈ H ₃₇ -ОН
C ₁₂ C ₁₄	Коммерчески доступная смесь жирных спиртов, состоящая из неразветвленного насыщенного первичного C ₁₂ H ₂₅ -ОН и C ₁₄ H ₂₉ -ОН

1 а) C₁₆C₁₈ – 7 РО – Н

Соответствует исходному соединению (промежуточному соединению) ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)НО)_x-(CH₂CH₂O)_y-H, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 7, и y = 0

В автоклав давления объемом 2 л с якорной мешалкой вначале поместили 384 г (1,5 моль, 1,0 экв.) спирта C₁₆C₁₈ и включили мешалку. Затем добавили 5,2 г 50% водного раствора КОН (0,046 моль КОН, 2,6 г КОН), понизили давление до 25 мбар, смесь нагревали до 100 °С и выдерживали в автоклаве в течение 120 мин. для дистилляции воды. Смесь промыли трижды с использованием N₂. Затем емкость проверили на удержание давления, установили 1,0 бар (2,0 бар абс.), смесь нагревали до 130 °С, а затем установили давление 2,0 бар абс. При 150 об./мин. дозированно добавили 609 г (10,5 моль, 7.0 экв.) пропиленоксида при 130°С в течение 7 ч; максимальное давление составило 4,0 бар абс. Смесь перемешивали при 130 °С в течение еще 2 ч. Давление было постоянным, смесь охладили до 100 °С и понизили давление до 1,0 бар абс. Создавался вакуум <10 мбар, и остаточный оксид удаляли в течение 2 ч. Вакуумное прерывание осуществляли с помощью N₂, и продукт сцеживали при 80 °С в атмосфере N₂. В ротационном испарителе смесь перемешивали при 100 °С и < 10 мбар в течение 3 ч. Затем ее поместили в колбу с мешалкой и добавили 2,76 г (0,046 моль) уксусной кислоты. Анализом (масс-спектрография, ГПХ, 1Н ЯМР в CDCl₃, 1Н ЯМР в MeOD) был подтвержден средний состав C₁₆C₁₈ – 7 РО – Н.

2 а) C₁₂C₁₄ – 2 EO – Н

Соответствует исходному соединению ПАВ (В) общей формулы (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-H, где R² = C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉, и z = 2

В автоклав давления объемом 2 л с якорной мешалкой вначале поместили 290 г (3,0 моль, 1,0 экв.) спирта C12C14 и включили мешалку. Затем добавили 10,4 г 50% водного раствора KOH (0,092 моль KOH, 5,2 г KOH), понизили давление до 35 мбар, смесь нагревали до 100 °С и выдерживали в автоклаве в течение 120 мин. для дистилляции воды. Смесь промыли трижды с использованием N₂. Затем емкость проверили на удержание давления, установили 1,0 бар (2,0 бар абс.), смесь нагревали до 130 °С, а затем установили давление 2,0 бар абс. При 150 об./мин. дозированно добавили 264 г (6 моль, 2,0 экв.) этиленоксида при 130°С в течение 3 ч; максимальное давление составило 4,0 бар абс. Смесь перемешивали при 130 °С в течение еще 2 ч. Давление было постоянным, смесь охладили до 100 °С и понизили давление до 1,0 бар абс. Создавался вакуум 35 мбар, и остаточный оксид удаляли в течение 2 ч. Вакуумное прерывание осуществляли с помощью N₂, и продукт сцеживали при 80 °С в атмосфере N₂. В ротационном испарителе смесь перемешивали при 100°С и 35 мбар в течение 3 ч. Затем ее поместили в колбу с мешалкой и добавили 5,52 г (0,092 моль) уксусной кислоты. Анализом (масс-спектрография, ГПХ, 1H ЯМР в CDCl₃, 1H ЯМР в MeOD) был подтвержден средний состав C12C14 – 2 EO – H.

1 b) C16C18 – 7 PO – SO₄Na

Соответствует ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 7, y = 0, и M = Na.

В круглодонной колбе объемом один литр с якорной мешалкой C16C18 – 7 PO - H (166,9 г, 0,25 моль, 1,0 экв.) растворили при перемешивании в дихлорметане (330 г) и охладили до 5 - 10°С. Затем по каплям добавили хлорсульфоновую кислоту (37,7 г, 0,325 моль, 1,3 экв.), чтобы температура не превышала 10°С. Смеси дали нагреться до 21 °С и перемешивали в потоке азота при этой температуре в течение 4 ч., затем вышеуказанную реакционную смесь по каплям добавили в круглодонную колбу объемом два литра с якорной мешалкой, которая содержала перемешиваемый раствор NaOH (0,3375 моль NaOH, 13,5 г NaOH, 1,35 экв.) в воде (400 г) при температуре не более 15°С. Полученное значение pH 8 - 9 регулировали путем добавления HCl в воде. Удаление дихлорметана осуществляли при 50 °С и при 30 мбар с использованием ротационного испарителя. Определяли содержание воды (методом Карла Фишера), добавлялся диэтиленгликоль (48 г), а затем осуществляли дальнейшее испарение воды при 50°С и при 30 мбар с

использованием ротационного испарителя до тех пор, пока не было получено содержание воды 28 мас.%. Раствор содержал 57 мас.% ПАВ, 14 мас.% соразстворителя, 28 мас.% воды и менее 1 мас.% соли. Характеризацию продукта осуществляли путем $^1\text{H NMR}$, необходимая структура была подтверждена. Степень сульфатирования была значительно выше 90 мол.%.

2 b) C12C14 – 2 EO – SO₄Na

Соответствует ПАВ (B) общей формулы (II) $\text{R}^2\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-SO}_3\text{M}$, где $\text{R}^1 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}/\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $z = 2$, и $\text{M} = \text{Na}$.

В круглодонной колбе объемом один литр с якорной мешалкой C12C14 – 2 PO - H (140,5 г, 0,50 моль, 1,0 экв.) растворили при перемешивании в дихлорметане (280 г) и охладили до 5 - 10°C. Затем по каплям добавили хлорсульфоновую кислоту (75,4 г, 0,65 моль, 1,3 экв.), чтобы температура не превышала 10°C. Смеси дали нагреться до 21 °C и перемешивали в потоке азота при этой температуре в течение 4 ч., затем вышеуказанную реакционную смесь по каплям добавили в круглодонную колбу объемом два литра с якорной мешалкой, которая содержала перемешиваемый раствор NaOH (0,675 моль NaOH, 27 г NaOH, 1,35 экв.) в воде (300 г) при температуре не более 15°C. Полученное значение pH 8 - 9 регулировали путем добавления HCl в воде. Удаление дихлорметана осуществляли при 50 °C и при 30 мбар с использованием ротационного испарителя. Определяли содержание воды (методом Карла Фишера), а затем осуществляли дальнейшее испарение воды при 50°C и при 30 мбар с использованием ротационного испарителя до тех пор, пока не было получено содержание воды 30 мас.%. Раствор содержал 69 мас.% ПАВ, 30 мас.% воды и менее 1 мас.% соли. Характеризацию продукта осуществляли путем $^1\text{H NMR}$, необходимая структура была подтверждена. Степень сульфатирования была значительно выше 90 мол.%.

3 а) Концентрат смеси C16C18 – 7 PO – SO₄Na и C12C14 – 2 EO – SO₄Na приблизительно в отношении приблиз. 9 : 1

Соответствует смеси ПАВ (A) общей формулы (I) $\text{R}^1\text{-O-(CH}_2\text{C(CH}_3\text{)HO)}_x\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_y\text{-SO}_3\text{M}$, где $\text{R}^1 = \text{C}_{16}\text{H}_{33}/\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $x = 7$, $y = 0$, и $\text{M} = \text{Na}$ с ПАВ (B) общей формулы (II) $\text{R}^2\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{-H}$, где $\text{R}^1 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}/\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $z = 2$, и $\text{M} = \text{Na}$ в отношении 89 : 11 по массе.

