

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202190929** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2021.07.29

(51) Int. Cl. *C09K 8/588* (2006.01)
C08F 2/32 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.11.04

(54) **СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПОСРЕДСТВОМ НАГНЕТАНИЯ ВОДНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ**

(31) 1860203

(32) 2018.11.06

(33) FR

(86) PCT/FR2019/052607

(87) WO 2020/094961 2020.05.14

(71) Заявитель:
СПСМ СА (FR)

(72) Изобретатель:

**Фаверо Седрик, Брон Оливье, Леблан
Тьерри (FR)**

(74) Представитель:

Носырева Е.Л. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу повышения нефтеотдачи посредством заводнения подземного пласта, включающему нагнетание в подземный пласт нагнетаемого флюида, содержащего по меньшей мере один водорастворимый полимер с макрономерами с LCST.

A1

202190929

202190929

A1

СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПОСРЕДСТВОМ НАГНЕТАНИЯ ВОДНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

- 5 Настоящее изобретение относится к области техники повышения нефтеотдачи в коллекторе. Более конкретно, настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу повышения нефтеотдачи посредством заводнения подземного пласта путем введения в коллектор нагнетаемого флюида, содержащего по меньшей мере один водорастворимый полимер с макромономерами с LCST.
- 10 Нагнетаемый флюид, содержащий указанный полимер, представляет собой дополнительный объект настоящего изобретения.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

- Большинство эксплуатируемых в настоящее время нефтяных месторождений созрели и, по сути, добыча в них начала снижаться или близится к снижению. Уровень добычи
- 15 для таких месторождений в настоящее время составляет в среднем порядка 15-35% по сравнению с начальным количеством нефти. Таким образом, они все еще характеризуются достаточно значительным потенциалом нефтеотдачи.

Как правило, добыча неочищенной нефти, содержащейся в коллекторах, осуществляется в несколько стадий.

- 20 Прежде всего, добыча происходит за счет природных энергетических ресурсов флюидов и горных пород, которые подвергаются декомпрессии. В конце данной фазы истощения количество нефти, добытой на поверхности, составляет в среднем приблизительно 5-15% от исходного запаса. Следовательно, на второй стадии необходимо применение методик, направленных на повышение выхода добычи
- 25 посредством поддержания давления в месторождении.

Наиболее часто применяемый способ предусматривает нагнетание воды в коллектор через нагнетательные скважины, предназначенные для данной цели. Это называется вторичной добычей. Данную вторую фазу завершают, когда соотношение вода/нефть

становится слишком большим, т. е. когда количество воды в смеси, получаемой с помощью добывающих нефтяных скважин, является слишком большим. Таким образом, данная вторичная добыча делает возможным обеспечение дополнительного уровня добычи порядка 10-20%.

5 Другие методики, которые можно применять, сгруппированы по повышению нефтеотдачи (RAP или EOR, акроним для «повышения нефтеотдачи»). Их целью является добыча дополнительно от 10 до 35% нефти относительно исходного количества нефти. Под термином повышение нефтеотдачи известны различные термические методики или другие, такие как методики, выполняемые посредством
10 электричества, смешивания, парообразования и химических превращений для «повышения нефтеотдачи», для нефти, оставшейся в месторождении (см. «Oil & gas science and technology» - IFP review, vol. 63 (2008) No. 1, pp 9-19).

Термин «нефтепродукт» обозначает любой тип нефти, а именно легкие фракции нефти, а также тяжелую нефть, или даже битуминозную нефть. Нефть, как правило, является
15 результатом естественного превращения органического материала и состоит из смеси углеводородов. В описании уровня техники или настоящего изобретения термины «нефтепродукт» и «нефть» обозначают один и тот же материал.

Настоящее изобретение более конкретно относится к повышению нефтеотдачи с помощью химических способов, включающих нагнетание водного нагнетаемого
20 флюида, содержащего по меньшей мере один водорастворимый полимер, в подземный пласт, причем указанный флюид способен обеспечивать заводнение подземного пласта и, следовательно, выталкивать нефть из породы.

Объектом настоящего изобретения является обеспечение отсутствия образования геля из полимера для изменения проницаемости породы и закупоривания отверстий;
25 методика, известная как «контроль профиля» или закупорка водных путей.

Целью настоящего изобретения является обеспечение повышения эффективности охвата заводнения в способе повышения нефтеотдачи с помощью химических способов посредством улучшения контроля подвижности.

Различают методики повышения нефтеотдачи (EOR для сокращения Enhanced Oil
30 Recovery) и операции стимуляции коллектора. Последние характеризуются операциями

нагнетания раствора полимера в ограниченном объеме для создания локализованного явления в коллекторе. Касательно структуры предусмотрены перекрытия зоны высокой проницаемости от нагнетательной скважины для воды, а для «перекрытия воды» в добывающих нефтяных скважинах предусмотрено блокирование канала посредством непосредственного нагнетания. Операции нагнетания обычно осуществляют из нагнетательной скважины или из добывающих скважин в течение относительно короткого промежутка времени, составляющего несколько дней и обычно менее одного месяца. При этом значения объема нагнетаемой композиции составляют 5% от объема пор в коллекторе. Объем пор соответствует объему, не занимаемому породой в коллекторе, который является проницаемой зоной.

В отличие от этого, методики повышения нефтеотдачи посредством заводнения (EOR) с использованием полимеров включают непрерывное и длительное нагнетание раствора полимера для заводнения пласта от нагнетательной скважины до добывающей скважины. Цель состоит не в том, чтобы обработать часть пласта, а в том, чтобы обеспечить заводнение всей его площади для сбора как можно большего количества нефти. Для этого необходимо ввести гораздо больший объем водного раствора, обычно от 30% до 500% или даже больше от объема пор. Водную, нефтесодержащую и иногда газовую смесь извлекают на уровне добывающих скважин.

Во всех данных методиках эффективность охвата заводнения за счет нагнетания воды обычно повышается за счет добавления водорастворимых полимеров. Ожидаемые и доказанные преимущества применения данных полимеров, благодаря их способности загущать нагнетаемые флюиды, улучшают заводнение и контроль подвижности в месторождении для быстрой и эффективной добычи максимального количества нефти.

Специалистам в данной области техники известно, что синтетические водорастворимые полимеры и, в частности, полимеры на основе акриламида являются очень преимущественными полимерами для повышения вязкости водных растворов и фактически являются основным видом, применяемым для повышения нефтеотдачи. В последнее время было предложено множество решений для улучшения данных способов, в частности, в разработке полимеров нового поколения.

В документе WO 2014/166858 описан способ повышения нефтеотдачи с использованием сополимеров, характеризующихся изомолярным соотношением ATBS

и NVP, которые обеспечивают улучшенную температурную стабильность. В документе US 2013/108173 описано применение сополимеров на основе АСМО, характеризующихся очень хорошей устойчивостью к температуре и минерализации. В документе WO 20131/08174 описаны полимеры, обладающие очень хорошей
5 стойкостью к железу.

В отличие от документов, упомянутых выше, в документе WO 2016/162532 описан не способ повышения нефтеотдачи за счет заводнения, а способ обеспечения отклонения подземного пласта с помощью полимера, способного образовывать временные гели, обеспечивающие отклонение *in situ*. Данные полимеры получают из макромономеров с
10 LCST (нижняя критическая температура расслоения, от аббревиатуры «Lower Critical Solution Temperature»), что позволяет полимерам образовывать гель *in situ*, если для полимера удовлетворяются достаточные температурные условия.

