

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202091106** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.12.31

(51) Int. Cl. **C09K 8/584** (2006.01)
E21B 43/22 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.05.29

**(54) СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПОДЗЕМНЫХ ПЛАСТОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

(96) 2020000044 (RU) 2020.05.29
(71) Заявитель:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (ПАО "СИБУР
ХОЛДИНГ") (RU)**

(72) Изобретатель:
**Ленёв Денис Алексеевич, Ануфриев
Роман Викторович, Талашманова
Юлия Сергеевна (RU)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу увеличения добычи нефти из подземных пластов в условиях высокой солености и/или жесткости подземных вод при использовании по меньшей мере двух составов ПАВ, каждый из которых содержит по меньшей мере одно ПАВ на основе спирта Гербе, соответствующее общей формуле $R_1-O-(N)_n-(A)_x-(B)_y-XY-M^+$, где R_1 представляет собой линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный алифатический и/или ароматический углеводородный остаток с 5 до 50 атомов углерода; N представляет собой 1,2-гексиленокси-, 1,2-пентиленокси- или 1,2-бутиленоксигруппу; A представляет собой 1,2-пропиленоксигруппу; B представляет собой этиленоксигруппу; n представляет собой целое или дробное число от 0 до 10; x представляет собой целое или дробное число от 2 до 60; y представляет собой целое или дробное число от 0 до 60; а сумма $x+y+n$ лежит в пределах от 2 до 130; X представляет собой алкиленовую группу с 0 до 10 атомов углерода; M^+ представляет собой катион и Y^- выбирают из группы: сульфатные группы, сульфонатные группы и карбоксилатные группы и по меньшей мере один анионный ПАВ на основе сульфоната. Изобретение также относится к набору для осуществления способа согласно настоящему изобретению, включающему упомянутые по меньшей мере два состава ПАВ. Технический результат настоящего изобретения - достижение показателя дополнительного вытеснения нефти по меньшей мере 30%, обеспечивается за счет поддержания отношения количества этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) во втором по порядку введения составе, к количеству этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в первом по порядку введения составе, в диапазоне от 1,1 и до 10.

A1

202091106

202091106

A1

СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПОДЗЕМНЫХ ПЛАСТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу увеличения нефтеотдачи подземных пластов при использовании составов поверхностно-активных веществ на основе спиртов Гербе в условиях высокой солености и/или жесткости подземных вод.

Уровень техники

Известным способом нефтедобычи из подземных пластов является бурение скважин с последующим извлечением нефтяной смеси на поверхность. При использовании традиционных методов добычи нефть вытесняется из пластов за счет естественного давления пласта, что позволяет добывать только часть той нефти, что находится в залежах. Однако, в связи с истощением месторождений встает вопрос об увеличении нефтедобычи, за счет применения новых технологий и методов.

На сегодняшний день существует множество различных методов увеличения нефтеотдачи (МУН) пластов. Различают тепловые, газовые, гидродинамические и химические методы, позволяющие значительно увеличить нефтеотдачу уже разрабатываемых пластов, на которых извлечь значительное остаточное количество нефти традиционными методами не представляется возможным.

Из широкого многообразия химических методов обработки пластов, наиболее надежным и недорогим химическим методом является вытеснение нефти водными растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Основой для нефтевытесняющих композиций могут быть ПАВ различных классов, и это, в свою очередь, позволяет снизить их стоимость за счет использования новых типов ПАВ, варьирования и оптимизации концентраций, состава. Принцип повышения добычи нефти добавлением ПАВ, заключается в снижении поверхностного натяжения между нефтью и водой в пласте, тем самым позволяя нефти беспрепятственно продвигаться через пласт. Помимо ПАВ в состав также добавляют полимер, который увеличивает вязкость композиции, обеспечивает хороший контроль подвижности, сохраняет режим поршневого вытеснения.

Наиболее распространенным является МУН с использованием ПАВ на основе сульфонатов. В большом количестве охранных документов Китая представлены составы для повышения нефтедобычи на их основе. Например, в заявке CN107418545 A (Huang Yefang, 01.12.2017) раскрыто сульфонат-анион-неионогенное ПАВ для нефтедобычи и способ его получения. Способ получения включает две стадии: 1) взаимодействие неионогенного ПАВ с акриловой кислотой в присутствии ионнообменной смолы в качестве катализатора, 2) добавление к полученной на стадии 1) реакционной смеси сульфита или бисульфита с последующей отгонкой воды и растворителя. Несмотря на простоту метода, существенным недостатком является высокая стоимость используемой ионнообменной смолы.

В патенте RU2612773 С (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет", 13.03.2017) представлен состав, включающий неионогенное и анионоактивное поверхностно-активные вещества - НПАВ (неонол) и АПАВ (нефтяные сульфонаты). Достоинством данного состава является использование нефтяных сульфонатов, которые позволяют повысить эффективность вытеснения остаточной (пленочно-капельной) нефти после заводнения и улучшить фильтрацию закачиваемой воды, а кроме того, имеют достаточно низкую стоимость. Однако в описании отсутствует информация о возможности применения данного состава в условиях высокой солености и/или жесткости подземных вод.

Помимо этого, из патента RU2607952 С (Sasol, 20.08.2015) известны составы ПАВ для обработки пластов, содержащие более чем 30 масс. % линейных алкилбензолсульфонатов. Прежде всего, применение в составе ПАВ линейных алкилбензолсульфонатов привлекательно с экологической точки зрения ввиду их высокого показателя биоразлагаемости, и кроме того, в случае осуществления дополнительной модификации части алкилбензолсульфонатов посредством метильных разветвлений удается улучшить растворимость композиции ПАВ в воде, и в результате повысить эффективность извлечения нефти.

Одним из недостатков данных составов является чувствительность к взаимодействию с ионами кальция и магния (ионы жесткости) при их содержании более 300 ppm, вследствие чего происходит снижение их растворимости и способности выполнять роль ПАВ.

Из уровня техники известны другие классы ПАВ (алкилфенолэтоксилаты, алкоксисульфаты на основе спиртов Гербе, алкилбензолсульфонаты с разветвленными алкильными радикалами, ПАВ на основе бетаинов и др.), из которых наиболее близкие к ПАВ по настоящему изобретению описаны в заявке WO2018187463 А (Harcros Chemicals Inc; Univ Texas, 11.10.2018). ПАВ по заявке получен на основе гидрофобного спирта, выбранного из метанола, фенола и 2-этилгексанола, путем добавления к нему оксида пропилена (ОП) и оксида этилена (ОЭ). Добавление в структуру ПАВ групп ОП повышает растворимость состава в нефти, а добавление групп ОЭ повышает растворимость в воде.

К достоинствам данного ПАВ относится высокая стойкость и эффективность ПАВ в условиях высоких температур и солености месторождений.

Как было отмечено ранее, повышение нефтеотдачи при использовании ПАВ происходит за счет снижения межфазного натяжения между нефтью и водой в пласте, что часто приводит к созданию стабильной микроэмульсии, которая способствует беспрепятственному вытеснению смеси через пласт на поверхность.

В некоторых случаях, составы готовят таким образом, чтобы соленость раствора ПАВ соответствовала общей солености воды (раствора) из пласта, в который он должен быть введен, с последующим продавливанием его вдоль пласта раствором меньшей солености, для облегчения проходимости. Данный метод называется методом *градиента*

солености. Помимо этого, ПАВ может быть растворено непосредственно в воде (растворе) из пласта, что значительно упрощает методику приготовления раствора.

Тем не менее, метод градиента солености обладает некоторыми недостатками: ПАВ могут адсорбироваться на поверхности почвы пласта, в результате чего снижается их концентрация в растворе и поверхностное натяжение не достигает значения способствующего свободному извлечению нефти из пласта.

Кроме того, метод *градиента солености* не может использоваться для нефтяных месторождений с ограниченным пространством, отсутствием необходимого оборудования, где также могут отсутствовать источники для приготовления раствора необходимой солености, поэтому существует необходимость в разработке альтернативного метода применения ПАВ. Таким методом является метод *химического градиента*.

Суть данного метода подробно раскрыта в патенте US10094207 (Shell Oil Co, 04.01.2018), в соответствии с которым в пласт закачивают первый состав ПАВ, в котором растворяется остаточное после заводнения количество нефти. Однако с учетом вероятности протекания адсорбции части ПАВ на поверхности пласта, приводящей к снижению общей концентрации в нефтяной смеси и, как следствие, повышению межфазного натяжения, затруднению извлечения нефти, в пласт закачивают второй состав ПАВ, содержащий другое ПАВ или его смесь с ПАВ из первого состава, который имеет более высокую растворимость в воде и способен снизить межфазное натяжение до оптимального значения.

Особенно актуальным для российской нефтедобывающей отрасли является использование МУН на месторождениях Западной Сибири, многие из которых находятся в стадии падающей добычи и сильно обводнены. В настоящее время коэффициент нефтеотдачи месторождений Западной Сибири не превышает 30-40%. Ситуация осложняется тем, что подземные пласты месторождений Западной Сибири характеризуются повышенной и неоднородной соленостью и жесткостью подземных вод.

Учитывая все вышесказанное, актуальной задачей видится разработка составов ПАВ и способа их введения в нефтяные пласты для достижения максимального извлечения нефти из пластов в условиях высокой солености и/или жесткости подземных вод.

Раскрытие Изобретения

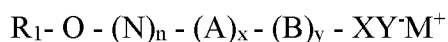
Задачей настоящего изобретения является разработка способа увеличения нефтеотдачи подземных нефтяных месторождений путем нагнетания в подземный пласт по меньшей мере двух составов ПАВ для повышения нефтеотдачи в условиях высокой солености и/или жесткости подземных вод.

Техническим результатом настоящего изобретения является предоставление способа увеличения нефтеотдачи подземных нефтяных месторождений путем нагнетания в подземный пласт по меньшей мере двух составов ПАВ, позволяющего достичь показателя дополнительного вытеснения нефти по меньшей мере 30%.

