

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201792064 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.01.31

(51) Int. Cl. C09K 8/584 (2006.01)
E21B 43/16 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.02.08

(54) БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ САХАРОАМИДЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

(31) 14/662,564; 15001079.1

(32) 2015.03.19; 2015.04.15

(33) US; EP

(86) PCT/EP2016/052589

(87) WO 2016/146303 2016.09.22

(71) Заявитель:

КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД.
(СН)

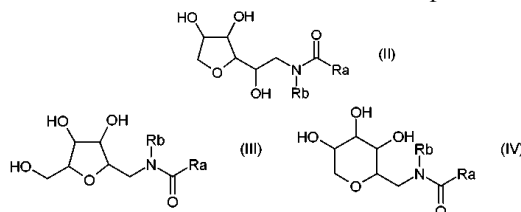
(72) Изобретатель:

Шерль Франц-Ксавьер, Лайнвебер
Дирк (DE), Кайзер Антон, Уайлд
Джонатан, Махмудкхани Амир (US),
Пуркаястха Нирупам (DE)

(74) Представитель:

Воробьев В.А., Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к композициям, содержащим а) по меньшей мере одно соединение, выбираемое из группы, состоящей из соединений, описываемых формулами (II)-(IV), где Ra представляет собой алифатическую углеводородную группу, содержащую 5-29 атомов углерода (C₅-C₂₉), Rb представляет собой алифатическую углеводородную группу, содержащую 1-23 атомов углерода (C₁-C₂₃), и б) компонент, выбираемый из группы, состоящей из воды, по меньшей мере одного органического растворителя и смеси воды с по меньшей мере одним органическим растворителем, а также к их применению в качестве поверхностно-активного агента для повышения нефтеотдачи.



A1

201792064

201792064

A1

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ САХАРОАМИДЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Данное изобретение относится к усовершенствованному способу для повышения нефтеотдачи, а также к усовершенствованной композиции для повышения нефтеотдачи. Более конкретно, данное изобретение относится к новой поверхностно-активной системе на основе сахаров для увеличения эффективности получения сырой нефти из подземных нефтеносных пластов, которая включает по меньшей мере один поверхностно-активный агент, являющийся вторичным сахароамидом, подсистему растворителей и подсистему соразтворителей, а также к способам ее получения и применения.

В публикации WO-92/06073 описываются способы получения поверхностно-активных агентов из жирных кислот или их производных в сочетании с N-алкилглюкаминами, получаемыми путем восстановительного аминирования глюкозы. Процесс восстановительного аминирования глюкозы более полно описан в патенте США № 2016962.

В патенте США № 1985424 описывается получение поверхностно-активных агентов путем взаимодействия продукта нагрева глюкозы и водного раствора метиламина в присутствии водорода и катализатора реакции гидрогенизации с органической карбоновой кислотой (например, стеариновой или олеиновой) под давлением. Сообщается, что продукт конденсации, полученный при температуре около 160°C, является, в основном, амидом.

В работах Environ. Sci. Technol. 1996, 30, 2143-2147 и Langmuir 1996, 12, 588-590 описываются глюкамидные поверхностно-активные агенты, образующие микроэмульсионные системы между водной фазой и хлоруглеводородами.

В публикации US 2005725470 описывается применение глюкамидов в способах восстановления почв.

В документе EP 80855 описываются алкоксилированные моносахариды и их применение для увеличения нефтеотдачи. Поскольку при высоких температуре и минерализации алкоксилированные соединения отделяются от водных растворов, предлагаемую в этой работе композицию нельзя использовать в условиях напорных резервуаров (высокие температура и минерализация).

В публикации WO-2008/079855 предлагается композиция и способ обработки углеводородных пластов, включающий:

(а) закачку предлагаемой композиции в по меньшей мере часть углеводородного пласта, причем эта композиция содержит производное вторичного спирта; и

(b) обеспечение взаимодействия указанной композиции с углеводородами данного углеводородного пласта.

В другом варианте получают композицию из углеводородного пласта, содержащую углеводороды углеводородного пласта и производное вторичного спирта.

Производное вторичного спирта может являться поверхностно-активным линейным глюкамидом.

В перечисленных ниже публикациях описывается применение поверхностно-активных сульфоноватов внутренних олефинов в процессах, имеющих целью повышение нефтеотдачи:

G.J. Hirasaki; C.A. Miller; M. Puerto, Recent Advances in Surfactant EOR, SPE Journal, 16 (2011), 889-907.

H. ShamsiJazeyi; G.J. Hirasaki; R. Verduzco, Sacrificial Agent for Reducing Adsorption of Anionic Surfactants, SPE-164061-MS, (2014).

H. ShamsiJazeyi; G.J. Hirasaki; R. Verduzco, Reducing adsorption of anionic surfactant for enhanced oil recovery: Part II. Applied aspects, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 453 (2014), 168-175.

Поскольку поверхностно-активные агенты на основе сульфоноватов внутренних олефинов интенсивно поглощаются поверхностью горных пород, требуется применять их в большом количестве, и повторное использование поверхностно-активной композиции невозможно. Кроме того, поверхностно-активные агенты на основе сульфоноватов внутренних олефинов не растворяются в высокоминерализованных рассолах при высокой температуре и поэтому неприменимы в условиях напорных резервуаров.

В публикации WO-2012/146607 описываются глюкамины и их применение для повышения нефтеотдачи.

Повышение нефтеотдачи – это технологические способы увеличения количества сырой нефти, которое можно извлечь из нефтяного месторождения. До сих пор в данной области техники применялись методы, включающие закачивание в нефтяной пласт газа, воды, пара или продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, а также термические методы. Все эти методы можно назвать третичными методами добычи нефти.