В круглодонную колбу объемом 100 мл с мешалкой добавили 15 г раствора ПАВ C16C18-7 PO-SO4Na из Примера 2а), содержащего 57 мас.% ПАВ, 14 мас.% бутилдиэтиленгликоля, 28 мас.% воды и менее 1 мас.% соли и нагревали полученный раствор до 50 °С при перемешивании. Затем добавили 1,38 г раствора ПАВ C12C14 – 2 EO – SO4Na из Примера 2 б), содержащего 69 мас.% ПАВ, 30 мас.% воды и менее 1 мас.% соли. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 50 °С, а затем охлаждали до 20°С. В полученном концентрате отношение C16C18 – 7 PO - SO4Na к C12C14 – 2 EO- SO4Na составляло приблизительно 9 : 1 (по массе). Общее содержание ПАВ в концентрате составляло приблизительно 58 мас.%, содержание соразстворителя бутилдиэтиленгликоля составляло приблизительно 13 мас.%, содержание воды составляло приблизительно 28 мас.%, а содержание соли составляло менее 1 мас.%.

3 б) Концентрат смеси C16C18 – 7 PO – SO4Na и C12C14 – 2 EO – SO4Na приблизительно в отношении приблиз. 6 : 4

Соответствует смеси ПАВ (А) общей формулы (I) $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$, где $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 7$, $y = 0$, и $M = Na$ с ПАВ (В) общей формулы (II) $R^2-O-(CH_2CH_2O)_z-H$, где $R^2 = C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$, $z = 2$, и $M = Na$ в отношении 60 : 40 по массе.

В круглодонную колбу объемом 100 мл с мешалкой добавили 9 г раствора ПАВ C16C18-7 PO-SO4Na из Примера 2а), содержащего 57 мас.% ПАВ, 14 мас.% бутилдиэтиленгликоля, 28 мас.% воды и менее 1 мас.% соли и нагревали полученный раствор до 50 °С при перемешивании. Затем добавили 5 г раствора ПАВ C12C14 – 2 EO- SO4Na из Примера 2 б), содержащего 69 мас.% ПАВ, 30 мас.% воды и менее 1 мас.% соли. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 50 °С, а затем охлаждали до 20°С. В полученном концентрате отношение C16C18 – 7 PO - SO4Na к C12C14 – 2 EO- SO4Na составляло приблизительно 6 : 4 (по массе). Общее содержание ПАВ в концентрате составляло приблизительно 61 мас.%, содержание соразстворителя бутилдиэтиленгликоля составляло приблизительно 9 мас.%, содержание воды составляло приблизительно 29 мас.%, а содержание соли составляло менее 1 мас.%.

Получение других ПАВ и концентратов осуществляют аналогичным образом. Например, водный концентрат C16C18 – 7 PO – SO4Na, не содержащий соразстворителя, был получен в соответствии с описанной выше процедурой, но без

добавления соразтворителя, бутилдиэтиленгликоля. Чтобы предотвратить гелеобразование при 20 °С в ходе синтеза, может обеспечиваться более низкая целевая концентрация алкилэфирсульфатов (30 мас.% и менее). Если требуются более высокие концентрации, то удаление воды может осуществляться при пониженном давлении и при температуре 50 °С в роторном испарителе.

Тестирование смеси, содержащей анионное ПАВ (А) и анионное ПАВ (В):

Тестовые методы:

Определение стабильности

Стабильность концентратов смеси анионного ПАВ (А) и анионного ПАВ (В) определяли путем визуальной оценки после хранения при соответствующих температурах в течение 12 недель при 20 °С. Концентраты содержали воду и бутилдиэтиленгликоль, а также смесь анионного ПАВ (А) и анионного ПАВ (В), описанную в Примерах получения. Внимание обращали на то, остаются ли концентраты однородными, или происходит значительное разделение фаз, препятствующее однородному отбору проб. Кроме того, концентраты (по возможности) нагревали до 50 °С и снова охлаждали до 20 °С, и наблюдали, возникает ли необратимое разделение фаз.

Определение вязкости

Динамическую вязкость концентратов смеси анионного ПАВ (А)/анионного ПАВ (В) определяли с помощью вискозиметра Anton Paar MCR302. Концентраты содержали воду и бутилдиэтиленгликоль (BDG), а также смесь анионного ПАВ (А) и анионного ПАВ (В), описанную в Примерах получения. Тестирование вязкости проводили при скоростях сдвига 10, 20 и (при необходимости) 100 с⁻¹ и температурах 20 и 50 °С.

Определение растворимости

ПАВ в исследуемой концентрации в каждом случае в соленой воде с определенным солевым составом перемешивали при 20 - 30 °С в течение 30 мин. После этого смесь поэтапно нагревали, пока не наступала замутненность или разделение фаз. После этого смесь аккуратно охлаждали, и отмечали точку, в которой раствор становился прозрачным, или рассеивание снова становилось незначительным. Эту точку регистрировали как точку помутнения.

При определенных фиксированных температурах регистрировали внешний вид раствора ПАВ в минерализованной воде. Чистые растворы или растворы с незначительным рассеиванием, которые снова становились несколько светлее при слабом сдвиге (но не вспениваются со временем), считаются приемлемыми. Указанные растворы ПАВ с незначительным рассеиванием фильтровали с использованием фильтра с размером пор 2 мкм. Остаток не был обнаружен.

Определение межфазного натяжения

Межфазные натяжения неочищенной нефти и минерализованной воды определяли в присутствии раствора ПАВ при температуре методом центрифугирования с использованием SVT20 от DataPhysics. Для этой цели каплю нефти впрыскивали в капилляр, заполненный минерализованным раствором ПАВ при определенной температуре, и расширение капли наблюдалось приблизительно при 4500 об./мин., и регистрировалось изменение межфазного натяжения с течением времени. Расчет межфазного натяжения IFT (или s_{II}) осуществляют в соответствии с описанием в работе Hans-Dieter Dörfler «Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme» [Межфазные поверхности и коллоидно-дисперсные системы], Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2002 г. с использованием следующей формулы на основании диаметра цилиндра d_z , скорости вращения w , и дифференциала плотности:

$$(d_1-d_2): s_{II} = 0.25 \cdot d_z^3 \cdot w^2 \cdot (d_1-d_2).$$

Градус АНИ (градус Американского нефтяного института) – это условная единица плотности, обычно используемая в США при измерении плотности неочищенной нефти. Ее используют во всем мире для описания свойств неочищенной нефти и в качестве стандарта качества неочищенной нефти. Плотность в градусах АНИ рассчитывается из относительной плотности p_{rel} неочищенной нефти при 60°F (15,56°C), на основании воды, с использованием следующей формулы:

$$\text{Плотность в градусах АНИ} = (141,5 / p_{rel}) - 131,5.$$

Определение подвижности нефти и степени адсорбции ПАВ при экспериментальном обводнении керна

Заранее подготовили неочищенную нефть (например, путем фильтрования и регулирования вязкости добавлением циклогексана) и синтетическую

минерализованную воду (растворение соли, фильтрация, регулирование значения рН, определение солености, дегазация). Осуществляли измерения свойств новых кернов из песчаника в сухом состоянии (масса, объем пор, пористость), а затем их насыщали минерализованной водой. До и после теста на трассировку определяли проникающую способность рассола. Затем осуществляли нагнетание нефти и выдерживание при пластовой температуре. После определения проницаемости нефти и расчета начальной нефтенасыщенности и неснижаемой водонасыщенности керны залили (минерализованной) водой. Химические вещества растворяли в нагнетательной воде и дегазировали. Затем осуществляли нагнетание химических веществ и анализ выходящих потоков (сбор нефтяной и водной фазы, определение удержания ПАВ путем ВЭЖХ-анализа).

