

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202192526** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.12.30

(22) Дата подачи заявки
2021.10.14

(51) Int. Cl. **C09K 8/588** (2006.01)
C08F 2/10 (2006.01)
C08F 12/26 (2006.01)
C08F 18/10 (2006.01)
C08F 20/52 (2006.01)
C08F 20/56 (2006.01)
C08F 218/10 (2006.01)
C08F 220/52 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)

**(54) ПОЛИМЕР ДЛЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ И
ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВ, СПОСОБ ЕГО
ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ**

(31) 202110679113.9

(32) 2021.06.18

(33) CN

(71) Заявитель:
**ХОЛДИНГ ЭНЕРДЖИ ОЙЛ
РЕКАВЕРИ ТЕКНОЛОДЖИ
СЕРВИСИЗ (БЕЙДЖИН) КО., ЛТД.
(CN)**

(72) Изобретатель:

**Чжан Нин, Ян Сюэ, Го Сяогун, Лу
Цюн, Лю Ян, Суй Синьгуан, Чжао
Синь, Цзя Шихуа, Сюй Дяньпин, Ван
Илин (CN)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение предлагает полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, а также способ его получения и применение. Полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов содержит следующие исходные компоненты: мономер органической карбоновой кислоты, содержащий акрилимидо-группу, мономер на основе акриламида, мономер сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольный мономер, содержащий виниланилиновую группу. Полимер, предлагаемый настоящим изобретением, имеет низкую начальную вязкость, хорошие характеристики закачки насосом, отличную термостойкость и стойкость к действию солей, а также хорошую совместимость с ПАВом, и образованная бинарная составная система полимер/ПАВ все еще может достигать через 3 месяца ультранизкого межфазного натяжения 10^{-3} мН/м при использовании в высокотемпературных (86-120°C) или высокоминерализованных ($\text{Ca}^{2+} > 40000$ мг/л, $\text{Mg}^{2+} > 2000$ мг/л) нефтяных пластах, полимер обеспечивает длительный период эффективной стабилизации и хороший эффект вытеснения нефти, что может значительно улучшить статус-кво разработки нефтяных месторождений и обеспечить эффективное решение для дальнейшего повышения нефтеотдачи высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов.

A1

202192526

202192526

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-570723EA/032

ПОЛИМЕР ДЛЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ И ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ НЕФТЯНОЙ ПЛАСТОВ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Область техники

[0001] Настоящее изобретение относится к технической области разработки нефти, в частности, к полимеру для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, а также к способу его получения и применению.

Уровень техники

[0002] С углублением разведки и разработки крупных внутренних нефтяных месторождений сложность эксплуатации постепенно возрастает, и большинство из них вступило в стадию эксплуатации в условиях высокой обводненности. Для более эффективного использования потенциала извлечения из месторождений остаточной нефти была разработана технология добычи нефти третичными методами путем нагнетания в пласт полимера (полимерное заводнение). Эта технология успешно использовалась на месторождениях Дацин, Даганг, Хэнань, Шэнли, Синьцзян и других нефтяных месторождениях для опытно-промысловых испытаний и промышленного продвижения и применения, и принесла значительные экономические выгоды.

[0003] Целью полимерного заводнения является главным образом повышение вязкости закачиваемого пластового флюида, изменение относительной подвижности нефть-вода, принудительное перенаправление последующего потока жидкости и повышение эффективности вытеснения закачиваемого флюида; кроме того, используется вязкоупругость полимера для отделения капель нефти от поверхности породы, чтобы улучшить эффект промывки нефти. Однако имеется ряд недостатков, которые трудно преодолеть в реальном производстве и применении. В условиях высокой температуры полимер будет испытывать значительную тепловую деструкцию и терять свою исходную стабильность, так что эффект вытеснения нефти будет значительно снижаться. Кроме того, высокоминерализованная среда не способствует растворению и гидратации полимера. По мере увеличения времени старения повышается степень гидролиза полимера, и он легко осаждается под действием ионов металлов с высокой валентностью, таких как кальций и магний, и теряет свою способность вытеснять нефть. Полевые испытания показали, что кажущаяся вязкость полимера снижается примерно на 15%-35% после прохождения через нагнетательный насос. Кроме того, полимер будет абсорбироваться и задерживаться в околоскважинной зоне, из-за чего значительно повысится давление нагнетания последующих агентов, что увеличивает стоимость добычи.

[0004] Учитывая ограничения на существующие полимеры, используемые в промышленности, характеристики которых не могут отвечать требованиям повышения

нефтеотдачи, необходимо срочно модифицировать существующие полимеры путем введения множества функциональных мономеров разной структуры в основную полимерную цепь посредством сополимеризации, чтобы изменить внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия, с целью создания нового полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, обладающего хорошей способностью повышения вязкости, отличной термостойкостью и стойкостью к действию солей, а также возможностью широкого применения в области добычи нефти.

Сущность изобретения

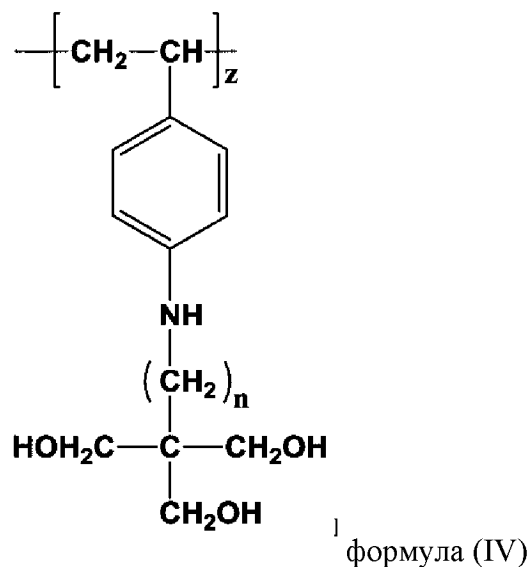
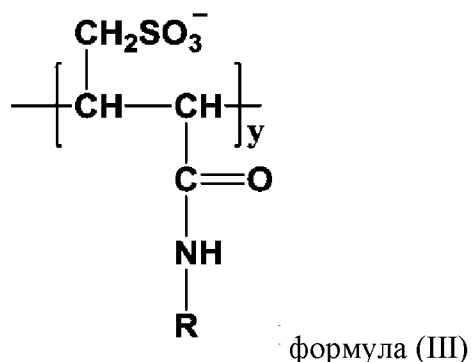
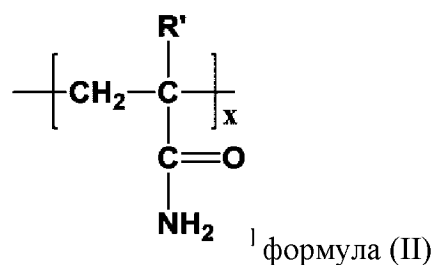
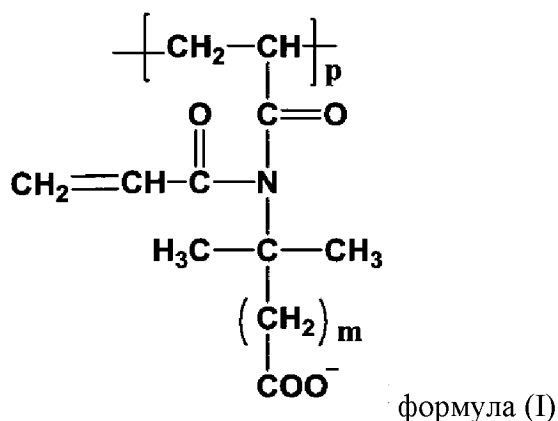
[0005] Учитывая изложенное выше, техническая проблема, на решение которой направлено настоящее изобретение, состоит в создании полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, а также разработать способ его получения и его применение. Полимер имеет низкую начальную вязкость, хорошие характеристики закачки насосом, отличную термостойкость и стойкость к действию солей, а также обеспечивает длительный период эффективной стабилизации и хороший эффект вытеснения нефти при использовании в условиях высокой температуры или высокой минерализации. При применении в российском блоке нефтяных месторождений полимер имеет хорошую совместимость с соответствующими ПАВами и обладает значительным эффектом промывки нефти.