Дополнительным техническим результатом является возможность достижения заявленного значения показателя дополнительного вытеснения нефти при солёности подземных вод в диапазоне от 1000 ppm до 120000 ppm (от 0,1% до 12% общей солёности), и при общей жесткости подземных вод от 100 ppm до 300000 ppm (от 0,01 до 30% суммарного содержания двухвалентных ионов Mg, Ca, Sr).

Дополнительным техническим результатом является упрощение технологии получения данных ПАВ путем использования единого сырья для этоксилирования или алкоксилирования.

Задача настоящего изобретения решается, и технический результат достигается при последовательном нагнетании в подземный пласт по меньшей мере двух составов ПАВ, содержащих по меньшей мере одно ПАВ с общей формулой



где R_1 представляет линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный алифатический или ароматический углеводородный остаток с 5 до 50 атомов углерода,

N представляет собой 1,2-гексиленокси-, 1,2-пентиленокси- или 1,2-бутиленокси-группу;

A представляет собой 1,2-пропиленокси-группу,

B представляет собой этиленокси-группу,

n представляет собой целое или дробное число от 0 до 10,

x представляет собой целое или дробное число от 2 до 60,

y представляет собой целое или дробное число от 0 до 60,

а сумма $x+y+n$ находится в пределах от 2 до 130,

X представляет собой алкиленовую группу с 0 до 10 атомов углерода,

M^+ представляет собой катион, и Y^- выбирают из группы: сульфатные группы, сульфонатные группы и карбоксилатные группы,

при этом группы N , A и B могут иметь статистическое или чередующееся распределение или же они могут присутствовать в виде двух, трех, четырех или нескольких блоков в любой последовательности,

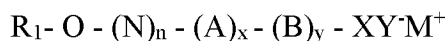
и по меньшей мере одно анионное ПАВ на основе сульфоната,

при этом ПАВ, соответствующие упомянутой общей формуле и содержащиеся в указанных по меньшей мере двух составах, выбирают таким образом, чтобы отношение количества этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) во втором по порядку введения составе, к количеству этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в первом по порядку введения составе, находилось в диапазоне от 1,1 и до 10.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что при последовательном введении в подземный пласт по меньшей мере двух составов ПАВ, содержащих по меньшей мере одно ПАВ, соответствующее представленной общей формуле, и по меньшей мере одно анионное ПАВ на основе сульфоната и поддержании отношения количества этиленоксидных звеньев ПАВ, соответствующего(их) упомянутой

общей формуле и содержащегося(ихся) во втором по порядку введения составе, к количеству этиленоксидных звеньев ПАВ, содержащегося(ихся) в первом по порядку введения составе, в диапазоне от 1,1 и до 10 удастся повысить нефтеотдачу на 5-50 мас.% дополнительного вытеснения.

Таким образом, аспектом настоящего изобретения является способ увеличения нефтеотдачи подземных пластов, включающий в себя стадию, на которой в подземный пласт нагнетают по меньшей мере два состава ПАВ, содержащих по меньшей мере одно ПАВ с общей формулой



где R_1 представляет линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный, алифатический или ароматический углеводородный остаток с 5 до 50 атомов углерода,

N представляет собой 1,2-гексиленокси-, 1,2-пентиленокси- или 1,2-бутиленокси-группу;

A представляет собой 1,2-пропиленокси-группу,

B представляет собой этиленокси-группу,

n представляет собой целое или дробное число от 0 до 10,

x представляет собой целое или дробное число от 2 до 60,

y представляет собой целое или дробное число от 0 до 60,

а сумма $x+y+n$ находится в пределах от 2 до 130,

X представляет собой алкиленовую группу с 0 до 10 атомов углерода,

M^+ представляет собой катион, и Y^- выбирают из группы: сульфатные группы, сульфонатные группы и карбоксилатные группы,

при этом группы N , A и B могут иметь статистическое или чередующееся распределение или же они могут присутствовать в виде двух, трех, четырех или нескольких блоков в любой последовательности,

и по меньшей мере одно анионное ПАВ на основе сульфоната,

при этом ПАВ, соответствующие упомянутой общей формуле и содержащиеся в указанных по меньшей мере двух составах, выбирают таким образом, чтобы отношение количества этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) во втором по порядку введения составе, к количеству этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в первом по порядку введения составе, находилось в диапазоне от 1,1 и до 10.

Еще одним аспектом настоящего изобретения является набор для осуществления способа увеличения нефтеотдачи подземных пластов по настоящему изобретению, включающий в себя по меньшей мере два состава ПАВ, каждый из которых содержит по меньшей мере одно ПАВ с общей формулой



где R_1 представляет линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный, алифатический или ароматический углеводородный остаток с 5 до 50 атомов углерода,

N представляет собой 1,2-гексиленокси-, 1,2-пентиленокси- или 1,2-бутиленокси-группу;

A представляет собой 1,2-пропиленокси-группу,

B представляет собой этиленокси-группу,

n представляет собой целое или дробное число от 0 до 10,

x представляет собой целое или дробное число от 2 до 60,

y представляет собой целое или дробное число от 0 до 60,

а сумма $x+y+n$ находится в пределах от 2 до 130,

X представляет собой алкиленовую группу с 0 до 10 атомов углерода,

M^+ представляет собой катион, и Y^- выбирают из группы: сульфатные группы, сульфонатные группы и карбоксилатные группы,

при этом группы N, A и B могут иметь статистическое или чередующееся распределение или же они могут присутствовать в виде двух, трех, четырех или нескольких блоков в любой последовательности,

и по меньшей мере одно анионное ПАВ на основе сульфоната,

при этом ПАВ, соответствующие упомянутой общей формуле и содержащиеся в указанных двух составах, выбирают таким образом, чтобы отношение количества этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в одном из указанных двух составов ПАВ к количеству этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в другом из указанных двух составов ПАВ, находилось в диапазоне от 1,1 и до 10.

Термин «соленость» относится к количеству растворенных в подземной воде солей. В настоящем документе под понятием «высокая соленость» понимается соленость в диапазоне от 15000 до 250000 ppm (от 2 до 25%).

Термин «жесткость» относится к содержанию в воде растворенных солей щелочноземельных металлов, главным образом, кальция и магния (так называемых солей жесткости). В настоящем документе под понятием «высокая жесткость» понимается жесткость в диапазоне от 400 до 30000 ppm (от 0,04 до 3%).

Термин «нефтеотдача» относится к отношению величины извлекаемых запасов к величине геологических запасов.

Термин «дополнительное вытеснение» относится к дополнительной добыче от геолого-технического мероприятия, направленного на получение дополнительной нефти.

Если не указано иное, под обозначением % подразумеваются массовые проценты.

Перечень фигур и чертежей

Фиг.1 - на Фиг.1 показан график зависимости нефтенасыщенности, коэффициента вытеснения и доли нефти в выходящей жидкости от объема прокачанных жидкостей, определенной при использовании стандартного керна из песчаника Berea SandstoneTM, модельной пластовой воды №1, нефти месторождения №1 и составов ПАВ согласно сравнительному примеру 1.

Фиг.2 - на Фиг.2 показан график зависимости нефтенасыщенности, коэффициента вытеснения и доли нефти в выходящей жидкости от объема прокачанных жидкостей,

определенной при использовании керна из породы месторождения №1 модельной пластовой воды №1, нефти месторождения №1 и составов ПАВ согласно примеру 2 в соответствии с заявленным изобретением.

Фиг.3 - на Фиг.3 показан график зависимости нефтенасыщенности, коэффициента вытеснения и доли нефти в выходящей жидкости от объема прокачанных жидкостей при использовании стандартного керна из песчаника Berea Sandstone™, модельной пластовой воды №2, нефти месторождения №2 и составов ПАВ согласно примеру 3 в соответствии с заявленным изобретением.

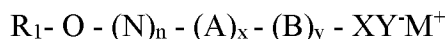
Фиг.4 - на Фиг.4 показан график зависимости нефтенасыщенности, коэффициента вытеснения и доли нефти в выходящей жидкости от объема прокачанных жидкостей при использовании стандартного керна из песчаника Berea Sandstone™, модельной пластовой воды №3, нефти месторождения №3 и составов ПАВ согласно примеру 4 в соответствии с заявленным изобретением.

Фиг.5 - на Фиг.5 показан график зависимости нефтенасыщенности, коэффициента вытеснения и доли нефти в выходящей жидкости от объема прокачанных жидкостей при использовании стандартного керна из песчаника Berea Sandstone™, модельной пластовой воды №3, нефти месторождения №3 и составов ПАВ согласно примеру 5 в соответствии с заявленным изобретением.

Подробное описание изобретения

Далее приводится подробное описание различных аспектов и вариантов реализации настоящего изобретения.

В настоящем изобретении заявлен способ увеличения нефтеотдачи подземных нефтяных месторождений в условиях высокой солености и/или жесткости подземных вод, включающий нагнетание в подземный пласт по меньшей мере двух составов ПАВ, каждый из которых содержит по меньшей мере одно ПАВ с общей формулой



где R_1 представляет линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный, алифатический или ароматический углеводородный остаток с 5 до 50 атомов углерода,

N представляет собой 1,2-гексиленокси, 1,2-пентиленокси или 1,2-бутиленокси-группу;

A представляет собой 1,2-пропиленокси-группу,

B представляет собой этиленокси-группу,

n представляет собой целое или дробное число от 0 до 10,

x представляет собой целое или дробное число от 2 до 60,

y представляет собой целое или дробное число от 0 до 60,

а сумма $x+y+n$ лежит в пределах от 2 до 130,

X представляет собой алкиленовую группу с 0 до 10 атомов углерода,

M^+ представляет собой катион, и Y^- выбирают из группы: сульфатные группы, сульфонатные группы и карбоксилатные группы,

при этом группы N, A и B могут иметь статистическое или чередующееся распределение или же они могут присутствовать в виде двух, трех, четырех или нескольких блоков в любой последовательности,

и по меньшей мере одно анионное ПАВ на основе сульфоната,

при этом ПАВ, соответствующие упомянутой общей формуле и содержащиеся в указанных по меньшей мере двух составах, выбирают таким образом, чтобы отношение количества этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) во втором по порядку введения составе, к количеству этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в первом по порядку введения составе, находилось в диапазоне от 1,1 и до 10.