Повышение нефтеотдачи описывается в ряде публикаций, например в работе Sheng, J. J. (2011) Modern Chemical Enhanced Oil Recovery – Theory and Practice, Gulf Publishing Company, Houston.

Поверхностно-активные агенты для химического повышения нефтеотдачи описываются в ряде публикаций, например в работах R. Zhang, J. Zhou, L. Peng, N. Qin, Z.

Je Tenside Surf. Det. 50 (2013), 3, 214 – 218 и R. Zhou, J. Zhao, X. Wang, Y. Yang Tenside Surf. Det. 50 (2013), 3, 175-181.

Принципы получения микроэмульсий описываются, например, в работе M. Kahlweit, R. Strey, “Phase Behavior of Ternary Systems of the Type H₂O – Oil – Nonionic Amphiphile (Microemulsions)” *Angewandte Chemie International Edition* (1985) 16: 631-663.

В уровне техники известны такие методы повышения нефтеотдачи, как обработка с использованием полимеров (P), полимерных поверхностно-активных агентов (SP), щелочных поверхностно-активных полимеров (ASP), щелочных поверхностно-активных агентов (AS), щелочных полимеров (AP), поверхностно-активных щелочных пенообразующих агентов (SAF), поверхностно-активных полимерных гелей (ASG) и щелочных полимеров с соразтворителями (ACP).

В системах для методов SP, AS и ASP используются альфа-олефинсульфонаты, сульфонаты внутренних олефинов, алкил-арилсульфонаты или алкилэфирсульфонаты. Эти сульфонаты можно использовать до максимальной температуры в резервуаре около 70°C. Лишь в редких случаях температура может быть выше. Минерализация воды должна быть ниже около 35 000 частей на миллион (ppm). Указанные условия являются недостатком перечисленных методов, поскольку во многих нефтяных скважинах температура и уровень минерализации выше. Проблемы закачки химических реагентов включают то обстоятельство, что из-за минерализованности многих нефтяных месторождений извлечение нефти оказывается малоэффективным. И температура во многих нефтяных месторождениях слишком высока для используемых химических реагентов, так что нефтедобыча становится неэффективна.

Использовавшиеся в уровне техники для повышения нефтеотдачи поверхностно-активные агенты имеют тот недостаток, что они недостаточно устойчивы в присутствии ионов кальция. Поверхностно-активные вещества с анионными головными группами, такие как сульфонаты и/или карбоксилаты, взаимодействуют с катионами кальция, несущими положительный заряд 2+, образуя сеть из линейных солевых структур. Ион кальция в них окружен двумя липофильными боковыми цепями молекулы поверхностно-активного вещества, которое соответственно утрачивает способность формировать мицеллярные структуры. Из-за увеличения липофильности поверхностно-активное вещество менее растворимо в воде и может выпадать в осадок.

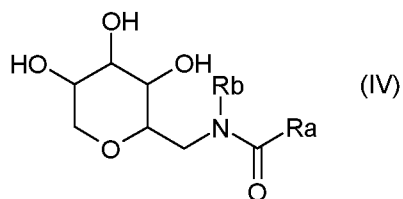
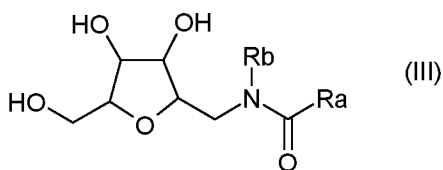
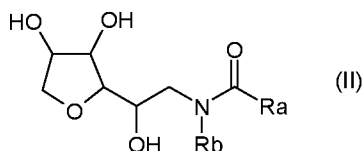
Помимо невозможности использования при высоких температуре и/или уровне минерализации существующие в уровне техники методы повышения нефтеотдачи отличаются тем недостатком, что используемые в них присадки дорого стоят и/или в их

основе нет возобновляемых сырьевых материалов. Также некоторые из используемых в настоящее время химических реагентов токсичны и/или не поддаются биологической деградации. Кроме того, в современном состоянии данной области техники имеются направления для усовершенствований в отношении способности веществ, используемых для повышения нефтеотдачи, к образованию эмульсий и сверхрешеток, адсорбции в резервуаре и дисперсности.

Цель данного изобретения – преодолеть по меньшей мере некоторые из недостатков существующих способов повышения нефтеотдачи и предложить усовершенствованный способ, а также улучшенную композицию для повышения нефтеотдачи. Задачей данного изобретения были поиски поверхностно-активного агента для повышения нефтеотдачи, который был бы эффективен при температурах в резервуаре выше 70°C. Другой задачей данного изобретения были поиски поверхностно-активного агента для повышения нефтеотдачи, который был бы эффективен при уровне минерализации более 380 000 ppm. Еще одной задачей данного изобретения были поиски поверхностно-активного агента для повышения нефтеотдачи, который бы можно было использовать при высоких концентрациях кальция. Это должно обеспечить равномерное растворение поверхностно-активного агента в рассолах с высокой жесткостью. Также в задачи данного изобретения входило преодоление некоторых из недостатков существующих поверхностно-активных веществ, а именно термической деградации и высокой степени адсорбции в резервуаре. Также данное изобретение имеет целью получение композиции, которую можно использовать для повышения нефтеотдачи при относительно высоких температурах и которая поддается биологической деградации.

В первом своем аспекте данное изобретение относится к композиции для повышения нефтеотдачи, содержащей:

а) по меньшей мере одно соединение, выбираемое из группы, состоящей из соединений, описываемых формулами (II)-(IV)



где Ra представляет собой алифатическую углеводородную группу, содержащую

5-29 атомов углерода (C₅-C₂₉), Rb представляет собой алифатическую углеводородную группу, содержащую 1-23 атомов углерода (C₁-C₂₃), и

b) компонент, выбираемый из группы, состоящей из воды, по меньшей мере одного органического растворителя и смеси воды с по меньшей мере одним органическим растворителем.