Технологию с применением LCST широко применяют к полимерам для обеспечения возможности превращаться в физические гели для блокирования или закупоривания
15 трубопроводов, труб или любого другого пористого материала. Данную технологию применяют, в частности, в строительстве.

Технология с применением LCST, применяемая к полимерам, используемым при добыче нефти, позволяет временно или постоянно блокировать подземные пласты за счет гелеобразования нагнетаемого флюида, содержащего термочувствительный
20 полимер, который под действием тепла превращается в гель.

Несмотря на то, что в последние годы был достигнут значительный прогресс в повышении нефтеотдачи посредством заводнения, водорастворимые полимеры еще не обеспечивают оптимальной эффективности охвата заводнения и контроля подвижности, особенно в сложных условиях. Обычно это происходит, если полимеры
25 находятся в условиях высокой температуры и/или высокого содержания солей. Значительное количество остаточной нефти, которую сегодня трудно извлечь, остается в обработанных пластах.

Проблема, которую предлагает решить настоящее изобретение, заключается в повышении эффективности охвата заводнения и контроля подвижности,
30 обеспечиваемых водорастворимыми полимерами в способах повышения нефтеотдачи посредством заводнения подземного пласта.

РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Заявитель неожиданно обнаружил, что это возможно посредством применения водорастворимого сополимера, содержащего гомеопатическую дозу макрономеров с LCST.

- 5 Подразумевается, что термин «гомеопатическая доза» означает чрезвычайно малое количество по сравнению с другими составляющими водорастворимого сополимера.

Благодаря гомеопатической дозе последнего можно получить водорастворимые сополимеры, имеющие такой реологический профиль, что содержащие их нагнетаемые флюиды обеспечивают оптимальное заводнение и контроль подвижности, особенно
10 при высоких температурах (термочувствительные) и/или высокой минерализации (чувствительные к соли(солям)).

Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу повышения нефтеотдачи посредством заводнения подземного пласта, включающему следующие стадии:

- 15 - получения водного нагнетаемого флюида, содержащего по меньшей мере один водорастворимый полимер,
- нагнетания нагнетаемого флюида в подземный пласт,
- заводнения подземного пласта с применением нагнетенного флюида,
- удаления смеси воды и нефти и/или газов,

при этом водорастворимый сополимер содержит мономерные звенья, полученные из

- 20 а) по меньшей мере одного водорастворимого мономера, содержащего по меньшей мере одну ненасыщенную функциональную группу; и
- б) по меньшей мере одного макромономера с LCST в количестве, составляющем более 10^{-5} мол. % и менее 10^{-1} мол. % в пересчете на общее количество молей водорастворимого(водорастворимых) мономера(мономеров) и
25 макромономера(макрономеров) с LCST.

Для лучшего понимания «водорастворимый сополимер» означает водорастворимый сополимер, применяемый в настоящем изобретении. С другой стороны

«водорастворимый(водорастворимые) мономер(мономеры)» и «макромономер(макромономеры)» соответственно означают «по меньшей мере один водорастворимый мономер» и «по меньшей мере один макромономер».

Водорастворимый сополимер представляет собой полимер по меньшей мере одного водорастворимого мономера и по меньшей мере одного макромономера с LCST. Следовательно, его получают из по меньшей мере одного водорастворимого мономера и по меньшей мере одного макромономера с LCST. Таким образом, он содержит мономерные звенья, образованные из указанного(указанных) мономера(мономеров) и макромономера(макромономеров). Другими словами, водорастворимый сополимер представляет собой сополимер по меньшей мере одного водорастворимого мономера, содержащего по меньшей мере одну ненасыщенную функциональную группу, способную к полимеризации с образованием водорастворимого каркаса, и по меньшей мере одного макромономера с LCST.

Термин «водорастворимый сополимер» означает сополимер, обеспечивающий получение водного раствора при растворении с перемешиванием при 25°C и с концентрацией 50 г·л⁻¹ в воде.

Как определено согласно ИЮПАК, макромономер представляет собой полимер или олигомер, содержащие концевую группу, которая выступает в качестве мономера. Таким образом, каждый полимер или олигомер соответствует мономерному звену в цепи конечного полимера.

Согласно преимущественному варианту осуществления мольная доля в процентах звеньев (мономерных звеньев), полученных из макромономеров с LCST, в сополимере составляет более 10⁻⁴ мол. % относительно общего количества молей мономерных звеньев мономеров и макромономеров с LCST, предпочтительно более 10⁻³ мол. %, еще более предпочтительно более 5·10⁻³ мол. %. Мольная доля в процентах звеньев, полученных из макромономеров с LCST, в сополимере предпочтительно составляет менее 9·10⁻² мол. % относительно общего количества молей мономеров и макромономеров с LCST, предпочтительно менее 8·10⁻² мол. %, более предпочтительно менее 6·10⁻² мол. %, еще более предпочтительно менее 5·10⁻² мол. %, еще более предпочтительно менее 4·10⁻² мол. %.

В целом, количество мономерных звеньев мономера (мономера или макромономера)

соответствует количеству данного мономера, применяемому для получения полимера. Данное определение применимо для получения водорастворимого сополимера или макромономера и, следовательно, олигомера (см. ниже).

5 Настоящее изобретение также относится к нагнетаемому флюиду, предназначенному для применения в способе повышения нефтеотдачи посредством заводнения, содержащему водорастворимый сополимер с мономерными звеньями, образованными из

а) по меньшей мере одного водорастворимого мономера, содержащего по меньшей мере одну ненасыщенную функциональную группу; и

10 б) по меньшей мере одного макромономера с LCST в количестве, составляющем более 10^{-5} мол. % и менее 10^{-1} мол. % в пересчете на общее количество молей водорастворимых мономеров и макромономеров с LCST.

Макромономер с LCST и его синтез

15 Что касается присутствия звеньев, полученных из макромономера с LCST, в чрезвычайно малом количестве, применяемый сополимер имеет двойное преимущество: не превращается в гель в подземном пласте и обеспечивает улучшенное заводнение и свойства контроля подвижности нагнетаемого флюида, содержащего его.

20 Согласно общим знаниям специалистов в данной области техники, группы с LCST соответствуют группам, растворимость которых в воде для определенной концентрации изменяется за пределами определенной температуры и зависит от содержания солей. Данные группы демонстрируют температуру перехода при нагревании, которая определяет отсутствие их аффинности с растворяющей средой. Отсутствие аффинности с растворителем приводит к помутнению или потере прозрачности.

25 Минимальная температура перехода называется «LCST» (нижняя критическая температура расслоения, от аббревиатуры «Lower Critical Solution Temperature»). Для каждой концентрации группы с LCST наблюдали температуру перехода при нагревании. Она выше, чем LCST, которая является минимальной точкой на кривой. Ниже данной температуры сополимер растворим в воде. Выше данной температуры
30 сополимер теряет свою растворимость в воде.

Обычно LCST можно измерить визуально: определяют температуру, при которой проявляется отсутствие аффинности с растворителем, то есть температуру помутнения. Температура помутнения соответствует помутнению раствора или потере прозрачности.

5 LCST также можно определить в соответствии с типом фазового перехода, как например с помощью DSC (дифференциальная сканирующая калориметрия, от аббревиатуры «Differential Scanning Calorimetry»), путем измерения пропускания или измерения вязкости.