[0006] Настоящее изобретение предлагает полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, содержащий мономерное звено органической карбоновой кислоты, содержащее акрилимидо-группу, мономерное звено на основе акриламида, мономерное звено сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольное мономерное звено, содержащее виниланилиновую группу.

[0007] Число атомов углерода в алкильной группе мономерных звеньев сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида составляет 6-19.

[0008] Мольное отношение мономерных звеньев органической карбоновой кислоты, содержащих акрилимидо-группу, мономерных звеньев на основе акриламида, мономерных звеньев сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольных мономерных звеньев, содержащих виниланилиновую группу, составляет (1-10):(15-45):(0,4-6):(0,4-3).

[0009] Предпочтительно, полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов содержит блоки, представимые формулой (I), формулой (II), формулой (III) и формулой (IV):



[0010] При этом отношение $p:x:y:z$ составляет (1-10):(15-45):(0,4-6):(0,4-3);

[0011] m есть целое число от 1 до 4, n есть целое число от 1 до 5;

[0012] R означает алкильную группу C6-C19;

[0013] R' означает водород или метил.

[0014] Предпочтительно, n есть целое число от 1 до 4, и R означает алкильную группу C12-C16.

[0015] Предпочтительно, n есть целое число от 1 до 4, и R означает алкильную группу C12 или алкильную группу C16.

[0016] Настоящее изобретение предлагает также способ получения вышеуказанного полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, включающий:

[0017] S1) смешение мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, мономера на основе акриламида, мономера сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, со стабилизатором, агентом передачи цепи и сорастворителем в воде и, после дезоксигенирующей обработки, добавление инициатора для проведения реакции полимеризации с получением коллоидного блока;

[0018] S2) гидролиз коллоидного блока для получения полимера для добычи нефти

из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов.

[0019] Предпочтительно, этап S1) включает конкретно:

[0020] А) смешение водного раствора солубилизатора с мономером сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида с получением раствора А;

[0021] смешение мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, мономера на основе акриламида и полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, с водой с получением раствора В;

[0022] В) после установки pH раствора В на уровне 6-8, добавление раствора А, стабилизатора, агента передачи цепи и соразтворителя, а после дезоксигенирующей обработки добавление инициатора для проведения реакции полимеризации, чтобы получить коллоидный блок.

[0023] Предпочтительно, массовое отношение мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, мономера на основе акриламида, мономера сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, составляет (13-30): (50-90): (5-19): (6-28).

[0024] Массовое отношение мономера на основе акриламида к воде на этапе А) лежит в интервале (50-90):(200-1150).

[0025] Предпочтительно, водный раствор солубилизатора представляет собой водный раствор додецилсульфата натрия.

[0026] Стабилизатор представляет собой этилендиаминтетраацетат динатрия.

[0027] Агент передачи цепи выбран из одного или более следующих соединений: додецилмеркаптан, изопропанол, формиат натрия и бисульфит натрия, предпочтителен формиат натрия.

[0028] Соразтворитель выбран из одного или более следующих соединений: карбамид, аллилсульфонат натрия и метилаллилсульфонат натрия, предпочтителен метилаллилсульфонат натрия.

[0029] Инициатор является составным инициатором, состоящим из персульфат-сульфита и азобисизобутиламида гидрохлорида.

[0030] Предпочтительно, массовое отношение мономера на основе акриламида, стабилизатора, агента передачи цепи и соразтворителя составляет (50-90):(0,01-1):(0,001-0,1):(0,01-1).

[0031] Массовое отношение персульфата, сульфита и азобисизобутиламида гидрохлорида в инициаторе составляет (0,05-1,2): (0,025-0,6):(0,08-2,3).

[0032] Реакция полимеризации проводится в воздухонепроницаемых и адиабатических условиях.

[0033] Реакция полимеризации начинается при температуре 2°C-12°C, продолжительность реакции составляет 3-7 ч.

[0034] Настоящее изобретение предлагает также применение в высокотемпературных и/или высокоминерализованных нефтяных пластах вышеописанного полимера для добычи нефти из высокотемпературных и

высокоминерализованных нефтяных пластов.

[0035] Настоящее изобретение предлагает полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, содержащий мономерное звено органической карбоновой кислоты, содержащее акрилимидо-группу, мономерное звено на основе акриламида, мономерное звено сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольное мономерное звено, содержащее виниланилиновую группу; при этом число атомов углерода в алкильной группе мономерного звена сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида составляет 6-19; мольное отношение мономерных звеньев органической карбоновой кислоты, содержащих акрилимидо-группу, мономерных звеньев на основе акриламида, мономерных звеньев сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольных мономерных звеньев, содержащих виниланилиновую группу, составляет (1-10):(15-45):(0,4-6):(0,4-3). По сравнению с предшествующим уровнем техники полимер, предлагаемый в настоящем изобретении, содержит углеродную цепь в качестве основной молекулярной цепи, при этом функциональные мономеры напрямую заподимеризованы на полиакриламидной основной цепи, и молекулярная структура является стабильной. Имидо-группа в мономерном звене органической карбоновой кислоты оказывает определенный ингибирующий эффект на имидирующую сшивку продукта, что может улучшить растворимость продукта. Кроме того, это мономерное звено оказывает сильное молекулярное хелатирующее действие на двухвалентные ионы, и это хелатирующее действие усиливается за счет эффекта соседней группы соседних амидных звеньев. Введение в полимер мономерного звена сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида может повысить вязкость полимера за счет регулирования длины алкильной углеродной цепи, и может повлиять на межмолекулярную ассоциацию через распределение блоков и длину мономерного звена на основной цепи сополимера. Комбинированный эффект этих двух факторов придает молекулам продукта сополимеризации определенную прочность и обратимую ассоциацию, что эффективно создает трехмерную сетчатую структуру и повышает сопротивление полимера сдвигу. Полимер также содержит полиольные мономерные звенья, содержащие виниланилиновую группу, и из-за присутствия жестких мономеров, таких как фенил, он может увеличивать пространственный объем повторяющегося звена, усиливать эффект стерического затруднения и уменьшать вероятность длинноцепочечного разрушения молекулы, так что полимер сохраняет стабильные характеристики в течение длительного времени при высокой температуре.

[0036] Кроме того, сильная гидрофильность и электростатическое отталкивание карбоксильной группы, спиртовой гидроксильной группы и сульфокислотной группы в молекулярной структуре значительно повышает растворимость полимера в воде и гидродинамический объем молекулярной цепи, демонстрируя хорошее повышение вязкости. Наряду с прочим, высокая плотность заряда SO_3^- может повысить стойкость полимера к действию солей, в частности, то, что он не осаждается двухвалентными

катионами. Кроме того, она в некоторой степени ингибирует гидролиз $-\text{CONH}_2$, тем самым повышая стабильность групп в продукте. Синергический эффект агента передачи цепи и сорастворителя предотвращает перенос цепи от свободных радикалов на третичный атом углерода, тем самым контролируя разветвление или сшивку продукта, и одновременно он в некоторой степени распределяет прямую ассоциацию водородных связей между молекулами продукта, что улучшает растворимость, повышает вязкость и стойкость продукта к действию солей.

[0037] Экспериментальные результаты показывают, что при использовании в высокотемпературных ($86-120^\circ\text{C}$) или высокоминерализованных ($\text{Ca}^{2+} > 40000$ мг/л, $\text{Mg}^{2+} > 2000$ мг/л) нефтяных пластах полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, предлагаемый настоящим изобретением, имеет отличную термостойкость и стойкость к действию солей, обеспечивает длительный эффективный период стабилизации и лучший эффект вытеснения нефти, чем другие полимеры для добычи нефти в тех же условиях. В условиях определенного блока нефтяных пластов в России (температура пласта 86°C , минерализация пластовой воды 20000 мг/л) полимер имеет хорошую совместимость с соответствующими ПАВами, и образованная бинарная составная система полимер/ПАВ все еще может через 3 месяца достигать ультранизкого межфазного натяжения 10^{-3} мН/м с заметным эффектом промывки нефти.