Остаток R_1 представляет собой линейный или разветвленный алифатический или ароматический углеводородный остаток с числом атомов углерода от пяти до пятидесяти, в предпочтительном случае с числом атомов углерода от десяти до сорока, в особо предпочтительном случае с числом атомов углерода от десяти до тридцати шести. В наиболее предпочтительном варианте изобретения остаток R_1 представляет собой производное поступающего на рынок 2-децил-тетрадеканола, то есть C_{24} -спирта, получаемого по реакции Гербе, или же он является производным поступающего на рынок 2-додecil-гексадеканола, то есть C_{28} -спирта, получаемого по реакции Гербе, или 2-тетрадецил-октадеканола или 2-гексадецил-эйкозанола, т.е. C_{32} или C_{36} -спиртов, соответственно, получаемых по той же реакции.

Согласно уровню техники, реакция Гербе осуществляется при высоких температурах в присутствии катализатора, и в результате первичные спирты димеризуются с образованием продуктов первичных спиртов, разветвленных в позиции 2. Реакция протекает при использовании следующих далее последовательных стадий: (a) окисление первичного спирта с образованием альдегида; (b) альдольная конденсация альдегида; (c) дегидратация продукта альдольной конденсации; и (d) гидрирование и восстановление аллильного альдегида. Реакцию Гербе осуществляют при температуре в диапазоне от 175 до 275°C в присутствии катализатора, выбранного из группы, включающей гидроксид натрия, гидроксид калия, соли никеля, свинца, оксиды меди, свинца, цинка, хрома, молибдена, вольфрама и марганца, соединения палладия и соединения серебра.

ПАВ по изобретению получают путем последовательного добавления к спирту Гербе R_1 -ОН в любом порядке пропиленоксида, этиленоксида и, необязательно, 1,2-бутиленоксида, 1,2-гексилениоксида или 1,2-пентилениоксида, в их соответствующих количествах. Однако в рамках настоящего изобретения предпочтительно сначала осуществлять алкоксилирование с использованием n 1,2-бутиленоксидных, 1,2-гексилениоксидных или 1,2-пентилениоксидных звеньев (необязательно), затем пропоксилирование спирта Гербе при использовании x пропиленоксидных звеньев, с последующим этоксилированием при использовании y этиленоксидных звеньев (*стадия алкоксилирования*), после чего проводить *стадию сульфирования, сульфонирования*

или алкилирования (карбоксилирования) полученного алкоксилированного спирта Гербе.

Стадию алкоксилирования спирта Гербе можно осуществлять в присутствии *щелочного* катализатора, такого как алкоксид натрия, четвертичное аммониевое основание или гидроксид натрия, *кислотного* катализатора, в частности, апротонных кислот (кислот Льюиса) (US4568774 (Vista Chemical Company, 04.02.1986)), а также при использовании двойных металлоцианидных катализаторов (*DMC-катализаторов*) (RU2254164 (Байер, 20.06.2005)), например, гексацианокобальтата (III), гексацианоиридата (III) и т.д. Кроме того, возможно использовать как один и тот же катализатор в реакциях пропоксилирования, этоксилирования и, необязательного, алкоксилирования 1,2-бутиленоксидом, 1,2-гексиленоксидом или 1,2-пентиленоксидом спирта Гербе R₁-ОН, так и различные типы катализаторов. Однако предпочтительно в рамках настоящего изобретения использовать один и тот же катализатор для всех реакций алкоксилирования. Наиболее предпочтительно в качестве катализатора использовать алкоксид натрия, в частности, метоксид натрия.

Массовое отношение щелочного катализатора к спирту Гербе составляет от 0,05 до 5%, предпочтительно от 0,1 до 1%, при использовании DMC-катализаторов данное отношение не превышает 1%, предпочтительно от 0,025 до 0,1%.

Стадию алкоксилирования можно проводить при разных температурах, например, температура реакции спирта с 1,2-гексиленоксидом, 1,2-пентиленоксидом или 1,2-бутиленоксидом преимущественно выше, чем с пропиленоксидом, а температура реакции спирта с пропиленоксидом преимущественно выше, чем с этиленоксидом. Предпочтительно, стадию алкоксилирования проводят при температурах от 30 до 200°C, предпочтительно от 100 до 160°C.

Известно, что свойства получаемого алкоксилированного спирта Гербе можно регулировать в зависимости от потребности повышения нефтеотдачи путем подбора оптимального соотношения количества пропиленоксидных, этиленоксидных и, необязательных, 2-бутиленоксидных, 1,2-гексиленоксидных или 1,2-пентиленоксидных звеньев.

Для достижения заявленного технического результата необходимо поддерживать мольное отношение спирта Гербе к 1,2-бутиленоксиду, 1,2-гексиленоксиду или 1,2-пентиленоксиду, т.е. n в получаемом ПАВ в диапазоне от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 5, наиболее предпочтительно от 0 до 3, мольное отношение спирта Гербе к пропиленоксиду, т.е. x в получаемом ПАВ в диапазоне от 2 до 60, предпочтительно от 20 до 50, наиболее предпочтительно от 30 до 45, а мольное отношение спирта Гербе к этиленоксиду, т.е. y в получаемом ПАВ от 0 до 60, предпочтительно от 10 до 55, наиболее предпочтительно от 25 до 45.

Для последующего сульфирования алкоксилированных спиртов Гербе могут использоваться триоксид серы, хлорсульфоновая или амидосульфоновая кислота. После

осуществления процесса сульфирования может проводиться нейтрализация полученной сульфокислоты щелочными соединениями, например, гидроксидом калия.

Для сульфонирования могут быть использованы галогеналкиленоксиды, например, пропиленхлоргидрин в присутствии катализатора с последующим взаимодействием с сульфитом щелочного металла и получением алкилалкоксиглицерилсульфонатов.

В качестве реагентов для алкилирования (карбоксилирования) могут использоваться галогеналкильные соединения, а именно галогеналкилкарбоксилаты, например, галогенуксусная кислота или галогенацетат щелочного металла или аммония. Реакцию карбоксилирования проводят в присутствии щелочных соединений, способных связывать выделяющийся галогеноводород, например, оксидов, гидроксидов, карбонатов или фосфатов щелочных или щелочноземельных металлов.

ПАВ по настоящему изобретению могут быть приготовлены в любом, известном в данной области техники, оборудовании, например, в реакторе периодического или непрерывного типа действия, предпочтительно в реакторе периодического типа действия, последовательно загружая спирт Гербе, необязательный алкиленоксид, пропиленоксид и этиленоксид. После завершения *стадии алкоксилирования* реакционную смесь необязательно нейтрализуют и в реактор одновременно загружают производное галогенкарбоновой кислоты и щелочное соединение, например, хлорацетат натрия и гидроксид натрия, и проводят *стадию алкилирования (карбоксилирования)* с отгонкой воды. Нейтрализацию реакционной массы можно осуществлять с использованием органических кислот, например, уксусной, пропионовой или лимонной кислоты, неорганических кислот, например, фосфорной кислоты или диоксидом углерода, а также с использованием ионообменной или адсорбционной среды, такой как диатомовая земля.

Также возможно осуществлять последовательное введение в реактор реагентов для карбоксилирования: сначала вводить алкоксид щелочного металла с отгонкой спирта C1-C4 и образованием высокомолекулярного алкоксида щелочного металла, а затем дозировать производное галогенкарбоновой кислоты. Отгонка спирта C1-C4 требуется для исключения побочной реакции низкомолекулярного алкоксида щелочного металла с галогенпроизводным.

В приведенной выше общей формуле M^+ представляет собой катион, выбранный из группы: Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , предпочтительно Na^+ , K^+ , Li^+ , наиболее предпочтительно Na^+ .

Помимо ПАВ, соответствующего представленной выше общей формуле, составы для применения в способе по изобретению необязательно могут содержать другие ПАВ и/или другие компоненты.

Так, важным условием для достижения заявленного технического результата является содержание в составах ПАВ, помимо ПАВ, соответствующих общей формуле, по меньшей мере одного анионного ПАВ на основе сульфоната. Предпочтительно, указанное анионное ПАВ на основе сульфоната выбирают из группы, состоящей из: C8-C32

алкилбензолсульфонатов (АБС), C12-C32 олефинсульфонатов (ОС) и C12-C32 парафинсульфонатов (ПС).

В рамках настоящего изобретения предпочтительно использовать АБС, которые могут быть разветвленными (РАБС) на основе бензола и разветвленных олефинов (или изо-олефинов) и линейными (ЛАБС) на основе линейных альфа-олефинов, причем ЛАБС характеризуются высокой биоразлагаемостью. Наиболее предпочтительно использовать ЛАБС на основе линейных альфа-олефинов C10-C16 и бензола из-за оптимального баланса водной растворимости и липофильности.

Соотношения компонентов состава ПАВ могут варьироваться. В частности, массовое соотношение ПАВ, соответствующего упомянутой общей формуле, и ЛАБС может составлять от 1:10 до 10:1, предпочтительно от 1:5 до 5:1, наиболее предпочтительно от 1:4 до 4:1.

Составы ПАВ в рамках настоящего изобретения вводятся в подземный пласт в разбавленном виде. В качестве разбавителя может быть использована вода или рассол, или их смесь, а также раствор полимерного реагента в воде или рассоле. Под водой понимается любая пресная вода, например, речная или другая пресная вода, доступная на месторождении.