Предпочтительно LCST определяют путем определения температуры помутнения по
10 коэффициенту пропускания согласно следующему протоколу.

Температуру перехода измеряют для соединения с LCST для раствора, характеризующегося массовой концентрацией указанного соединения в деионизированной воде 1% по весу. Температура помутнения соответствует
15 температуре, при которой раствор характеризуется пропусканием, составляющим 85% видимого излучения с длиной волны от 400 до 800 нм.

Другими словами, температура, при которой раствор характеризуется пропусканием, составляющим 85%, соответствует минимальной температуре перехода, LCST, для соединения, в данном случае макромономера с LCST.

В целом, прозрачная композиция характеризуется максимальным значением
20 светопропускания при любой длине волны от 400 до 800 нм через образец толщиной 1 см, по меньшей мере 85%, предпочтительно по меньшей мере 90%. По этой причине температура помутнения соответствует пропусканию, составляющему 85%.

Как правило, макрономер с LCST получают путем синтеза олигомера с LCST с функциональной концевой группой, а затем путем прививки этиленовой группы к
25 данной функциональной концевой группе.

Следовательно, в качестве примера можно упомянуть синтез макромономера с LCST из олигомера с LCST с регулируемым размера и функциональными группами, осуществляемый с использованием инициатора радикальной или ионной полимеризации, содержащего необходимую химическую функциональную группу,
30 и/или путем введения средства передачи цепи, замещенного необходимой химической

группой, и/или с помощью поликонденсации.

Мономеры с LCST, которые можно применять для получения олигомера с LCST, который применяют для получения макромономеров с LCST, предпочтительно выбраны из N-изопропилакриламида; N,N-диметилакриламида; акрилоилморфолина; 5 N,N-диэтилакриламида; N-трет-бутилакриламида; N-винилкапролактама и диацетонакриламида.

В контексте настоящего изобретения олигомер с LCST преимущественно содержит от 10 до 100 мол. % мономера(мономеров), содержащих звено с LCST, более преимущественно от 40 до 100 мол. % и еще более преимущественно от 50 до 100 мол. % относительно общего количества молей мономеров в олигомере. Согласно конкретному варианту осуществления олигомер с LCST, в частности, может содержать от 90 до 96 мол. % мономера(мономеров), содержащего(содержащих) звено с LCST. 10

В дополнение к мономерам с LCST водорастворимые мономеры, которые можно использовать для получения олигомеров с LCST, предпочтительно выбраны из 15 неионогенных мономеров, анионных мономеров, катионных мономеров и цвиттер-ионных мономеров. Они предпочтительно выбраны из неионогенных мономеров и анионных мономеров.

В контексте настоящего изобретения олигомер с LCST преимущественно содержит от 0 до 90 мол. % данного(данных) (неионогенного(неионогенных), и/или 20 анионного(анионных), и/или катионного(катионных), и/или цвиттер-ионного(цвиттер-ионных)) мономера(мономеров), более преимущественно от 0 мол. % до 60 мол. % и еще более преимущественно от 0 мол. % до 50 мол. % относительно общего количества молей мономеров в олигомере. Согласно конкретному варианту осуществления олигомер с LCST может, в частности, содержать от 4 до 10 мол. % данного(данных) 25 мономера(мономеров). Данные мономеры по своей природе могут быть гидрофильными или гидрофобными.

Таким образом, олигомер с LCST и, следовательно, макромономер с LCST, получают из по меньшей мере одного мономера с LCST и необязательно по меньшей мере одного водорастворимого мономера. Таким образом, он содержит мономерные звенья, 30 образованные из указанного(указанных) мономера(мономеров) и макромономера(макромономеров).

Водорастворимый мономер может представлять собой неионогенный мономер, который, в частности, может быть выбран из группы, включающей водорастворимые виниловые мономеры и, в частности, акриламид. Таким образом, олигомер с LCST может содержать неионогенный мономер, преимущественно выбранный из группы, включающей акриламид; метакриламид; N-винилформамид и N-винилпирролидон.

Водорастворимый мономер также может представлять собой анионный мономер. Анионный(анионные) мономер(мономеры), который(которые) можно использовать в контексте настоящего изобретения, можно выбрать из большой группы. Данные мономеры могут содержать акриловую, виниловую, малеиновую, фумаровую, малоновую, итаконовую или аллиловую функциональные группы и содержать карбоксилатную, фосфонатную, фосфатную, сульфатную, сульфонатную группу или другую группу с анионным зарядом. Анионный мономер может находиться в кислотной форме или соли с щелочноземельным металлом, или щелочным металлом, или аммонием (предпочтительно четвертичным). Примеры подходящих мономеров включают акриловую кислоту; метакриловую кислоту; итаконовую кислоту; кротоновую кислоту; малеиновую кислоту; фумаровую кислоту; мономеры типа сильной кислоты, демонстрирующие, например, функциональную группу типа сульфоновой кислоты или фосфоновой кислоты, такие как 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, винилсульфоновая кислота, винилфосфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота, аллилфосфоновая кислота, стиролсульфоновая кислота; и водорастворимые соли данных мономеров, например, их соли с щелочными металлами, щелочноземельными металлами или соли аммония (предпочтительно четвертичного).

Необязательно, олигомер с LCST может содержать по меньшей мере один катионный мономер.

Водорастворимый мономер может необязательно представлять собой катионный мономер акриламидного, акрилового, винилового, аллилового или малеинового типа с функциональной группой амина или четвертичного аммония. Следует упомянуть, в частности и без ограничения, диметиламиноэтилакрилат (ADAME) и четвертичный или в виде соли диметиламиноэтилметакрилат (MADAM), диметилдиаллиламмония хлорид (DADMAC), акриламидопропилтриметиламмония хлорид (APTAC) и метакриламидопропилтриметиламмония хлорид (MAPTAC).

Мономеры гидрофобной природы также можно применять и выбирать, в частности, из мономеров акриламидного, акрилового, винилового, аллилового или малеинового типа с боковой гидрофобной функциональной группой. В частности, он может представлять собой бутилметакрилатный мономер.

- 5 В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления олигомер с LCST представляет собой полимер мономера с LCST (предпочтительно N-изопропилакриламида), анионного мономера (предпочтительно акриловой кислоты) и мономера гидрофобной природы (предпочтительно бутилметакрилата).

- 10 Таким образом, в соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления олигомер с LCST представляет собой полимер мономера с LCST (предпочтительно N-изопропилакриламида), катионного мономера (предпочтительно MADAM.MeCl) и мономера гидрофобной природы (предпочтительно бутилметакрилата).

- 15 Относительно синтеза макромономера с LCST на первой стадии следует упомянуть теломеризацию, которая представляет собой способ синтеза низкомолекулярных олигомеров с LCST (называемых теломерами).

- 20 Согласно настоящему изобретению макромономер с LCST характеризуется молекулярной массой, предпочтительно составляющей от 500 г/моль до 200000 г/моль, более предпочтительно от 1000 г/моль до 100000 г/моль, еще более предпочтительно от 1500 г/моль до 100000 г/моль. Молекулярная масса понимается как средняя молекулярная масса.

- 25 Средства теломеризации могут быть выбраны, в том числе, из тиолов, спиртов, дисульфидов, производных фосфора, бора и галогенов. В частности, они могут обеспечивать введение конкретных функциональных групп в конце цепей теломера, например, функциональных групп силанов, триалкоксисиланов, аминов, эпоксигрупп, гидроксильных групп, фосфонатных или кислотных групп.