Результаты тестирования:

Получили следующие результаты:

Результаты исследования стабильности и вязкости концентратов представлены в Таблице 1:

Таблица 1 Концентраты анионного ПАВ (А)/анионного ПАВ (В)

Прим.	Концентрат ПАВ	Вязкость при 20°C и при различных скоростях сдвига	Вязкость при 50°C и при различных скоростях сдвига	Внешний вид после хранения при 20°C в течение 12 недель	Внешний вид после нагревания до 50 °C
1	Концентрат приблиз. 9 : 1 (по массе) смеси C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a и C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b [содержание ПАВ в концентрате составляло приблиз. 58 мас.%, содержание соразтворителя бутилдиэтиленгликоля составляло приблиз. 13 мас.%, содержание воды	3030 мПа•с (10 с ⁻¹). 1900 мПа•с (20 с ⁻¹). <1000 мПа•с (100 с ⁻¹).	1850 мПа•с (10 с ⁻¹). 1240 мПа•с (20 с ⁻¹). <<1000 мПа•с (100 с ⁻¹).	Однородная жидкотекучая жидкость при 20°C и при низкой скорости сдвига	Однородная жидкотекучая жидкость при 50 °C и при низкой скорости сдвига

	составляло приблиз. 28 мас.%, а содержание соли составляло менее 1 мас.%) ^с				
2	Концентрат приблиз. 8 : 2 (по массе) смеси C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^а и C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^б [содержание ПАВ в концентрате составляло приблиз. 78 мас.%, содержание соразтворителя бутилдиэтиленгликоля составляло приблиз. 8 мас.%, содержание воды составляло приблиз. 13 мас.%, а содержание соли составляло менее 1 мас.%)	830 мПа•с (10 с ⁻¹). 770 мПа•с (20 с ⁻¹). 690 мПа•с (100 с ⁻¹).	290 мПа•с (10 с ⁻¹). 210 мПа•с (20 с ⁻¹). 190 мПа•с (100 с ⁻¹).	Однородная жидкотекучая жидкость при 20°С и при низкой скорости сдвига	Однородная высокотекучая жидкость при 50 °С и при низкой скорости сдвига
3	Концентрат приблиз. 7 : 3 (по массе) смеси C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^а и C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^б [содержание ПАВ в концентрате составляло приблиз. 77 мас.%, содержание соразтворителя бутилдиэтиленгликоля составляло приблиз. 7 мас.%, содержание воды составляло приблиз. 15 мас.%, а содержание соли составляло менее 1 мас.%)	5000 мПа•с (10 с ⁻¹). 4000 мПа•с (20 с ⁻¹). 2170 мПа•с (100 с ⁻¹).	3750 мПа•с (10 с ⁻¹). 2360 мПа•с (20 с ⁻¹). 390 мПа•с (100 с ⁻¹).	Однородная вязкая, жидкотекучая жидкость при 20°С	Однородная вязкая, жидкотекучая жидкость при 50 °С
4	Концентрат приблиз. 6 : 4 (по массе) смеси C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^а и C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^б [содержание ПАВ в концентрате	19900 мПа•с (10 с ⁻¹). 11900 мПа•с (20 с ⁻¹).	4110 мПа•с (10 с ⁻¹). 2560 мПа•с (20 с ⁻¹).	Однородная вязкая и очень низкотекучая жидкость при 20°С и при	Однородная вязкая, жидкотекучая жидкость при

	составляло приблиз. 69 мас.%, содержание воды составляло приблиз. 30 мас.%, а содержание соли составляло менее 1 мас.%)	3200 мПа•с (100 с ⁻¹).	<1000 мПа•с (100 с ⁻¹).	низкой скорости сдвига	50°C и при низкой скорости сдвига
C5	Концентрат C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a в воде [содержание ПАВ в концентрате составляло приблиз. 60 мас.%, содержание воды составляло приблиз. 39 мас.%, а содержание соли составляло менее 1 мас.%)	9600 мПа•с (10 с ⁻¹).	11960 мПа•с (10 с ⁻¹).	Однородная вязкая и очень низкотекучая жидкость при 20°C и при низкой скорости сдвига	Однородная, вязкая и очень низкотекучая жидкость при 50 °C и при низкой скорости сдвига
		5810 мПа•с (20 с ⁻¹).	8300 мПа•с (20 с ⁻¹).		
		2100 мПа•с (100 с ⁻¹).	2500 мПа•с (100 с ⁻¹).		
C6	Концентрат C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b в воде [содержание ПАВ в концентрате составляло приблиз. 69 мас.%, содержание воды составляло приблиз. 30 мас.%, а содержание соли составляло менее 1 мас.%)	6950 мПа•с (10 с ⁻¹).	7290 мПа•с (10 с ⁻¹).	Однородная вязкая и очень низкотекучая жидкость при 20°C и при низкой скорости сдвига	Однородная, вязкая и очень низкотекучая жидкость при 50 °C и при низкой скорости сдвига
		4060 мПа•с (20 с ⁻¹).	4670 мПа•с (20 с ⁻¹).		
		1310 мПа•с (100 с ⁻¹).	1350 мПа•с (100 с ⁻¹).		

а) соответствует анионному ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)NO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 7, y = 0, и M = Na.

б) соответствует анионному ПАВ (В) общей формулы (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M, где R² = C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉, z = 2, и M = Na.

с) как описано в Примере 3а) в разделе "Получение смеси, содержащей анионное ПАВ (А) и анионное ПАВ (В)"

Как видно из Таблицы 1 из Примеров 1 - 3, заявленные концентраты, содержащие смесь анионного ПАВ (А) и анионного ПАВ (В), соразработитель бутилдиэтиленгликоль и воду, приводят к образованию однородных текучих жидкостей при 20 °C после 12 недель. После цикла нагрева-охлаждения какие-либо изменения не наблюдаются. Это хороший показатель стабильности материала при хранении, например, в отдаленных местах, где необходимость в дополнительной работе по гомогенизации означает затратное использование энергии. В случае

таких концентратов и даже при различных отношениях анионного ПАВ (А) и анионного ПАВ (В) полученные вязкости находились в приемлемом диапазоне $<5000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ для обработки/перекачки при 20°C и при низкой скорости сдвига 10 с^{-1} . Увеличение скорости сдвига до более высоких значений или повышение температуры до 50°C приводит к более низким значениям вязкости – например, $<4000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ при 50°C и 10 с^{-1} или $<1000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ при 50°C и 100 с^{-1} . Такое аккуратное нагревание для дальнейшего снижения вязкости является предпочтительным, поскольку для него требуется меньшее количество энергии, и такие температуры не изменяют структуру ПАВ. При воздействии температуры 95°C в течение более длительного времени вязкость намного ниже, однако сульфатная группа также может расщепляться из-за присутствия воды. В Примере 4 показана заявленная смесь ПАВ, но без растворителя, бутилэтиленгликоля. Значения вязкости выше по сравнению с Примерами 1 - 3. Кроме того, концентрат в Примере 4 остается текучим, но менее текучим, чем концентраты в Примерах 1 - 3, в частности при 50°C . Это показывает преимущество присутствия соразтворителя, такого как бутилдиэтиленгликоль. Неожиданно было обнаружено, что заявленная смесь анионного ПАВ (А) и анионного ПАВ (В) в заявленных отношениях все еще приводит к получению концентрата, который при 50°C демонстрирует более низкие значения вязкости при 10, 20 или 100 с^{-1} , чем водные концентраты одиночного анионного ПАВ (А) в сравнительном Примере С5 или анионного ПАВ (В) в сравнительном Примере С6: например, при 50°C и 10 с^{-1} получено значение $4110 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ (Пример 4) по сравнению с $11960 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ (Пример С5) или по сравнению с $7290 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ (Пример С6). Кроме того, реологическое поведение в Примерах 1 - 4 при 50°C и при низкой скорости сдвига намного лучше по сравнению с реологическим поведением в сравнительных Примерах С5 и С6 при 50°C и при низкой скорости сдвига.