Во втором аспекте данного изобретения описывается способ извлечения сырой нефти из подземных углеводородных пластов, включающий следующие этапы:

- a) закачку композиции по первому аспекту в указанный пласт,
- b) извлечение сырой нефти.

В третьем аспекте данного изобретения предлагается применение композиции по первому аспекту при извлечении нефти.

Описанные ниже в настоящем документе предпочтительные варианты осуществления данного изобретения применимы ко всем его аспектам.

Одним из преимуществ описанных в настоящем документе вариантов осуществления данного изобретения является то, что описывается новый возобновляемый сырьевой материал на основе поверхностно-активного агента. Добавление этого материала в закачиваемую воду при третичном методе нефтедобычи (так ранее назывались методы повышения нефтеотдачи) позволяет извлечь из скважины больше нефти.

Композиция по изобретению обладает превосходной эмульгирующей способностью в отношении эмульсий типа «масло в воде» (эмульсия типа I по Винзору), «вода в масле» (эмульсия типа II по Винзору) и эмульсий типа III по Винзору. Также композиция по изобретению обладает высокими дисперсностью и смачивающей способностью. Свойства, имеющие отношение к пенообразованию, также находятся на высоком уровне. Поверхностно-активный агент по изобретению не обладает существенным недостатком других низкомолекулярных поверхностно-активных веществ, а именно тенденцией к формированию сверхрешеток наподобие жидких кристаллов или гелей, из-за неспособности образовывать межмолекулярные водородные связи N-H.

Композиция по изобретению эффективна при нагреве, давлении, высокой минерализованности и высокой жесткости воды. Ее можно использовать при температуре резервуара от 60°C до 240°C и уровне минерализации до 380 000 ppm. Нормален уровень минерализации до 300 000 ppm, более вероятно 230 000 ppm и наиболее вероятно в диапазоне 180 000 – 150 000 ppm. Композиция по данному изобретению выдерживает концентрацию кальция 30 000 ppm и выше.

Исходные материалы для изготовления композиции по изобретению стоят недорого и являются возобновляемыми. Поверхностно-активные агенты, описываемые формулой I, нетоксичны, биоразлагаемы и могут использоваться повторно.

В большинстве случаев нет необходимости использовать органические растворители для соединений, описываемых формулами (II)-(IV). Предпочтительным растворителем является вода, что дает преимущество как с экономической, так и с экологической точки зрения. Уникальное преимущество композиций по изобретению заключается в том, что используемые в них поверхностно-активные агенты, будучи вторичными амидами, слабо адсорбируются минеральными поверхностями или взаимодействуют с ними. Кроме того, благодаря неспособности этих соединений образовывать межмолекулярные водородные связи N-H меньше снижение концентрации поверхностно-активного агента, например в системах с повторным использованием реагентов.

Применение органических растворителей может оказаться необходимым в случае, когда композиции, содержащие соединения, описываемые формулами (II)-(IV), недостаточно растворимы в воде. Растворимость указанных композиций в воде уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в Ra. Предпочтительно использовать органические растворители, когда в Ra имеется 15 атомов углерода или больше.

Предпочтительными органическими растворителями являются спирты. Наиболее предпочтительны одноатомные или двухатомные спирты, содержащие 1-6 атомов углерода, в особенности 1-4 атомов углерода. Особенно предпочтительны такие спирты, как метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый и изопропиловый, а также этиленгликоль и пропиленгликоль.

В другом предпочтительном варианте осуществления данного изобретения в качестве растворителя используются алкоксилированные спирты. Алкоксилированные спирты предпочтительно получены из одноатомных или двухатомных спиртов, содержащих 1-6 атомов углерода, в частности 1-4 атомов углерода. В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения используются алкоксилированные спирты, являющиеся производными ароматических спиртов, содержащих 6-10 атомов углерода. Алкоксилированные спирты предпочтительно содержат 1-10, более предпочтительно 1-4 алкоксигрупп. Алкоксигруппа предпочтительно означает этокси- или пропоксигруппу, более предпочтительно этоксигруппу. Примерами этоксилированных спиртов являются этоксилированный

бутиловый спирт, этоксилированный фенол, этоксилированный бензиловый спирт.

Для соединений, описываемых формулами (II)-(IV), достаточной растворимостью считается концентрация по меньшей мере 10 ppm (мас./мас.) в воде. Предпочтительно растворитель выбирают таким образом, чтобы растворимость композиций с соединениями, описываемыми формулами (II)-(IV), составляла от 10 ppm (мас./мас.) до 100 000 ppm (мас./мас.).

Следует отметить, что в настоящем описании и в прилагаемой формуле изобретения единственное число (артикли “a”, “an” и “the”) включает также и множественное число, если только из контекста не следует обратное.

В настоящем документе все научные термины и формулировки используются с теми значениями, которые обычно используются и понятны специалистам в данной области техники, если отдельно не оговорено иное.

В настоящем описании и в формуле данного изобретения слово «около», употребляемое в связи с численными значениями, означает погрешность, величина которой известна специалистам и приемлема в данной области техники. Указанная погрешность составляет +/-10%.

В настоящем документе термин «сырая нефть» означает природную смесь, состоящую из сложной смеси углеводородов с различной молекулярной массой и других органических соединений, обычно обнаруживаемых в геологических пластах под поверхностью Земли.

В настоящем документе термин «углеводород» означает органическое соединение, состоящее из атомов водорода и углерода.