- 30 После образования олигомеров с LCST на второй стадии виниловую двойную связь ($R_1R_2C=CR_3-$, при этом R_1 , R_2 и R_3 независимо друг от друга представляют собой атом водорода или группу на основе углеводорода, или, в противном случае, которые могут содержать гетероатомы) можно вводить в конец цепи, так что они выступают в качестве макромономеров с LCST, которые, в свою очередь, могут подвергаться

полимеризации.

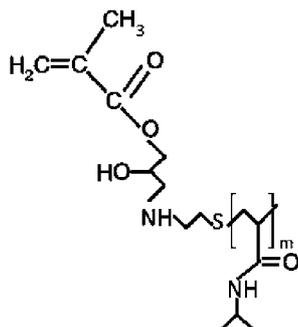
В соответствии с другим способом синтеза макромер с LCST получен посредством контролируемой радикальной полимеризации, называемой RAFT (полимеризация с обратимой передачи цепи путем присоединения-фрагментации, обозначающая «reversible-addition fragmentation chain transfer») мономеров с LCST в присутствии по меньшей мере одного сшивающего средства. Следовательно, макромономер, полученный таким образом, имеет особенную структуру и может выступать в качестве ядра для получения растворимых в воде сополимеров звездообразной формы. Сшивающее средство может быть выбрано из группы, включающей полиэтиленовые ненасыщенные мономеры (содержащие по меньшей мере две ненасыщенные функциональные группы), как, например, виниловые, аллиловые и акриловые функциональные группы, и также следует упомянуть, например, метилен-бис-акриламид (МВА).

Ту же методику можно применять для получения макромономера с LCST, но без применения сшивающего средства.

Множество реакций могут быть предназначены для реакций сочетания с мономерами: алкилирование, эстерификация, амидирование, перэстерификация или переамидирование.

В предпочтительном варианте осуществления получение макромономера с LCST осуществляют посредством радикальной реакции между олигомером с LCST и соединением, содержащим двойную связь, при этом двойная связь все еще присутствует после указанной радикальной реакции. Преимущественно, олигомер с LCST имеет характеристику, заключающуюся в наличии атома азота или кислорода с его концевой группе, например, функциональной группы спирта или амина, которая функционализована соединением, содержащим двойную связь. Данное соединение, содержащее двойную связь, предпочтительно выбрано из акрилоилхлорида, акриловой кислоты, метакрилоилхлорида, метакриловой кислоты, малеинового ангидрида, метакрилового ангидрида, ненасыщенных алифатических изоцианатов, аллилхлорида, аллилбромиды, глицидилакрилата и глицидилметакрилата.

В соответствии с конкретным вариантом осуществления макромономер с LCST может характеризоваться формулой (I):



5

где

m представляет собой целое число, преимущественно от 2 до 40.

В целом, группы с LCST водорастворимого сополимера характеризуются температурой перехода при нагревании от 0°C до 180°C для массовой концентрации указанных групп с LCST в деионизированной воде, составляющей 1% по весу, предпочтительно от 0°C до 100°C, еще более предпочтительно от 10°C до 60°C.

10

Водорастворимый сополимер и его синтез

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения водорастворимый сополимер может быть получен посредством сополимеризации по меньшей мере одного типа водорастворимого мономера, содержащего по меньшей мере одну ненасыщенную функциональную группу, и по меньшей мере одного макромономера с LCST. Другими словами, водорастворимый(водорастворимые) мономер(мономеры) и макромономеры с LCST одновременно полимеризуют в реакторе. Полимерная цепь постепенно образуется в присутствии водорастворимых мономеров и макромономеров с LCST.

20

В соответствии с другим вариантом осуществления сначала образуют водорастворимый сополимер (каркас) посредством полимеризации водорастворимых мономеров. Затем на второй стадии олигомеры с LCST прививаются на указанный сополимер. Специалистам в данной области техники известны методики, обеспечивающие прививание макромономеров с LCST на сополимер. В качестве ссылки можно привести, например, патент WO 2014/047243, в котором описан данный способ.

25

В соответствии с третьим вариантом осуществления водорастворимый сополимер получен посредством полимеризации водорастворимых мономеров на структурированном макромономере с LCST, полученным в присутствии сшивающего средства посредством контролируемой радикальной полимеризации (RAFT).

5 Следовательно, сополимеры, полученные таким образом, имеют форму звезды с ядром с LCST.

Настоящее изобретение не ограничено данными способами получения сополимера.

Водорастворимые мономеры, содержащие по меньшей мере одну ненасыщенную функциональную группу, подходящую для применения в получении водорастворимого сополимера, предпочтительно выбраны из неионогенных мономеров, анионных мономеров, катионных мономеров и цвиттер-ионных мономеров. Они предпочтительно
10 выбраны из неионогенных мономеров и анионных мономеров.

Водорастворимый мономер может представлять собой неионогенный мономер, который может быть выбран из группы, включающей водорастворимые виниловые мономеры и, в частности, акриламид; метакриламид; N-винилформамид; N-винилпирролидон. Преимущественно неионогенный мономер представляет собой акриламид.
15

Водорастворимый мономер также может представлять собой анионный мономер. Анионный(анионные) мономер(мономеры), который(которые) можно использовать в контексте настоящего изобретения, можно выбрать из большой группы. Данные мономеры могут содержать акриловую, виниловую, малеиновую, фумаровую, малоновую, итаконовую или аллиловую функциональные группы и содержать карбоксилатную, фосфонатную, фосфатную, сульфатную, сульфонатную группу или другую группу с анионным зарядом. Анионный мономер может находиться в кислотной
20 форме или соли с щелочноземельным металлом, или щелочным металлом, или аммонием. Примеры подходящих мономеров включают акриловую кислоту; метакриловую кислоту; итаконовую кислоту; кротоновую кислоту; малеиновую кислоту; фумаровую кислоту; мономеры типа сильной кислоты, демонстрирующие, например, функциональную группу сульфоновой кислоты или фосфоновой кислоты, такие как 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота, винилсульфоновая
30 кислота, винилфосфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота, аллилфосфоновая

кислота, стиролсульфоновая кислота; и водорастворимые соли данных мономеров, такие как их соли с щелочными металлами, щелочноземельными металлами или с аммонием (преимущественно четвертичным).

5 Не обязательно, каркас водорастворимого сополимера может содержать по меньшей мере один катионный мономер.

Водорастворимый мономер может необязательно представлять собой катионный мономер акриламидного, акрилового, винилового, аллилового или малеинового типа с функциональной группой амина или аммония (например, четвертичного аммония). Следует упомянуть, в частности и без ограничения кватернизованный или в виде соли
10 диметиламиноэтилакрилат (ADAME) и диметиламиноэтилметакрилат (MADAME), диметилдиаллиламмония хлорид (DADMAC), акриламидопропилтриметиламмония хлорид (APTAC) и метакриламидопропилтриметиламмония хлорид (MAPTAC).

В соответствии с конкретным вариантом осуществления водорастворимый сополимер преимущественно содержит до 99,99999 мол. % анионного(анионных)
15 мономера(мономеров) относительно общего количества мономеров. Сополимер преимущественно содержит большое количество анионного мономера, предпочтительно более 30 мол. %, предпочтительно более 50 мол. %, еще более предпочтительно более 70 мол. %. Данное количество будет тем более важным, поскольку сополимер столкнется с условиями высокой температуры и/или высокого
20 содержания солей в подземном пласте.