Подробное описание

[0038] Ниже технические решения будут описаны четко и полностью в вариантах осуществления настоящего изобретения в сочетании с примерами по настоящему изобретению. Очевидно, что описанные примеры являются лишь частью настоящего изобретения, а не всем им. Все другие примеры, полученные, основываясь на примерах в настоящем описании, специалистами среднего уровня в данной области без творческого труда, охватываются объемом настоящего изобретения.

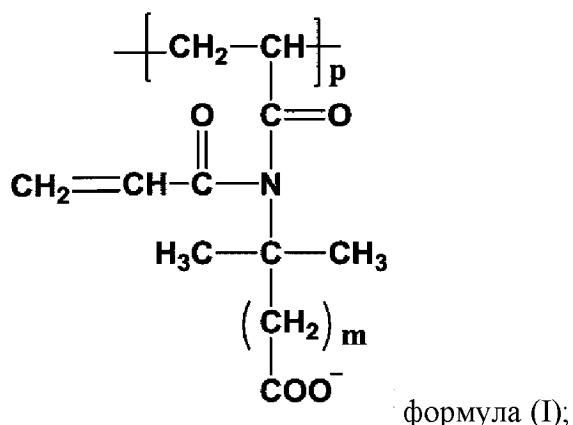
[0039] Настоящее изобретение предлагает полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, содержащий мономерное звено органической карбоновой кислоты, содержащее акрилимидо-группу, мономерное звено на основе акриламида, мономерное звено сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольное мономерное звено, содержащее виниланилиновую группу.

[0040] Число атомов углерода в алкильной группе мономерного звена сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида составляет 6-19.

[0041] Молярное отношение мономерных звеньев органической карбоновой кислоты, содержащих акрилимидо-группу, мономерных звеньев на основе акриламида, мономерных звеньев сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольных мономерных звеньев, содержащих виниланилиновую группу, составляет (1-10): (15-45): (0,4-6): (0,4-3).

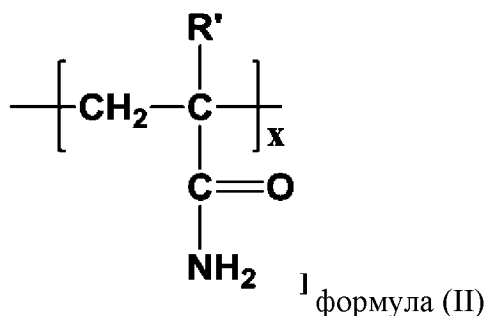
[0042] При этом мономерное звено органической карбоновой кислоты, содержащее

акрилимидо-группу, предпочтительно представляет собой блок, представимый формулой (I):



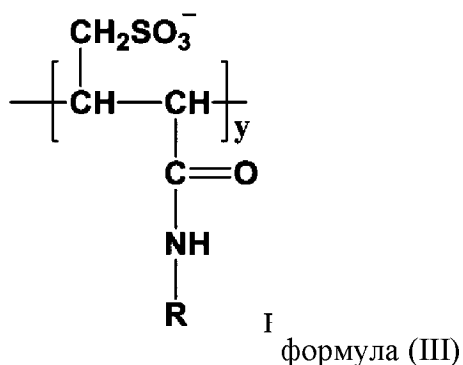
[0043] где m предпочтительно является целым числом от 1 до 4, то есть m равно 1, 2, 3, или 4.

[0044] Мономерное звено на основе акриламида предпочтительно представляет собой акриламидное мономерное звено или метакриламидное мономерное звено, такое как блок, представимый формулой (II):



[0045] R' предпочтительно означает водород или метил.

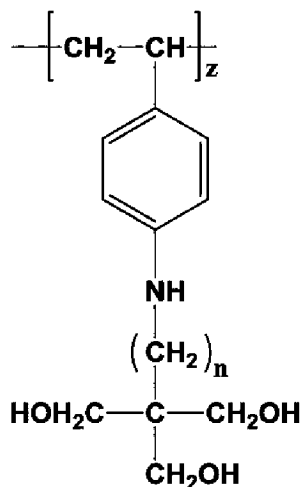
[0046] Мономерное звено сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида предпочтительно представляет собой блок формулы (III):



[0047] R предпочтительно означает алкильную группу C6-C19, более предпочтительно алкильную группу C8-C19, более предпочтительно алкильную группу C10-C18 и наиболее предпочтительно алкильную группу C12-C16; в некоторых вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, R конкретно означает алкильную

группу C12 или C16.

[0048] Полиольное мономерное звено, содержащее виниланилиновую группу, предпочтительно является блоком, представимым формулой (IV):



¹ формула (IV)

[0049] n предпочтительно является целым числом от 1 до 5, более предпочтительно от 1 до 4; в вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, n конкретно равно 1, 2, 3 или 4.

[0050] В настоящем описании полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов наиболее предпочтительно содержит блоки, представимые формулой (I), формулой (II), формулой (III) и формулой (IV). Все блоки, представимые формулой (I), формулой (II), формулой (III) и формулой (IV), таковы, как описано выше, и не будут здесь повторно описываться; отношение p: x: y: z предпочтительно составляет (1-10):(15-45):(0,4-6):(0,4-3), более предпочтительно (1-8):(15-40):(0,4-4):(0,4-3), более предпочтительно (1-5):(15-35):(0,4-3):(0,8-3), более предпочтительно (1-3):(15-30):(0,4-2):(0,8-2) и наиболее предпочтительно (1-2,5):(15-25):(0,4-1):(1-2).

[0051] Согласно настоящему изобретению, степень полимеризации блока, представимого формулой (I), предпочтительно составляет 1000-100000; степень полимеризации блока, представимого формулой (II), предпочтительно составляет 15000-450000; степень полимеризации блока, представимого формулой (III), предпочтительно составляет 400-60000, и степень полимеризации блока, представимого формулой (IV), предпочтительно составляет 400-30000.

[0052] Катионы в полимере для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов предпочтительно являются ионами натрия.

[0053] Согласно настоящему изобретению, относительный молекулярный вес полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов предпочтительно составляет $1 \cdot 10^6$ - $1 \cdot 10^8$, более предпочтительно $5 \cdot 10^6$ - $5 \cdot 10^7$, более предпочтительно $5 \cdot 10^6$ - $3 \cdot 10^7$ и наиболее предпочтительно $8 \cdot 10^6$ - $2 \cdot 10^7$. В вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, относительный молекулярный вес полимера для добычи нефти из высокотемпературных и

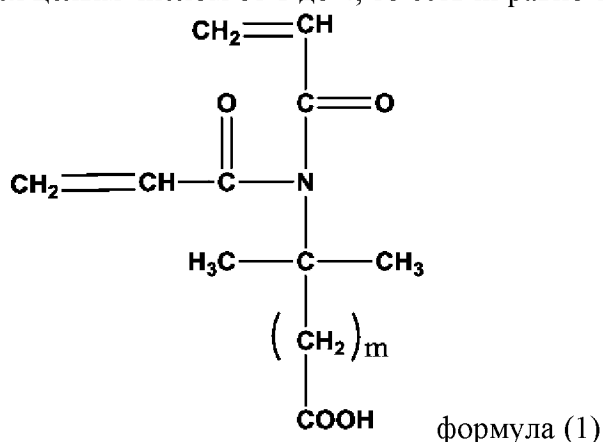
высокоминерализованных нефтяных пластов составляет конкретно $8,86 \cdot 10^6$, $1,19 \cdot 10^7$, $1,48 \cdot 10^7$ или $1,81 \cdot 10^7$.

[0054] Настоящее изобретение предлагает также способ получения вышеописанного полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, включающий: S1) смешение мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, мономера на основе акриламида, мономера сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, со стабилизатором, агентом передачи цепи и соразработчиком в воде и, после дезоксигенирующей обработки, добавление инициатора для проведения реакции полимеризации с получением коллоидного блока, и S2) гидролиз коллоидного блока для получения полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов.