В качестве рассола могут быть использованы минеральная вода, взятая из доступных геологических горизонтов, и подтоварная вода. Под подтоварной водой понимается вода, состоящая из подземных вод, поступающих в выработку-емкость, и воды, выделившейся из нефти [Т.А. Мещурова и др. К вопросу с пластовой и подтоварной воде // Экологическая безопасность строительства и городского хозяйства. - 2018. - № 4. С. 68-73]. Содержание солей в подтоварной воде может варьироваться от 1000 до 200 000 ppm растворенных солей (натрия, калия, лития, рубидия, цезия, кальция, магния, стронция, бария и других неорганических катионов, хлора, брома, иода, фтора, сульфата, карбоната и гидрокарбоната, бората, фосфата и других неорганических анионов) и от 10 до 20000 ppm катионов жесткости (кальция, магния, стронция, бария). Дополнительно подтоварная вода может содержать растворенные газы, например, диоксид углерода.

Также возможно использовать подготовленную подтоварную воду со стандартизированным составом, полученную путем разбавления подтоварной воды из нефтяного коллектора водой из другого источника (пресной или соленой).

В рамках настоящего изобретения предпочтительно использовать подтоварную воду или подготовленную подтоварную воду.

Предпочтительно первоначально получать концентраты используемых составов ПАВ, которые в дальнейшем будут разбавляться до необходимой концентрации с учетом особенностей нефтяного месторождения. Причем содержание составов ПАВ в концентрате варьируется в диапазоне от 10 до 80%, предпочтительно от 20 до 70%, более предпочтительно от 40 до 60%.

Составы ПАВ могут быть разбавлены в рассоле одинаковой или различной солености и/или жесткости. Предпочтительно разбавление составов ПАВ осуществляют

рассолом одинаковой солености и/или жесткости. При приготовлении разбавленных составов ПАВ учитывают данные по влиянию геохимических неоднородностей на процесс нефтеотдачи, например, как описано в публикации: I. Koltsov и др. Evaluating Reservoir Fluids Geochemistry for Planning of Surfactant-Polymer Flooding (IOR 2019, По, Франция).

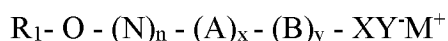
В рамках настоящего изобретения концентраты составов ПАВ разбавляют до концентрации от 0,05 до 5%, предпочтительно от 0,2 до 1% общего количества ПАВ в рассоле.

Разбавленные составы ПАВ также могут содержать по меньшей мере один полимер, который может быть выбран из группы, но не ограничивается ею: полиакриламиды, частично гидролизованные полиакриламиды, полиакрилаты, этиленовые сополимеры, такие как сополимеры акриловой кислоты и акриламида, акриловой кислоты и лаурилацетилата и др., поливиниловые спирты, полистиролсульфонаты, модифицированные крахмалы и др. Предпочтительно в качестве полимера использовать полиакриламид, например, коммерчески доступный полиакриламид марки AN132 (производитель SNF) или аналогичный. Полимер используется для увеличения вязкости составов ПАВ.

Содержание полимера в разбавленном составе ПАВ лежит в диапазоне от 0,00 до 0,5%, предпочтительно от 0,02 и до 0,03%, наиболее предпочтительно от 0,05 и до 0,2% при расчете на совокупную массу разбавленных ПАВ.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что при последовательном введении в подземный пласт в разбавленном виде двух составов ПАВ, каждый из которых содержит по меньшей мере один ПАВ, соответствующий вышеупомянутой общей формуле, с различным количеством этиленоксидных звеньев, удастся повысить нефтеотдачу на 5-50% дополнительного вытеснения. При этом основным условием достижения заявленного технического результата является поддержание отношения количества этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) во втором по порядку введения составе, к количеству этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в первом по порядку введения составе, в диапазоне от 1,1 и до 10, предпочтительно от 1,2 и до 5, наиболее предпочтительно от 1,3 и до 3.

Настоящее изобретение относится также к набору для осуществления способа увеличения нефтеотдачи подземных пластов, включающему в себя по меньшей мере два состава ПАВ, содержащих по меньшей мере одно ПАВ с общей формулой



где R_1 представляет линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный, алифатический или ароматический углеводородный остаток с 5 до 50 атомов углерода,

N представляет собой 1,2-гексиленокси-, 1,2-пентиленокси- или 1,2-бутиленокси-группу;

A представляет собой 1,2-пропиленокси-группу,

В представляет собой этиленокси-группу,

n представляет собой целое или дробное число от 0 до 10,

x представляет собой целое или дробное число от 2 до 60,

y представляет собой целое или дробное число от 0 до 60,

а сумма $x+y+n$ находится в пределах от 2 до 130,

X представляет собой алкиленовую группу с 0 до 10 атомов углерода,

M^+ представляет собой катион, и Y^- выбирают из группы: сульфатные группы, сульфонатные группы и карбоксилатные группы,

при этом группы N, A и B могут иметь статистическое или чередующееся распределение или же они могут присутствовать в виде двух, трех, четырех или нескольких блоков в любой последовательности,

и по меньшей мере одно анионное ПАВ на основе сульфоната,

при этом ПАВ, соответствующие упомянутой общей формуле и содержащиеся в указанных двух составах, выбирают таким образом, чтобы отношение количества этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в одном из указанных двух составов ПАВ к количеству этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в другом из указанных двух составов ПАВ, находилось в диапазоне от 1,1 и до 10.

Составы ПАВ, входящие в набор согласно настоящему изобретению, могут быть размещены в отдельных емкостях или отдельных камерах единой емкости.

Под емкостью понимается резервуар различной конструкции, пригодный для хранения составов ПАВ. Резервуар может быть изготовлен из любого коррозионно-стойкого материала, например из высококачественной коррозионно-стойкой стали, полимерных материалов (преимущественно полипропилена или полиэтилена), предназначенных для его изготовления.

Осуществление изобретения

Пример 1 (сравнительный). Использование двух составов ПАВ с различными алкилбензолсульфонатами

В качестве образца сравнения использовали стандартный керн из песчаника Berea SandstoneTM (далее - керн Berea), который насыщали предварительно отфильтрованной нефтью месторождения №1, расположенного в Ямало-Ненецком АО. Нефть месторождения №1 является парафинистой малосмолистой: содержание парафинов 1,8% мас., силикагелевых смол 7,5% мас. и асфальтенов 1,8% мас. По содержанию серы данная нефть относится к классу сернистых (содержание общей серы 0,76%). Значение кислотного числа для нефти месторождения №1 составляет 0,1 мг КОН/г, вязкость нефти 3,7 сПз. Состав пластовой воды месторождения №1 представлен в таблице 1. Тип воды - хлоркальциевый.

Таблица 1. Состав пластовой воды месторождения №1

Компоненты	Массовая доля, ppm
Na ⁺	5727
K ⁺	
Ca ²⁺	407

Mg ²⁺	35
Ba ²⁺	0
Sr ²⁺	0
NH ₄ ⁺	0
SiO ₂	0
F ⁻	0
Br ⁻	0
Cl ⁻	9393
HCO ³⁻	430
Общая соленость	15992
pH	7,2

Модельную пластовую воду для фильтрационных экспериментов готовили непосредственно перед использованием, используя навески солей, с составом, представленным в Таблице 2, и отфильтровали с использованием фильтра с пористостью 0,5 мкм.

Таблица 2. Рецепт модельной пластовой воды №1, соответствующей пластовой воде месторождения №1

Компоненты	Массовая доля, ppm
Na ⁺	5727
Ca ²⁺	407
Mg ²⁺	35
HCO ³⁻	430
Cl ⁻	9393
Общая соленость	15992

Для определения фильтрационно-емкостных характеристик керна проводили фильтрационный эксперимент на двухфазной фильтрационной установке RPXS-841 (Coretest Systems) при всестороннем давлении 18 МПа, поровом давлении 6,48 МПа и температуре 85 °С в следующей последовательности: в кернодержатель фильтрационной установки помещали образцы керна, сначала прокачивали через восстановительный раствор, который был предварительно приготовлен по методике, описанной в Rajapaksha et. al., SPE-169887-MS, 2014, а затем прокачивали упомянутую модельную пластовую воду. После чего задавали остаточную водонасыщенность образцов, оставшуюся часть пор заполняли керосином.

В таблице 3 приведены геометрические и фильтрационно-емкостные характеристики образцов керна Берее, а также пористость по жидкости ($K_{\text{по жидк}}$).

Таблица 3. Геометрические и фильтрационно-емкостные характеристики образцов керна Берее

№ обр.	L, см	d, см	V _{пор} , см ³	Kп, % по гелию	K _{пр} , мД	K _{пр} ^{KI} , мД	P1, г	P2, г	P3, г	K _{по жидк} , %
1	4,83	3	6,44	18,9	189,62	185,71	72,263	78,973	44,785	19,6
2	4,84	3	6,47	18,9	188,61	184,72	72,529	79,232	44,950	19,6
3	4,86	3	6,64	19,39	220,29	216,13	72,304	79,101	44,804	19,8
4	4,85	3	6,65	19,43	225,42	221,12	72,271	79,083	44,797	19,9
5	4,85	3	6,58	19,22	211,31	207,12	72,414	79,191	44,902	19,8

6	4,86	3	6,63	19,33	216,88	212,64	72,482	79,299	44,916	19,8
---	------	---	------	-------	--------	--------	--------	--------	--------	------

L - длина образца, d - диаметр образца, $V_{\text{пор}}$ - объем пор образца; $K_{\text{п}}$, $K_{\text{п}}^{\text{жидк}}$ - пористости образцов по газу и жидкости; P_1 , P_2 , P_3 - веса сухого образца, насыщенного на 100% модельным раствором в жидкости, вес насыщенного на 100% раствором образца в воздухе; $K_{\text{пр}}$ - проницаемость образца; $K_{\text{пр}}^{\text{К}}$ - проницаемость образца с поправкой Клинкенберга.

Перед проведением испытания в кернодержатель фильтрационной установки помещали образцы керна Береа, затем через образцы последовательно прокачивали керосин и нефть месторождения №1. Расход нефти варьировали для определения проницаемости образцов. Испытания проводили при пластовой температуре 85 °С.