В настоящем документе термин «поверхностно-активное вещество/поверхностно-активный агент» или «поверхностно-активная подсистема» относится к компоненту а) композиции по изобретению, если отдельно не оговорено иное.

В одном из воплощений второго аспекта данного изобретения извлечение сырой нефти на этапе b) осуществляется из одной или, особенно, из множества эксплуатируемых скважин.

В формулах (II)-(IV) Ra предпочтительно представляет собой алифатический остаток, содержащий 7-23 атомов углерода (C₇-C₂₃), более предпочтительно 9-21 атомов углерода (C₉-C₂₁). В другом предпочтительном варианте осуществления данного изобретения Ra представляет собой алкильную или алкенильную группу, предпочтительно алкильную группу. В другом предпочтительном воплощении Ra представляет разветвленную алкильную или алкенильную группу.

В одном из вариантов осуществления данного изобретения группа Ra является неразветвленной. В альтернативном варианте осуществления данного изобретения группа Ra является разветвленной. В предпочтительных вариантах осуществления данного изобретения молекулярная структура разветвлена, чтобы получить необходимую кривизну мицелл и избежать плотной межмицеллярной упаковки, которая ведет к формированию геля или жидкокристаллических сверхрешеток, что создает проблемы при применении в резервуарах.

В одном из вариантов осуществления обсуждаемого аспекта изобретения группа Ra является насыщенной. В одном из предпочтительных вариантов осуществления данного изобретения группа Ra является ненасыщенной, чтобы избежать плотной межмицеллярной упаковки, которая ведет к формированию геля или жидкокристаллических сверхрешеток, что создает проблемы при применении в резервуарах.

Rb предпочтительно является алкильной или алкенильной группой, содержащей 1-6 атомов углерода, более предпочтительно 1-4 атома углерода. В другом предпочтительном варианте осуществления данного изобретения Rb является алкильной или алкенильной группой. Более предпочтительно, когда Rb является метильной группой.

В другом предпочтительном варианте осуществления данного изобретения поверхностно-активная подсистема а) композиции по изобретению содержит по меньшей мере 50% (мас./мас.) одного или более из соединений, описываемых формулами (II)-(IV). Это означает, что по меньшей мере 50% (мас./мас.) всех поверхностно-активных агентов, присутствующих в композиции по данному изобретению, соответствуют одному или нескольким из соединений, описываемых формулами (II)-(IV). Более предпочтительно, когда их количество составляет по меньшей мере 60% (мас./мас.), в особенности более 75% (мас./мас.).

В соответствии с изобретением поверхностно-активный агент содержит вторичный амид, описываемый формулами (II)-(IV). Указанные вторичные амиды, в противоположность первичным амидам, не способны образовывать межмолекулярные водородные связи. Межмолекулярные водородные связи с большой долей вероятности вызывают потенциально нежелательные межмолекулярные взаимодействия, ведущие к образованию жидкокристаллических структур, геля или к плохой растворимости, а также к сильному взаимодействию с поверхностью горных пород или резервуара или к адсорбции ими.

В одном из вариантов осуществления второго и третьего аспектов данного

изобретения после извлечения сырой нефти поверхностно-активный агент используется вновь. В одном из вариантов осуществления данного изобретения один и тот же раствор поверхностно-активного агента используется для извлечения нефти из различных скважин. Эксперименты показывают, что даже после 10 раз повторного использования одного и того же раствора поверхностно-активного агента степень извлечения нефти достаточна.

В одном из вариантов осуществления всех аспектов данного изобретения соединения, описываемые формулами (II)-(IV), стабильны при температурах до 240°C и их разложения не наблюдается. Иными словами, указанные соединения можно использовать для описанных в настоящем документе применений или способов при температуре резервуара до 240°C.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления данного изобретения предлагаемая композиция имеет рН выше 8, более предпочтительно в диапазоне от 8 до 11,5, еще более предпочтительно выше 9 и до 11,5. При высоких значениях рН активируется сырая нефть, содержащая поверхностно-активный агент, что увеличивает количество извлекаемой нефти в процессе заводнения благодаря синергическому эффекту поверхностно-активного агента.

Как видно из формул (II)-(IV), остаток сахара имеет циклическую структуру, чтобы избежать плотной межмицеллярной упаковки, которая приводит к образованию гелевых или жидкокристаллических сверхрешеток, что создает проблемы для применения в резервуарах.

Достижимое благодаря поверхностно-активному агенту по данному изобретению значительное снижение поверхностного натяжения обеспечивает отличную эмульгирующую способность сырой нефти или вообще нефти и воды. В данной области техники известно, что поверхностно-активные вещества, используемые для увеличения нефтеотдачи, предпочтительно должны быть способны образовывать с нефтью системы типа III по Винзору, и, действительно, при определенных концентрациях поверхностно-активного агента, соли и нефти такие системы образуются. Кроме того, этому способствуют его превосходные смачивающая способность и дисперсность.

Согласно определению IUPAC, термин «микроэмульсия» означает следующее. Это дисперсия из воды, масла и поверхностно-активного агента (одного или нескольких), являющаяся изотропной и термодинамически стабильной системой, в которой диаметр диспергированных доменов варьируется приблизительно от 1 нм до 100 нм, обычно от 10 нм до 50 нм. В микроэмульсии домены диспергированной фазы имеют сферическую

форму или же связаны между собой (образуя бинепрерывную микроэмульсию). В макроэмульсиях (обычно называемых просто эмульсиями) средний диаметр капелек близок к миллиметру (то есть 10^{-3} м). А поскольку «микро-» означает 10^{-6} , и в макроэмульсии (эмульсии) капельки диспергированной фазы имеют диаметр, близкий к 10^{-3} м, то микроэмульсия – это система, в которой размеры доменов диспергированной фазы находятся в области $10^{-6} \times 10^{-3} \text{ м} = 10^{-9} \text{ м}$. Термин «микроэмульсия» принимает, таким образом, особое значение. Домены диспергированной фазы обычно стабилизируются поверхностно-активным агентом и/или системой из поверхностно-активного агента и вторичного поверхностно-активного агента (например, алифатического спирта). Термин «масло» здесь относится к любой жидкости, не растворимой в воде.