[0055] Полимер согласно настоящему изобретению имеет низкую начальную вязкость, хорошие характеристики закачки насосом, отличную термостойкость и стойкость к действию солей, а также хорошую совместимость с ПАВом, и образованная бинарная составная система полимер/ПАВ все еще может достигать через 3 месяца ультранизкого межфазного натяжения 10^{-3} мН/м при использовании в высокотемпературных ($86-120^\circ\text{C}$) или высокоминерализованных ($\text{Ca}^{2+} > 40000$ мг/л, $\text{Mg}^{2+} > 2000$ мг/л) нефтяных пластах; полимер демонстрирует длительный период эффективной стабилизации и хороший эффект вытеснения нефти, что может значительно улучшить статус-кво разработки нефтяных месторождений и обеспечить эффективное решение для дальнейшего повышения нефтеотдачи высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов в Китае.

[0056] Настоящее изобретение не накладывает особых ограничений на источник всех сырьевых материалов, и они могут быть коммерчески доступными.

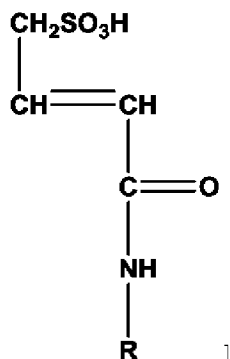
[0057] Мономер органической карбоновой кислоты, содержащий акрилимидо-группу, предпочтительно таков, как показано в формуле (1), в которой m предпочтительно является целым числом от 1 до 4, то есть m равно 1, 2, 3 или 4.



[0058] Мономер на основе акриламида предпочтительно представляет собой акриламид и/или метакриламид.

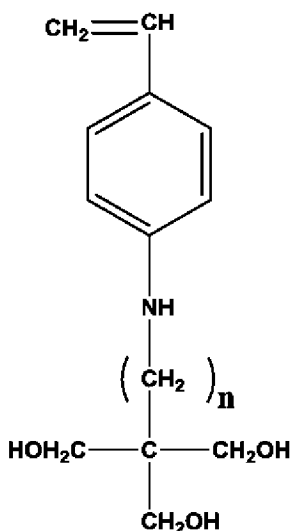
[0059] Мономер сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида

предпочтительно таков, как показано в формуле (2), в которой R предпочтительно означает алкильную группу C6-C19, более предпочтительно алкильную группу C8-C19, более предпочтительно алкильную группу C10-C18 и наиболее предпочтительно алкильную группу C12-C16; в некоторых вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, R конкретно означает алкильную группу C12 или C16.



формула (2)

[0060] Полиольный мономер, содержащий виниланилиновую группу, предпочтительно таков, как показано в формуле (3), в которой n предпочтительно является целым числом от 1 до 5, более предпочтительно от 1 до 4; в вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, n конкретно равно 1, 2, 3 или 4.



формула (3)

[0061] Массовое отношение мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, мономера на основе акриламида, мономера сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, предпочтительно составляет (13-30): (50-90): (5-19): (6-28), более предпочтительно (15-28): (60-90): (5-18): (10-28), более предпочтительно (18-28): (65-90): (8-18): (12-28), более предпочтительно (18-26): (65-85): (9-15): (12-28) и наиболее предпочтительно (18-25): (67-85): (9-15): (14-20). В вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, массовое отношение мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, мономера на основе акриламида, мономера сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольного

мономера, содержащего виниланилиновую группу, конкретно составляет 20:67:15:14, 18:75:11:16, 21:78:9:17 или 25:85:12:20.

[0062] Согласно настоящему изобретению, этап S1) предпочтительно конкретно включает в себя: А) смешение водного раствора солюбилизатора с мономером сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида с получением раствора А; и смешение мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, мономера на основе акриламида и полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, с водой с получением раствора В; а также В) после установки рН раствора В на уровне 6-8, добавление раствора А, стабилизатора, агента передачи цепи и сорастворителя и, после дезоксигенирующей обработки, добавление инициатора для проведения реакции полимеризации, чтобы получить коллоидный блок. Порядок приготовления раствора А и раствора В может быть произвольным.

[0063] При смешении водного раствора солюбилизатора с мономером сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида для получения раствора А водный раствор солюбилизатора предпочтительно представляет собой водный раствор алкилсульфатного ПАВа, более предпочтительно водный раствор додецилсульфата натрия. Массовая концентрация солюбилизатора в водном растворе солюбилизатора предпочтительно составляет 1%-5%, более предпочтительно 1,5%-3%, более предпочтительно 1,5%-2,5%. В вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, массовая концентрация водного раствора солюбилизатора конкретно составляет 2,35%, 2,15%, 2% или 1,85%. Массовое отношение водного раствора солюбилизатора к мономеру сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида предпочтительно составляет (150-250):(5-20), более предпочтительно (180-250):(5-15), более предпочтительно (190-240):(9-15). В вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, массовое отношение водного раствора солюбилизатора к мономеру сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида составляет конкретно 210:15, 195:11, 200:9 или 240:12.

[0064] При смешении мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, мономера на основе акриламида и полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, с водой для получения раствора В вода предпочтительно является деионизированной водой. Массовое отношение мономера на основе акриламида к воде предпочтительно составляет (50-90):(200-1150), более предпочтительно (60-90):(300-1000), более предпочтительно (65-90):(400-800), более предпочтительно (65-85):(400-740) и наиболее предпочтительно (67-85):(400-740). В вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, массовое отношение мономера на основе акриламида к воде составляет конкретно 67:440, 75:510, 78:700 или 85:740.

[0065] При доведении рН раствора В до 6-8 предпочтительно используется щелочь для регулирования значения рН раствора В. Щелочь предпочтительно представляет собой гидроксид натрия и/или карбонат натрия. В настоящем изобретении рН раствора В

предпочтительно устанавливают на уровне 6,5-8, более предпочтительно 6,8-7,7. В вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, величина pH раствора В установлена конкретно на уровне 6,8, 7,7, 7,2 или 7,5.

[0066] Затем добавляют раствор А, стабилизатор, агент передачи цепи и сорастворитель. В качестве стабилизатора предпочтительно используется этилендиаминтетраацетат динатрия. Агент передачи цепи предпочтительно представляет собой одно или более из следующих соединений: додецилмеркаптан, изопропанол, формиат натрия и бисульфит натрия. Сорастворитель предпочтительно представляет собой одно или более соединений из карбамида, аллилсульфоната натрия и метилаллилсульфоната натрия. Массовое отношение мономера на основе акриламида, стабилизатора, агента передачи цепи и сорастворителя предпочтительно составляет (50-90):(0,01-1):(0,001-0,1):(0,01-1), более предпочтительно (60-90):(0,03-0,5):(0,003-0,05):(0,03-0,6), более предпочтительно (65-90):(0,03-0,3):(0,003-0,03):(0,05-0,6), более предпочтительно (65-85):(0,05-0,1):(0,003-0,01):(0,1-0,4) и наиболее предпочтительно (67-85):(0,07-0,08):0,005:(0,2-0,23). В вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, массовое отношение мономера на основе акриламида, стабилизатора, агента передачи цепи и сорастворителя составляет конкретно 67:0,07:0,005:0,2, 75:0,07:0,005:0,2, 78:0,08:0,005:0,23 или 85:0,08:0,005:0,23.