В следующем разделе обсуждается поведение растворения описанных ранее концентратов в минерализованной воде. В минерализованную воду с общим содержанием растворенной соли 26100 ч./млн. добавили определенное количество концентрата при 20°C , и смесь перемешивали со скоростью 100 об./мин.

Таблица 2 Результаты тестирования растворимости концентрата анионного ПАВ (А)/анионного ПАВ (В)

Пример	Концентрат ПАВ	Внешний вид 0,52 мас.% концентрата ПАВ (соответствует 0,3 мас.% активного материала, что означает прозрачное растворимое вещество ПАВ) в 26100 ч./млн. TDS (20000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют) после перемешивания со скоростью 100 об./мин. (оборотов в минуту) при 20 °С в течение 4 мин.	0,52 мас.% концентрата ПАВ (соответствует 0,3 мас.% активного материала, что означает прозрачное растворимое вещество ПАВ) в 26100 ч./млн. TDS (20000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют)
1	Концентрат смеси C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a и C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b с отношением приблизительно 9 : 1 (по массе) [содержание ПАВ в концентрате составляло приблиз. 58 мас.%, содержание соразвителя бутилдиэтиленгликоля составляло приблиз. 13 мас.%, содержание воды составляло приблиз. 28 мас.%, а содержание соли составляло менее 1 мас.%] ^c	Полное растворение	Прозрачное растворимое вещество

- а) соответствует анионному ПАВ (А) общей формулы (I) $R^1-O-(CH_2C(CH_3)HO)_x-(CH_2CH_2O)_y-SO_3M$, где $R^1 = C_{16}H_{33}/C_{18}H_{37}$, $x = 7$, $y = 0$, и $M = Na$.
- б) соответствует анионному ПАВ (В) общей формулы (II) $R^2-O-(CH_2CH_2O)_z-SO_3M$, где $R^2 = C_{12}H_{25}/C_{14}H_{29}$, $z = 2$, и $M = Na$.
- с) как описано в Примере 3а) в разделе "Получение смеси, содержащей анионное ПАВ (А) и анионное ПАВ (В)"

Как видно из Таблицы 2 из Примера 1, заявленный концентрат, содержащий заявленную смесь анионного ПАВ (А) C16C18 – 7 PO – SO₄Na и анионного ПАВ (В) C12C14 – 2 EO – SO₄Na, соразтворитель бутилдиэтиленгликоль и воду, может быстро растворяться в 26100 ч./млн. TDS (total dissolved salt, общее солесодержание) при 20°C. Получают прозрачное растворимое вещество.

Кроме того, данные по тестированию растворимости различных растворов ПАВ представлены в Таблице 3 и Таблице 4. ПАВ могут быть растворены, например, следующим образом: один объем минерализованной воды с TDS 6100 ч./млн., содержащей 0,6 мас.% растворенного состава ПАВ смешивают с тем же объемом минерализованной воды с 6100 ч./млн. TDS, содержащей 60000 ч./млн. растворенного Na₂CO₃ при 20 °C (см. Таблицу 3). Затем раствор нагревают до 62°C.

Таблица 3 Растворимость различных ПАВ в минерализованной воде с TDS 36100 ч./млн. (общее солесодержание) при 20 и 62 °C.

Пример	Состав ПАВ в минерализованной воде, содержащий 36100 ч./млн. TDS (30000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют).	Внешний вид при 20°C	Внешний вид при 62°C
С1	0.30 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^а , 0.08 мас.% бутилдиэтиленгликоля	Прозрачный раствор	Мутный и неоднородный раствор
2	0.18 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^а , 0.12 мас.% C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^б , 0.04 мас.% бутилдиэтиленгликоля	Прозрачный раствор	Прозрачный раствор

C3	0.15 мас.% C16C18 - 7BuO - 7 PO - 15 EO - SO ₄ Na, 0.15 мас.% iC13 - 6 EO - H, 0.09 мас.% бутилдиэтиленгликоля	Раствор с незначительным рассеиванием	Раствор с рассеиванием, но однородный
C4	0.18 мас.% C16C18 - 7 PO - SO ₄ Na ^a , 0.12 мас.% iC13 - 6 EO - H, 0.04 мас.% бутилдиэтиленгликоля	Раствор с незначительным рассеиванием	Мутный и неоднородный раствор
5	0.18 мас.% C16C18 - 22 PO - SO ₄ Na ^c , 0.12 мас.% C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b	Прозрачный раствор	Прозрачный раствор
6	0.18 мас.% C16C18 - 15 PO - 7 EO - SO ₄ Na ^d , 0.12 мас.% C12C14 - 2 EO - SO ₄ Na ^b	Прозрачный раствор	Прозрачный раствор

a) соответствует анионному ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 7, y = 0, и M = Na.

b) соответствует анионному ПАВ (В) общей формулы (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M, где R² = C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉, z = 2, и M = Na.

c) соответствует анионному ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 22, y = 0, и M = Na.

d) соответствует анионному ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 15, y = 7, и M = Na.

Как видно из Таблицы 3 из сравнительного Примера С1, анионное ПАВ (А) C16C18 - 7 PO - SO₄Na в присутствии соразтворителя бутилдиэтиленгликоля является растворимым при 20°C в минерализованной воде с 36100 ч./млн. TDS, но более не растворимым при 62°C. Напротив, заявленная смесь анионного ПАВ (А) C16C18 - 7 PO - SO₄Na и анионного ПАВ (В) C12C14 - 2 EO - SO₄Na и соразтворителя бутилдиэтиленгликоля при тех же условиях демонстрирует гораздо лучшие свойства, как показано в Примере 2: при 20°C и при 62°C получают прозрачное растворимое вещество. В сравнительном Примере С3 показана другая система ПАВ, содержащая анионное ПАВ C16C18-7BuO-7PO-15EO-SO₄Na (в соответствии с известным уровнем техники, WO 11110503 A1) и неионогенное ПАВ iC13-6EO-H (эквивалентное Lutensol® TO6 производства BASF). Наблюдаемое поведение раствора не является идеальным, но приемлемым: замутнение при 20 °C и при 62 °C, но были получены однородные растворы. В сравнительном Примере С4 показано, что комбинация анионного ПАВ (А) C16C18 - 7 PO - SO₄Na с неионогенным ПАВ iC13-6EO-H (эквивалентным Lutensol® TO6

производства BASF) уступает заявленной смеси ПАВ, описанной в Примере 2: в то время как в Примере 2 при 62 °С получили прозрачное растворимое вещество, в Примере С4 наблюдался мутный и неоднородный раствор. Закачка мутного и неоднородного раствора приводит к разделению материала (ПАВ не нагнетает нефть, а застревает в пласте) и материал даже может закупорить зону нагнетания. Примеры 5 и 6 показывают, что при использовании и других заявленных смесей ПАВ получают чистые растворы при TDS 36100 ч./млн. и при 20°С или 62 °С: при использовании анионного ПАВ (А) C16C18 – 22 PO – SO₄Na и анионного ПАВ (В) C12C14-2 EO - SO₄Na или анионного ПАВ (А) C16C18 – 15 PO – 7 EO – SO₄Na и анионного ПАВ (В) C12C14 - 2 EO - SO₄Na получают чистые растворы.

