

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039653**(13) **B9**

**(12) ИСПРАВЛЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К
ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(15) Информация об исправлении
Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в описании: стр.3
исправления в формуле: п.5

(51) Int. Cl. *C07C 309/15* (2006.01)

(48) Дата публикации исправления
2022.08.08, Бюллетень №8'2022

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.02.22

(21) Номер заявки
201991957

(22) Дата подачи заявки
2018.03.19

**(54) СПОСОБ ИНТЕНСИФИЦИРОВАННОЙ ДОБЫЧИ НЕФТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ
(СО)ПОЛИМЕРА ГИДРАТИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФОРМЫ 2-
АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

(43) 2020.01.31

(56) US-A1-2010274048
FR-A1-2940348

(86) PCT/FR2018/050659

(87) WO 2018/172682 2018.09.27

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СПСМ СА (FR)

(72) Изобретатель:
**Фаверо Седрик, Киффер Йоганн,
Дагер Фредерик (FR)**

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(57) Способ интенсифицированной добычи нефти, предусматривающий следующие стадии: а) получение закачиваемой жидкости, содержащей по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, полученный, по меньшей мере, из 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АТБС) или по меньшей мере из одной из ее солей, с водой или солевым раствором, где 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота представлена в гидратированной кристаллической форме 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, характеризующейся порошковой рентгеновской дифрактограммой, содержащей пики при значениях угла 2θ , составляющих 10,58°, 11,2°, 12,65°, 13,66°, 16,28°, 18,45°, 20°, 20,4°, 22,5°, 25,5°, 25,88°, 26,47°, 28,52°, 30,28°, 30,8°, 34,09°, 38,19°, 40,69°, 41,82°, 43,74°, 46,04°; б) закачивание закачиваемой жидкости в подземный пласт; в) промывка подземного пласта с применением закачанной жидкости; д) добыча смеси воды и углеводородов.

B9**039653****039653****B9**

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу интенсифицированной добычи нефти и газа с применением водорастворимых (со)полимеров, полученных из гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (АТBS) или по меньшей мере из одной из ее солей.

Описание уровня техники

Большинство эксплуатируемых в настоящее время нефтяных месторождений превратились в зрелые и в связи с этим характеризуются снижением нефтеотдачи или имеют тенденцию к скорому снижению. Уровень добычи для таких месторождений в настоящее время составляет в среднем порядка 15-35% по отношению к начальному количеству нефти. Таким образом, они характеризуются еще достаточно значительным потенциалом нефтеотдачи.

Как правило, неочищенную нефть, содержащуюся в залежах, добывают в несколько стадий.

Первоочередно нефтеотдача происходит из природных энергетических ресурсов флюидов и горных пород, которые подвергаются разложению. После этой фазы истощения количество нефти, добытой на поверхности, составляет в среднем примерно 5-15% от исходного запаса. Поэтому на второй стадии необходимо использовать методики, направленные на повышение значений выхода добычи при сохранении давления в толще месторождения.

Наиболее часто применяемый способ предусматривает закачивание воды в залежи через закачивающие скважины, предназначенные для этой цели. Это называется вторичной добычей. Эту вторую фазу останавливают, когда соотношение вода/нефть становится слишком велико, т.е. когда количество воды в смеси, получаемой при выработке, слишком велико. Такой вторичный уровень добычи обеспечивает дополнительную добычу порядка от 10 до 20%.

Другие методики, которые можно применять, объединяют под названием "методики интенсифицированной добычи нефти" (EOR). Их целью является добыча от 10 до 35% дополнительной нефти относительно исходного количества нефти. Различные виды обработки с применением нагрева или без него известны под термином "интенсифицированная добыча нефти", такие как методики, выполняемые посредством электричества, смешивания, парообразования или химических превращений для увеличения добычи оставшейся нефти (см. "Oil & Gas Science and Technology" - IFP review, vol 63 (2008) No. 1, pp 9-19).

Термин "нефть" означает любой тип нефти, т.е. как легкую, так и тяжелую нефть, или даже битум.

Нефть, как правило, является результатом естественного превращения органического материала и состоит из смеси углеводородов. В описании известного уровня техники или настоящего изобретения термины "нефтепродукт" и "нефть" используются для обозначения одного и того же материала, за исключением утверждений о композиции эмульсии или дисперсии.

Эффективность промывки путем закачивания воды обычно повышается путем добавления водорастворимых (со)полимеров. Ожидаемыми и доказанными преимуществами применения (со)полимера за счет "загущения" закачиваемых вод являются улучшенная промывка и уменьшенный контраст вязкости между жидкостями для контроля их коэффициента подвижности в толще месторождения, а также для быстрой и эффективной добычи нефти. Такие (со)полимеры увеличивают вязкость воды.

Специалисту в данной области известно, что синтетические водорастворимые (со)полимеры, в частности (со)полимеры, содержащие АТBS, являются очень полезными (со)полимерами для увеличения вязкости водных растворов и используются для интенсифицированной добычи. Действительно, (со)полимеры, содержащие АТBS, как известно, устойчивы к двухвалентным солям и высоким температурам.

Наряду с увеличением вязкости воды используемые полимеры должны обладать хорошей фильтруемостью. (Со)полимеры, которые характеризуются плохой фильтруемостью, имеют тенденцию блокировать выделение нефти и замедлять нефтеотдачу или препятствовать ей. Фильтруемость ухудшается по мере увеличения молекулярной массы (со)полимера. Следовательно, существует тонкий баланс между молекулярной массой и фильтруемостью.

(Со)полимеры, добавляемые к закачиваемой воде, обычно подвергают длительному времени хранения в залежах, между закачивающими скважинами и добывающими скважинами, которое может варьироваться от нескольких месяцев до нескольких лет. В течение этого периода они могут подвергаться термическому разложению, что приводит к усиленному гидролизу за счет превращения акриламидных или АТBS-звеньев в акрилаты или химическому разложению в результате воздействия свободных радикалов, разрушающего цепь (более низкая молекулярная масса). В обоих случаях эти механизмы обычно приводят к снижению вязкости и, следовательно, к менее эффективной промывке нефти водным раствором полимера, закачанного в пласт-коллектор. Таким образом, существует реальная заинтересованность в разработке полимеров, которые были бы более надежными в отношении этих способов, вовлеченных в любой проект по интенсификации добычи нефти или газа.

Изобретение относится к получению водорастворимых полимеров, которые обладают улучшенными свойствами, в частности в отношении фильтруемости и улучшенной химической и термической стабильности, которые особенно применимы в методиках интенсифицированной добычи нефти и газа.

Раскрытие изобретения

Изобретение относится к применению новой гидратированной кристаллической формы 2-акрил-

амидо-2-метилпропансульфоновой кислоты для получения водорастворимых (со)полимеров.

Термин "водорастворимый (со)полимер" обозначает (со)полимер, который может быть растворен в воде или солевом растворе в обычных условиях, имеющих место в способах интенсифицированной добычи нефти или газа, как правило, в диапазоне от 10 до 15000 ppm по массе, как указано ниже.

Во-вторых, и если не указано иное, "2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота в гидратированной кристаллической форме" обозначает кислотную форму и/или солевую форму. То же самое относится и к анионным мономерам, указанным ниже, которые могут обозначать кислотные и/или солевые формы, как, например, для акриловой кислоты.

Солевую форму преимущественно получают из соединения, выбранного из гидроксида щелочного или щелочноземельного металла, оксида щелочного или щелочноземельного металла, аммиака, амина со следующей формулой $NR_1R_2R_3$ (причем R_1 , R_2 и R_3 преимущественно представляют собой углеводородные группы, в частности, алкильные группы) или карбоната щелочного или щелочноземельного металла. Предпочтительным щелочным металлом является натрий.

Кислотная форма мономера может быть превращена в соль перед, и/или во время, и/или после (со)полимеризации мономера или мономеров.

Еще одна особенность настоящего изобретения относится к способу интенсифицированной добычи нефти, отличающемуся тем, что он предусматривает следующие стадии:

а) получение закачиваемой жидкости, содержащей по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, полученный из гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или из по меньшей мере одной из ее солей, с водой или солевым раствором;

б) закачивание закачиваемой жидкости в подземный пласт;

с) промывка подземного пласта с применением закачанной жидкости;

д) добыча смеси воды и углеводородов.

Гидратированная кристаллическая форма 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты характеризуется порошковой рентгеновской дифрактограммой, содержащей пики при значениях угла 2θ , составляющих $10,58^\circ$, $11,2^\circ$, $12,65^\circ$, $13,66^\circ$, $16,28^\circ$, $18,45^\circ$, 20° , $20,4^\circ$, $22,5^\circ$, $25,5^\circ$, $25,88^\circ$, $26,47^\circ$, $28,52^\circ$, $30,28^\circ$, $30,8^\circ$, $34,09^\circ$, $38,19^\circ$, $40,69^\circ$, $41,82^\circ$, $43,74^\circ$, $46,04^\circ$. Неопределенность для этих пиков обычно составляет порядка $0,1^\circ$.

Рентгеновская кристаллография, радиокристаллография или рентгеновская дифрактометрия является аналитической методикой для изучения структуры кристаллического материала на атомном уровне. В ней используется физическое явление рентгеновской дифракции. Можно использовать дифрактометр с медным источником.