Если водорастворимый сополимер содержит по меньшей мере один неионогенный мономер, последний предпочтительно присутствует в количестве, составляющем от 1 до 70 мол. %, более предпочтительно от 20 до 50 мол. % относительно общего количества мономеров.

25 Если водорастворимый сополимер содержит по меньшей мере один катионный мономер, последний предпочтительно присутствует в количестве, составляющем менее 5 мол. %.

Водорастворимый сополимер может быть получен посредством радикальной полимеризации. Для получения водорастворимого сополимера можно применять
30 методики полимеризации, такие как контролируемая радикальная полимеризация,

известная как RAFT (полимеризация с обратимой передачи цепи путем присоединения-фрагментации), NMP (полимеризация в присутствии нитроксидов, в значении «Nitroxide Mediated Polymerization») или ATRP (радикальная полимеризация с переносом атома).

- 5 В целом, сополимер не требует разработки конкретного способа полимеризации. Действительно, он может быть получен посредством всех следующих методик полимеризации, известных специалистам в данной области техники. В частности, они могут представлять собой полимеризацию в растворе, полимеризацию в геле, полимеризацию осаждением, полимеризацию в эмульсии (водной или обратной),
10 суспензионную полимеризацию, полимеризацию с реакционной экструзией, полимеризацию в эмульсии типа «вода в воде» или мицеллярную полимеризацию.

Полимеризацию предпочтительно осуществляют в обратной эмульсии с последующей стадией концентрации или без нее, или посредством способа с применением геля.

- Согласно настоящему изобретению сополимер может находиться в форме жидкости, геля или твердого вещества (форме порошка или гранул), если его получение включает
15 стадию высушивания, например, «высушивание распылением», высушивание в барабанной сушилке, высушивание излучением, например, высушивание микроволновым излучением, или даже высушивание в псевдооживленном слое.

- Согласно настоящему изобретению водорастворимый сополимер преимущественно
20 характеризуется молекулярной массой, составляющей по меньшей мере 0,5 миллиона г/моль, предпочтительно от 0,5 миллиона до 40 миллионов г/моль, более предпочтительно от 5 миллионов до 30 миллионов г/моль. Молекулярная масса понимается как средняя молекулярная масса.

- Характеристическая вязкость сополимера определяет молекулярную массу.
25 Характеристическая вязкость может быть измерена посредством способа, известного специалистам в данной области техники. Ее можно рассчитать, исходя из значений приведенной вязкости для различных концентраций сополимера посредством графического способа, состоящего из определения значений приведенной вязкости (ось
у) в зависимости от концентрации (ось x) и экстраполяции кривой до нулевой
30 концентрации. Значение характеристической вязкости считывается по оси у или посредством способа наименьших квадратов. Затем с помощью уравнения Марка-

Хаувинка можно определить молекулярную массу:

$$[\eta] = K M^{\alpha},$$

$[\eta]$ представляет собой характеристическую вязкость сополимера, определенную в способе измерения вязкости раствора,

5 K представляет собой эмпирическую константу ($K = 3,73 \cdot 10^{-4}$),

M представляет собой молекулярную массу сополимера,

α представляет собой коэффициент Марка-Хаувинка ($\alpha = +0,66$),

K и α зависят от конкретной системы сополимер-растворитель.

Свойства водорастворимого сополимера

10 Водорастворимый сополимер демонстрирует данную массовую концентрацию в водном растворе и за пределами заданной критической температуры, свойства ассоциации.

Данные свойства ассоциации посредством нагревания, которые наблюдаются за пределами температуры перехода цепей с LCST, образуют пределы вязкости между

15 основными цепями и замедляют деформирование цепи.

Замедление деформации цепи в пористой среде приводит к повышению снижения подвижности, чего добиваются при повышении нефтеотдачи посредством заводнения («полимерное заводнение»).

20 В способе согласно настоящему изобретению заводнение подземного пласта осуществляют посредством нагнетания в пласт водного нагнетаемого флюида, содержащего водорастворимый сополимер. Постепенное изменение температуры подземного пласта позволяет обеспечить ассоциацию полимерных цепей. Как правило, температура составляет от 20°C до 200°C.

25 Эффект ассоциации водорастворимого сополимера может быть адаптирован к природе подземного пласта (температуре), в частности, в соответствии с природой макромономера с LCST, молярным количеством макромономера с LCST, содержанием солей и/или pH воды, применяемой для получения водного нагнетаемого флюида,

подлежащего нагнетанию, или концентрацией сополимера.

В соответствии с преимущественным вариантом осуществления водорастворимый сополимер характеризуется температурой ассоциации, составляющей преимущественно от 25°C до 160°C, предпочтительно более 40°C (40°C < температура ≤ 160°C), более предпочтительно более 60°C (60°C < температура ≤ 160°C), еще более предпочтительно более 80°C (80°C < температура ≤ 160°C), еще более предпочтительно более 90°C (90°C < температура ≤ 160°C).

Преимущественно эффект ассоциации происходит мгновенно, как только нагнетаемый флюид достигает температуры ассоциации сополимера после нагнетания в подземный пласт, подлежащий обработке.

Способ повышения нефтеотдачи посредством заводнения

Неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили, что водорастворимый сополимер является особенно подходящим для применения в способах повышения нефтеотдачи посредством заводнения подземного пласта.

15 Применение макрономеров с LCST в чрезвычайно малом количестве в сополимере обеспечивает конкретный технический эффект. Водорастворимый сополимер обеспечивает получение совсем неожиданного особенно эффективного реологического профиля для заводнения подземного пласта.

20 Как указано выше и без ограничения какой-либо теорией, по-видимому свойства ассоциации посредством нагревания, наблюдаемые за пределами температуры перехода цепей с LCST, образуют пределы вязкости между основными цепями сополимеров согласно настоящему изобретению и более медленную деформацию цепи.

25 Данное замедление деформации цепи обеспечивает таким образом повышение снижения подвижности и, следовательно, большую эффективность при заводнении подземного пласта.

Водорастворимый сополимер представляет особенный интерес и эффективен, если полевые условия являются сложными. Например, если температура подземного пласта является высокой и/или содержание солей в водном нагнетаемом флюиде, в котором содержится сополимер, является высоким.

В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения способ включает обработку подземного пласта с максимальной температурой от 25°C до 160°C, предпочтительно более 40°C, более предпочтительно более 60°C, еще более предпочтительно более 80°C, еще более предпочтительно более 90°C.

5 Концентрация водорастворимого сополимера в водном нагнетаемом флюиде преимущественно составляет от 50 до 50000 ppm по весу, предпочтительно от 100 до 30000 ppm, более предпочтительно от 500 до 10000 ppm относительно веса нагнетаемого флюида.

10 Вода или солевой раствор, используемые для получения нагнетаемого флюида, могут представлять собой производственную воду. Термин «производственная вода» следует понимать как означающий всю соленую или пресную воду, солевые растворы, морскую воду и воду водоносного слоя из углеводородного коллектора. Данная производственная вода может быть обработана перед получением нагнетаемого флюида, как описано в заявке на патент WO 2018/020175.

15 В одном конкретном варианте осуществления настоящего изобретения способ включает обработку подземного пласта водным нагнетаемым флюидом, содержащим более 5% по весу солей, предпочтительно более 7%, еще более предпочтительно более 10%.