Молекулярная структура поверхностно-активных агентов по изобретению предпочтительно соответствует разветвленному вторичному амиду; такая структура позволяет избежать межмолекулярных взаимодействий, способствующих плотной упаковке мицелл, которая ведет к нежелательному образованию гелевых, жидкокристаллических и других межмолекулярных сверхрешеток. Вместе со вторичным амидом без межмолекулярных водородных связей N-H плотной упаковке противодействует также структура сахарного остатка; это является отличительной особенностью данного изобретения.

Поверхностно-активные агенты по данному изобретению малотоксичны и быстро биоразлагаются. Тому способствуют структура как сахарного остатка, так и амида (см. раздел «Примеры»).

Авторами данного изобретения было обнаружено образование новых термодинамически стабильных микроэмульсий, включающих композицию по первому аспекту данного изобретения, в которых получаемая система в основном оптически изотропна и способна увеличить добычу газа и/или газа и нефти, а также извлечение воды. Термодинамически стабильная микроэмульсия – это эмульсия, которая не распадается на фазы «масло» и «вода» без добавления дополнительных поверхностно-активных компонентов.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления данного изобретения предлагаемая композиция, в основном, не содержит ионных поверхностно-активных агентов. Здесь выражение «в основном» означает, что любой ионный поверхностно-активный агент, не являющийся соединением формулами (II)-(IV), может присутствовать в указанной композиции в количестве не более 50% (мас./мас.) относительно общей массы

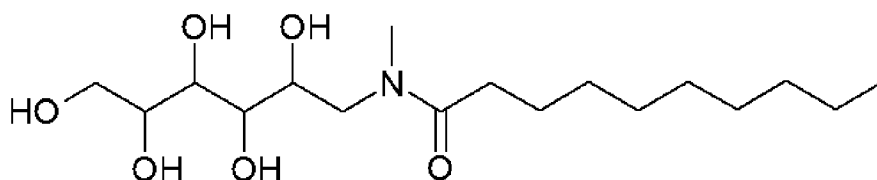
соединений, соответствующих формулам (II)-(IV), предпочтительно менее 25% (мас./мас.), более предпочтительно менее 10% (мас./мас.).

Благодаря отсутствию ионных компонентов и неспособности образовывать водородные связи поверхностно-активные агенты по изобретению, будучи практически неионными поверхностно-активными агентами, лишь слабо взаимодействуют с минеральными поверхностями или поверхностями горных пород, солью, рассолом или жесткой водой; тем самым, полностью устраняются многие из проблем, с которыми приходится сталкиваться при использовании традиционных ионных поверхностно-активных агентов, например не происходит существенных потерь поверхностно-активного агента в процессе заводнения. В процессе заводнения поверхностно-активные агенты по изобретению совершенно не утрачивают своей активности и эффективности, и получаемую воду можно использовать вновь, так как она сохраняет значительную активность поверхностно-активных веществ (см. таблицу 3).

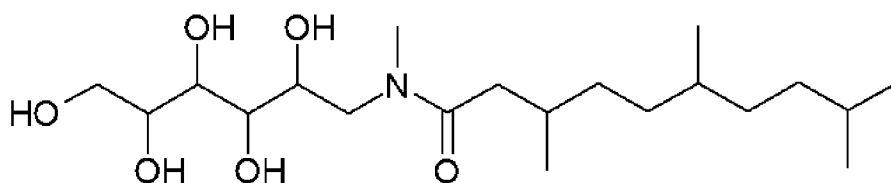
Циклические глюкамиды можно получать следующим образом. Берут 0,5 моль 60%-ного (мас./мас.) водного раствора N-метилглюкамина и нагревают до 130°C при перемешивании. Вода испаряется, и в конце применяют вакуум 30 мбар на 1 час, чтобы получить сухой расплав N-метилглюкамина. Затем температуру повышают до 160°C и вакуум устраняют с использованием азота. Затем с помощью капельной воронки медленно прибавляют 0,5 моль предварительно нагретой до 120°C жирной кислоты, не допуская образования пены и гелевой фазы в реакционной смеси. Вода из реакционной смеси испаряется, и температуру поддерживают на уровне 160°C до тех пор, пока кислотное число (определяют путем титрования), показывающее содержание оставшейся жирной кислоты, остается больше 1%. В результате получают циклический глюкамид в виде расплава чистотой 90-95%.

Примеры

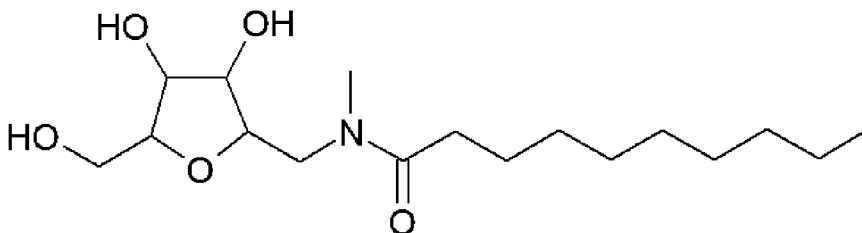
Для образцов использовали соединения, структурные формулы которых приведены ниже.