Порошок, полученный из определенной кристаллической фазы, всегда будет обеспечивать дифракционные пики в тех же направлениях. Поэтому эта дифрактограмма образует реальный комплекс характеристических признаков кристаллической фазы. Таким образом, можно определить природу каждой кристаллической фазы в смеси или чистом продукте.

Этот комплекс характеристических признаков является специфическим для каждого кристаллического органического или неорганического соединения и представлен в виде списка пиков с положениями при угле 2θ (2-тета).

Эта методика используется для определения характеристик материала, особенно различных кристаллических форм, которые могут существовать для заданной химической молекулы.

Гидратированная кристаллическая форма 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты характеризуется инфракрасным спектром с преобразованием Фурье, содержащим пики при 3280 см^{-1} , 3126 см^{-1} , 1657 см^{-1} , 1595 см^{-1} , 1453 см^{-1} , 1395 см^{-1} , 1307 см^{-1} , 1205 см^{-1} , 1164 см^{-1} , 1113 см^{-1} , 1041 см^{-1} , 968 см^{-1} , 885 см^{-1} , 815 см^{-1} , 794 см^{-1} . Неопределенность для этих пиков обычно составляет порядка 8 см^{-1} . Преимущественно это твердотельный спектр, полученный традиционно в соли, такой как KBr.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье представляет собой анализ вибраций, излучаемых, поглощенных или распространяемых молекулами. Эта методика чувствительна к ближним взаимодействиям (влияние элементарной ячейки на связи). В большинстве случаев инфракрасные спектры с преобразованием Фурье для различных кристаллических систем значительно отличаются. Поэтому инфракрасный спектр с преобразованием Фурье отражает подробности о кристаллической структуре органического соединения.

В целом, и если не указано иное, рентгеновская дифрактограмма и инфракрасный спектр получены при 20°C и атмосферном давлении, равном 1 атмосфере (101325 Па).

Гидратированная кристаллическая форма 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты характеризуется минимальной энергией воспламенения, составляющей более 400 мДж, предпочтительно более 500 мДж ($1\text{ мДж}=10^{-3}\text{ джоуль}$).

Минимальная энергия воспламенения представляет собой минимальную энергию, которую необходимо придать соединению, чтобы вызвать воспламенение. Энергия может быть электрической или тепловой. Минимальная энергия воспламенения является важной частью данных для учета риска взрыва при обращении с продуктом (перемещение, хранение, введение в реакцию, формование и т.д.).

Минимальная энергия воспламенения зависит от свойств порошка (состава) и его макромолекулярной структуры (размер частиц, кристаллическая форма, удельная площадь поверхности).

Для твердых веществ эта энергия представляет собой минимальную энергию электрической искры, которая может воспламенить облако пыли. Чем выше минимальная энергия воспламенения, тем ниже риск, который представляет собой твердое вещество при использовании, обработке, хранении.

Минимальную энергию воспламенения измеряли согласно стандарту NF EN 13821.

Для гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты регистрируют 4 тепловых явления с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии при 70, 100, 150 и 190°C. Относительная неопределенность при наблюдении данных явлений обычно составляет порядка 10°C, преимущественно 5°C или менее.

Тепловые явления измеряют с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). С помощью данной методики измеряют изменение теплоты, связанное с термическим денатурированием соединения, когда его нагревают с постоянной скоростью, например при скорости нагревания 10°C/мин.

Общепризнанно, что тепловое явление, которое происходит при 190°C (+/-10°C), относится к температуре плавления 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

Настоящее изобретение относится к применению новой гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или по меньшей мере одной из ее солей для получения водорастворимых (со)полимеров.

Согласно конкретному варианту осуществления изобретения водорастворимый (со)полимер получают из, по меньшей мере, 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, из которой от 50 до 100% находится в гидратированной кристаллической форме, более преимущественно от 70 до 100%, а еще более преимущественно 100%.

Водорастворимый (со)полимер преимущественно получают из от 1 до 100 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, предпочтительно от 5 до 100 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, еще более предпочтительно от 25 до 100 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты; от 50 до 100% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты преимущественно находится в гидратированной кристаллической форме, более преимущественно от 70 до 100% и еще более преимущественно 100%.

Как правило, специалист в данной области знает, если необходимо, как регулировать количество любых дополнительных мономеров (анионных, и/или катионных, и/или цвиттер-ионных), перечисленных ниже, для достижения 100 мол.%.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления настоящего изобретения водорастворимый (со)полимер получают из 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, из которой от 50 до 100% преимущественно находится в гидратированной кристаллической форме (более преимущественно от 70 до 100% и еще более преимущественно 100%), и по меньшей мере одного неионогенного мономера; и/или по меньшей мере одного анионного мономера, и/или по меньшей мере одного катионного мономера, и/или цвиттер-ионного мономера.

Неионогенный мономер или неионогенные мономеры, которые можно использовать в пределах объема настоящего изобретения, можно выбрать, в частности, из группы, включающей водорастворимые виниловые мономеры. Предпочтительные мономеры, относящиеся к данному классу, представляют собой, например, акриламид, метакриламид, N-изопропилакриламид, N,N-диметилакриламид, N,N-диэтилакриламид и N-метилоакриламид. Также можно использовать следующие: N-винилформамид, N-винилацетамид, N-винилпиридин и N-винилпирролидон, N-винилимидазол, N-винилсукцинимид, акрилоилморфолин (АСМО), акрилоилхлорид, глицидилметакрилат, глицерилметакрилат, диацетонакриламид и изопренол. Предпочтительный неионогенный мономер представляет собой акриламид.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления (со)полимер преимущественно получают из от 1 до 99,9 мол. % неионогенного(ых) мономера(ов), предпочтительно от 40 до 95 мол.% и более предпочтительно от 45 до 90 мол.% в пересчете на общее количество мономеров. В этом случае (со)полимер преимущественно получают из от 0,1 до 99 мол.% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты; от 50 до 100% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты преимущественно находится в гидратированной кристаллической форме, более преимущественно от 70 до 100% и еще более преимущественно 100%.

Анионный(ые) мономер(ы), который(ые) можно использовать в пределах объема настоящего изобретения, можно выбрать из широкой группы. Такие мономеры могут иметь акриловую, винильную, maleиновую, фумаровую, maleиновую, итаконовую, аллильную функциональные группы и содержать карбоксильную, фосфонатную, фосфатную, сульфатную, сульфонатную группы или другую анионную группу. Анионный мономер может находиться в кислотной форме или в форме соли с щелочноземельным металлом, соли с щелочным металлом или соли с аммонием. Примеры мономеров включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту, итаконовую кислоту, кротоновую кислоту, maleиновую кислоту, фумаровую кислоту, акриламидоундекановую кислоту, 3-акриламидо-3-метилбутановую кислоту, maleиновый ангидрид; мономеры типа сильной кислоты, имеющие, например, функциональную группу типа сульфоновой кислоты или фосфоновой кислоты, например винилсульфоновой кислоты, винилфос-

фоновой кислоты, аллилсульфоновой кислоты, метилсульфоновой кислоты, 2-метилпропан-1,3-дисульфоновой кислоты, 2-сульфоэтилметакрилата, сульфопропилметакрилата сульфопропилакрилата, аллилфосфоновой кислоты, стиролсульфоновой кислоты, 2-акриламидо-2-метилпропандисульфоновой кислоты и водорастворимые соли этих мономеров, такие как их соли с щелочными металлами, щелочно-земельными металлами или аммонием. В данном списке упомянутые мономеры сильной кислоты, имеющие функциональную группу сульфоновой кислоты, не включают гидратированную кристаллическую форму 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления, сополимер преимущественно получают из 1-99 мол. % анионного(ых) мономера(ов), предпочтительно 5-60 мол.% и более предпочтительно 10-50 мол.% в пересчете на общее количество мономеров. В данном случае такие доли в процентах также включают гидратированную кристаллическую форму 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты согласно настоящему изобретению.

Катионный мономер или катионные мономеры, которые можно применять в объеме настоящего изобретения, могут быть выбраны из группы мономеров, полученных из звеньев акриламидного, акрилового, винильного, аллильного или малеинового типа, где такие мономеры имеют функциональную группу четвертичного фосфония или аммония. Следует упомянуть, в частности и неограничивающим способом, кватернизованный диметиламиноэтилакрилат, кватернизованный диметиламиноэтилакрилат, хлорид диметилдиаллиламмония (DADMAC), хлорид акриламидопропилтриметиламмония (АРТАС) и хлорид метакриламидопропилтриметиламмония (МАРТАС). Средство для кватернизации можно выбрать из алкилхлоридов, диалкилсульфатов или алкилгалогенидов. Предпочтительно средство для кватернизации выбрано из метилхлорида или диэтилсульфата.