Таблица 4 Растворимость различных ПАВ в минерализованной воде с TDS 26100 ч./млн. (общее солесодержание) при 20 и 62 °С.

Пример	Состав ПАВ в минерализованной воде, содержащей 26100 ч./млн. TDS (20000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют)	Внешний вид при 20°С	Внешний вид при 62°С
1	0,27 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0,03 мас.% C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b , 0,07 мас.% бутилэтиленгликоля	Прозрачное растворимое вещество	Прозрачное растворимое вещество
2	0,18 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0,12 мас.% C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b , 0,04 мас.% бутилэтиленгликоля	Прозрачное растворимое вещество	Прозрачное растворимое вещество
С3	0,18 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0,12 мас.% iC13 – 6 EO – H, 0,04 мас.% бутилэтиленгликоля	Прозрачное растворимое вещество	Мутный, неоднородный раствор

а) соответствует анионному ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 7, y = 0, и M = Na.

б) соответствует анионному ПАВ (В) общей формулы (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M, где R² = C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉, z = 2, и M = Na.

Как видно из Таблицы 4 из Примеров 1 и 2, заявленная смесь анионного ПАВ (А) C16C18 – 7 PO – SO₄Na и анионного ПАВ (В) C12C14 – 2 EO – SO₄Na и соразстворителя бутилдиэтиленгликоля при низкой солёности (26100 ч./млн. TDS в Таблице 4 по сравнению с 36100 ч./млн. TDS в Таблице 3) демонстрирует хорошие

свойства растворимости: при 20°C и при 62°C получают прозрачное растворимое вещество. В сравнительном Примере С3 показано, что комбинация анионного ПАВ (А) С16С18 - 7 РО - SO₄Na с неионогенным ПАВ iC13-6EO-H (эквивалентным Lutensol® Т06 производства BASF) уступает заявленной смеси ПАВ, описанной в Примере 2: в то время как в Примере 2 при 62 °С получили прозрачное растворимое вещество, в Примере С4 наблюдался мутный и неоднородный раствор. Закачка мутного и неоднородного раствора приводит к разделению материала (ПАВ не нагнетает нефть, а застревает в пласте) и материал даже может закупорить зону нагнетания.

В следующем разделе исследуют уменьшение межфазного натяжения между минерализованной водой и неочищенной нефтью (см. Таблицу 5). Используют неочищенную нефть, богатую парафином, которая затвердевает при 50 °С. Градус АНИ неочищенной нефти <29. Измерения (метод вращающейся капли) получают при температуре месторождения 62 °С.

Таблица 5 Межфазные натяжения с неочищенной нефтью в присутствии анионного ПАВ (А)/анионного ПАВ (В)

Пример	Состав ПАВ	Солевой раствор	Межфазное натяжение при 62 °С	Растворимость ПАВ в солевом раствор при 62 °С
1	0.18 мас.% С16С18 – 7 РО – SO ₄ Na ^а , 0.12 мас.% С12С14 – 2 ЕО – SO ₄ Na ^б , 0.04 мас.% бутилдиэтиленгликоля	30000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.002 мН/м	Прозрачное растворимое вещество
2	0.27 мас.% С16С18 – 7 РО – SO ₄ Na ^а , 0.03 мас.% С12С14 – 2 ЕО – SO ₄ Na ^б , 0.07 мас.% бутилдиэтиленгликоля	20000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в	0.004 мН/м	Прозрачное растворимое вещество

		основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют		
3	0.27 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0.03 мас.% C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b , 0.07 мас.% бутилдиэтиленгликоля	15000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.007 мН/м	Прозрачное растворимое вещество
4	0.12 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0.08 мас.% C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b , 0.03 мас.% бутилдиэтиленгликоля	25000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.006 мН/м	Прозрачное растворимое вещество
5	0.18 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0.02 мас.% C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b , 0.05 мас.% бутилдиэтиленгликоля	25000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.001 мН/м	Прозрачное растворимое вещество

6	0.18 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0.02 мас.% C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b , 0.05 мас.% бутилдиэтиленгликоля	20000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.003 мН/м	Прозрачное растворимое вещество
---	---	---	------------	---------------------------------

а) соответствует анионному ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 7, y = 0, и M = Na.

б) соответствует анионному ПАВ (В) общей формулы (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M, где R² = C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉, z = 2, и M = Na.

Как видно из Таблицы 5 из Примеров 1 - 6, заявленная смесь анионного ПАВ (А) C16C18 – 7 PO – SO₄Na и анионного ПАВ (В) C12C14 – 2 EO – SO₄Na и соразработителя бутилдиэтиленгликоля демонстрирует при различных соленостях (15000 - 30000 ч./млн. Na₂CO₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей, в основном, NaCl и NaHCO₃, поливалентные катионы отсутствуют) при различных отношениях ПАВ (9 : 1 или 6 : 4 по массе анионного ПАВ (А) к анионному ПАВ (В); примеры 2,3,5 и 6 по сравнению с Примером 1 и 4) и при различных концентрациях (0,2% - 0,3 мас.% анионного ПАВ (А) к анионному ПАВ (В); Примеры 4 - 6 по сравнению с Примерами 1 - 3) необходимое сверхнизкое межфазное натяжение <0,01 мН/м при 62 °С. Кроме того, все растворы ПАВ хорошо растворимы при температуре 62 °С в описанных растворах минерализованной воды.

Наконец, было проведено экспериментальное обводнение зерна с использованием зерна из песчаника для определения скорости мобилизации нефти и скорости адсорбции описанных составов ПАВ в присутствии анионного полиакриламида (аРАМ; аРАМ используют для контроля подвижности). Для экспериментального обводнения зерна использовали керны бентхаймского песчаника (12,01 x 1,49 дюйма; пористость 24%; объем порового пространства 82 мл) при 62 °С. Керны были насыщены минерализованной водой. Осуществляли определение проницаемости рассола (путем радиоизотопного анализа) была

определена: приблизительно 2100 мД для всех кернов. В керн осуществляли нагнетание неочищенной нефти (богатой парафином) и выдерживание при 62°C. Затем начинали экспериментальное обводнение керна. Для всех кернов наблюдалась эффективность извлечения с помощью воды (количество нефти, добытое в результате заводнения) в очень близком диапазоне: 53 - 58% исходного количества нефти в пласте. Закачивали оторочку щелочного поверхностно-активного полимера (0,3 объема порового пространства), а затем – оторочку щелочного полимера. В Таблице 6 показаны результаты для различных составов ПАВ.