20 Водорастворимые сополимеры согласно настоящему изобретению можно объединять со стабилизирующими соединениями. Стабилизирующие соединения (стабилизирующие средства) могут представлять собой соединения, которые в достаточной степени защищают сополимеры от термического, химического и/или механического разложения. Примеры подходящих стабилизирующих средств приведены в заявке на патент WO 2010/133258.

25 Методики с применением SP (поверхностно-активного полимера) и ASP (щелочного поверхностно-активного полимера) или любая другая методика, известная специалистам в данной области техники, могут быть реализованы посредством того же принципа согласно настоящему изобретению.

30 Преимущественно нагнетаемый флюид во время его нагнетания характеризуется вязкостью от 1 до 200 спз (сантипуаз) (измерения вязкости при 20°C с использованием

вискозиметра Брукфильда с модулем UL и со скоростью 6 оборотов в минуту).

Внедрение водорастворимого сополимера преимущественно осуществляют локально, непосредственно перед нагнетанием в коллектор. В целом, все компоненты, введенные в воду или солевой раствор для составления нагнетаемого флюида, наиболее часто
5 добавляют в циркуляционный контур для водного раствора или солевого раствора.

В тех случаях, когда водорастворимый сополимер находится в форме частиц, он может быть растворен в водной среде в диспергирующем устройстве. Примером диспергирующего устройства является установка для измельчения полимера (PSU), описанная в патентном документе США № 8186871, которая обеспечивает получение
10 концентрированного водного полимерного раствора.

Помимо водорастворимого сополимера нагнетаемый флюид также может содержать одно или более химических соединений, подходящих для усовершенствованной нефтеотдачи и известных специалистам в данной области техники.

Среди данных химических соединений можно упомянуть применение слабого,
15 сильного или сверхсильного минерального или органического основания, которое может омылять неочищенную нефть и образовывать поверхностно-активные вещества *in situ*, которые солубилизируют нефть. Например, среди них встречаются карбонат натрия, каустическая сода, боратные и метаборатные соединения, амины, основные полимерные соединения.

20 Другое семейство соединений, которые широко применяют для нагнетания с полимерами, представляет собой поверхностно-активные соединения, часто анионные, цвиттер-ионные, катионные и иногда также неионогенные. Данные соединения редко нагнетают в чистом виде, но скорее с дополнительным поверхностно-активным веществом и соразстворителем для улучшения их совместимости и эффективности в
25 коллекторе.

Другой аспект настоящего изобретения относится к нагнетаемому флюиду, содержащему водорастворимый сополимер, описанный выше. Нагнетаемый флюид содержит по меньшей мере один водорастворимый сополимер в пропорциях, описанных выше, и по меньшей мере воду или солевой раствор. Необязательно, он
30 содержит другие компоненты, такие как, например, основание, описанное выше, одно

или более поверхностно-активных веществ, описанных выше, соразтворителей или других водорастворимых (со)полимеров.

Настоящее изобретение и вытекающие из него преимущества станут более очевидными из следующих примеров, приведенных для иллюстрации настоящего изобретения без
5 ограничения.

ПРИМЕРЫ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ НАСТОЯЩЕГО ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Синтез теломеров (или олигомеров с LCST)

Осуществляют следующий способ получения теломера, называемого T1.

В реакторе с рубашкой осуществляют следующие стадии.

10 - Водно-спиртовой раствор (410 г) загружают в реактор, а также мономеры, представляющие собой N-изопропилакриламид (NIPAM, 113 г или 1 моль), бутилметакрилат (7,9 г или 0,055 моль) и акриловую кислоту (4,44 г или 0,055 моль).

- Смесь перемешивают.

15 - pH непрерывно регулируют до значения от 4,0 до 5,0 с использованием 40% по весу раствора NaOH в воде.

- Полученную смесь нагревают до 50°C.

- Из нее удаляли кислород посредством барботирования азота в течение 40 минут.

- Добавляют аминоэтантол-HCl (2,5 г).

20 - Для инициирования теломеризации добавляют 2,2'-азобис-(2-метилпропионамидина) дигидрохлорид (0,22 г).

После стабилизации температуры смесь перемешивают в течение 2 часов, а затем охлаждают до 25°C.

Получают концентрированный вязкий раствор, содержащий 23% по весу теломера со степенью полимеризации 50 мономерных звеньев (DPn 50). В соответствии со
25 способом, описанным выше, оценивали, что LCST данного теломера T1 составляла 38°C.

Осуществляют следующий способ получения теломера, называемого T2.

В реакторе с рубашкой осуществляют следующие стадии.

- К 445 г водно-спиртового раствора добавляют мономеры, представляющие собой N-изопропилакриламид (NIPAM, 113 г или 1 моль), бутилметакрилат (4,44 г или 0,031 моль) и хлорметилированный диметиламиноэтилметакрилат (MADAM.MeCl, 2,16 г или 0,01 моль).
 - Смесь перемешивают.
 - pH непрерывно регулируют до значения от 4,0 до 5,0 с использованием 40% по весу раствора NaOH в воде.
- 10 - Полученную смесь нагревают до 50°C.
- Из нее удаляли кислород посредством барботирования азота в течение 40 минут.
 - Добавляют аминокэтантол-HCl (2,35 г).
 - Для инициирования полимеризации добавляют 2,2'-азобис-(2-метилпропионамидина) дигидрохлорид (0,22 г).
- 15 После стабилизации температуры смесь перемешивают в течение 2 часов, а затем охлаждают до 25°C.

Получают концентрированный вязкий раствор, содержащий 21% по весу теломера со степенью полимеризации 50 мономерных звеньев (DP_n 50). В соответствии со способом, описанным выше, оценивали, что LCST данного теломера T2 составляла 32°C.

Теломер	Мономер с LCST (A), мол. %	Гидрофильный мономер (B), мол. %	Гидрофобный мономер (C), мол. %	LCST теломера (°C)
T1	NIPAM, 90	Акриловая кислота, 5	Бутилметакрилат, 5	38
T2	NIPAM, 96	MADAM.MeCl, 1	Бутилметакрилат, 3	32

Таблица 1. Список и мономерные составы теломеров T1 и T2

2. Синтез макромономеров

Осуществляют следующий способ для получения макромономера, называемого M1.

В реакторе с рубашкой осуществляют следующие стадии.

- Добавляют 400 г 23% по весу раствора теломера T1 в воде (5581 г/моль).

- Раствор перемешивают.

5 - pH регулируют до 7,5 с использованием 40% по весу раствора NaOH в воде.

- Охлаждают до 5°C.

- С использованием бюретки по капле добавляют 3,0 г акрилоилхлорида.

- pH непрерывно регулируют до значения от 7 до 9 с использованием 40% по весу раствора NaOH в воде.

10 - Температуру поддерживают при 5°C в ходе всей реакции.

- Обеспечивают перемешивание смеси в течение 2 часов после окончания реакции, продолжая проверять pH.

Получают концентрированный вязкий раствор, содержащий 21,5% по весу макромономера с LCST M1 (5711 г/моль).

15 Макрономер M2 получают посредством того же способа с применением теломера T2 (5740 г/моль). Получают концентрированный вязкий раствор, содержащий 21,5% по весу макромономера с LCST M2 (5869 г/моль).

3. Синтез полимеров

A- Полимер в форме порошка, полученный посредством полимеризации в геле

20 Следующий способ осуществляют для получения полимера, называемого P1, из макромономера M1.