Цвиттер-ионный мономер может представлять собой производное звена акриламидного, акрилового, винильного, аллильного или малеинового типа с функциональной группой амина или четвертичного аммония и кислотной функциональной группой, такой как карбоновая (или карбоксилатная), сульфоновая (или сульфонатная) или фосфорная (или фосфатная). Следует упомянуть, в частности и неограничивающим образом, производные диметиламиноэтилакрилата, такие как 2-((2-(акрилоилокси)этил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((2-(акрилоилокси)этил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((2-(акрилоилокси)этил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат, [2-(акрилоилокси)этил](диметиламмоний)ацетат; производные диметиламиноэтилметакрилата, такие как 2-((2-(метакрилоилокси)этил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((2-(метакрилоилокси)этил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((2-(метакрилоилокси)этил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат, [2-(метакрилоилокси)этил](диметиламмоний)ацетат, производные диметиламинопропилакриламида, такие как 2-((3-акриламидопропил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((3-акриламидопропил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((3-акриламидопропил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат, [3-(акрилоилокси)пропил](диметиламмоний)ацетат, производные диметиламинопропилметилакриламида, такие как 2-((3-метакриламидопропил)диметиламмоний)этан-1-сульфонат, 3-((3-метакриламидопропил)диметиламмоний)пропан-1-сульфонат, 4-((3-метакриламидопропил)диметиламмоний)бутан-1-сульфонат и [3-(метакрилоилокси)пропил](диметиламмоний)ацетат.

Мономеры с гидрофобным характером также могут применяться по настоящему изобретению. Они предпочтительно выбраны из группы, состоящей из сложных эфиров (мет)акриловой кислоты с алкильной, арилалкильной, пропоксильированной, этоксилированной или пропоксильированной и этоксилированной или диалкильной цепью; алкиларилсульфонатов.

При применении мономера, характеризующегося гидрофобной природой, его количество преимущественно находится в диапазоне от 0,001 до 3 мол.% в пересчете на общее число мономеров.

Мономеры с флуоресцентной функциональной группой можно также использовать в пределах объема настоящего изобретения. Мономер с флуоресцентной функциональной группой можно выявить любым подходящим способом, например флуориметрией с помощью флуориметра с фиксированной длиной волны. В общем, мономер с флуоресцентной функциональной группой выявляют на максимумах возбуждения и излучения, что можно определить с помощью сканирующего флуориметра.

Мономеры, имеющие флуоресцентную функциональную группу, выбраны из, например, мономеров типа стиролсульфоната натрия или стиролсульфоновой кислоты.

Водорастворимый (со)полимер предпочтительно представляет собой анионный (со)полимер, содержащий акриламид и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту; при этом от 50 до 100% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты находится в гидратированной кристаллической форме, необязательно частично постгидролизованной, более предпочтительно терполимер акриламида, акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или по меньшей мере одной из их солей; при этом от 50 до 100% 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты находится в гидратированной кристаллической форме. В обоих случаях (со)полимер затем может быть частично или полностью гидролизован, анионные мономеры могут находиться в кислотной или солевой форме.

Водорастворимый (со)полимер предпочтительно получают из 10-100 мол.% анионного(ых) мономера(ов), более предпочтительно из 20-100 мол.%, где такие доли в процентах предусматривают мономер, соответствующий гидратированной кристаллической форме 2-акриламидо-2-метилпропансульфо-

вой кислоты или одной из ее солей.

Водорастворимый (со)полимер предпочтительно получают из от 10 до 100 мол.% гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

Предпочтительно водорастворимый (со)полимер содержит только мономерные анионные и неионогенные звенья. Другими словами, его предпочтительно получают по меньшей мере из одного анионного мономера и по меньшей мере одного неионогенного мономера.

В соответствии с настоящим изобретением применяемый водорастворимый (со)полимер может иметь линейную, разветвленную, звездообразную, гребневидную или блочную структуру. Такие структуры могут быть получены путем подбора инициатора, средства для переноса цепей, методики полимеризации, такой как контролируемая радикальная полимеризация, известная как RAFT (обратимая передача цепи по механизму присоединение-фрагментация), NMP (нитроксид-опосредованная полимеризация) или ATRP (радикальная полимеризация с переносом атома), внедрение структурных мономеров или концентрирование и т.д.

В общем, (со)полимер не требует разработки какого-либо конкретного способа полимеризации. Конечно, его можно получать согласно методикам полимеризации, известным специалисту в данной области. В частности, они могут представлять собой полимеризацию в растворе, полимеризацию в геле, полимеризацию осаждением, полимеризацию в эмульсии (водной или обратной), суспензионную полимеризацию, полимеризацию с реакционной экструзией или мицеллярную полимеризацию.

Согласно конкретному варианту осуществления настоящего изобретения (со)полимер может быть подвергнут гидролизации. Последующий гидролиз представляет собой реакцию (со)полимера после полимеризации. Данная стадия заключается в проведении реакции гидролизуемых функциональных групп на преимущественно неионогенных мономерах, более преимущественно амидных или сложноэфирных функциональных групп, со средством для гидролиза. Данное средство для гидролиза может представлять собой фермент, ионообменную смолу или щелочной металл. Предпочтительно средство для гидролиза представляет собой основание. В ходе данной стадии последующего гидролиза сополимера число функциональных групп карбоновой кислоты увеличивается. Осуществление реакция между основными и амидными или сложноэфирными функциональными группами, присутствующими в сополимерном продукте, обеспечивает образованию карбоксилатных групп.

Согласно настоящему изобретению (со)полимер может находиться в форме жидкости, геля или твердого вещества, когда его получение включает стадию высушивания, такую как высушивание распылением, сушка во вращающемся барабане, высушивание с помощью электромагнитного излучения, например высушивание под воздействием микроволн, или сушка в псевдооживленном слое.

Согласно настоящему изобретению водорастворимый (со)полимер является линейным или структурированным. Структурированный (со)полимер означает нелинейный (со)полимер, который содержит боковые цепи с получением, при растворении данного (со)полимера в воде, состояния с высоким спутыванием, что приводит к очень высоким значениям вязкости при низких градиентах. Водорастворимый (со)полимер согласно настоящему изобретению обычно нештитый.

Водорастворимый (со)полимер может быть, помимо прочего, структурирован с помощью по меньшей мере одного структурообразующего средства, которое может быть выбрано из группы, включающей ненасыщенные мономеры полиэтилена (содержащие по меньшей мере две ненасыщенные функциональные группы), такие как, например, винильные, аллильные, акриловые функциональные группы и функциональные эпоксигруппы, и для примера могут быть указаны метилен-бис-акриламид (МБА), триаллиламин, хлорид тетрааллиламмония или 1,2-дигидроксиэтилен-бис-(N-акриламид), и/или с помощью макроинициаторов, таких как полипероксиды, полиазосоединения и полимеры, представляющие собой средства для переноса цепи, такие как (со)полимеры полимеркаптана, и полиолы, и/или с помощью функционализированных полисахаридов.

Количество средства для обеспечения разветвления/сшивания в мономерной смеси преимущественно составляет менее 4 вес.% в пересчете на содержание мономеров, более предпочтительно менее 1% и еще более предпочтительно менее 0,5%. Согласно конкретному варианту осуществления оно может составлять, по меньшей мере 0,00001 мас.% относительно содержания мономера.

Согласно конкретному варианту осуществления водорастворимый (со)полимер может содержать по меньшей мере одну группу с LCST.

Согласно общим знаниям специалиста в данной области группы с LCST соответствуют группам, растворимость которых в воде для определенной концентрации изменяется за пределами некоторой температуры и зависит от содержания солей. Она представляет собой группу с температурой перехода при нагревании, определяющей недостаток ее аффинности с растворяющей средой. Отсутствие аффинности с растворителем приводит к помутнению или потере прозрачности, что может быть вызвано осаждением, агрегацией, образованием геля или увеличением вязкости среды. Минимальная температура перехода известна как "LCST" (нижняя критическая температура растворения). Для каждой концентрации группы с LCST наблюдали температуру перехода при нагревании. Она выше, чем LCST, которая является минимальной точкой на кривой. Ниже этой температуры полимер растворим в воде; выше этой температуры полимер теряет свою способность растворяться в воде.

Согласно конкретному варианту осуществления водорастворимый (со)полимер может содержать по меньшей мере одну группу с UCST.

Согласно общим знаниям специалиста в данной области группы с UCST соответствуют группам, растворимость которых в воде для определенной концентрации изменяется за пределами некоторой температуры и зависит от содержания солей. Она представляет собой группу с температурой перехода при охлаждении, определяющей недостаток ее аффинности с растворяющей средой. Отсутствие аффинности с растворителем приводит к помутнению или потере прозрачности, что может быть вызвано осаждением, агрегацией, образованием геля или увеличением вязкости среды. Максимальная температура перехода известна как "UCST" (верхняя критическая температура растворения). Для каждой концентрации группы с UCST наблюдали температуру перехода при охлаждении. Она ниже, чем UCST, которая является максимальной точкой на кривой. Выше этой температуры (со)полимер растворим в воде; ниже этой температуры (со)полимер теряет свою способность растворяться в воде.

Согласно настоящему изобретению (со)полимер преимущественно является высокомолекулярным. "Высокомолекулярный" обозначает значения молекулярной массы, составляющие по меньшей мере 1 миллион г/моль, предпочтительно от 2 до 40 миллионов г/моль, более предпочтительно от 5 до 30 миллионов г/моль. Молекулярная масса понимается как средневесовая молекулярная масса.