[0067] После перемешивания и растворение предпочтительно проводят дезоксигенирующую обработку, а затем добавляют инициатор. Дезоксигенирующую обработку предпочтительно удаляют посредством азота. Дезоксигенирующую обработку предпочтительно проводят при температуре 2°C-12°C, более предпочтительно при температуре 5°C-10°C. Продолжительность дезоксигенирующей обработки предпочтительно составляет 20-30 мин. Инициатор предпочтительно представляет собой водорастворимый композитный редокс-азо инициатор, более предпочтительно композитный инициатор, состоящий из персульфат-сульфита и азобисизобутиламида гидрохлорида. В качестве персульфата предпочтительно используется персульфат аммония. Сульфит предпочтительно представляет собой формальдегидсульфоксилат натрия. Массовое отношение персульфата, сульфита и азобисизобутиламида гидрохлорида в инициаторе предпочтительно составляет (0,05-1,2):(0,025-0,6):(0,08-2,3), более предпочтительно (0,07-1,0):(0,04-0,4):(0,1-2,0), более предпочтительно (0,07-0,5):(0,04-0,2):(0,1-1,5), более предпочтительно (0,07-0,2):(0,04-0,1):(0,1-1) и наиболее предпочтительно 0,09:0,05:0,2. В настоящем изобретении инициатор предпочтительно добавляют в форме соответствующего водного раствора, то есть в форме водного раствора окислительно-восстановительного инициатора и водного раствора азо-инициатора. Массовые концентрации окислителя и восстановителя в водном окислительно-восстановительном растворе независимо друг от друга предпочтительно составляют 0,05%-0,3%, более предпочтительно 0,08%-0,2%, более предпочтительно 0,1%. Массовая концентрация азо-инициатора в водном растворе азо-инициатора предпочтительно составляет 0,05%-0,3%, более предпочтительно 0,08%-0,2%, более

предпочтительно 0,1%. Согласно настоящему изобретению, массовое отношение мономера на основе акриламида к персульфату предпочтительно составляет, в расчете на содержание сухих веществ, (50-90):(0,00005-0,0012). В вариантах осуществления, представленных в настоящем описании, массовое отношение мономера на основе акриламида к персульфату составляет 67:0,00009, 75:0,00009, 78:0,00009 или 85:0,00009.

[0068] После добавления инициатора предпочтительно снова проводят дезоксигенирующую обработку, после чего проводят реакцию полимеризации для получения коллоидного блока. Дезоксигенирующую обработку предпочтительно реализуют посредством азота. Продолжительность дезоксигенирующей обработки на этом этапе предпочтительно составляет 5-15 мин, более предпочтительно 10 мин. Реакция полимеризации предпочтительно проводится в воздухонепроницаемых и адиабатических условиях. Реакция полимеризации предпочтительно проводится в бескислородных условиях. Температура, при которой начинается реакция полимеризации, предпочтительно составляет 2°C-12°C, более предпочтительно 5°C-10°C. Продолжительность реакции полимеризации предпочтительно составляет 3-7 ч, более предпочтительно 4-7 ч, более предпочтительно 4,5-7 ч.

[0069] Настоящее изобретение предусматривает процесс пост- гидролиза, и коллоидный блок предпочтительно подвергается промывке, грануляции и гидролизу. При гидролизе предпочтительно используется гидроксид натрия. Температура гидролиза предпочтительно составляет 80°C-100°C, более предпочтительно 90°C. Продолжительность гидролиза предпочтительно составляет 1,5-3 ч, более предпочтительно 2-2,5 ч.

[0070] После гидролиза блок предпочтительно сушат, распыляют и просеивают, получая полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов.

[0071] Полимер, предлагаемый в настоящем изобретении, содержит углеродную цепь в качестве основной молекулярной цепи, при этом функциональные мономеры напрямую заполимеризованы на полиакриламидной основной цепи, и молекулярная структура является стабильной. В процессе полимеризации в присутствии агента передачи цепи имидо-группа в мономере органической карбоновой кислоты оказывает определенное ингибирующее действие на имидирующую сшивку продукта, что может улучшить растворимость продукта. Кроме того, этот мономер оказывает сильное молекулярное хелатирующее действие на двухвалентные ионы, и этот хелатирующий эффект усиливается за счет эффекта соседней группы соседних амидных звеньев. Введением мономера сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида можно повысить вязкость полимера за счет регулирования длины алкильной углеродной цепи. Подбирая отношение количеств мономера к ПАВу можно влиять на распределение блоков и длину мономерного звена на основной цепи сополимера, тем самым влияя на межмолекулярную ассоциацию. Комбинированный эффект этих двух факторов придает молекулам продукта сополимеризации определенную прочность и обратимую

ассоциацию, что эффективно создает трехмерную сетчатую структуру и повышает сопротивление полимера сдвигу. Введение полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, благодаря присутствию жестких мономеров, таких как фенил, может увеличивать пространственный объем повторяющегося звена, усиливать эффект стерического затруднения и уменьшать вероятность разрыва длинноцепочечной молекулы, так что полимер сохраняет стабильные характеристики в течение длительного времени при высокой температуре.

[0072] Кроме того, сильная гидрофильность и электростатическое отталкивание карбоксильной группы, спиртовой гидроксильной группы и сульфокислотной группы в молекулярной структуре значительно повышает растворимость полимера в воде и увеличивает гидродинамический объем молекулярной цепи, демонстрируя хорошее повышение вязкости. Наряду с прочим, высокая плотность заряда SO_3^- может повысить стойкость полимера к действию солей, в частности, то, что он не осаждается двухвалентными катионами. Кроме того, это в некоторой степени ингибирует гидролиз $-\text{CONH}_2$, тем самым повышая стабильность групп в продукте. Синергический эффект агента передачи цепи и сорастворителя предотвращает перенос цепи от свободных радикалов на третичный атом углерода, тем самым контролируя разветвление или сшивку продукта, и одновременно он в некоторой степени распределяет прямую ассоциацию водородных связей между молекулами продукта, что улучшает растворимость, повышение вязкости и стойкость продукта к действию солей.

[0073] Настоящее изобретение относится также к применению в высокотемпературных и/или высокоминерализованных нефтяных пластах вышеописанного полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов.

[0074] Температура в высокотемпературных нефтяных пластах предпочтительно составляет 86°C - 120°C . Минерализация высокоминерализованных нефтяных пластов предпочтительно превышает 40000 мг/л , и концентрация Ca^{2+} , Mg^{2+} предпочтительно составляет более 2000 мг/л .

[0075] Для дальнейшей иллюстрации настоящего изобретения ниже в сочетании с примерами подробно описывается предлагаемый настоящим изобретением полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, а также способ его получения и применение.

[0076] Все реагенты, используемые в следующих примерах, имеются в продаже.

[0077] Характеристическую вязкость $[\eta]$ и относительный молекулярный вес полимерных продуктов для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов определяются и рассчитываются в соответствии с методом, описанным в разделе 6.10 SY/T 5862-2008 "Technical Requirements for Polymers for Oil Recovery" (Технические требования к полимерам для добычи нефти). Термостойкость образца, его стойкость к действию солей и сопротивление сдвигу исследовали по степени сохранения кажущейся вязкости раствора образца после

различных обработок (высокая температура 90°C, высокая минерализация 100000 мг/л или сдвиг при 170 с⁻¹). Сопротивление образца тепловому старению исследовали в эксперименте по высокотемпературному старению. Кроме того, дополнительно подробно исследовали применение образцов согласно настоящему изобретению при двухкомпонентном заводнении на блоке нефтяных месторождений в России для оценки изменения вязкости и межфазного натяжения бинарной составной системы полимер/ПАВ в зависимости от времени старения при высокой температуре.

Пример 1

[0078] **1.1** Использовали 210 частей 2,35%-ного водного раствора додецилсульфата натрия для растворения 15 частей мономера сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида, как показано в формуле (2) (число атомов углерода в алкиле равно 12), и смесь перемешивали до однородного распределения, чтобы получить раствор А.

[0079] **1.2** 67 частей акриламида, 20 частей мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, как показано в формуле (1) (m=2), 14 частей полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, как показано в формуле (3) (n=3), и 440 частей деионизированной воды добавляли последовательно в полимеризационную емкость, оборудованную мешалкой, термометром, конденсатором и азотоподводящей трубкой. Емкость помещали в ледяную воду и смесь перемешивали до полного растворения, чтобы получить раствор В.

[0080] **1.3** После доведения рН раствора В до 6,8 с помощью водного раствора гидроксида натрия в полимеризационную емкость последовательно добавляли раствор А, полученный в п. 1.1, 0,07 частей этилендиаминтетраацетата натрия, 0,005 частей формиата натрия и 0,23 части метилаллилсульфоната натрия и смесь перемешивали до полного растворения.