Таблица 6 Скорость мобилизации нефти и скорость адсорбции составов ПАВ в присутствии АРАМ (3000 ч./млн.) при 62 °С в керне из песчаника, содержащем неочищенную нефть, богатую парафином, и минерализованную воду

Пример	Состав ПАВ	Солевой раствор	Адсорбция ПАВ	Совокупная эффективность извлечения нефти
1	0.18 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0.12 мас.% C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b , 0.04 мас.% бутилдиэтиленгликоля	30000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0,036 мг ПАВ на г породы	97,9 % исходного количества нефти в пласте
2	0.27 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0.03 мас.% C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b , 0.07 мас.% бутилдиэтиленгликоля	20000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.035 мг ПАВ на г породы	98.4 % исходного количества нефти в пласте
3	0.18 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0.02 мас.% C12C14 – 2 EO	20000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси,	0.026 мг ПАВ на г породы	97.5 % исходного

	– SO ₄ Na ^b , 0.05 мас. % бутилдиэтиленгликоля	содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют		количества нефти в пласте
C4	0.15 мас. % C16C18 - 7BuO - 7 PO - 15 EO - SO ₄ Na, 0.15 мас. % iC13 – 6 EO – H, 0.09 мас. % бутилдиэтиленгликоля	20000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.104 мг ПАВ на г породы	80.3 % исходного количества нефти в пласте

а) соответствует анионному ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 7, y = 0, и M = Na.

б) соответствует анионному ПАВ (В) общей формулы (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M, где R² = C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉, z = 2, и M = Na.

Как видно из Таблицы 6 из Примеров 1 - 3, заявленная смесь анионного ПАВ (А) C16C18 – 7 PO – SO₄Na и анионного ПАВ (В) C12C14 – 2 EO – SO₄Na и соразработителя бутилдиэтиленгликоля демонстрирует при различных соленостях (20000 - 30000 ч./млн. Na₂CO₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей, в основном, NaCl и NaHCO₃, поливалентные катионы отсутствуют) при различных отношениях ПАВ (9 : 1 или 6 : 4 по массе анионного ПАВ (А) к анионному ПАВ (В); примеры 2 и 3 по сравнению с Примером 1) и при различных концентрациях (0,2% - 0,3 мас. % анионного ПАВ (А) к анионному ПАВ (В); пример 3 по сравнению с Примерами 1 - 2) неожиданно высокую совокупную эффективность извлечения нефти (общий объем извлеченной нефти): ≥97,5% исходного количества нефти в пласте. В то же время, скорость адсорбции ПАВ при <0,05 мг на г породы является неожиданно низкой. В сравнительном Примере С4 показана другая система ПАВ, содержащая анионное ПАВ C16C18-7BuO-7PO-15EO-SO₄Na (в соответствии с известным уровнем техники, WO 11110503 A1) и неионогенное ПАВ iC13-6EO-H (эквивалентное Lutensol® Т06 производства BASF). Результаты хорошие (0,1 мг адсорбированного ПАВ на г породы, общая степень извлечения нефти в пределах 80% исходного количества нефти в пласте),

но хуже по сравнению с неожиданно высоким результатами из Примеров 1 - 3. Более низкая скорость адсорбции ПАВ и более высокая общая степень извлечения нефти являются преимуществом с точки зрения того, чтобы сделать химический метод повышения нефтеотдачи более доходным и более экономически целесообразным для оператора.

В Таблице 6 не показана природная нефтедобыча с использованием щелочного поверхностно-активного полимера (дополнительное количество нефти, извлеченное из одинакового объема пор после окончания закачки оторочки щелочного поверхностно-активного полимера):

- Пример 1: 36,4 % исходного количества нефти в пласте
- Пример 2: 40,0 % исходного количества нефти в пласте
- Пример 3: 40,6 % исходного количества нефти в пласте
- Сравнительный пример С4: 19,8 % исходного количества нефти в пласте

Это показывает, что в Примерах 1 - 3 из первого объема порового пространства извлекается основное количество нефти, мобилизованной химикатами. Это является преимуществом для оператора (быстрая добыча нефти, быстрая окупаемость инвестиций). В сравнительном Примере С4, значительное количество нефти получают позже.

Ниже приведены сравнительные примеры с учетом принципов, описанных в US 2016/0215200 A1. В пункте [0129] US 2016/0215200 A1, указано, что «состав для добычи углеводородов может включать неорганическую соль (например, карбонат натрия (Na_2CO_3), хлорид натрия (NaCl) или хлорид кальция (CaCl_2))». В пункте 13 формулы изобретения US 2016/0215200 A1 указано, что «жесткость соляного раствора составляет, по меньшей мере, 0,5 масс. %». В Таблице 2 US 2016/0215200 A1, описана синтетическая морская вода, содержащая 2,7 мас.% NaCl , 0,13 мас.% CaCl_2 , 1,12 мас.% $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ и 0,48 мас.% Na_2SO_4 , которую использовали в ходе тестов, описанных в US 2016/0215200 A1.

Получили синтетическую воду из Таблицы 2 US 2016/0215200 A1 без Na_2CO_3 при 20 °C, она была прозрачной, в то время как добавление 20000 ч./млн. Na_2CO_3 при 20 °C сразу же приводило к помутнению. После хранения в течение 44 ч. при 20 °C образовался массивный осадок в результате объединения карбоната

натрия с синтетической морской водой и хранения в течение приблизительно 2 дней.

Такое помутнение или осаждение имеет критическое значение, так как осадок может закупорить пористые породы залежей, что может негативно повлиять на добычу нефти. В документе US 2016/0215200 A1 не описано, каким образом можно избежать такого помутнения или осаждения.

В документе US 2016/0215200 A1 описана комбинация алкилпропоксисульфата со вторым анионным ПАВ из группы алкилпропоксиэтоксисульфатов или из группы алкилэтоксисульфатов. В разделе [0056] US 2016/0215200 описано, что второе анионной ПАВ должно предпочтительно содержать, по меньшей мере, 6 единиц алкокси. В разделе [0057] US 2016/0215200 A1 описано, что количество единиц алкокси не должно быть слишком малым. В Таблице 4 и Таблице 5 US 2016/0215200 A1 описаны алкилэтоксисульфаты с 7 этоксигруппами (iC13 – 7 EO – сульфат и C12C13 – 7 EO – сульфат). Их объединяли с алкилпропоксисульфатом C16C17 – 7 PO – сульфат. В разделе [0151] и Таблице 5 US 2016/0215200 A1 показано, что эти комбинации (C16C17 – 7 PO – сульфат с iC13 – 7 EO – сульфатом или C16C17 – 7 PO – сульфат с C12C13 – 7 EO – сульфатом) используют в концентрациях, по меньшей мере, 1 мас.%, при комнатной температуре и в синтетической морской воде. Было заявлено, что такие смеси являются оптимальными. При более высокой солености (при солености, превышающей соленость морской воды в 2 раза) такие комбинации не обеспечивали оптимальных смесей при комнатной температуре, как показано в Таблице 5 US 2016/0215200 A1. В разделе [0160] US 2016/0215200 A1 описано, что при более высокой температуре 50°C в качестве оптимальной смеси была выбрана другая комбинация ПАВ C12C13 – 7 PO – сульфат и C12C13 – 7 EO – сульфат (отношение 83 : 17) (см. Пример 2 US 2016/0215200: использовали концентрацию ПАВ 0,6 мас.% и осуществляли анализ солености в диапазонах, близких солености морской воды в тестах фазового поведения с использованием неочищенной нефти при 50°C).

В соответствии с описанием в пункте 1 формулы изобретения US 2016/0215200 A1 синтезировали и сравнивали следующие ПАВ:

- iC16 – 7 PO – сульфат (iC16 – алкильная группа 2-гексилдецил и имеет степень разветвленности 1)

- iC12 – 7 PO – сульфат (iC12 – алкильная группа 2-бутилоктил и имеет степень разветвленности 1)
- iC12 – 7 EO – сульфат (iC12 – алкильная группа 2-бутилоктил и имеет степень разветвленности 1)

Исследуют уменьшение межфазного натяжения между минерализованной водой и неочищенной нефтью (см. Таблицу 7). Используют неочищенную нефть, богатую парафином, которая затвердевает при 50 °С. Градус АНИ неочищенной нефти <29. Измерения (метод вращающейся капли) производят при температуре месторождения 62 °С.