Согласно настоящему изобретению (со)полимер имеет коэффициент фильтрации (FR или показатель фильтрации) менее 1,5, предпочтительно менее 1,3, более предпочтительно менее 1,1.

Термин "коэффициент фильтрации" используется в данном документе для обозначения испытания, используемого для определения характеристики раствора полимера в условиях, которые позволяют достичь проницаемости осадка, заключающегося в измерении времени, затрачиваемого данными объемами/концентрациями раствора на прохождение через фильтр. С помощью FR обычно сравнивают фильтруемость раствора полимера для двух эквивалентных последовательных объемов, что указывает на тенденцию раствора блокировать фильтр. Самые низкие FR указывают на лучший выход.

Испытание, используемое для определения FR, состоит в измерении времени, в течение которого данные объемы раствора с 1000 ppm активного полимера протекают через фильтр. Раствор содержится в герметичной ячейке под двумя барами давления, а фильтр имеет диаметр 47 мм и имеет определенный размер пор. Как правило, FR измеряют с помощью фильтров, имеющих размер пор 1,2, 3, 5 или 10 мкм.

Таким образом, измеряют значения необходимого времени для получения 100 мл ($t_{100 \text{ мл}}$); 200 мл ($t_{200 \text{ мл}}$) и 300 мл ($t_{300 \text{ мл}}$) фильтрата и определяют FR, выраженный как

$$FR = \frac{t_{300 \text{ мл}} - t_{200 \text{ мл}}}{t_{200 \text{ мл}} - t_{100 \text{ мл}}}$$

Значения времени измеряют с точностью до 0,1 с.

Таким образом, FR отображает способность раствора полимера блокировать фильтр для двух последовательных эквивалентных объемов.

Используемые согласно настоящему изобретению (со)полимеры обладают улучшенной устойчивостью к химическому разложению и термическому разложению по сравнению с (со)полимерами с эквивалентными молекулярными массами, полученными из 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, которая не находится в гидратированной кристаллической форме.

Испытание, используемое для определения устойчивости к химическому разложению, заключается в получении раствора полимера с заданной концентрацией в данном солевом растворе в аэробных условиях и приведении его в контакт с химическим загрязнителем, таким как железо или сероводород. Вязкость раствора полимера измеряют до и через 24 ч воздействия загрязнителя. Измерения вязкости производят при одинаковых условиях температуры и градиента сдвига.

Испытание, используемое для определения устойчивости к механическому разложению, состоит в получении раствора полимера с заданной концентрацией в солевом растворе с заданной композицией в анаэробных условиях (применение герметизированного рабочего бокса, продуваемого азотом) и оставлении его в ячейке из нержавеющей стали, помещенной при заданной температуре в течение заранее определенного периода. В конце ячейку из нержавеющей стали охлаждают до температуры окружающей среды, затем измеряют вязкость содержащегося в ней раствора полимера и сравнивают с его начальным значением. Любые манипуляции с ячейкой из нержавеющей стали производятся в герметизированном рабочем боксе для предотвращения воздействия кислорода. Ячейки из нержавеющей стали являются воздухонепроницаемыми для предотвращения попадания кислорода в раствор в ходе старения при температуре. Измерения вязкости до и после старения производят в одинаковых условиях температуры и градиента скорости.

Стойкость к химическому разложению и термическому разложению количественно определяют по потере вязкости, выраженной в процентах и определяемой в конце

$$\text{Потеря вязкости (\%)} = \frac{\text{Вязкость}_{\text{начальная}} - \text{Вязкость}_{\text{конечная}}}{\text{Вязкость}_{\text{начальная}}} \times 100$$

Точнее, настоящее изобретение также относится к способу интенсифицированной нефте- и/или га-

зовой добычи с применением по меньшей мере одного водорастворимого (со)полимера, полученного из гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или из по меньшей мере одной из ее солей, упомянутых выше (соли с щелочными металлами, соли с щелочноземельными металлами или соли с аммонием).

Как уже указывалось, настоящее изобретение относится к способу интенсифицированной добычи нефти, отличающемуся тем, что он предусматривает следующие стадии:

а) получение закачиваемой жидкости, содержащей по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, полученный из по меньшей мере гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или по меньшей мере из одной из ее солей, с водой или солевым раствором;

b) закачивание закачиваемой жидкости в подземный пласт;

с) промывка подземного пласта с применением закачанной жидкости;

d) добыча смеси воды и углеводов.

В тех случаях, когда водорастворимый (со)полимер находится в форме частиц, он может быть растворен в водной среде в устройстве для распыления. Примером устройства для распыления является установка для помола полимера (PSU), описанная в документе US 8188671, с помощью которой можно получить концентрированный водный раствор полимера.

Вода или солевой раствор, используемые для получения закачиваемой жидкости, могут представлять собой производственную воду. Как подразумевается, под "производственной водой" понимают всю пресную или соленую воду, солевые растворы, морскую воду, воду из водоносного горизонта, которая поступает из углеводородного пласта-коллектора. Данную производственную воду можно предварительно обрабатывать перед получением закачиваемой жидкости, как описано в заявке на патент WO 2018/020175.

Водорастворимые (со)полимеры могут быть объединены со стабилизирующими соединениями. Стабилизирующие соединения (стабилизаторы) могут представлять собой соединения, которые подходящим образом защищают (со)полимер, например, от термического, химического и/или механического разложения. Примеры соответствующих стабилизаторов приведены в заявке на патент WO 2010/133258, которая включена в данный документ посредством ссылки.

Закачивание закачиваемой жидкости, содержащей водорастворимый (со)полимер, в соответствии с используемой методикой, осуществляется отдельно или в сочетании с одним или более химическими веществами, применимыми для интенсифицированной добычи нефти. Среди этих химических соединений можно указать применение слабых, сильных или сверхсильных органических или неорганических оснований, которые могут омылять сырье и производить *in situ* поверхностно-активные вещества, которые растворяют нефть. Например, среди них встречаются карбонат натрия, гидроксид натрия, боратные и метаборатные соединения, амины, основные полимерные соединения. Другим семейством широко применяемых для закачивания соединений с полимерами является семейство поверхностно-активных соединений, часто анионных, цвиттер-ионных, катионных и иногда также неионогенных. Данные соединения редко закачивают в чистом виде, а совместно с поверхностно-активным веществом и соразработчиком для улучшения их совместимости и эффективности в пласте-коллекторе.

Согласно настоящему изобретению закачиваемая жидкость преимущественно содержит от 10 до 15000 ppm водорастворимого (со)полимера, более преимущественно от 50 до 10000 ppm и еще более преимущественно от 100 до 5000 ppm.

Совершенно неожиданно заявитель обнаружил, что водорастворимый (со)полимер, полученный из гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или по меньшей мере из одной из ее солей, обладает лучшей фильтруемостью и лучшей устойчивостью к химическому разложению и термическому разложению, чем (со)полимеры с эквивалентными молекулярными массами, полученные из 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, которая не находится в гидратированной кристаллической форме. (Со)полимеры по настоящему изобретению имеют улучшенную фильтруемость по сравнению с (со)полимерами с эквивалентными молекулярными массами, полученными из 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, которая не находится в гидратированной кристаллической форме. Кроме того, известно, что фильтруемость ухудшается, когда увеличивается молекулярный вес (со)полимера. Интерес настоящего изобретения состоит в том, что могут быть получены (со)полимеры с очень высокой молекулярной массой с сохранением хорошей фильтруемости. Более того, концентрация полимера, необходимая для достижения целевой вязкости закачиваемой жидкости, снижается, что улучшает экономические условия добычи углеводорода и/или газа, содержащегося в подземном пласте.

Водорастворимые (со)полимеры согласно настоящему изобретению имеют функцию загущения вод, закачанных в пласты-коллекторы, содержащие нефть или газ, с целью обеспечить контроль подвижности без использования сшивки, т.е. необходимым является химический мостик между цепями.

Согласно конкретному варианту осуществления настоящего изобретения способ интенсифицированной добычи нефти отличается тем, что он предусматривает следующие стадии:

а) получение закачиваемой жидкости, содержащей (со)полимеры, имеющие молекулярную массу

более 5 миллионов, отличающееся тем, что закачиваемая жидкость имеет концентрацию соли более 100 г/л, из которых не более 50 г/л представлены двухвалентной(ыми) солью(ями), (со)полимеры получают по меньшей мере из по меньшей мере 80 мол. % АТБС, от 50 до 100% которой находится в гидратированной кристаллической форме, и/или по меньшей мере одной из ее солей, концентрация полимера в закачиваемой жидкости составляет менее 3000 ppm по массе, закачиваемая жидкость перед стадией сдвига b) характеризуется вязкостью V_1 ;

b) сдвиг закачиваемой жидкости для достижения падения вязкости более чем на 25% относительно V_1 и, отличающийся тем, что

$$\frac{V_2 - V_{\text{воды}}}{V_{\text{воды}}} \geq 3,$$

где V_2 представляет собой вязкость закачиваемой жидкости после сдвига при температуре пласта, $V_{\text{воды}}$ представляет собой вязкость воды, используемой для получения закачиваемой жидкости при температуре пласта;

c) закачивание закачиваемой жидкости в подземный пласт, отличающееся тем, что подземный пласт представляет собой карбонатный пласт, имеющий проницаемость менее 300 мД (миллидарси) и при температуре более 100°C;

d) промывка подземного пласта с применением закачанной жидкости;

e) добыча смеси воды и углеводородов.