[0081] **1.4** Систему удерживали при начальной температуре 5°C, и дезоксигенировали путем продувки азотом в течение 20-30 мин. Затем добавляли водорастворимый композитный редокс-азо инициатор (0,09 частей 0,1 вес.% водного раствора персульфата аммония, 0,05 частей 0,1 вес.% водного раствора формальдегидсульфоксилата натрия и 0,2 части 0,1 вес.% водного раствора азобисизобутиламида гидрохлорида). После этого систему дезоксигенировали путем новой продувки азотом в течение 10 мин.

[0082] **1.5** Реакцию проводили в течение 4,5 ч в воздухонепроницаемых и адиабатических условиях для получения коллоидного блока.

[0083] **1.6** Коллоидный блок извлекали, промывали и гранулировали. Применяя процесс пост-гидролиза, коллоидные частицы однородно смешивали с гидроксидом натрия и помещали на 2 часа в сушильный шкаф при 90°C для гидролиза. После извлечения его сушили, распыляли и просеивали, получая готовый полимерный продукт для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов.

Пример 2

[0084] **2.1** Использовали 195 частей 2,15%-ного водного раствора додецилсульфата натрия для растворения 11 частей мономера сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида, как показано в формуле (2) (число атомов углерода в алкиле равно 12), и смесь перемешивали до однородного распределения, чтобы получить раствор А.

[0085] **2.2** 75 частей акриламида, 18 частей мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, как показано в формуле (1) ($m=4$), 16 частей полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, как показано в формуле (3) ($n=2$), и 510 частей деионизированной воды добавляли последовательно в полимеризационную емкость, оборудованную мешалкой, термометром, конденсатором и азотоподводящей трубкой. Емкость помещали в ледяную воду и смесь перемешивали до полного растворения, чтобы получить раствор В.

[0086] **2.3** После доведения рН раствора В до 7,7 с помощью водного раствора гидроксида натрия в полимеризационную емкость последовательно добавляли раствор А, полученный в п. 2.1, 0,07 частей этилендиаминтетраацетата натрия, 0,005 частей формиата натрия и 0,2 части метилаллилсульфоната натрия и смесь перемешивали до полного растворения.

[0087] **2.4** Систему удерживали при начальной температуре 10°C, и дезоксигенировали путем продувки азотом в течение 20-30 мин. Затем добавляли водорастворимый композитный редокс-азо инициатор (0,09 частей 0,1 вес.% водного раствора персульфата аммония, 0,05 частей 0,1 вес.% водного раствора формальдегидсульфоксилата натрия и 0,2 части 0,1 вес.% водного раствора азобисизобутиламина гидрохлорида). После этого систему дезоксигенировали путем новой продувки азотом в течение 10 мин.

[0088] **2.5** Реакцию проводили в течение 6 ч в воздухонепроницаемых и адиабатических условиях для получения коллоидного блока.

[0089] **2.6** Коллоидный блок извлекали, промывали и гранулировали. Применяя процесс пост-гидролиза, коллоидные частицы однородно смешивали с гидроксидом натрия и помещали на 2,5 часа в сушильный шкаф при 90°C для гидролиза. После извлечения его сушили, распыляли и просеивали, получая готовый полимерный продукт для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов.

Пример 3

[0090] **3.1** Использовали 200 частей 2%-ного водного раствора додецилсульфата натрия для растворения 9 частей мономера сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида, как показано в формуле (2) (число атомов углерода в алкиле равно 16), и смесь перемешивали до однородного распределения, чтобы получить раствор А.

[0091] **3.2** 78 частей акриламида, 21 часть мономера органической карбоновой

кислоты, содержащего акрилимидо-группу, как показано в формуле (1) ($m=3$), 17 частей полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, как показано в формуле (3) ($n=4$), и 700 частей деионизированной воды добавляли последовательно в полимеризационную емкость, оборудованную мешалкой, термометром, конденсатором и азотоподводящей трубкой. Емкость помещали в ледяную воду и смесь перемешивали до полного растворения, чтобы получить раствор В.

[0092] **3.3** После доведения pH раствора В до 7,2 с помощью водного раствора гидроксида натрия в полимеризационную емкость последовательно добавляли раствор А, полученный в п. 3.1, 0,08 частей этилендиаминтетраацетата натрия, 0,005 частей формиата натрия и 0,23 части метилаллилсульфоната натрия и смесь перемешивали до полного растворения.

[0093] **3.4** Систему удерживали при начальной температуре 6°C, и дезоксигенировали путем продувки азотом в течение 20-30 мин. Затем добавляли водорастворимый композитный редокс-азо инициатор (0,09 частей 0,1 вес.% водного раствора персульфата аммония, 0,05 частей 0,1 вес.% водного раствора формальдегидсульфоксилата натрия и 0,2 части 0,1 вес.% водного раствора азобисизобутиламида гидрохлорида). После этого систему дезоксигенировали путем новой продувки азотом в течение 10 мин.

[0094] **3.5** Реакцию проводили в течение 7 ч в воздухонепроницаемых и адиабатических условиях для получения коллоидного блока.

[0095] **3.6** Коллоидный блок извлекали, промывали и гранулировали. Применяя процесс пост-гидролиза, коллоидные частицы однородно смешивали с гидроксидом натрия и помещали на 2 часа в сушильный шкаф при 90°C для гидролиза. После извлечения его сушили, распыляли и просеивали, получая готовый полимерный продукт для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов.

Пример 4

[0096] **4.1** Использовали 240 частей 1,85%-ного водного раствора додецилсульфата натрия для растворения 12 частей мономера сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида, показанного в формуле (2) (число атомов углерода алкила равно 16), и смесь перемешивали до однородного распределения, чтобы получить раствор А.

[0097] **4.2** 85 частей акриламида, 25 частей мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, как показано в формуле (1) ($m=1$), 20 частей полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, как показано в формуле (3) ($n=1$), и 740 частей деионизированной воды добавляли последовательно в полимеризационную емкость, оборудованную мешалкой, термометром, конденсатором и азотоподводящей трубкой. Емкость помещали в ледяную воду и смесь перемешивали до полного растворения, чтобы получить раствор В.

[0098] **4.3** После доведения pH раствора В до 7,5 с помощью водного раствора

гидроксида натрия в полимеризационную емкость последовательно добавляли раствор А, 0,08 частей этилендиаминтетраацетата натрия, 0,005 частей формиата натрия и 0,23 части метилаллилсульфоната натрия и смесь перемешивали до полного растворения.

[0099] **4.4** Систему удерживали при начальной температуре 8°C, и дезоксигенировали путем продувки азотом в течение 20-30 мин. Затем добавляли водорастворимый композитный редокс-азо инициатор (0,09 частей 0,1 вес.% водного раствора персульфата аммония, 0,05 частей 0,1 вес.% водного раствора формальдегидсульфоксилата натрия и 0,2 части 0,1 вес.% водного раствора азобисизобутиламида гидрохлорида). После этого систему дезоксигенировали путем новой продувки азотом в течение 10 мин.

[0100] **4.5** Реакцию проводили в течение 5,5 ч в воздухонепроницаемых и адиабатических условиях для получения коллоидного блока.

[0101] **4.6** Коллоидный блок извлекали, промывали и гранулировали. Применяя процесс пост-гидролиза, коллоидные частицы однородно смешивали с гидроксидом натрия и помещали на 2,5 часа в сушильный шкаф при 90°C для гидролиза. После извлечения его сушили, распыляли и просеивали, получая готовый полимерный продукт для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов.