Таблица 7 Межфазные натяжения с неочищенной нефтью в присутствии анионного ПАВ (А)/анионного ПАВ (В) и сравнение с ПАВ, описанными в US 2016/0215200 А1

Пример	Состав ПАВ	Солевой раствор	IFT при 62°С	Растворимость ПАВ в солевом растворе при 62°С
C1	0.255 мас.% iC16 – 7 PO – SO ₄ Na, 0.045 мас.% iC12 – 7 EO – SO ₄ Na	Синтетическая морская вода, как описано в Таблице 2 US 2016/0215200	Не определен из-за аспектов растворимости	С большим рассеиванием до легкого помутнения
C2	0.15 мас.% iC16 – 7 PO – SO ₄ Na, 0.15 мас.% iC12 – 7 EO – SO ₄ Na	Синтетическая морская вода, как описано в Таблице 2 US 2016/0215200	0.187 мН/м	Прозрачное растворимое вещество
C3	0.15 мас.% iC16 – 7 PO – SO ₄ Na, 0.15 мас.% iC12 – 7 EO – SO ₄ Na	Синтетическая морская вода, как описано в Таблице 2 US 2016/0215200, разбавленная дистиллированной водой до солености 31100 ч./млн. TDS	0.225 мН/м	Прозрачное растворимое вещество

C4	0.25 мас.% iC12 – 7 PO – SO ₄ Na, 0.05 мас.% iC12 – 7 EO – SO ₄ Na	Синтетическая морская вода, как описано в Таблице 2 US 2016/0215200	0.168 мН/м	Прозрачное растворимое вещество
5	0.18 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0.02 мас.% C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b , 0.05 мас.% бутилдиэтиленгликоля	25000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.001 мН/м	Прозрачное растворимое вещество
C6	0.25 мас.% iC12 – 7 PO – SO ₄ Na, 0.05 мас.% iC12 – 7 EO – SO ₄ Na	25000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.118 мН/м	Прозрачное растворимое вещество

а) соответствует анионному ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-(CH₂CH₂O)_y-SO₃M, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 7, y = 0, и M = Na.

б) соответствует анионному ПАВ (В) общей формулы (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-SO₃M, где R² = C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉, z = 2, и M = Na.

Как показано в Таблице 7, лишь составом ПАВ, описанным в Примере 5, обеспечивалось необходимое сверхнизкое межфазное натяжение с неочищенной нефтью при 62 °С. Другие сравнительные примеры С1 – С4 и С6 содержат составы ПАВ, описанных в US 2016/0215200 А1. В начале в исследовании использовали синтетическую морскую воду в соответствии с описанием в US 2016/0215200 А1. Как показано в сравнительном Примере С1, при отношении 85 : 15, 3000 ч./млн., iC16 - 7PO - сульфат к С12 – 7 EO – сульфат, растворимость при 62 °С была недостаточной. Затем отношение изменялось до 1 : 1, получили прозрачное растворимое вещество (см. С2), однако межфазное натяжение оставалось более 0,1 мН/м. При снижении солёности до TDS 31100 ч./млн. (см. С3) не было обеспечено дальнейшее снижение межфазного натяжения. Была использована другая

комбинация ПАВ, описанная в US 2016/0215200 A1, так как она использовалась при повышенных температурах: 3000 ч./млн. при отношении 83:17 iC12 - 7PO - сульфат к iC12 - 7EO - сульфат. В отличие от сравнительного примера C1, такая композиция ПАВ с избытком алкилпропоксисульфата, используемая в сравнительном Примере C4, обладала достаточной растворимостью. Тем не менее, межфазное натяжение все еще оставалось более 0,1 мН/м. Тем не менее, было начато еще одно испытание, и вместо синтетической морской воды использовали Na_2CO_3 . Как показано в сравнительном Примере C6, межфазное натяжение незначительно уменьшилось и осталось более 0,1 мН/м. При идентичных условиях при использовании заявленного состава ПАВ по настоящему изобретению, описанного в Примере 5, обеспечивались необходимые результаты.

Кроме того, синтезировали и испытывали другие ПАВ. Исследуют уменьшение межфазного натяжения между минерализованной водой и неочищенной нефтью (см. Таблицу 8). Используют неочищенную нефть, богатую парафином, которая затвердевает при 50 °С. Градус АНИ неочищенной нефти <29. Измерения (метод вращающейся капли) получают при температуре месторождения 62 °С и при указанных значениях (например, через 1 ч.).

Таблица 8 Межфазные натяжения с неочищенной нефтью в присутствии анионного ПАВ (А)/анионного ПАВ (В)

Пример	Состав ПАВ	Солевой раствор	IFT при 62°C	Растворимость ПАВ в солевом растворе при 62°C
1	0.27 мас.% C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0.03 мас.% C12C14 – 4 EO – SO ₄ Na ^f , 0.07 мас.% бутилдиэтиленгликоля	25000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.005 мН/м	Прозрачное растворимое вещество
2	0.27 мас.% C16C18 – 7 PO – 5 EO – SO ₄ Na ^e , 0.03 мас.% C12C14 – 2 EO –	25000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном	0.004 мН/м	Прозрачное растворимое вещество

	SO ₄ Na ^b , 0.07 мас. % бутилдиэтиленгликоля	NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют		
3	0.18 мас. % C16C18 – 7 PO – SO ₄ Na ^a , 0.02 мас. % C12C14 – 4 EO – SO ₄ Na ^f , 0.05 мас. % бутилдиэтиленгликоля	25000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.006 мН/м	Прозрачное растворимое вещество
4	0.18 мас. % C16C18 – 7 PO – 5 EO – SO ₄ Na ^e , 0.02 мас. % C12C14 – 2 EO – SO ₄ Na ^b , 0.05 мас. % бутилдиэтиленгликоля	25000 ч./млн. Na ₂ CO ₃ в сочетании с 6100 ч./млн. солевой смеси, содержащей в основном NaCl и NaHCO ₃ , поливалентные катионы отсутствуют	0.003 мН/м	Прозрачное растворимое вещество

а) соответствует анионному ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-
(CH₂CH₂O)_y-SO₃M, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 7, y = 0, и M = Na.

б) соответствует анионному ПАВ (В) общей формулы (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-
SO₃M, где R² = C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉, z = 2, и M = Na.

е) соответствует анионному ПАВ (А) общей формулы (I) R¹-O-(CH₂C(CH₃)HO)_x-
(CH₂CH₂O)_y-SO₃M, где R¹ = C₁₆H₃₃/C₁₈H₃₇, x = 7, y = 5, и M = Na.

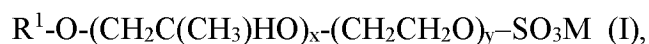
ф) соответствует анионному ПАВ (В) общей формулы (II) R²-O-(CH₂CH₂O)_z-
SO₃M, где R² = C₁₂H₂₅/C₁₄H₂₉, z = 4, и M = Na

Как показано в Таблице 8, с использованием нескольких других заявленных комбинаций ПАВ в пластовых условиях были получены прозрачные растворы и значения сверхнизкого межфазного натяжения в присутствии неочищенной нефти (Пример 1 - 4: 0,003 - 0,006 мН/м) при низких концентрациях ПАВ << 1 мас. % (Пример 1 - 4: 0,2 - 0,3 мас. %). По сравнению с комбинациями ПАВ из Таблицы 5, анионное ПАВ (А) общей формулы (I) имеет дополнительный блок EO (Примеры 2 и 4: y = 5), или анионное ПАВ (В) общей формулы (II) имеет более длинный EO блок (Пример 1 и 3: z = 4). Это показывает, что может использоваться более широкий спектр ПАВ.