V_1 соответствует вязкости закачиваемой жидкости до стадии сдвига при температуре пласта.

Как уже указывалось, V_2 соответствует вязкости закачиваемой жидкости после стадии сдвига при температуре пласта. $V_{\text{воды}}$ соответствует вязкости воды, используемой для получения закачиваемой жидкости при температуре пласта.

Стадию сдвига можно проводить, например, с применением клапана, отверстия или насоса. Предпочтительно концентрация двухвалентной соли в закачиваемой жидкости составляет от 3 до 50 г/л.

Карбонатные пласты представляют собой осадочные горные породы, чей карбонатный состав составляет не менее 50%.

Изобретение и получаемые при его применении преимущества будут более понятны из следующих фигур и примеров, приведенных для иллюстрации настоящего изобретения и без ограничения.

Описание фигур

На фиг. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма кристаллов, полученных по примеру 1;
на фиг. 2 - рентгеновская дифрактограмма кристаллов, полученных по примеру 2;
на фиг. 3 - инфракрасный спектр с преобразованием Фурье кристаллов, полученных по примеру 1;
на фиг. 4 - рентгеновская дифрактограмма кристаллов, полученных по примеру 2;
на фиг. 5 - коэффициент фильтрации в зависимости от формы АТБС и молекулярной массы (со)полимеров;
на фиг. 6 - потеря вязкости в зависимости от формы АТБС и содержания железа в (со)полимерах;
на фиг. 7 - потеря вязкости в зависимости от формы АТБС и старения при 90°C (со)полимеров;
на фиг. 8 - коэффициент фильтрации в зависимости от формы АТБС и молекулярной массы гомополимеров;
на фиг. 9 - потеря вязкости в зависимости от формы АТБС и содержания железа в гомополимерах;
на фиг. 10 - коэффициент фильтрации в зависимости от формы АТБС и молекулярной массы (со)полимеров после гидролиза.

Примеры вариантов осуществления изобретения

Пример 1. Синтез 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

В реактор с рубашкой и перемешиванием объемом 2000 мл добавляли 1522 г акрилонитрила, содержащего 0,4 вес.% воды, и 180 г дымящей серной кислоты с титрованием с помощью 104% H_2SO_4 (18% олеум). Смесь перемешивали в течение 1 ч и охлаждали посредством рубашки реактора, которая поддерживала температуру сульфонированной смеси на уровне -20°C.

К ранее полученной сульфонированной смеси добавляли 97 г изобутилена при скорости потока 1,6 г/мин.

Температуру смеси регулировали на уровне 45°C с одновременным добавлением изобутилена. В смеси частицы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты осаждались, и содержание твердого вещества составляло приблизительно 20 вес.%. Реакционную смесь отфильтровывали через фильтр Бюхнера и высушивали под вакуумом при 50°C. Полученное твердое вещество представляло собой 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту; она находилась в форме очень мелкодисперсного белого порошка.

Пример 2. Синтез гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

В реактор с рубашкой объемом 2000 мл добавляли 500 г 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, полученной в примере 1, и 460 г серной кислоты в концентрации 10% H_2SO_4 .

В полученную ранее смесь добавляли 250 мг 4-гидрокси-2,2,6,6-тетрамилпиперидин-1-оксида.

Смесь перемешивали в течение 10 мин при 20°C с образованием суспензии А.

Суспензию А нагревали до температуры 60°C и поддерживали при этой температуре в течение 20 мин с образованием раствора В.

Раствор В охлаждали до температуры 10°C. Время охлаждения от 60 до 10°C составляло 6 ч. Получали суспензию С кристаллов 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты. Суспензию С отфильтровывали на вертикальной обезвоживающей центрифуге Robatel. Получали твердое вещество композиции 1, содержащее 80 вес.% кристаллов 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

Пример 3. Анализ с помощью рентгеновской дифракции.

Твердые вещества, полученные в примерах 1 и 2, предварительно измельчали с образованием порошков и анализировали с помощью рентгеновской дифракции в диапазоне углов от 10 до 90°. Используемое оборудование представляло собой дифрактометр Rigaku miniflex II, оборудованный медным источником.

Авторы настоящего изобретения наблюдали, что твердое вещество, полученное в примере 2 (фиг. 2), характеризуется при значениях угла 2 θ рентгеновской дифрактограммой со следующими характеристическими пиками: 10,58°, 11,2°, 12,65°, 13,66°, 16,28°, 18,45°, 20°, 20,4°, 22,5°, 25,5°, 25,88°, 26,47°, 28,52°, 30,28°, 30,8°, 34,09°, 38,19°, 40,69°, 41,82°, 43,74°, 46,04° 2 θ (+/- 0,1°).

Пример 4. Измерение с помощью инфракрасного излучения с преобразованием Фурье.

Оборудование для измерения с помощью инфракрасного излучения с преобразованием Фурье представляло собой устройство Perkin Elmer Spectrum 100, точность которого составляет 8 см⁻¹.

Твердые вещества, полученные в примерах 1 и 2, просеивали посредством сит с диаметром пор 100 мкм. Частицы, оставшиеся на сите, высушивали и помещали в печь при 60°C по меньшей мере на 4 ч.

10 мг твердого вещества точно взвешивали и смешивали с 500 мг бромида калия (KBr). Смесь затем прессовали в гидравлическом прессе при давлении, составляющем по меньшей мере 10 бар.

Авторы настоящего изобретения наблюдали, что следующие полосы (фиг. 4) характерны для гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты: 3280 см⁻¹, 3126 см⁻¹, 1657 см⁻¹, 1595 см⁻¹, 1453 см⁻¹, 1395 см⁻¹, 1307 см⁻¹, 1205 см⁻¹, 1164 см⁻¹, 1113 см⁻¹, 1041 см⁻¹, 968 см⁻¹, 885 см⁻¹, 815 см⁻¹, 794 см⁻¹.

Инфракрасный спектр твердого вещества согласно примеру 1 (фиг. 3) не характеризовался такими же пиками.

Пример 5. Получение кристаллической гидратированной формы (со)полимера акриламид/2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (75/25 мол.%).

В стакан емкостью 2000 мл добавляли 549,5 г деионизированной воды, 520,5 г 50% раствора акриламида, 97,6 г 50% гидроксида натрия, 16,2 г мочевины и 316,2 г кристаллов 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, полученных в примере 2.

Полученный раствор охлаждали до температуры от 5 до 10°C и переносили в реактор для адиабатической полимеризации, затем барботировали азотом в течение 30 мин с удалением всех следовых количеств растворенного кислорода.

Затем в реактор добавляли следующее:

0,45 г 2,2'-азобисизобутиронитрила,

1,5 мл раствора, содержащего 2,5 г/л 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорида,

1,5 мл раствора, содержащего 1 г/л гипофосфита натрия,

1,5 мл раствора, содержащего 1 г/л трет-бутилгидропероксида,

1,5 мл раствора, содержащего 1 г/л гексагидрата сульфата аммония-железа(II) (соль Мора).

Через несколько минут подачу азота прекращали и реактор закрывали. Реакция полимеризации происходила в течение 2-5 ч до достижения пика температуры. Полученный каучукообразный гель измельчали и высушивали с получением крупного порошка, который, в свою очередь, измельчали и просеивали с получением полимера в форме порошка.

Пример 6. Получение некристаллической гидратированной формы (со)полимера акриламид/2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (75/25 мол.%).

Полимеры получали, как в примере 5, заменяя кристаллическую гидратированную форму 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (пример 2) на 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, которая не является кристаллической гидратированной формой, синтезированной в примере 1.

Пример 7. Измерение коэффициента фильтрации для растворов полимеров.

Испытания в отношении фильтрации проводили с 3 полимерами, полученными из некристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты Р'1, Р'2 и Р'3 с соответствующими возрастающими молекулярными массами 6,5, 9 и 11,5 миллиона Да, полученными как описано в примере 6, и с 4 полимерами, полученными из кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты Р1, Р2, Р3 и Р4 с соответствующими возрастающими молекулярными массами 6,5, 9, 11 и 13 миллионов Да, полученными, как описано в примере 5. Категория молекулярной массы 13 миллионов Да недоступна при применении некристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

Растворы полимера получали в активной концентрации 1000 ppm в солевом растворе, содержащем

воду, 30000 ppm NaCl и 3000 ppm $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Коэффициент фильтрации (FR) измеряли в фильтрах с размером пор 1,2 мкм, характерных для залежей с низкой проницаемостью. Данные результаты показаны на фиг. 5.

Таблица 1. Полимеры, исследованные в отношении коэффициента фильтрации

	Применяемые формы ATBS	Молекулярная масса (в миллионах Да)	Коэффициент фильтрации
P1	Кристаллическая	6,5	1,05
P2	Кристаллическая	9	1,03
P3	Кристаллическая	11	1,05
P4	Кристаллическая	13	1,25
P'1	Некристаллическая	6,5	1,11
P'2	Некристаллическая	9	1,15
P'3	Некристаллическая	11,5	1,38

Авторы изобретения могли наблюдать, что при эквивалентной молекулярной массе полимеры, полученные из гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (P1-P3), всегда имеют FR ниже, чем у полимеров, полученных из некристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (P'1-P'3). Эта разница становится заметней по мере увеличения молекулярной массы полимера. Полимер, полученный из кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с молекулярной массой 13 миллионов Да (P4), даже имеет более низкий FR, чем полимер, полученный из некристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты с более низкой молекулярной массой (11,5 миллиона Да, P'3).