Определение коэффициента вытеснения нефти выполнялось путем прокачки модельной пластовой воды №1 через образец керна до полного прекращения выхода нефти с последующей закачкой растворов ПАВ. Закачку ПАВ осуществляли в два этапа:

сначала закачивали первый состав ПАВ - раствор 0,5% алкилалкоксикарбоксилата спирта Гербе $\text{C}_{28}\text{H}_{57}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{25}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}^+$, 0,3% линейного C11-C12-алкил бензолсульфоната натрия, 0,2% линейного C14-C16-алкил бензолсульфоната натрия, 0,05% полиакриламида в модельной пластовой воде №1,

затем второй состав ПАВ - раствор 0,6% алкилалкоксикарбоксилата спирта Гербе $\text{C}_{28}\text{H}_{57}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{25}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}^+$, 0,4% линейного C11-C12-алкил бензолсульфоната натрия, 0,05% полиакриламида в модельной пластовой воде №1.

После этого через образец прокачивали 0,05% раствор полиакриламида в модельной пластовой воде №1 и затем закачивали модельную пластовую воду №1 до прекращения выхода нефти.

График зависимости нефтенасыщенности, коэффициента вытеснения и доли нефти в выходящей жидкости от объема прокачанных жидкостей (вода, растворы ПАВ, полимера) приведен на Фиг.1

Пример 2 (по изобретению). Применение ПАВ по изобретению в условиях нормальной солености вод

В качестве горной породы использовали керн месторождения №1, который насыщали предварительно отфильтрованной нефтью месторождения №1, физико-химические показатели нефти представлены в Примере 1. Модельную пластовую воду №1 готовили аналогично как в таблице 2. Керн месторождения №1 представляет собой цилиндрический образец горной породы, в соответствии с литологической классификацией относится к песчанику нефтенасыщенному, тонко-мелкозернистому, алевролитистому. Представлен следующим минеральным составом: кварц 49,1%, полевые шпаты 38,9%, глинистая группа минералов 12,0%.

Фильтрационно-емкостные характеристики образцов керна месторождения №1 определили аналогично Примеру 1. В таблице 4 представлены геометрические размеры и фильтрационно-емкостные характеристики керна месторождения №1.

Таблица 4. Геометрические и фильтрационно-емкостные характеристики образцов керна месторождения №1

№обр.	L, см	d, см	V _{пор.} , см ³	K _п , % по гелию	K _{пр} , мД	K _{пр} ^{KI} , мД	P1, г	K _п %
1	3,61	2,97	5,08	19,01	41,61	39,36	52,466	20,49
2	3,17	2,97	4,38	19,82	40,00	37,77	46,113	20,23
3	2,95	2,97	4,12	18,82	39,41	37,20	42,997	20,33
4	3,37	2,97	4,69	18,99	38,90	36,73	49,044	20,29
5	3,45	2,97	4,82	18,79	38,70	36,53	50,572	20,26
6	3,52	2,97	4,91	18,95	38,68	36,52	51,413	20,31
7	3,47	2,97	4,83	18,80	38,60	36,44	50,524	20,31
8	3,44	2,97	4,77	19,02	38,36	36,20	50,127	20,23

L - длина образца, d - диаметр образца, V_{пор} - объем пор образца, K_п - пористость образцов по газу и жидкости; P1 - вес сухого образца,; K_{пр} - проницаемость образца, K_{пр}^{KI} - проницаемость образца с поправкой Клинкенберга.

Подготовка керна и определение коэффициента вытеснения нефти проводились согласно Примеру 1, но с использованием композиций ПАВ другого состава:

первый состав ПАВ представлял собой раствор 0,6% алкилалкоксикарбоксилата спирта Гербе $C_{28}H_{57}(PO)_{30}(EO)_{25}CH_2CO_2-Na^+$, 0,4% линейного C11-C12-алкил бензолсульфоната натрия, 0,2% полиакриламида в пластовой воде №1,

второй состав ПАВ - раствор 0,6% алкилалкоксикарбоксилата спирта Гербе $C_{28}H_{57}(PO)_{30}(EO)_{35}CH_2CO_2-Na^+$, 0,4% линейного C11-C12-алкил бензолсульфоната Na, 0,2% полиакриламида в модельной пластовой воде №1.

После этого через образец прокачивали 0,2% раствор полиакриламида в модельной пластовой воде №1 и затем закачивали модельную пластовую воду №1 до прекращения выхода нефти.

График зависимости нефтенасыщенности, коэффициента вытеснения и доли нефти в выходящей жидкости в зависимости от прокачанного объема жидкостей приведен на Фиг.2

Пример 3 (по изобретению). Применение ПАВ по изобретению в условиях нормальной солености вод

В качестве горной породы использовали керн Береа, который насыщали предварительно отфильтрованной нефтью месторождения №2, расположенного в Ханты-Мансийском АО. Нефть месторождения №2 является парафинистой малосмолистой: содержание парафинов 3,7% мас., силикагелевых смол 7,5% мас. и асфальтенов 2,6% мас. По содержанию серы данная нефть относится к классу сернистых (содержание общей серы 0,52%). Значение кислотного числа для нефти месторождения №2 составляет 0,04 мг КОН/г, вязкость нефти 2 сП. Состав пластовой воды месторождения №2 представлен в таблице 5. Тип воды - хлоркальциевый.

Таблица 5. Состав пластовой воды месторождения №2

Компоненты	Массовая доля, ppm
Na ⁺	5701
K ⁺	47
Ca ²⁺	125
Mg ²⁺	35
Ba ²⁺	0
Str ²⁺	0
Fe ²⁺	0
HCO ³⁻	0
Cl ⁻	9169
SO ₄ ⁻	0
Общая соленость	15077
pH	7,1

Модельную пластовую воду №2 готовили непосредственно перед использованием, используя навески солей, с составом, представленным в Таблице 6, и отфильтровывали с использованием фильтра с пористостью 0,5 мкм.

Таблица 6. Рецепт модельной пластовой воды №2, соответствующей пластовой воде месторождения №2

Компоненты	Массовая доля, ppm
Na ⁺	5701
K	47
Ca ²⁺	125
Mg ²⁺	35
Cl ⁻	9169
Общая соленость	15077

Фильтрационно-емкостные характеристики образцов керна Береа определили аналогично Примеру 1, но при использовании модельной пластовой воды №2 и температуре 83 °С. В таблице 7 представлены геометрические размеры и фильтрационно-емкостные характеристики керна Береа.

Таблица 7. Геометрические и фильтрационно-емкостные характеристики образцов керна Береа

№ п/п	L, см	d, см	V _{пор} , см ³	Kп, % по гелию	K _{пр} , мД	K ^{KI} _{пр} , мД	P ₁ , г	K _{пр} , по жидкости%
1	2,96	2,98	4,43	21,52	107,01	117,40	42,03	21,60
2	3,25	2,98	4,56	20,20	102,49	113,81	46,55	20,44
3	3,09	2,97	4,24	19,75	102,02	111,05	44,61	20,18
4	3,17	2,98	4,66	21,19	95,88	110,36	45,16	21,47
5	2,96	2,98	4,23	20,59	70,62	106,70	42,69	20,69
6	2,99	2,98	4,30	20,67	69,95	106,38	43,25	20,48
7	2,91	2,97	4,12	20,42	65,08	105,74	41,79	20,72
8	2,99	2,98	4,21	20,26	61,91	91,52	43,39	20,53

L - длина образца, d - диаметр образца, $V_{\text{пор}}$ - объем пор образца; $K_{\text{п}}$ - пористость образцов по газу и жидкости; P_1 - вес сухого образца; $K_{\text{пр}}$ - проницаемость образца; $K_{\text{пр}}^{\text{К}}$ - проницаемость образца с поправкой Клинкенберга.

Подготовка керна и определение коэффициента вытеснения нефти проводились согласно Примеру 1, но с использованием модельной пластовой воды №2 и композиций ПАВ другого состава:

первый состав ПАВ представлял собой раствор 0,5% алкилалкоксикарбоксилата спирта Гербе $\text{C}_{28}\text{H}_{57}(\text{PO})_{20}(\text{EO})_{20}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{-Na}^+$, 0,5% линейного $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$ -алкил бензолсульфоната натрия, 0,5% монобутилового эфира диэтиленгликоля, 0,2% полиакриламида в пластовой воде №2,

второй состав ПАВ - раствор 0,7% алкилалкоксикарбоксилата спирта Гербе $\text{C}_{28}\text{H}_{57}(\text{PO})_{30}(\text{EO})_{60}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{-Na}^+$, 0,3% линейного $\text{C}_{10}\text{-C}_{12}$ -алкил бензолсульфоната Na, 0,5% монобутилового эфира диэтиленгликоля, 0,2% полиакриламида в модельной пластовой воде №2.

После этого через образец прокачивали 0,2% раствор полиакриламида в модельной пластовой воде №2 и затем закачивали модельную воду №2 до прекращения выхода нефти.

График зависимости нефтенасыщенности, коэффициента вытеснения и доли нефти в выходящей жидкости в зависимости от прокачанного объема жидкостей приведен на Фиг.3

Пример 4 (по изобретению). Применение ПАВ по изобретению в условиях высокой солености вод

В качестве горной породы использовали керн Береа, который насыщали сырой нефтью месторождения № 3, расположенного в Ненецком АО. Нефть месторождения №3 является парафинистой высокосмолистой: содержание парафинов 4,5% мас., силикагелевых смол 12,5% мас. и асфальтенов 5,9% мас. По содержанию серы данная нефть относится к классу сернистых (содержание общей серы 1,2%). Значение кислотного числа для нефти месторождения №3 составляет 0,06 мг КОН/г, вязкость нефти 58 сП. Состав пластовой воды месторождения №3 представлен в таблице 8.

Таблица 8. Состав пластовой воды месторождения №3

Компоненты	Массовая доля, ppm
Na^+	35950
K^+	540
Ca^{2+}	7230
Mg^{2+}	1120
Ba^{2+}	0
Sr^{2+}	0
NH_4^+	0
SiO_2	0
HCO_3^-	80
F^-	0
Br^-	0

Cl ⁻	71600
SO ₄ ²⁻	480
Общая соленость	117000
pH	7,5

Модельную пластовую воду №3 готовили непосредственно перед использованием, используя навески солей, представленные в Таблице 9, и отфильтровали с использованием фильтра с пористостью 0,5 мкм.