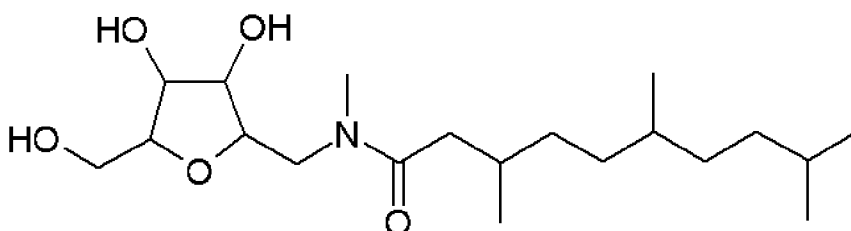
Образец 1 (сравнительный). Каприл-N-метилглюкамид.



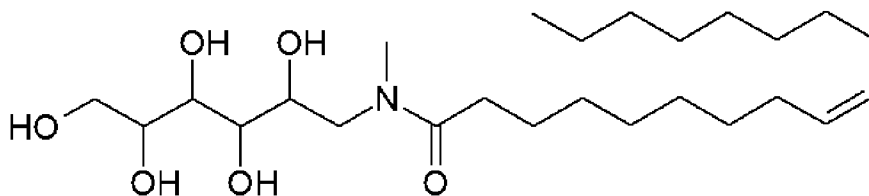
Образец 2 (сравнительный). Изотридецил-N-метилглюкамид.



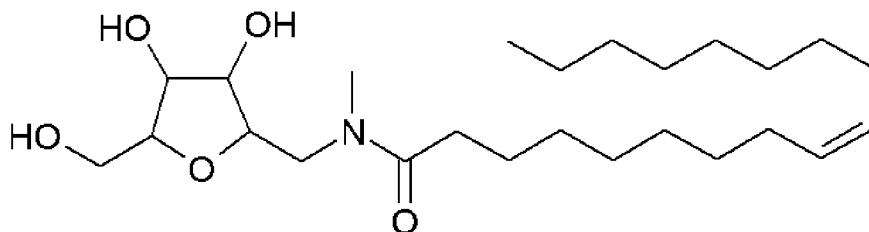
Образец 3. Циклический каприл-N-метилглюкамид.



Образец 4. Циклический изотридецил-N-метилглюкамид.



Образец 5 (сравнительный). Олеил-N-метилглюкамид.



Образец 6. Циклический олеил-N-метилглюкамид.

Для определения поверхностного натяжения во всех случаях использовали тензиометр К100С-Мк2 (производство компании Krüss), применяя метод Вильгельми с пластиной при температуре $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Для измерения брали 0,1 г поверхностно-активного агента и разводили до 100 г деионизованной водой. Полученный раствор перемешивали 10 минут, чтобы обеспечить гомогенность. Перед измерениями раствор фильтровали, используя фильтр с порами 0,45 мкм.

Таблица 1. Поверхностное натяжение водных растворов поверхностно-активных агентов (образцы 1-6)

Пример	Образец	Поверхностное натяжение, мН/м
1 (С)	1	25,2
2 (С)	2	26,1
3	3	26,3
4	4	26,2
4а (С)	5	26,0
4b	6	25,9

Таблица 2. Адсорбция поверхностно-активного агента (ПАВ) на минеральной поверхности

Пример	ПАВ (образец 1)/ Адсорбент	Площадь поверхности (см ² /г)	Адсорбция (мг/г)	Адсорбция (нг/см ²)
9 (С)	Кварцевый песок (удельная площадь поверхности 0,35 м ² /г)	3500	0,15	42
10 (С)	Песок-коллектор (дробленый, удельная площадь поверхности 0,51 м ² /г)	5100	0,15	29

Пример	ПАВ (образец 2)/ Адсорбент	Площадь поверхности (см ² /г)	Адсорбция (мг/г)	Адсорбция (нг/см ²)
11 (С)	Кварцевый песок (удельная площадь поверхности 0,35 м ² /г)	3500	0,1	28
12 (С)	Песок-коллектор (дробленый, удельная площадь поверхности 0,51 м ² /г)	5100	0,1	19

Пример	ПАВ (образец 3)/ Адсорбент	Площадь поверхности (см ² /г)	Адсорбция (мг/г)	Адсорбция (нг/см ²)
13	Кварцевый песок (удельная площадь поверхности 0,35 м ² /г)	3500	0,05	14
14	Песок-коллектор (дробленый, удельная площадь поверхности 0,51 м ² /г)	5100	0,1	19

Пример	ПАВ (образец 4)/ Адсорбент	Площадь поверхности (см ² /г)	Адсорбция (мг/г)	Адсорбция (нг/см ²)
15	Кварцевый песок (удельная площадь поверхности 0,35 м ² /г)	3500	0,05	14
16	Песок-коллектор (дробленый, удельная площадь поверхности 0,51 м ² /г)	5100	0,05	9

Адсорбцию определяли путем измерений с помощью обычной хроматографической колонки, заполненной кварцевым песком или песком-коллектором. До и после определения на такой колонке определяли концентрацию поверхностно-активного агента в жидкой фазе с использованием стандартных методов высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC), чтобы установить разницу в концентрации поверхностно-активного агента в жидкой фазе до и после прохождения элюента через неподвижную фазу. Разница между этими двумя значениями концентрации поверхностно-активного агента дает величину адсорбции (в мг/г).

Экспериментальное определение повышения нефтеотдачи

В лабораторных условиях осуществили имитацию повышения нефтеотдачи. В этих экспериментах в колонку, заполненную песком, загружали сырую нефть и рассол. Сырую нефть (500 г) API 14.5 нагревали до температуры 90°C (температура в резервуаре). Готовили рассол (50 000 ppm NaCl) из 50 г NaCl и 1000 мл воды и нагревали его до температуры 90°C. Песок в колонке предварительно омывали горячим рассолом, после чего заливали сырую нефть, получая таким образом колонку, заполненную сырой нефтью. После этого через песок пропускали предварительно приготовленный раствор поверхностно-активного агента (10 г образца 1, 2, 3 или 4 в 1000 мл упомянутого выше горячего рассола).