Пример 8. Измерение устойчивости к химическому разложению растворов полимеров с значениями эквивалентной молекулярной массы.

Испытания на устойчивость к химическому разложению полимеров P3 и P'3 проводили в аэробных условиях в присутствии различных концентраций железа(II) (2, 5, 10 и 20 ppm) в солевом растворе, состоящем из воды, 37000 ppm NaCl, 5000 ppm Na_2SO_4 и 200 ppm NaHCO_3 . Данные испытания проводили для полимера, полученного из некристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (P'3), и для полимера, полученного из кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (P3). Два полимера имеют одинаковый химический состав. Результаты через 24 ч после контакта раствора полимера с загрязнителем показаны на фиг. 6.

Авторы настоящего изобретения могли наблюдать, что для каждой концентрации железа(II) полимер P3 характеризуется меньшими потерями вязкости, чем эквивалентный полимер P'3.

Пример 9. Измерение устойчивости к термическому разложению растворов полимеров с значениями эквивалентной молекулярной массы.

Испытания в отношении устойчивости к термическому разложению для полимеров P3 и P'3 проводили в анаэробных условиях при активной концентрации 2000 ppm в солевом растворе, состоящем из 30000 ppm NaCl и 3000 ppm $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данные испытания проводили для полимера, полученного из некристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (P'3), и для полимера, полученного из кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты (P3). Два полимера имеют одинаковый химический состав. За растворами полимеров наблюдали в течение 6 месяцев при 90°C. Результаты в отношении потери вязкости показаны на фиг. 7. Авторы настоящего изобретения могли наблюдать, что полимер P3 характеризуется меньшими потерями вязкости, чем эквивалентный полимер P'3.

Пример 10. Получение гомополимеров из гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты.

В стакан емкостью 2000 мл добавляли 390,5 г деионизированной воды, 262 г 50% гидроксида натрия и 847,5 г кристаллов 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты, полученной в примере 2.

Полученный раствор охлаждали до температуры от 5 до 10°C и переносили в реактор для адиабатической полимеризации, затем барботировали азотом в течение 30 мин с удалением всех следовых количеств растворенного кислорода.

Затем в реактор добавляли следующее:

0,45 г 2,2'-азобисизобутиронитрила,

1,5 мл раствора, содержащего 2,5 г/л 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорида,

1,5 мл раствора, содержащего 1 г/л гипофосфита натрия,

1,5 мл раствора, содержащего 1 г/л трет-бутилгидропероксида,

1,5 мл раствора, содержащего 1 г/л гексагидрата сульфата аммония-железа(II) (соль Мора).

Через несколько минут подачу азота прекращали и реактор закрывали. Реакция полимеризации происходила в течение 2-5 ч до достижения пика температуры. Полученный каучукообразный гель из-

мельчали и высушивали с получением крупного порошка, который, в свою очередь, измельчали и просеивали с получением полимера в форме порошка.

Пример 11. Получение гомополимеров из некристаллической гидратированной формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты.

Полимеры получали, как в примере 10, заменяя кристаллическую гидратированную форму 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты (пример 2) на 2-акриламида-2-метилпропансульфоновую кислоту, которая не является кристаллической гидратированной формой, синтезированной в примере 1.

Пример 12. Измерение коэффициента фильтрации для растворов полимеров.

Испытания в отношении фильтрации проводили с 2 полимерами, полученными из некристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты P'5, P'6 с соответствующими возрастающими молекулярными массами 3,1 и 5,3 миллиона Да, полученными как описано в примере 11, и с 3 полимерами, полученными из кристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты P5, P6 и P7 с соответствующими возрастающими молекулярными массами 3,1, 5,3 и 15 миллионов Да, полученными, как описано в примере 10. Категория молекулярной массы 15 миллионов Да недоступна при применении некристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты.

Растворы полимера получали в активной концентрации 1000 ppm в солевом растворе, содержащем воду, 30000 ppm NaCl и 3000 ppm $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Коэффициент фильтрации (FR) измеряли в фильтрах с размером пор 1,2 мкм, характерных для залежей с низкой проницаемостью. Данные результаты показаны на фиг. 8.

Таблица 2. Полимеры, исследованные в отношении коэффициента фильтрации

	Применяемые формы ATBS	Молекулярная масса (в миллионах Да)	Коэффициент фильтрации
P5	Кристаллическая	3,1	1,05
P6	Кристаллическая	5,3	1,03
P7	Кристаллическая	15	1,30
P'5	Некристаллическая	3,1	1,16
P'6	Некристаллическая	5,3	1,54

Авторы настоящего изобретения могли наблюдать, что при эквивалентной молекулярной массе полимеры, полученные из гидратированной кристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты (P5-P6), всегда имеют FR ниже, чем у полимеров, полученных из некристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты (P'5-P'6). Эта разница становится заметной по мере увеличения молекулярной массы полимера. Полимер, полученный из кристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты с молекулярной массой 15 миллионов Да (P7), даже имеет более низкий FR, чем полимер, полученный из некристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты с более низкой молекулярной массой (5,3 миллиона Да, P'6).

Пример 13. Измерение устойчивости к химическому разложению растворов полимеров P6 и P'6.

Испытания на устойчивость к химическому разложению полимеров P6 и P'6 с молекулярной массой 5,3 миллиона Да проводили в аэробных условиях в присутствии различных концентраций железа(II) (2, 5, 10 и 20 ppm) в солевом растворе, состоящем из воды, 37000 ppm NaCl, 5000 ppm Na_2SO_4 и 200 ppm NaHCO_3 . Данные испытания проводили для полимера, полученного из некристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты (P'6), и для полимера, полученного из кристаллической формы 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты (P6). Два полимера имеют одинаковый химический состав. Результаты через 24 ч после контакта раствора полимера с загрязнителем показаны на фиг. 9.

Авторы настоящего изобретения могли наблюдать, что для каждой концентрации железа(II) полимер P6 характеризуется меньшими потерями вязкости, чем эквивалентный полимер P'6.

Пример 14. Получение кристаллической гидратированной формы (со)полимера акриламид/2-акриламида-2-метилпропансульфоновая кислота (75/25 мол. %), после гидролиза, P8.

В стакан емкостью 2000 мл добавляли 761,9 г деионизированной воды, 574,2 г 50% раствора акриламида, 35,9 г 50% гидроксида натрия, 11,7 г мочевины и 116,3 г кристаллов 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты, полученной в примере 2.

Полученный раствор охлаждали до температуры от 0 до 5°C и переносили в реактор для адиабатической полимеризации, затем барботировали азотом в течение 30 мин с удалением всех следовых количеств растворенного кислорода.

Затем в реактор добавляли следующее:

0,45 г 2,2'-азобисизобутиронитрила,

1,5 мл 5-г/л раствора 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорида,

1,5 мл раствора, содержащего 1 г/л гипофосфита натрия,

2,25 мл раствора, содержащего 1 г/л трет-бутил-гидропероксида,

3,0 мл раствора, содержащего 1 г/л гексагидрата сульфата аммония-железа(II) (соль Мора).

Через несколько минут подачу азота прекращали и реактор закрывали. Реакция полимеризации происходила в течение 2-5 ч до достижения пика температуры. Полученный каучукообразный гель измельчали до частиц размером включительно от 1 до 6 мм.

500,0 г ранее измельченного геля затем смешивали с 18,0 г 50% гидроксида натрия, смесь доводили до температуры 90°C и выдерживали при ней в течение периода 90 мин.

Гель затем высушивали и измельчали с получением полимера в форме порошка.

Пример 15. Получение некристаллической гидратированной формы (со)полимера акриламид/2-акриламидо-2-метилпропансульфонової кислоты (75/25 мол. %), после гидролиза, P'8.

Сополимеры получали, как в примере 14, заменяя кристаллическую гидратированную форму 2-акриламидо-2-метилпропансульфонової кислоты (пример 2) на 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновою кислоту, которая не является кристаллической гидратированной формой, полученной в примере 1.

Пример 16. Измерение коэффициента фильтрации для растворов полимеров.

Испытания в отношении фильтрации проводили с полимером, полученным из некристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфонової кислоты P'8 с молекулярной массой 22 миллиона Да, полученным как описано в примере 15, и с полимером, полученным из кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфонової кислоты P8 с молекулярной массой 26 миллионов Да, полученным, как описано в примере 14.

Растворы полимера получали в активной концентрации 1000 ppm в солевом растворе, содержащем воду, 30000 ppm NaCl и 3000 ppm CaCl₂·2H₂O. Коэффициент фильтрации (FR) измеряли в фильтрах с размером пор 3 мкм, характерных для залежей с низкой проницаемостью. Данные результаты показаны на фиг. 10.