Таблица 9. Рецепт модельной пластовой воды №3, соответствующей пластовой воде месторождения №3

Компоненты	Массовая доля, ppm
Na ⁺	35950
K ⁺	540
Ca ²⁺	7230
Mg ²⁺	1120
HCO ₃ ³⁻	80
Cl ⁻	71600
SO ₄ ²⁻	480
Общая соленость	117000

Фильтрационно-емкостные свойства керна Береа определяли аналогично Примеру 1, но при использовании модельной пластовой воды №3. Подготовка керна и определение коэффициента вытеснения нефти проводились согласно Примеру 1, но при 70°C и с использованием модельной пластовой воды №3 и составов ПАВ и вспомогательных реагентов другого состава:

первый состав ПАВ - раствор 0,5% алкилалкоксикарбоксилата спирта Гербе C₂₄H₅₇(ВО)₃(РО)₃₀(ЕО)₃₅CH₂CO₂Na⁺, где ВО - звено 1,2-бутиленоксида, 0,5% C15-C18 внутреннего олефинсульфоната натрия, 0,5% монобутилового эфира триэтиленгликоля и 0,3% ксантановой смолы в модельной пластовой воде №3,

затем второй состав ПАВ - раствор 0,5% алкилалкоксикарбоксилата спирта Гербе C₂₄H₅₇(ВО)₃(РО)₃₀(ЕО)₄₅CH₂CO₂Na⁺, 0,5% C15-C18 внутреннего олефинсульфоната натрия, 0,5% монобутилового эфира триэтиленгликоля и 0,3% ксантановой смолы в модельной пластовой воде №3.

После этого через образец прокачивали 0,3% раствора ксантановой смолы в модельной пластовой воде №3 и затем модельную пластовую воду №3 до прекращения выхода нефти.

График зависимости коэффициента вытеснения и доли нефти в выходящей жидкости от объема прокачанной жидкости (вода, составы ПАВ) приведен на Фиг.4

Пример 5 (по изобретению). Применение ПАВ по изобретению в условиях высокой солености вод

В качестве горной породы использовали керн Береа, который насыщали сырой нефтью месторождения № 3, показатели которой указаны в Примере 4. Состав модельной пластовой воды № 3, общая соленость приведены в Таблице 9.

Фильтрационно-емкостные свойства керна Береа определены как в Примере 4. Подготовка керна и определение коэффициента вытеснения нефти проводились как в

Примере 1, но при 70°C и с использованием модельной пластовой воды №3 и составов ПАВ и вспомогательных реагентов другого состава:

первый состав ПАВ - раствор 0,5% алкилалкоксикарбоксилата спирта Гербе $C_{28}H_{57}(PO)_{35}(EO)_{10}CH_2CO_2Na^+$, 0,5% C19-C23 внутреннего олефинсульфоната натрия, 0,5% монобутилового эфира диэтиленгликоля и 0,3% ксантановой смолы в модельной пластовой воде №3,

затем второй состав ПАВ - раствор 0,85% алкилалкоксикарбоксилата спирта Гербе $C_{28}H_{57}(PO)_{25}(EO)_{55}CH_2CO_2Na^+$, 0,15% C19-C23 внутреннего олефинсульфоната натрия, 0,3% монобутилового эфира триэтиленгликоля и 0,3% ксантановой смолы в модельной пластовой воде №3.

После этого через образец прокачивали 0,3% раствора ксантановой смолы в модельной пластовой воде №3 и затем модельную пластовую воду №3 до прекращения выхода нефти.

График зависимости коэффициента вытеснения и доли нефти в выходящей жидкости от объема прокачанной жидкости (вода, составы ПАВ) приведен на Фиг.5

В таблице 10 приведены результаты фильтрационных экспериментов по Примерам 1-5.

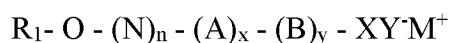
Таблица 10. Сравнительная таблица показателей фильтрационных экспериментов по Примерам 1-5

Показатели \ № Примера	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5
Начальная нефтенасыщенность, %	81	72	81	77	77
Остаточная нефтенасыщенность после закачки воды, %	38	41	52	41	42
Остаточная нефтенасыщенность после закачки ПАВ, %	24	17	19	13	17
Дополнительное вытеснение, %	16	34	33	36	31
Коэффициент вытеснения водой, %	54	43	36	50	46
Общий коэффициент вытеснения, %	70	77	69	84	78

Из данных Таблицы 10 наглядно видно, что при использовании двух составов ПАВ на основе спиртов Гербе, соответствующих общей формуле, но с различным содержанием этиленоксидных звеньев, как в Примерах 2-5 (по изобретению), удается достичь значения показателя дополнительного вытеснения нефти от 31% до 36%, что вдвое превосходит данный показатель в случае использования двух составов ПАВ, содержащих одинаковые по структуре ПАВ на основе спиртов Гербе и различные алкилбензолсульфонаты как в Примере 1 (16%). Кроме того, Примеры 2-5 демонстрируют эффективность осуществления способа по изобретению в широком диапазоне солености пластовой воды.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ увеличения нефтеотдачи пласта, включающий в себя стадию, на которой в подземный пласт нагнетают по меньшей мере два состава ПАВ, каждый из которых содержит по меньшей мере одно ПАВ с общей формулой



где R_1 представляет линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный алифатический или ароматический углеводородный остаток с 5 до 50 атомов углерода,

N представляет собой 1,2-гексиленокси, 1,2-пентиленокси или 1,2-бутиленокси-группу;

A представляет собой 1,2-пропиленокси-группу,

B представляет собой этиленокси-группу,

n представляет собой целое или дробное число от 0 до 10,

x представляет собой целое или дробное число от 2 до 60,

y представляет собой целое или дробное число от 0 до 60,

а сумма $x+y+n$ лежит в пределах от 2 до 130,

X представляет собой алкиленовую группу с 0 до 10 атомов углерода,

M^+ представляет собой катион, и Y^- выбирают из группы, состоящей из сульфатных групп, сульфонатных групп и карбоксилатных групп,

причем группы N , A и B могут иметь статистическое или чередующееся распределение или же они могут присутствовать в виде двух, трех, четырех или нескольких блоков в любой последовательности,

и по меньшей мере одно анионное ПАВ на основе сульфоната,

при этом ПАВ, соответствующие упомянутой общей формуле и содержащиеся в указанных по меньшей мере двух составах, выбирают таким образом, чтобы отношение количества этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) во втором по порядку введения составе, к количеству этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в первом по порядку введения составе, находилось в диапазоне от 1,1 и до 10.

2. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по п.1, отличающийся тем, что отношение количества этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) во втором по порядку введения составе, к количеству этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в первом по порядку введения составе, находилось в диапазоне от 1,2 и до 5, предпочтительно в диапазоне от 1,3 и до 3.

3. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по п.1 или 2, отличающийся тем, что остаток R_1 представляет собой линейный или разветвленный алифатический или ароматический углеводородный остаток с числом атомов углерода от десяти до сорока, предпочтительно от десяти до тридцати шести.

4. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что остаток R_1 представляет собой производное 2-децил-тетрадеканоло (C_{24} -спирта),

2-додецил-гексадеканол (C₂₈-спирта), 2-тетрадецил-октадеканол (C₃₂-спирта) или 2-гексадецил-эйкозанола (C₃₆-спирта).

5. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что катион M⁺ представляет собой Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Mg²⁺ или Ca²⁺, предпочтительно Na⁺, K⁺ или Li⁺, наиболее предпочтительно Na⁺.

6. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по любому из пп. 1-5, где *n* представляет собой целое или дробное число от 0 до 5, предпочтительно от 0 до 3.

7. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по любому из пп. 1-6, где *x* представляет собой целое или дробное число от 20 до 50, предпочтительно от 30 до 45.

8. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по любому из пп. 1-7, где *y* представляет собой целое или дробное число от 10 до 55, предпочтительно от 20 до 50.

9. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что по меньшей мере одно анионное ПАВ на основе сульфоната выбрано из группы: C8-C32 алкилбензолсульфонатов, C12-C32 олефинсульфонатов и C12-C32 парафинсульфонатов, предпочтительно указанное по меньшей мере, одно анионное ПАВ представляет собой C8-C32 алкилбензолсульфонат, наиболее предпочтительно C10-C16 алкилбензолсульфонат

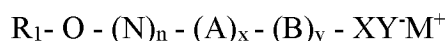
10. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по любому из пп. 1-9, где соотношение ПАВ, соответствующего упомянутой общей формуле, к анионному ПАВ составляет от 1:10 до 10:1, предпочтительно от 1:5 до 5:1, наиболее предпочтительно от 1:4 до 4:1.

11. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что каждый состав ПАВ дополнительно включает, по меньшей мере, один полимер, выбранный из группы, состоящей из полиакриламидов, частично гидролизованных полиакриламидов, полиакрилатов, этиленовых сополимеров, поливиниловых спиртов, полистиролсульфонатов, модифицированных крахмалов и др.

12. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по любому из пп. 1-11, отличающийся тем, что составы ПАВ вводят в разбавленной форме.

13. Способ увеличения нефтеотдачи пласта по п. 12, отличающийся тем, что в качестве разбавителя может быть использована вода, рассол, смесь воды и рассола, раствор полимера в воде или раствор полимера в рассоле.