173 г акриламида, 186 г ATBS (2-акриламидо 2-метилпропансульфоновой кислоты), 1,4 г (или 0,0075 мол. % относительно количества моль мономера) макромономера с LCST M1 и 640 г деионизированной воды загружают в химический стакан с

25 получением водного раствора мономеров. pH раствора мономера регулируют до 7 с

использованием 40% по весу раствора NaOH в воде. Его охлаждают до температуры 5°C.

Затем добавляют следующие добавки:

- 30 ppm Versenex 80 (комплексообразователь),

5 - 250 ppm AZDN (азо-бис-изобутиронитрил) (азо-инициатор),

- 2 ppm ТВНР (трет-бутилгидропероксид) (окислитель).

10 Раствор охлаждают до 10°C, затем его переносят в реактор с теплоизоляцией. Из раствора удаляют кислород с помощью инертного газа в течение 15 минут. 4 ppm солей Мора добавляют для инициирования реакции полимеризации. Данная полимеризация происходит в адиабатических условиях до достижения температуры 85°C. После завершения полимеризации реакционную среду оставляют для отстаивания в течение 12 часов. Затем полученный гель измельчают, высушивают в печи. Извлекают белый порошок.

15 Полимеры P2 получают с использованием того же способа, с применением макромономера M2. Получают белый порошок.

В качестве контрпримера получают полимеры P3 и P4 в соответствии с тем же способом, соответственно, с применением макромономера M1 и M2. Отличие заключается в том, что количество макромономера составляет 10^{-6} мол. % относительно общего количества мономеров.

20 Также в качестве контрпримера получают полимеры P5 и P6 в соответствии с тем же способом, соответственно, с применением макромономера M1 и M2. Отличие заключается в том, что количество макромономера составляет $2 \cdot 10^{-1}$ мол. % относительно общего количества мономеров.

В- Полимер в форме обратной эмульсии

25 Следующий способ осуществляют для получения обратной эмульсии, называемой EM1.

146 г (74,997 мол. %) акриламида, 157 г (25 мол. %) ATBS (2-акриламидо-2-

метилпропансульфоновой кислоты), 0,5 г (0,003 мол. %) макромономера с LCST M1 и 370 г воды загружают в химический стакан с получением водного раствора мономеров. рН раствора мономеров регулируют до значения 5-6 с использованием NaOH.

Добавляют следующие добавки:

5 - 0,37 г of Versenex 80 (комплексообразователь),

- 1,29 г ТВНР (трет-бутилгидропероксид) (окислитель).

295 г Exxsol D100 и 30 г Span 80 смешивают перед переносом в реактор, а также водную фазу. С использованием смесителя осуществляют эмульгирование двухфазной смеси. Из данной смеси удаляют кислород с использованием инертного газа, а затем ее
10 охлаждают до температуры 15°C.

Синтез инициировали путем добавления раствора MBS (метабисульфита натрия, 1 г/л) со скоростью (1 мл/мин.). Таким образом получают обратную эмульсию с концентрацией полимера 30% по весу.

Обратную эмульсию EM2 получают посредством того же способа с применением
15 макромономера с LCST M2. Таким образом получают обратную эмульсию EM2 с концентрацией полимера 30% по весу.

В качестве контрпримера получают эмульсии EM3 и EM4 в соответствии с тем же способом, соответственно, с макромономером M1 и M2. Отличие заключается в том, что количество макромономера составляет 10^{-6} мол. % относительно общего
20 количества мономеров.

Также в качестве контрпримера получают эмульсии EM5 и EM6 в соответствии с тем же способом, соответственно, с применением макромономера M1 и M2. Отличие заключается в том, что количество макромономера составляет $2 \cdot 10^{-1}$ мол. % относительно общего количества мономеров.

25 4. Оценка свойств полимеров в пористой среде

а) Материалы и способы

Осуществляли несколько экспериментов по распространению в пористых средах для

оценки профиля распространения и снижения подвижности.

Растворы полимера получают из порошков P1-P6 и эмульсий EM1-EM6 в солевом растворе с 90000 TDS (общее количество растворенных твердых веществ, 90000 мг/л воды) со следующим составом: 86,23 г NaCl, 5 г CaCl₂, 2H₂O в воде до общего веса 5 1000 г. Концентрация полимера в данных растворах составляет 900 ppm.

Используемая порода представляет собой песчаник Бентхаймер со средней водопроницаемостью около 1,5 Дарси. Размеры применяемой пористой среды составляли 1 дюйм (или 2,54 см) в диаметре и 3,5 дюйма (или 8,89 см) в длину. Пористую среду высушивали в течение ночи в печи перед насыщением в вакууме 10 водой с удаленным кислородом. Данную пористую среду помещали в ячейку Хасслера под ограничивающим давлением 50 бар. Данная сборка оборудована датчиком давления между впускным и выпускным отверстиями ячейки.

Испытание

Сначала нагнетают солевой раствор с расходом 12 см³/ч. для обеспечения контроля. 15 После стабилизации сигнала нагнетают раствор полимера. Датчик давления будет измерять давление относительно увеличения вязкости. Снижение подвижности определяют после стабилизации сигнала по следующей формуле:

$$Rm = \frac{\Delta P (\text{раствора полимера})}{\Delta P (\text{солевого раствора})}$$

Высокое значение Rm является востребованным, так как оно соответствует хорошей 20 способности эффективно заводнять породу, обеспечиваемой полимером.

a) Результаты

В ходе нагнетания раствора полимера повышение давления относительно повышения вязкости раствора полимера наблюдают до тех пор, пока сигнал не стабилизируется. В ходе испытаний температура составляет 80°C.

25 А- Полимер в форме порошка

Подвергали испытанию полимеры P1-P2 и контрпримеры P3-P6, и результаты

представлены в таблице 2.

Полимер	Макромномер	Макромномер (мол. %)	Концентрация полимера (ppm)	Rm
P1	M1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	900	100
P2	M2	$7,5 \cdot 10^{-3}$	900	150
P3	M1	10^{-6}	900	10
P4	M2	10^{-6}	900	11
P5	M1	$2 \cdot 10^{-1}$	900	Н. п.
P6	M2	$2 \cdot 10^{-1}$	900	Н. п.

Таблица 2. Результаты нагнетания растворов P1-P6.

Н. п.: не применимо. Сигнал не стабилизирован и, следовательно, значение Rm измерить невозможно. Фактически, нагнетание таких растворов несет риск повреждения породы, блокируя поры пласта. Следовательно, данные растворы совсем не пригодны для повышения нефтеотдачи посредством заводнения.

Для полимеров P1 и P2, содержащих соответствующее количество макромномера с LCST ($7,5 \cdot 10^{-3}$ мол. %), наблюдали обеспечение гораздо большего снижения подвижности, чем для полимеров P3 и P4, содержащих недостаточное количество макромномера (10^{-6} мол. %). Если полимеры P5 и P6 содержат слишком большое количество макромномера ($2 \cdot 10^{-1}$ мол. %), они не пригодны для повышения нефтеотдачи посредством заводнения.

В- Полимер в форме обратной эмульсии

15 Подвергали испытанию эмульсии EM1-EM2 и контрпримеры EM3-EM6, и результаты представлены в таблице 3.