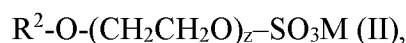
Формула изобретения

1. Способ добычи нефти из подземных месторождений нефти, при котором водно-солевой состав поверхностно-активного вещества (ПАВ), содержащий смесь ПАВ, для снижения межфазного натяжения между нефтью и водой до $< 0,1$ мН/м при температуре месторождения, предпочтительно сниженной до $< 0,05$ мН/м при температуре месторождения, закачивают в месторождение нефти через, по меньшей мере, одну нагнетательную скважину, а неочищенную нефть отводят из месторождения через, по меньшей мере, одну эксплуатационную скважину, при этом смесь ПАВ содержит:

по меньшей мере, одно анионное ПАВ (А) общей формулы (I)



и, по меньшей мере, одно анионное ПАВ (В) общей формулы (II)



где анионное ПАВ (А) и анионное ПАВ (В) присутствуют в смеси ПАВ в отношении 99:1 - 51:49 по массе,

где

R^1 означает первичный неразветвленный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный алифатический гидрокарбильный радикал с 16 - 18 атомами углерода;

R^2 означает первичный неразветвленный или разветвленный, предпочтительно неразветвленный, насыщенный алифатический гидрокарбильный радикал с 12 - 17 атомами углерода;

M означает Na, K, NH_4 или $NH(CH_2CH_2OH)_3$;

x означает число 3 - 25; и

y означает число 0 - 20; и

z означает число 1 - 30;

где общая сумма $x + y$ означает число 3 - 35, а алкоксилатные группы $x+y$ могут быть расположены с неравномерным распределением, чередуясь или блоками,

и при этом водно-солевой состав ПАВ дополнительно содержит основание, которое предпочтительно выбирают из гидроксидов щелочных металлов, таких как гидроксид натрия или гидроксид калия, или из карбонатов, таких как карбонат натрия или бикарбонат натрия, или из N-содержащих соединений, таких как аммиак, этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, гидроксид холина или ацетат холина, или смесь двух или более указанных оснований.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что водно-солевой состав ПАВ содержит умягченную воду.

3. Способ по п. 1 или 2, **отличающийся тем**, что концентрация смеси ПАВ составляет 0,03% - 0,99 мас.%, предпочтительно 0,05% - 0,49 мас.%, из расчета на общее количество водно-солевого состава ПАВ.

4. Способ по любому из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что отношение анионного ПАВ (А) к анионному ПАВ (В) составляет 95:5 - 55:45 по массе, предпочтительно 95:5 - 65:35 по массе, более предпочтительно 95:5 - 75:25 по массе.

5. Способ по любому из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что водно-солевой состав ПАВ дополнительно содержит основание, которое выбирают из карбонатов, таких как карбонат натрия или бикарбонат натрия.

6. Способ по любому из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что осуществляют, по меньшей мере, одно из следующих условий:

R¹ означает первичный неразветвленный, насыщенный или ненасыщенный, предпочтительно насыщенный, алифатический гидрокарбильный радикал с 16 - 18 атомами углерода;

R² означает первичный неразветвленный, насыщенный, алифатический гидрокарбильный радикал с 12 - 17, предпочтительно с 12 - 14 атомами углерода;

M означает Na;

x означает число 3 - 15;

y означает число 0 - 10;

z означает число 1 - 5;

общая сумма x + y означает число 3 - 25.

7. Способ по п. 6, **отличающийся тем**, что

R^1 означает первичный неразветвленный, насыщенный, алифатический гидрокарбильный радикал с 16 - 18 атомами углерода;

R^2 означает первичный неразветвленный, насыщенный, алифатический гидрокарбильный радикал с 12 - 14 атомами углерода;

M означает Na;

x означает число 3 - 15;

y означает число 0 - 10;

z означает число 1 - 5; и

общая сумма $x + y$ означает число 3 - 25.

8. Способ по п. 7, **отличающийся тем**, что z означает число 1 - 5.

9. Способ по любому из пп. 1 - 8, **отличающийся тем**, что водный состав ПАВ дополнительно содержит загущающий полимер, предпочтительно из группы биополимеров или из группы сополимеров на основе акриламида.

10. Способ по любому из пп. 1 - 9, **отличающийся тем**, что подземное месторождение нефти состоит из песчаника, а температура месторождения составляет менее 90 °С, предпочтительно менее 80 °С и наиболее предпочтительно менее 70 °С.

11. Способ по любому из пп. 1 - 10, **отличающийся тем**, что водно-солевой состав ПАВ получают из концентрата, содержащего смесь ПАВ, как описано в любом из пп. 1 - 9 и, по меньшей мере, воду и/или соразтворитель, предпочтительно 50 мас.% - 90 мас.% смеси ПАВ, 5 мас.% - 30 мас.% воды и 5 мас.% - 20 мас.% соразтворителя, из расчета на общее количество концентрата.

12. Способ по п. 11, **отличающийся тем**, что

а) соразтворитель выбирают из группы алифатических спиртов с 3 - 8 атомами углерода или из группы алкилмоноэтиленгликолей, алкилдиэтиленгликолей или алкилтриэтиленгликолей, где алкильный радикал представляет собой алифатический гидрокарбильный радикал с 3 - 6 атомами углерода;

и/или

- b) вязкость концентрата составляет <15000 мПа•с, предпочтительно <10000 мПа•с, более предпочтительно <5000 мПа•с, наиболее предпочтительно <3000 мПа•с при 50 °С и при 10 с⁻¹;

и/или

- c) количество сорастворителя по массе равно или меньше количества воды по массе.

13. Смесь ПАВ, как описано в любом из пп. 1 - 9.

14. Способ получения смеси ПАВ анионного ПАВ (А) общей формулы (I) и анионного ПАВ (В) общей формулы (II) по п. 13, **отличающийся тем**, что анионное ПАВ (А) и анионное ПАВ (В) получают по отдельности путем алкоксилирования спиртов R^1OH и R^2OH в емкости, с последующим сульфатированием с использованием триоксида серы в реакторе пленочного типа (включая последующий этап нейтрализации), и в заключение смешивают.

15. Концентрат, содержащий смесь ПАВ, как описано в любом из пп. 1 - 9 и дополнительно содержащий, по меньшей мере, воду и/или сорастворитель.

16. Концентрат по п. 15, **отличающийся тем**, что концентрат содержит 50 мас.% - 90 мас.% смеси ПАВ, 5 мас.% - 30 мас.% воды и 5 мас.% - 20 мас.% сорастворителя, из расчета на общее количество концентрата.

17. Концентрат по п. 15 или 16, **отличающийся тем**, что

- a) сорастворитель выбран из группы алкилмоноэтиленгликолей, алкилдиэтиленгликолей или алкилтриэтиленгликолей, где алкильный радикал представляет собой первичный неразветвленный насыщенный алифатический гидрокарбильный радикал с 4 атомами углерода;

и/или

- b) вязкость концентрата составляет <15000 мПа•с, предпочтительно <10000 мПа•с, более предпочтительно <5000 мПа•с, наиболее предпочтительно <3000 мПа•с при 50 °С и при 10 с⁻¹;

и/или

- c) количество сорастворителя по массе равно или меньше количества воды по массе.

18. Применение смеси ПАВ по п. 13 или концентрата по любому из пп. 15 - 17 при добыче нефти из подземных месторождений нефти.