14. Набор для осуществления способа увеличения нефтеотдачи подземных пластов по любому из пп. 1-13, включающий в себя по меньшей мере два состава ПАВ, каждый из которых содержит по меньшей мере одно ПАВ с общей формулой



где R₁ представляет линейный или разветвленный, насыщенный или ненасыщенный, алифатический или ароматический углеводородный остаток с 5 до 50 атомов углерода,

N представляет собой 1,2-гексиленокси-, 1,2-пентиленокси- или 1,2-бутиленокси-группу;

A представляет собой 1,2-пропиленокси-группу,

В представляет собой этиленокси-группу,

n представляет собой целое или дробное число от 0 до 10,

x представляет собой целое или дробное число от 2 до 60,

y представляет собой целое или дробное число от 0 до 60,

а сумма $x+y+n$ находится в пределах от 2 до 130,

X представляет собой алкиленовую группу с 0 до 10 атомов углерода,

M^+ представляет собой катион, и Y^- выбирают из группы: сульфатные группы, сульфонатные группы и карбоксилатные группы,

при этом группы N, A и B могут иметь статистическое или чередующееся распределение или же они могут присутствовать в виде двух, трех, четырех или нескольких блоков в любой последовательности,

и по меньшей мере одно анионное ПАВ на основе сульфоната,

при этом ПАВ, соответствующие упомянутой общей формуле и содержащиеся в указанных двух составах, выбирают таким образом, чтобы отношение количества этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в одном из указанных двух составов ПАВ к количеству этиленоксидных звеньев в ПАВ, содержащемся(ихся) в другом из указанных двух составов ПАВ, находилось в диапазоне от 1,1 и до 10.

15. Набор по п. 14, отличающийся тем, что ПАВ, соответствующие упомянутой общей формуле и содержащиеся в указанных двух составах, выбирают таким образом, чтобы упомянутое отношение количества этиленоксидных звеньев, находилось в диапазоне от 1,2 и до 5, предпочтительно в диапазоне от 1,3 и до 3.

16. Набор по любому из п. 14 или 15, отличающийся тем, что остаток R_1 представляет собой линейный или разветвленный алифатический или ароматический углеводородный остаток с числом атомов углерода от десяти до сорока, предпочтительно от десяти до тридцати шести.

17. Набор по любому из пп. 14-16, отличающийся тем, что остаток R_1 представляет собой производное 2-децил-тетрадеканола (C_{24} -спирта), 2-додецил-гексадеканола (C_{28} -спирта), 2-тетрадецил-октадеканола (C_{32} -спирта) или 2-гексадецил-эйкозанола (C_{36} -спирта).

18. Набор по любому из пп. 14-17, отличающийся тем, что катион M^+ представляет собой Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} или Ca^{2+} , предпочтительно Na^+ , K^+ или Li^+ , наиболее предпочтительно Na^+ .

19. Набор по любому из пп. 14-18, где n представляет собой целое или дробное число от 0 до 5, предпочтительно от 0 до 3.

20. Набор по любому из пп. 14-19, где x представляет собой целое или дробное число от 20 до 50, предпочтительно от 30 до 45.

21. Набор по любому из пп. 14-20, где y представляет собой целое или дробное число от 10 до 55, предпочтительно от 20 до 50.

22. Набор по любому из пп. 14-21, отличающийся тем, что по меньшей мере одно анионное ПАВ на основе сульфоната выбрано из группы: C8-C32

алкилбензолсульфонатов, C12-C32 олефинсульфонатов и C12-C32 парафинсульфонатов, предпочтительно указанное по меньшей мере, одно анионное ПАВ представляет собой C8-C32 алкилбензолсульфонат, наиболее предпочтительно C10-C16 алкилбензолсульфонат

23. Набор по любому из пп. 14-22, где соотношение ПАВ, соответствующего упомянутой общей формуле, к анионному ПАВ составляет от 1:10 до 10:1, предпочтительно от 1:5 до 5:1, наиболее предпочтительно от 1:4 до 4:1.

24. Набор по любому из пп. 14-23, отличающийся тем, что каждый состав ПАВ дополнительно включает, по меньшей мере, один полимер, выбранный из группы, состоящей из полиакриламидов, частично гидролизированных полиакриламидов, полиакрилатов, этиленовых сополимеров, поливиниловых спиртов, полистиролсульфонатов, модифицированных крахмалов и др.

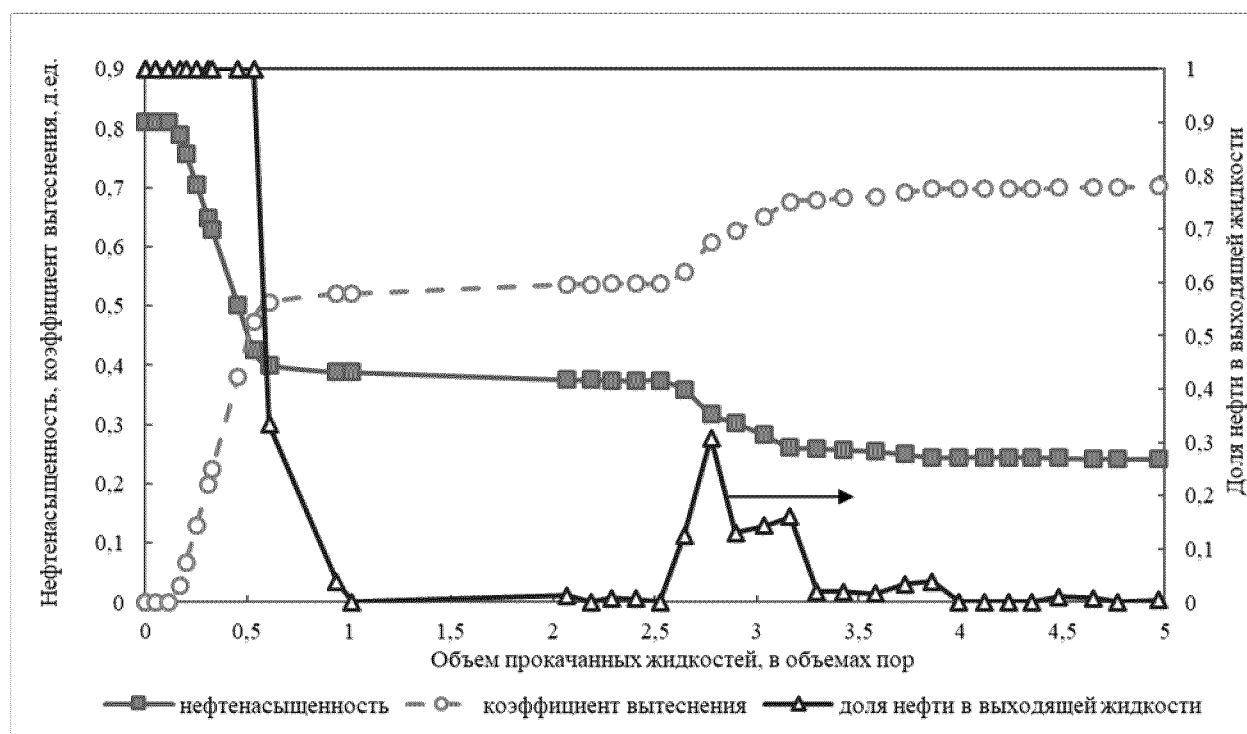
25. Набор по любому из пп. 14-24, отличающийся тем, что составы ПАВ вводят в разбавленной форме.

26. Набор по п. 25, отличающийся тем, что в качестве разбавителя может быть использована вода, рассол, смесь воды и рассола, раствор полимера в воде или раствор полимера в рассоле.

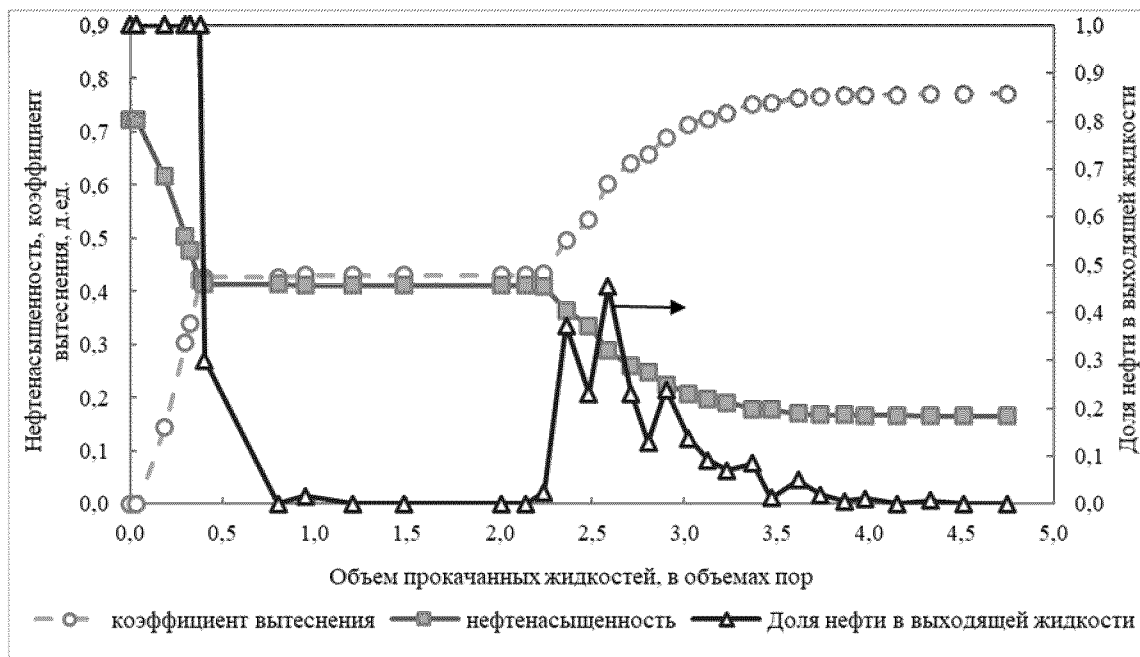
27. Набор любому из пп. 14-26, в котором указанные по меньшей мере два состава ПАВ размещены в отдельных емкостях или отдельных камерах единой емкости.

28. Набор по любому из пп. 14-27, в котором указанные емкости изготовлены из коррозионно-стойкого материала, предпочтительно из коррозионно-стойкой стали или полимерных материалов, особенно предпочтительно из полипропилена или полиэтилена.