Использованный раствор поверхностно-активного агента (водная фаза) можно отделить от масляного слоя с помощью обычно используемых реагентов для разложения эмульсий и затем вновь использовать для следующей процедуры заводнения не менее 10 раз с превосходным результатом.

Концентрация поверхностно-активного агента в образцах составляла от 0,1% до 3,0% (мас./мас.) (если не указано иное).

С каждым образцом опыт повторяли дважды; получались почти всегда одинаковые результаты. Если получаемые результаты различались, проводили опыт с другим образцом, чтобы выявить те образцы, данные по которым следует отбросить.

Таблица 3. Нефтеотдача

Пример	ПАВ	Концентрация ПАВ, % (мас./мас.)	Рассол (ppm NaCl)	Нефть, полученная из колонки с песком (%)
17 (С)	Образец 1	1	50 000	92
18 (С)	Образец 2	1	50 000	98
19	Образец 3	1	50 000	91
20	Образец 4	1	50 000	94
21 (С)	Образец 1	3	35 000	95
22 (С)	Образец 2	3	35 000	98
23	Образец 3	3	35 000	93
24	Образец 4	3	35 000	98
25 (С)	Образец 1	0, 5	45 000	90
26 (С)	Образец 2	0, 5	45 000	97
27	Образец 3	0, 5	45 000	88
28	Образец 4	0, 5	45 000	92
29 (С)	Образец 1	0, 1	90 000	47
30 (С)	Образец 2	0, 1	90 000	58
31	Образец 3	0, 1	90 000	49
32	Образец 4	0, 1	90 000	55
33 (С)	Образец 1	1	230 000	93
34 (С)	Образец 2	1	230 000	98
35	Образец 3	1	230 000	92
36	Образец 4	1	230 000	95
37 (С)	Образец 1	1	60 000	92
38 (С)	Образец 2	1	60 000	98
39	Образец 3	1	60 000	91
40	Образец 4	1	60 000	96
41 (С)	Образец 5	1	75 000	98
42	Образец 6	1	75 000	96
43 (С)	С 20-24 внутреннего олефина сульфонат	1	35 000	15 (частично нерастворимый)
44 (С)	С 20-24 внутреннего олефина сульфонат	1	75 000	5 (нерастворимый)

Коэффициент нефтеотдачи при использовании поверхностно-активных агентов по изобретению практически одинаков в диапазоне концентраций соли 0,1% -30% (мас./мас.) и составляет около 90%, что резко контрастирует с другими имеющимися в продаже сравнимыми поверхностно-активными веществами. Многократное повторение опытов с

образцами поверхностно-активных агентов по изобретению дало одинаковые результаты.

Неспособность поверхностно-активных агентов на основе вторичных амидов образовывать межмолекулярные водородные связи в значительной степени влияет на их адсорбцию минеральными поверхностями. Почти никакой адсорбции обнаружено не было.

Глюкамидные поверхностно-активные агенты обладают высокой стабильностью при температурах до 240°C и при повышенных температурах (90°C) позволяют достичь высокого коэффициента нефтеотдачи. Кроме того, амидные поверхностно-активные агенты, содержащие сахара, эффективно биоразлагаются в морской воде и не обладают существенной токсичностью в водной среде.

При нагреве и перемешивании нефть образует с поверхностно-активными агентами по изобретению макроэмульсию и почти полностью отделяется при использовании имеющихся в продаже неионных агентов, разрушающих эмульсии.

Растворы поверхностно-активных агентов по изобретению легко пенятся, но пенообразование быстро ослабевает при контакте с сырой нефтью.

Пример 45

Определяли термостабильность поверхностно-активных агентов из образца 3 с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Для этого использовали образцы массой 35,23 мг. Интеграл заштрихованной площади на фигуре составил 14 230 мДж, что соответствует нормализованному интегралу 404,93 Дж/г. Указанный участок графика начинается на значении температуры 239,38°C, достигая максимума при 341,13°C, и заканчивается при 380,03 °C. Пределы интегрирования – 239,38 и 399,57.

Пример 46

Устойчивость образца 3 (циклического C₈/C₁₀ алкил N-метилглюкамида) в рассолах с высокой жесткостью определяли в сравнении с поверхностно-активным агентом на основе сульфонатов внутренних олефинов торговой марки «ENORDET 332» (производство Shell), и с линейным C₈/C₁₀ алкил N-метилглюкамидом; в этих опытах в качестве источника катионов кальция использовали CaCl₂, который растворяли в деионизованной воде.

Таблица 4. Устойчивость в солевом растворе с высокой степенью минерализации

ПАВ	Растворимость [ppm Ca 2 ⁺]					
	1000	2000	3000	5000	10000	30000
ENORDET 332 (сульфонат внутреннего)	Прозрач- ный	Немного мутный	Мутный	Мутный	Мутный	Мутный