Полимер	Макромномер	Макромномер (мол. %)	Концентрация полимера (ppm)	Rm
EM1	M1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	900	80
EM2	M2	$7,5 \cdot 10^{-3}$	900	140
EM3	M1	10^{-6}	900	9
EM4	M2	10^{-6}	900	12
EM5	M1	$2 \cdot 10^{-1}$	900	Н. п.
EM6	M2	$2 \cdot 10^{-1}$	900	Н. п.

Таблица 3. Результаты нагнетания растворов полимера в виде эмульсий EM1-EM6.

Н. п.: не применимо. Сигнал не стабилизирован и, следовательно, значение R_m измерить невозможно. Фактически, нагнетание таких растворов несет риск повреждения породы, блокируя поры пласта. Следовательно, данные растворы совсем
5 не пригодны для повышения нефтеотдачи посредством заводнения.

Такая же тенденция наблюдается, как и для полимеров P1-P6 в форме порошка. Более конкретно, полимеры в виде эмульсий EM1 и EM2, содержащие соответствующее количество макромономера с LCST ($7,5 \cdot 10^{-3}$ мол. %), обеспечивают значительно большее снижение подвижности, чем для полимеров в виде эмульсий EM3 и EM4,
10 содержащих недостаточное количество макромономера (10^{-6} мол. %). Полимеры в виде эмульсий EM5 и EM6, которые содержат слишком большое количество макромономера ($2 \cdot 10^{-1}$ мол. %), не пригодны для повышения нефтеотдачи посредством заводнения.

Следовательно, вследствие наличия соответствующего количества макромономеров с LCST, полимеры согласно настоящему изобретению обеспечивают чрезвычайно
15 преимущественные свойства в способах повышения нефтеотдачи посредством заводнения.

Формула изобретения

1. Способ повышения нефтеотдачи посредством заводнения подземного пласта, включающий следующие стадии:

5 - получения водного нагнетаемого флюида, содержащего по меньшей мере один водорастворимый полимер,

- нагнетания нагнетаемого флюида в подземный пласт,

- заводнения подземного пласта с применением нагнетенного флюида,

- удаления смеси воды и нефти и/или газов,

при этом водорастворимый сополимер содержит мономерные звенья, полученные из

10 а) по меньшей мере одного водорастворимого мономера, содержащего по меньшей мере одну ненасыщенную функциональную группу; и

б) по меньшей мере одного макромономера с LCST в количестве, составляющем более 10^{-5} мол. % и менее 10^{-1} мол. % в пересчете на общее количество молей водорастворимого(водорастворимых) мономера(мономеров) и

15 макромономера(макромономеров) с LCST.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что мольная доля в процентах макромономеров с LCST в сополимере составляет более 10^{-4} мол. % в пересчете на общее количество молей мономеров и макромономеров с LCST, предпочтительно более 10^{-3} мол. %, еще более предпочтительно более $5 \cdot 10^{-3}$ мол. %.

20 3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что мольная доля в процентах макромономеров с LCST в сополимере составляет менее $9 \cdot 10^{-2}$ мол. % в пересчете на общее количество молей мономеров и макромономеров с LCST, предпочтительно менее $8 \cdot 10^{-2}$ мол. %, более предпочтительно менее $6 \cdot 10^{-2}$ мол. %, еще более предпочтительно менее $4 \cdot 10^{-2}$ мол. %.

25 4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что макромономер с LCST получают посредством радикальной реакции между олигомером с LCST и соединением, содержащим двойную связь, при этом двойная связь все еще

присутствует после указанной радикальной реакции.

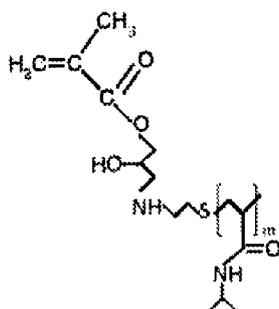
5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что олигомер с LCST содержит атом азота или кислорода в его концевой группе.

6. Способ по п. 4 или п. 5, отличающийся тем, что соединение, содержащее двойную связь, выбрано из акрилоилхлорида, акриловой кислоты, метакрилоилхлорида, метакриловой кислоты, малеинового ангидрида, метакрилового ангидрида, ненасыщенных алифатических изоцианатов, аллилхлорида, аллилбромиды, глицидилакрилата и глицидилметакрилата.

7. Способ по любому из пп. 4-6, отличающийся тем, что олигомер с LCST содержит водорастворимые мономеры, выбранные из неионогенных мономеров, анионных мономеров, катионных мономеров и цвиттер-ионных мономеров и предпочтительно выбранные из неионогенных мономеров и анионных мономеров.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что мономеры с LCST выбраны из N-изопропилакриламида; N,N-диметилакриламида; акрилоилморфолина; N,N-диэтилакриламида; N-трет-бутилакриламида; N-винилкапролактама и диацетонакриламида.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что макромономер с LCST характеризуется формулой (I):



20

(I),

где m представляет собой целое число, преимущественно от 2 до 40.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что макромономер с LCST характеризуется средневесовой молекулярной массой, составляющей от

500 г/моль до 200000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 100000 г/моль.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что водорастворимые мономеры водорастворимого сополимера, содержащие по меньшей мере одну ненасыщенную функциональную группу, выбраны из неионогенных мономеров, анионных мономеров, катионных мономеров и цвиттер-ионных мономеров.
12. Способ по любому из пп. 4-11, отличающийся тем, что водорастворимый сополимер содержит неионогенные мономеры, и при этом олигомер с LCST содержит неионогенные мономеры,
- при этом данные неионогенные мономеры выбраны из группы, включающей акриламид; метакриламид; N-винилформамид; N-винилпирролидон.
13. Способ по любому из пп. 4-12, отличающийся тем, что водорастворимый сополимер содержит анионные мономеры, и при этом олигомер с LCST содержит анионные мономеры,
- при этом анионные мономеры выбраны из группы, включающей акриловую кислоту; метакриловую кислоту; итаконовую кислоту; кротоновую кислоту; малеиновую кислоту; фумаровую кислоту; 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту, винилсульфоновую кислоту, винилфосфоновую кислоту, аллилсульфоновую кислоту, аллилфосфоновую кислоту, стиролсульфоновую кислоту; и водорастворимые соли данных мономеров.
14. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что водорастворимый сополимер характеризуется средневесовой молекулярной массой, составляющей от 0,5 миллиона до 40 миллионов г/моль, более предпочтительно от 5 миллионов до 30 миллионов г/моль.
15. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что водорастворимый сополимер характеризуется температурой ассоциации, которая составляет от 25°C до 160°C, предпочтительно составляет более 60°C и меньше или равняется 160°C, более предпочтительно составляет более 90°C и меньше или равняется 160°C.
16. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что водный

нагнетаемый флюид содержит более 5% по весу солей, предпочтительно более 7%, еще более предпочтительно более 10%.

17. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что подземный пласт характеризуется максимальной температурой, которая составляет от 25°C до 160°C, предпочтительно составляет более 60°C и меньше или равняется 160°C, более предпочтительно составляет более 90°C и меньше или равняется 160°C.

18. Нагнетаемый флюид, предназначенный для применения в способе повышения нефтеотдачи посредством заводнения, содержащий водорастворимый сополимер, содержащий мономерные звенья, образованные из

- 10 а) по меньшей мере одного водорастворимого мономера, содержащего по меньшей мере одну ненасыщенную функциональную группу; и
- б) по меньшей мере одного макромономера с LCST в количестве, составляющем более 10-5 мол. % и менее 10-1 мол. % в пересчете на общее количество молей водорастворимых мономеров и макромономеров с LCST.