[0102] Исследовали характеристическую вязкость и относительный молекулярный вес полимеров для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, полученных в примерах 1-4, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристическая вязкость и относительный молекулярный вес полимеров для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов из примеров 1-4

Пример	Характеристическая вязкость (мл/г)	Относительный молекулярный вес
1	1717,4	$8,86 \times 10^6$
2	2174,8	$1,19 \times 10^7$
3	2594,5	$1,48 \times 10^7$
4	3039,5	$1,81 \times 10^7$

[0103] Использовали чистую воду для приготовления маточного раствора полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, полученного в примерах 1-4, с концентрацией 5000 мг/л. (1) Маточный раствор образца разбавляли рассолом со степенью минерализации от 100000 мг/л до 2000 мг/л и затем перемешивали при комнатной температуре 5 ч для исследования его стойкости к действию солей. (2) Маточный раствор образца разбавляли чистой водой до 2000 мг/л и затем медленно перемешивали 5 ч при 90°C для исследования его термостойкости. (3) Маточный раствор образца разбавляли чистой водой до 2000 мг/л и затем подвергали непрерывному сдвигу 60 мин со скоростью сдвига 170 с^{-1} с использованием

электрического шестискоростного вискозиметра для определения сопротивления сдвигу. Соответствующие данные приведены в таблицах 2, 3 и 4. Температура испытания кажущейся вязкости следующих растворов составляла 60°C.

Таблица 2. Результаты испытаний на стойкость к действию солей

Пример	Обработка	Кажущаяся вязкость, мПа·с		Степень сохранения кажущейся вязкости, %
		до обработки	после обработки	
1	Обработка на солестойкость	28,3	24,1	85,2
2		31,2	27,3	87,5
3		35,7	31,0	86,8
4		34,8	29,6	85,1

Таблица 3. Результаты испытаний на термостойкость

Пример	Обработка	Кажущаяся вязкость/мПа·с		Степень сохранения кажущейся вязкости, %
		до обработки	после обработки	
1	Обработка на термостойкость	48,4	35,5	73,3
2		53,6	40,0	74,6
3		60,8	45,1	74,2
4		63,4	46,1	72,7

Таблица 4. Результаты испытаний на сопротивление сдвигу

Пример	Обработка	Кажущаяся вязкость/мПа·с		Степень сохранения кажущейся вязкости, %
		до обработки	после обработки	
1	Обработка сдвигом	48,4	39,3	81,2
2		53,6	44,5	83,0
3		60,8	49,6	81,6
4		63,4	50,6	79,8

[0104] Из таблиц 2, 3, и 4 можно видеть, что все растворы, полученные с полимерами для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, представленных в примерах, имеют степень сохранения кажущейся вязкости выше 70% после обработок на термостойкость, стойкость к солям и стойкость к сдвигу, что указывает на то, что при их использовании для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов продукты,

полученные в вариантах осуществления настоящего изобретения, имеют широкие перспективы для применения благодаря их хорошей термостойкости, стойкости к действию солей и сопротивлению сдвигу.

[0105] Образцы полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, полученные в примерах 1-4, медленно добавляли в химический стакан, уже содержащий соленую волю со степенью минерализации 100000 мг/л, чтобы получить водный раствор полимера концентрацией 2000 мг/л. После вакуумирования и дезоксигенирования его помещали в ампулу, вводили в печь при 86°C и выдерживали в течение 0 д, 3 д, 7 д, 15 д, 30 д, 45 д, 60 д и 90 д, а затем вынимали. Вязкость измеряли при 86°C и скорости сдвига 7,34 с⁻¹. Одновременно в качестве контрольной группы использовали традиционный полиакриламид НРАМ с молекулярным весом 25 миллионов. Результаты приведены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты испытаний характеристик сопротивление старению

Полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов	Вязкость /мПа·с								Степень сохранения вязкости, %
	Время старения /д								
	0	3	7	15	30	45	60	90	
Пример 1	19,5	20,8	21,3	19,8	19,5	18,6	18,0	17,6	90,3
Пример 2	23,8	23,5	24,7	24,5	23,4	22,7	22,2	21,7	91,2
Пример 3	26,9	26,5	28,2	27,1	26,5	25,3	24,7	24,1	89,6
Пример 4	29,7	31,2	29,4	29,3	28,6	27,7	27,1	26,5	89,2
Сравнительный пример	15,2	6,8	5,9	3,7	2,2	2,6	1,3	1,2	7,9

[0106] Из таблицы 5 можно видеть, что полимеры для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов в вариантах осуществления настоящего изобретения всегда имеют кажущуюся вязкость выше, чем у традиционного НРАМ, что указывает, что полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, предоставленный настоящим изобретением, обладает чрезвычайно хорошими характеристиками сопротивления старению. Он имеет высокую степень сохранения вязкости после старения в течение 90 дней в анаэробных условиях при 86°C и степени минерализации 100000 мг/л, чаще всего составляющую порядка 90% или даже выше.

Пример применения: Применение настоящего изобретения при комбинированном бинарном заводнении на блоке нефтяных месторождений в России

[0107] Состав, имитирующий пластовую воду в блоке нефтяных месторождений России (смотри таблицу 6 в отношении состава ионов), использовался для приготовления маточного раствора полимера, полученного в примере 1 или 2, с концентрацией 5000 мг/л и разбавленного до конкретных концентраций для смешения с соответствующими

ПАВами, чтобы получить бинарную систему для вытеснения нефти (0,2% примера 1 или 2+0,2% ПАВа). После вакуумирования и дезоксигенации его помещали в ампулу, вводили в печь при 86°C и выдерживали в течение 0 д, 3 д, 7 д, 15 д, 30 д, 45 д, 60 д и 90 д, а затем вынимали. Вязкость измеряли при 86°C и скорости сдвига 7,34 с⁻¹. Одновременно измеритель межфазного натяжения TX500C и имитацию российской нефти использовали для измерения межфазного натяжения системы при 86°C и 5000 об/мин, результаты приведены в таблице 7 и таблице 8.

Таблица 6. Состав ионов в композиции, моделирующей пластовую воду

Ион	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ³⁻	Cl ⁻	TDS*
Содержание (мг/л)	6800	800	400	1000	11000	20000

*TDS полная минерализация

Таблица 7. Термостабильность и стабильность ультранизкого межфазного натяжения бинарной составной системы полимер/ПАВ (0,2% примера 1+0,2% ПАВа)

Бинарная система полимер/ ПАВ для вытеснения нефти	Время старения, дни							
	0	3	7	15	30	45	60	90
Вязкость, мПа·с	20,5	19,7	19,5	21,0	21,6	20,3	19,9	19,0
Межфазное натяжение , мН/м	8,02×10 ⁻⁴	3,51×10 ⁻³	3,71×10 ⁻³	4,25×10 ⁻³	4,50×10 ⁻³	4,64×10 ⁻³	5,50×10 ⁻³	6,05×10 ⁻³

Таблица 8 Термостабильность и стабильность ультранизкого межфазного натяжения бинарной составной системы полимер/ПАВ (0,2% примера 2+0,2% ПАВа)

Бинарная система полимер/П АВ для вытеснения нефти	Время старения, дни							
	0	3	7	15	30	45	60	90
Вязкость, мПа·с	25,2	24,6	24,9	24,1	23,9	24,2	23,6	23,1

Межфазное натяжение, мН/м	$1,03 \times 10^{-3}$	$2,79 \times 10^{-3}$	$3,84 \times 10^{-3}$	$3,89 \times 10^{-3}$	$4,15 \times 10^{-3}$	$5,34 \times 10^{-3}$	$7,15 \times 10^{-3}$	$8,47 \times 10^{-3}$
---------------------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

[0108] Из таблиц 7 и 8 можно видеть, что полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, полученный в примере 1 или 2, был смешан с соответствующим ПАВом в российском блоке нефтяных месторождений с образованием бинарной составной системы полимер/ПАВ, обладающей отличной термостабильностью. Степень сохранения вязкости через 90 дней все еще была выше 90%, начальное межфазное натяжение могло быть ультранизким, и эти два компонента имели высокоэффективный синергический эффект. Через 90 дней натяжение все еще может поддерживаться на уровне порядка 10^{-3} мН/м, и эффект промывки нефти оказался замечательным.