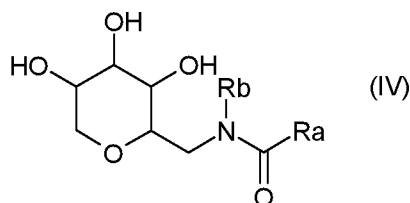
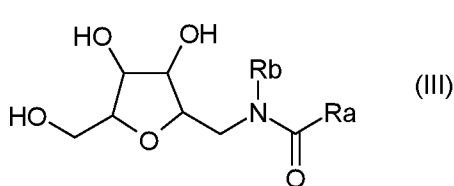
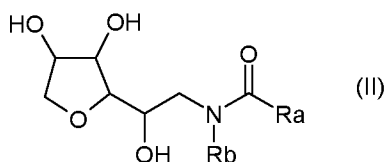
олефина; Shell)						
Линейный C ₈ /C ₁₀ алкил N- метилглюкамид	Немного мутный	Немного мутный	Немного мутный	Мутный	Мутный	Мутный
Циклический C ₈ /C ₁₀ алкил N- метилглюкамид	Прозрач- ный	Прозрач- ный	Прозрач- ный	Прозрач- ный	Прозрач- ный	Прозрач- ный

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения сырой нефти из подземных пластов, содержащих углеводороды, включающий следующие этапы:

А) в указанный пласт закачивают композицию, содержащую

а) по меньшей мере одно соединение, выбираемое из группы, состоящей из соединений, описываемых формулами (II)-(IV)



где Ra представляет собой алифатическую углеводородную группу, содержащую 5-29 атомов углерода (C₅-C₂₉),

Rb представляет алифатическую углеводородную группу, содержащую 1-23 атомов углерода (C₁-C₂₃), и

b) компонент, выбираемый из группы, состоящей из воды, по меньшей мере одного органического растворителя и смеси воды с по меньшей мере одним органическим растворителем; и

В) извлекают сырую нефть.

2. Способ по п. 1, в котором Ra содержит 7-23 атомов углерода (C₇-C₂₃).

3. Способ по п. 1 и/или 2, в котором pH указанной композиции превышает 8.

4. Способ по одному или более из п.п. 1-3, в котором Ra содержит 9-21 атомов углерода (C₉-C₂₁).

5. Способ по одному или более из п.п. 1-4, в котором Ra является неразветвленной группой.

6. Способ по одному или более из п.п. 1-4, в котором Ra является разветвленной группой.

7. Способ по одному или более из п.п. 1-6, в котором Ra является насыщенной группой.

8. Способ по одному или более из п.п. 1-6, в котором Ra является ненасыщенной группой.

9. Способ по одному или более из п.п. 1-8, в котором Rb является неразветвленной группой.

10. Способ по одному или более из п.п. 1-8, в котором Rb является разветвленной группой.

11. Способ по одному или более из п.п. 1-10, в котором Rb является насыщенной группой.

12. Способ по одному или более из п.п. 1-10, в котором Rb является ненасыщенной группой.

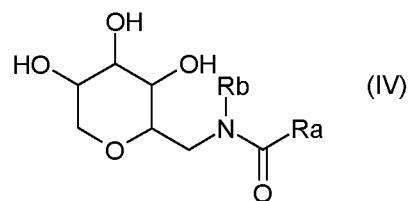
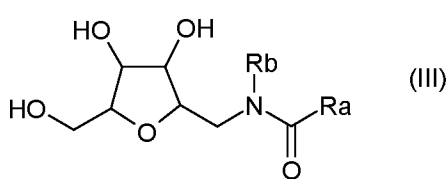
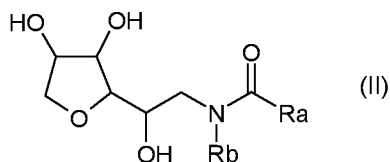
13. Способ по одному или более из п.п. 1-8, в котором Rb является метильной группой.

14. Способ по одному или более из п.п. 1-13, в котором органический растворитель является спиртом.

15. Способ по п. 14, в котором спирт выбирают из одноатомных или двухатомных спиртов, содержащих 1-6 атомов углерода, одноатомных или двухатомных спиртов, содержащих 1-6 атомов углерода и алкоксилированных 1-10 алкоксигруппами, и ароматических спиртов, содержащих 6-10 атомов углерода и алкоксилированных 1-10 алкоксигруппами.

16. Применение композиции, содержащей

а) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из соединений, описываемых формулами (II)-(IV)



где Ra представляет собой алифатическую углеводородную группу, содержащую 5-29 атомов углерода (C₅-C₂₉),

Rb представляет собой алифатическую углеводородную группу, содержащую 1-23 атомов углерода (C₁-C₂₃), и

б) компонент, выбранный из группы, состоящей из воды, по меньшей мере одного органического растворителя и смеси воды с по меньшей мере одним органическим растворителем,

в качестве поверхностно-активного агента в процессе добычи нефти.

17. Применение по п. 16, в котором сырую нефть извлекают из подземных пластов, содержащих углеводороды.

18. Применение по п. 16 или 17 в процессе добычи сырой нефти из одной или более эксплуатируемых скважин.

19. Применение по одному или более из п.п. 16-18, в котором указанная композиция после извлечения нефти вновь используется в указанном пласте.

20. Способ по одному или более из п.п. 1-15, в котором указанная композиция после извлечения нефти вновь используется в указанном пласте.

21. Способ по одному или более из п.п. 1-15 и/или 20, в котором сырую нефть извлекают из одной или более эксплуатируемых скважин.

22. Термодинамически стабильная микроэмульсия, содержащая поверхностно-активное вещество, описываемое формулами (II)-(IV), как оно определено в одном или более из п.п. 1-13, сырую нефть и воду.

23. Термодинамически стабильная микроэмульсия по п.п. 22, дополнительно содержащая органический растворитель, предпочтительно спирт.

24. Термодинамически стабильная микроэмульсия по п. 23, в которой спирт является одноатомным или двухатомным спиртом, содержащим 1-6 атомов углерода, одноатомным или двухатомным спиртом, содержащим 1-6 атомов углерода и алкоксилированным 1-10 алкоксигруппами, и ароматическим спиртом, содержащим 6-10 атомов углерода и алкоксилированным 1-10 алкоксигруппами.

Фигура