Таблица 3. Полимеры, исследованные в отношении коэффициента фильтрации

	Применяемые формы ATBS	Молекулярная масса (в миллионах Да)	Коэффициент фильтрации
P8	Гидратированная кристаллическая	26	1,07
P'8	Некристаллическая	22	1,10

Авторы изобретения могли наблюдать, что, несмотря на более высокую молекулярную массу, (со)полимер, полученный из гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфонової кислоты (P8), характеризуется FR, эквивалентным таковому для (со)полимера, полученного из некристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфонової кислоты (P'8).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ интенсифицированной добычи нефти, предусматривающий следующие стадии:

а) получение закачиваемой жидкости, содержащей по меньшей мере один водорастворимый (со)полимер, полученный путем полимеризации гидратированной кристаллической формы 2-акриламидо-2-метилпропансульфонової кислоты (ATBS) или по меньшей мере одной из ее солей или путем сополимеризации гидратированной кристаллической формы ATBS или по меньшей мере одной из ее солей и по меньшей мере одного из неионогенных мономеров и анионных мономеров, и воду или солевой раствор, где гидратированная кристаллическая форма ATBS характеризуется порошковой рентгеновской дифрактограммой, содержащей пики при значениях угла 2θ, составляющих 10,58°, 11,2°, 12,65°, 13,66°, 16,28°, 18,45°, 20°, 20,4°, 22,5°, 25,5°, 25,88°, 26,47°, 28,52°, 30,28°, 30,8°, 34,09°, 38,19°, 40,69°, 41,82°, 43,74°, 46,04°;

б) закачивание закачиваемой жидкости в подземный пласт;

с) промывка подземного пласта с применением закачанной жидкости;

д) добыча смеси воды и углеводородов.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что закачиваемая жидкость содержит от 10 до 15000 ppm водорастворимого (со)полимера.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что неионогенный мономер выбран из акриламида, метакриламида, N-изопропилакриламида, N,N-диметилакриламида, N,N-диэтилакриламида, N-метил-олакриламида, N-винилформамида, N-винилацетамида, N-винилпиридина, N-винилпирролидона, N-винилимидазола, N-винилсукцинимиды, акрилоилморфолина (АСМО), акрилоилхлорида, глицидилметакрилата, глицерилметакрилата, диацетонакриламида и изопренола.

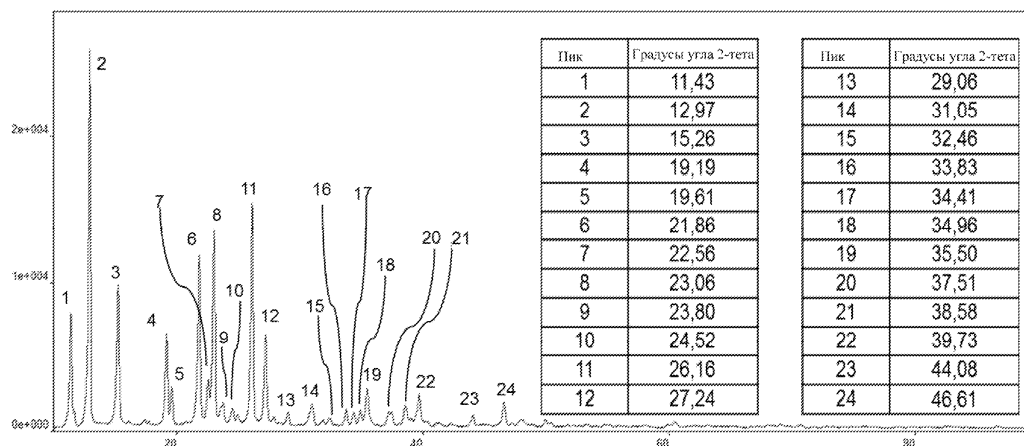
4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что, когда водорастворимый (со)полимер представляет собой гомополимер, от 50 до 100% ATBS приходится на гидратированную кристаллическую форму.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что когда водорастворимый (со)полимер представляет собой сополимер, полученный из по меньшей мере ATBS и по меньшей мере

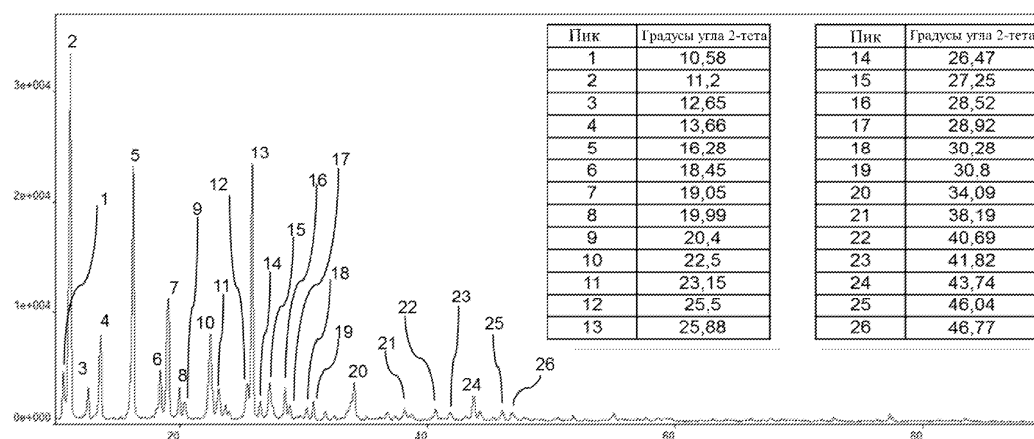
одного неионогенного мономера и/или по меньшей мере одного анионного мономера, от 50 до 100% ATBS приходится на гидратированную кристаллическую форму.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что анионный мономер выбран из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, итаконовой кислоты, кротоновой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, акриламидоундекановой кислоты, 3-акриламидо-3-метилбутановой кислоты, малеинового ангидрида, винилсульфоновой кислоты, винилфосфоновой кислоты, аллилсульфоновой кислоты, металлилсульфоновой кислоты, 2-метиленпропан-1,3-дисульфоновой кислоты, 2-сульфоэтилметакрилата, сульфопропилметакрилата, сульфопропилакрилата, аллилфосфоновой кислоты, стиролсульфоновой кислоты, 2-акриламидо-2-метилпропандисульфоновой кислоты и водорастворимых солей этих мономеров, таких как их соли с щелочными металлами, щелочноземельными металлами или аммонием.

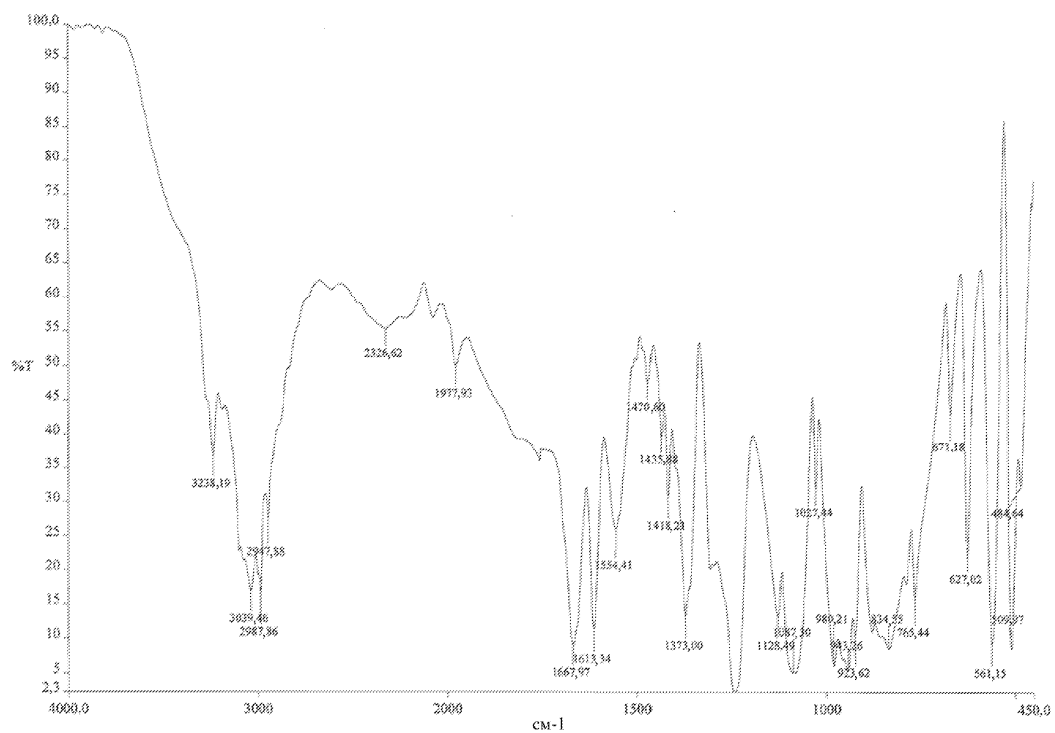
7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что закачиваемая жидкость содержит от 50 до 10000 ppm (со)полимера, преимущественно от 100 до 5000 ppm.