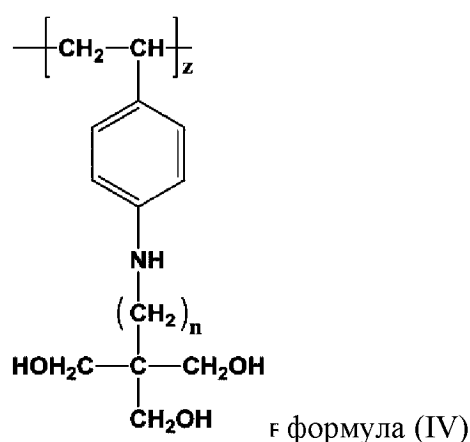
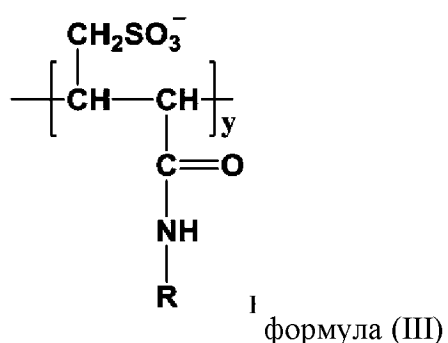
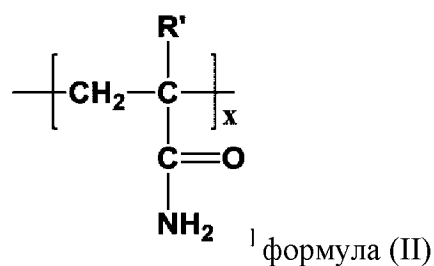
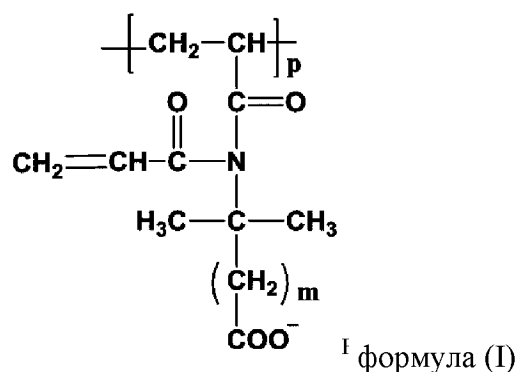
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, содержащий мономерное звено органической карбоновой кислоты, содержащее акрилимидо-группу, мономерное звено на основе акриламида, мономерное звено сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольное мономерное звено, содержащее виниланилиновую группу; причем

- число атомов углерода в алкильной группе мономерного звена сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида составляет 6-19, и

- мольное отношение мономерных звеньев органической карбоновой кислоты, содержащих акрилимидо-группу, мономерных звеньев на основе акриламида, мономерных звеньев сульфокислоты на основе N-алкилзамещенного акриламида и полиольных мономерных звеньев, содержащих виниланилиновую группу, составляет (1-10): (15-45): (0,4-6): (0,4-3).

2. Полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов по п. 1, содержащий блоки, представимые формулой (I), формулой (II), формулой (III) и формулой (IV):



где

- отношение p:x:y:z составляет (1-10):(15-45):(0,4-6):(0,4-3);

- m есть целое число от 1 до 4, n есть целое число от 1 до 5;

- R означает алкильную группу C6-C19, и

- R' означает водород или метил.

3. Полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов по п. 2, где n есть целое число от 1 до 4, и R означает алкильную группу C_{12} - C_{16} .

4. Полимер для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов по п. 2, где n есть целое число от 1 до 4, и R означает алкильную группу C_{12} или алкильную группу C_{16} .

5. Способ получения полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов по п. 1, включающий:

S1) смешение мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, мономера на основе акриламида, мономера сульфокислоты на основе N -алкилзамещенного акриламида и полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, со стабилизатором, агентом передачи цепи и сорастворителем в воде и, после дезоксигенирующей обработки, добавление инициатора для проведения реакции полимеризации с получением коллоидного блока, и

S2) гидролиз коллоидного блока для получения полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов.

6. Способ получения по п. 5, где этап S1) включает:

A) смешение водного раствора солубилизатора с мономером сульфокислоты на основе N -алкилзамещенного акриламида с получением раствора А;

смешение мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, мономера на основе акриламида и полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, с водой с получением раствора В;

В) после установки pH раствора В на уровне 6-8, добавление раствора А, стабилизатора, агента передачи цепи и сорастворителя и, после дезоксигенирующей обработки, добавление инициатора для проведения реакции полимеризации, чтобы получить коллоидный блок.

7. Способ получения по п. 6, где массовое отношение мономера органической карбоновой кислоты, содержащего акрилимидо-группу, мономера на основе акриламида, мономера сульфокислоты на основе N -алкилзамещенного акриламида и полиольного мономера, содержащего виниланилиновую группу, составляет (13-30): (50-90): (5-19): (6-28), и

массовое отношение мономера на основе акриламида к воде на этапе А) составляет (50-90):(200-1150).

8. Способ получения по п. 7, где

- водный раствор солубилизатора представляет собой водный раствор додецилсульфата натрия;

- стабилизатор представляет собой этилендиаминтетраацетат динатрия;

- агент передачи цепи выбран из одного или более следующих соединений: додецилмеркаптан, изопропанол, формиат натрия и бисульфит натрия;

- сорастворитель выбран из одного или более следующих соединений: карбамид,

аллилсульфонат натрия и метилаллилсульфонат натрия, и

- инициатор является составным инициатором, состоящим из персульфат-сульфита и азобисизобутиламида гидрохлорида.

9. Способ получения по п. 8, где

- массовое отношение мономера на основе акриламида, стабилизатора, агента передачи цепи и сорастворителя составляет (50-90):(0,01-1):(0,001-0.1):(0,01-1);

- массовое отношение персульфата, сульфита и азобисизобутиламида гидрохлорида в инициаторе составляет (0,05-1,2):(0,025-0,6):(0,08-2,3);

- реакция полимеризации проводится в воздухонепроницаемых и адиабатических условиях, и

- реакция полимеризации начинается при температуре 2°C-12°C, продолжительность реакции составляет 3-7 ч.

10. Применение полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов по любому из пунктов 1-4 или полимера для добычи нефти из высокотемпературных и высокоминерализованных нефтяных пластов, полученного способом получения по любому из пунктов 5-9, в высокотемпературных и/или высокоминерализованных нефтяных пластах.

По доверенности

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

Номер евразийской заявки:

202192526

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:
См. дополнительный лист

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C08F 2/10, 12/26, 18/10, 20/52, 20/56, 218/10, 220/52, 220/56, C09K 8/588

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
Espacenet, ЕАПАТИС, EPOQUE Net, Reaxys, Google

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	EA 25834 B1 (БЕЙДЗИН ЦЗЮНЬЛУНЬ ЖУНЬЧЖУН САЙЕНС ЭНД ТЕКНОЛОДЖИ КО, ЛИМИТЕД) 28.02.2017	1-10
A	RU 2717560 C2 (СОЛВЕЙ ЮЭсЭй ИНК.) 24.03.2020	1-10
A	RU 2632886 C2 (РОДИА ОПЕРАСЬОН) 11.10.2017	1-10
A	CN 106317310 B (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP и др.) 17.08.2018	1-10
A	CN 106590594 B (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP и др.) 10.12.2019	1-10
A	CN 105504167 B (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL и др.) 20.04.2016	1-10
A	CN 103509157 B (CHINA PETROLEUM & CEMICAL и др.) 21.10.2015	1-10

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

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

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

"Р" - 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

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

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

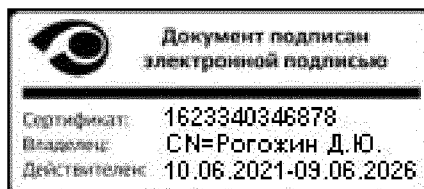
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 01 марта 2022 (01.03.2022)

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы -
начальник отдела формальной экспертизы



Д.Ю. Рогожин

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(дополнительный лист)

Номер евразийской заявки:

202192526

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (продолжение графы А)

C09K 8/588 (2006.01)
C08F 2/10 (2006.01)
C08F 12/26 (2006.01)
C08F 18/10 (2006.01)
C08F 20/52 (2006.01)
C08F 20/56 (2006.01)
C08F 218/10 (2006.01)
C08F 220/52 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)