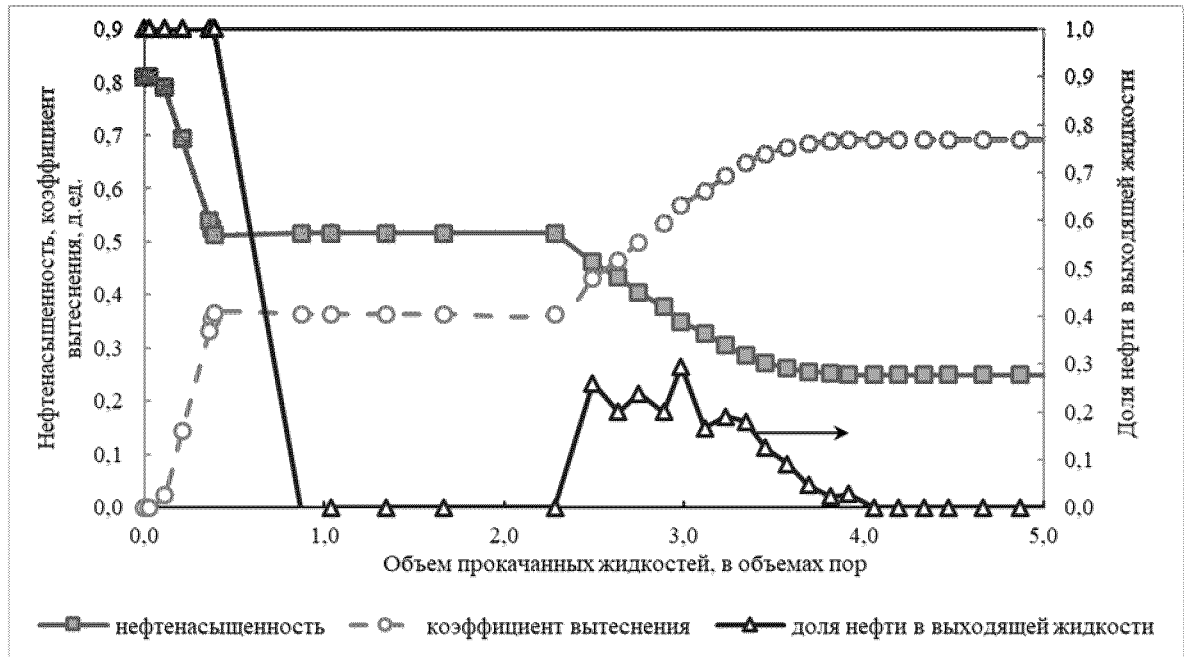
По доверенности



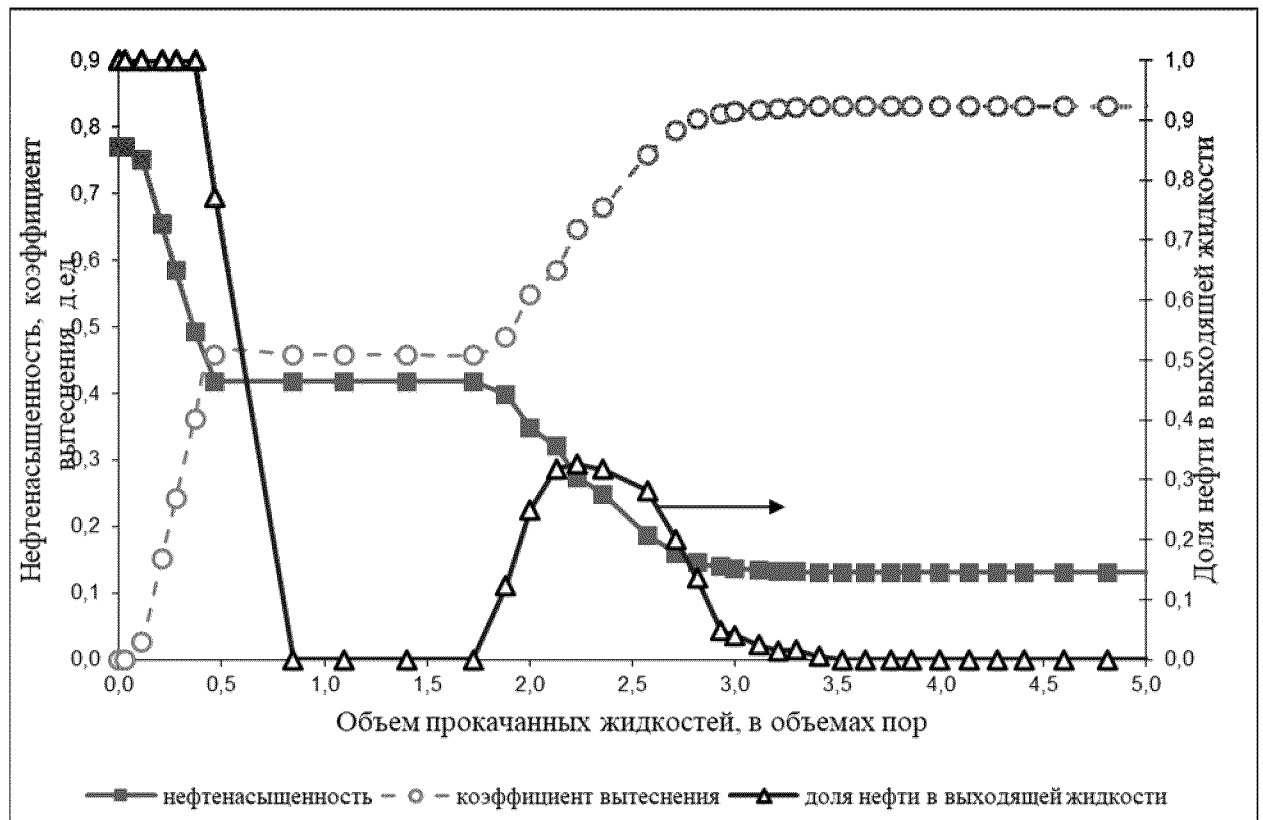
Фиг. 1



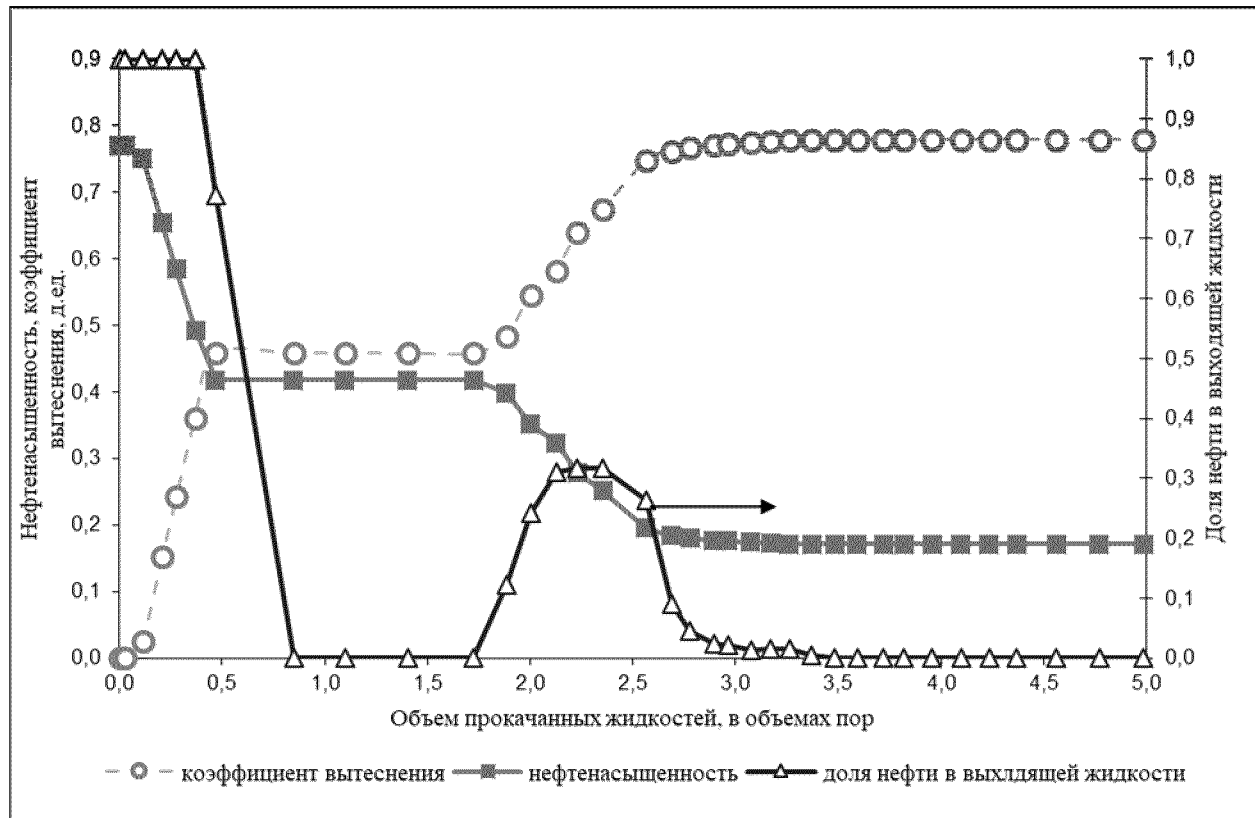
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202091106

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C09K 8/584 (2006.01)

E21B 43/22 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C09K 8/584, E21B 43/22

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 2019/0256763 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 22.08.2019	1-28
A	CA 2979030 A1 (HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC) 13.10.2016	1-28
A	US 2012/0012311 A1 (BASF SE) 19.01.2012	1-28
A	US 4161218 A (TEXACO INC) 17.07.1979	1-28
A	US 4161218 A (TEXACO INC) 17.07.1979	1-28

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

«P» - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

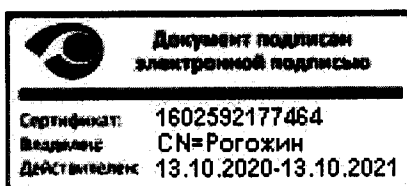
«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **15/12/2020**

Уполномоченное лицо:
Начальник Управления экспертизы



Д.Ю. Рогожин