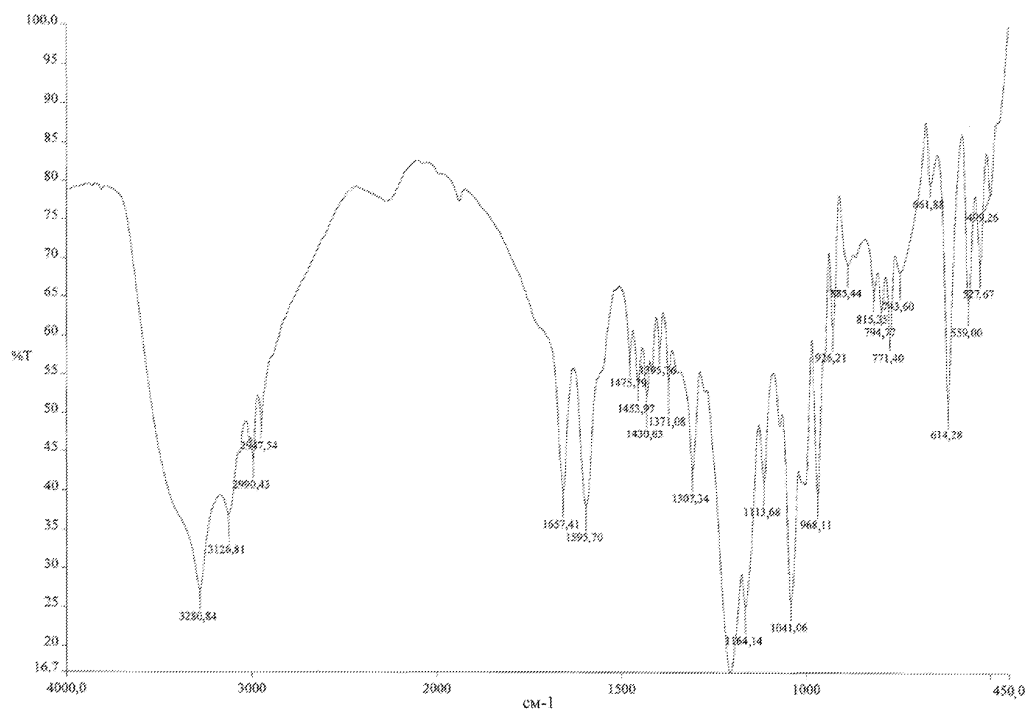
Фиг. 1



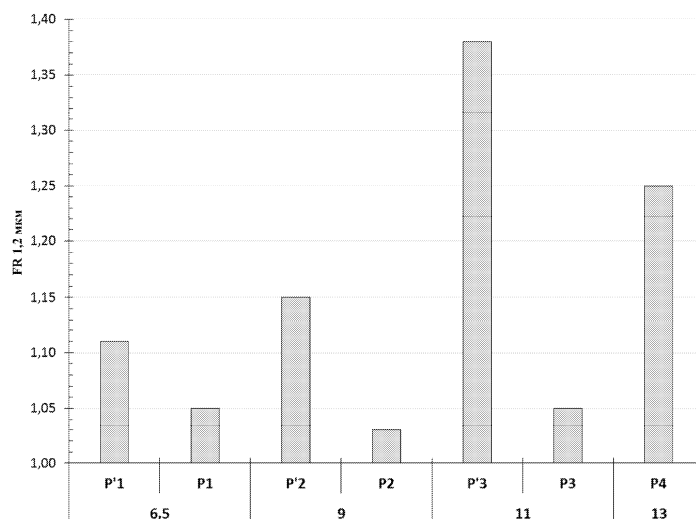
Фиг. 2



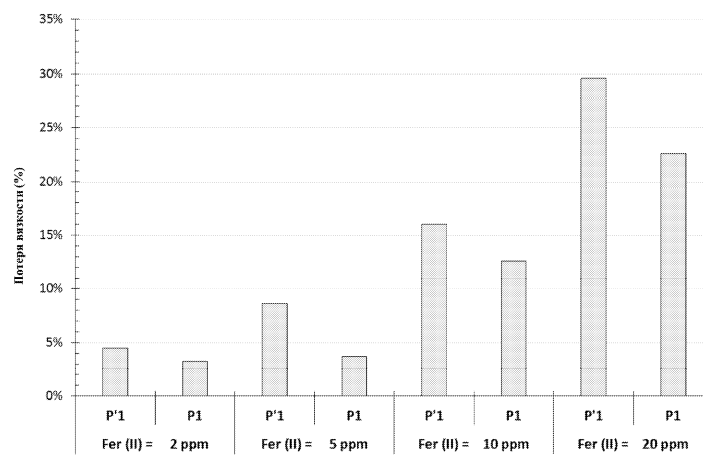
Фиг. 3



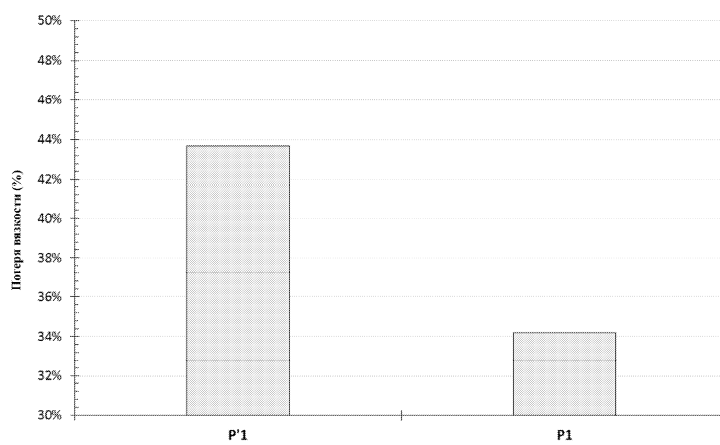
Фиг. 4



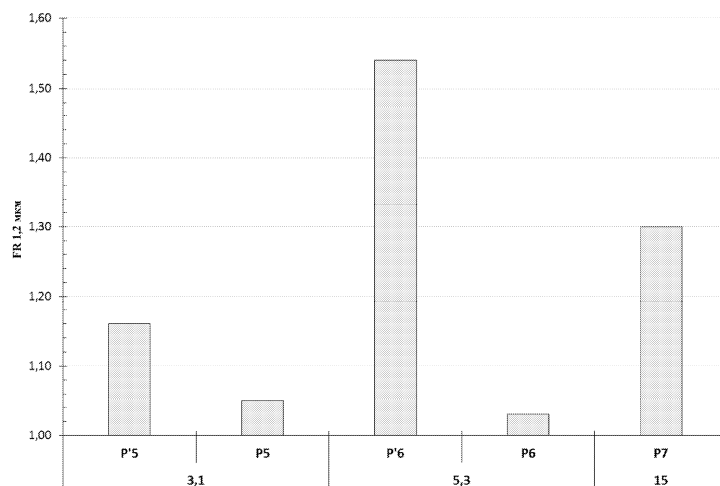
Фиг. 5



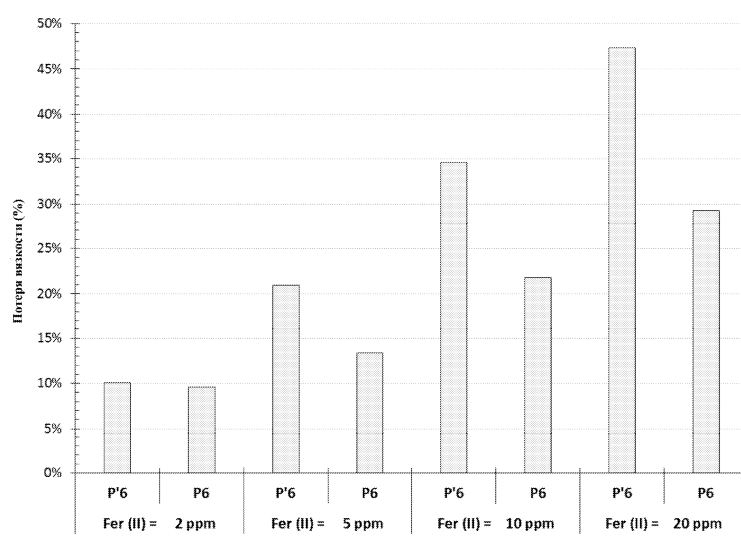
Фиг. 6



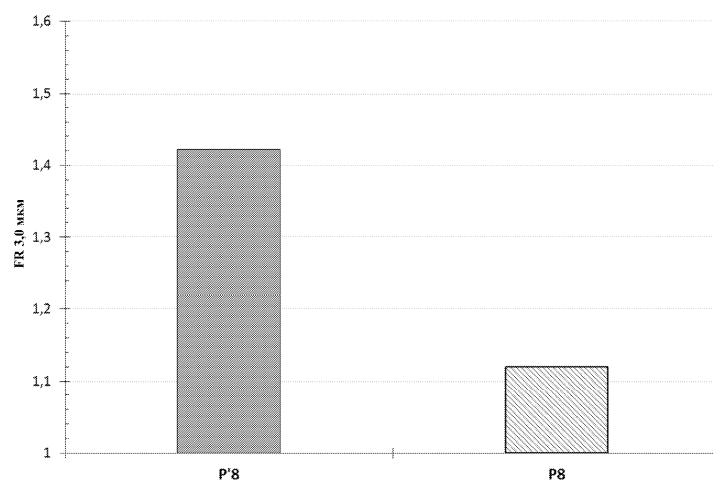
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2