

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044351**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.08.18

(21) Номер заявки
201992069

(22) Дата подачи заявки
2015.07.29

(51) Int. Cl. **C09K 8/588** (2006.01)
C09K 8/584 (2006.01)
E21B 43/22 (2006.01)

(54) **ПОЛИМЕРНЫЕ ЭМУЛЬСИИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ СЫРОЙ НЕФТИ**

(31) **14/445,599**

(32) **2014.07.29**

(33) **US**

(43) **2020.01.09**

(62) **201790081; 2015.07.29**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭКОЛАБ ЮЭСЭЙ ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
**Ли Сяоцинь Гарри, Рид Питер Э.,
Эндрюс Уильям Дж. (US)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) **US-A1-20140102707
US-A1-20120037364
RU-C2-2501830
US-A1-20130005616**

(57) Эмульсии регулирующих подвижность полимеров можно использовать для увеличения извлечения сырой нефти из подземного углеводородсодержащего пласта. Жидкость для заводнения, содержащую полимерные эмульсии, нагнетают в скважину, находящуюся в контакте с подземным углеводородсодержащим пластом. Полимеры могут временно находиться в поперечно-сшитом состоянии и иметь защиту от механической деструкции при сдвиговых напряжениях и улучшенную нагнетаемость в скважину; сопротивление сдвигу можно измерить на основе потери вязкости вследствие сдвига, и улучшенную нагнетаемость можно измерить на основе коэффициента фильтрации, скорости потока и вязкости жидкости для заводнения.

B1

044351

044351
B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к улучшенным эмульсиям регулирующих подвижность полимеров, которые можно использовать для увеличения извлечения сырой нефти из подземного углеводородсодержащего пласта. Жидкость для заводнения, содержащую полимерные эмульсии, нагнетают в скважину, находящуюся в контакте с подземным углеводородсодержащим пластом. Полимеры могут временно находиться в поперечно-сшитом состоянии за счет лабильных поперечно-сшивающих фрагментов, что приводит к защите от сдвига и улучшению нагнетаемости в скважину. Защиту от сдвига можно измерить на основе потери вязкости вследствие сдвига, и улучшенную нагнетаемость можно измерить на основе коэффициента фильтрации, скорости потока и вязкости жидкости для заводнения.

Уровень техники

При извлечении нефти из нефтеносных коллекторов обычно на месте с помощью первичных способов извлечения, в которых используют только природные силы, имеющиеся в коллекторе, можно извлечь только незначительные части исходной нефти. Соответственно для увеличения количества извлекаемой нефти были разработаны и использованы различные дополнительные методы. Обычно применяемым вторичным методом является заводнение, которое включает нагнетание воды в нефтяной коллектор. Когда вода перемещается через коллектор, она вытесняет находящуюся в нем нефть в одну или более эксплуатационных скважин, откуда осуществляют извлечение нефти.

Одной из проблем, с которой сталкиваются при операциях заводнения, является сравнительно низкая эффективность вытеснения нефти водой, то есть вода при перемещении из нагнетательной скважины(скважин) в эксплуатационную скважину(ы) может прокладывать каналы через определенные части коллектора, обходя тем самым другие части коллектора. Плохая эффективность вытеснения может быть связана, например, с различиями в подвижности воды по сравнению с подвижностью нефтью и изменениями проницаемости внутри коллектора, что способствует протеканию через одни части коллектора и затрудняет протекание через другие части.

Для улучшения эффективности вытеснения использовались различные методы повышения нефтеотдачи. Для улучшения эффективности вытеснения применяли водные растворы, содержащие высокомолекулярные водорастворимые полимеры. Такие среды являются более вязкими, чем обычная вода или солевой раствор, но часто подвергаются разрушению или разложению молекулярной массы под действием сдвига, температуры, окислительного стресса и физической силы, действующих в стволе скважины. Такое разложение приводит к понижению вязкости и уменьшению показателей нефтеотдачи при применении вторичных и третичных методов извлечения нефти из подземных пластов. Необходимы жидкости для заводнения с улучшенной нагнетаемостью в скважины, измеренной на основе коэффициента фильтрации, скорости потока и вязкости жидкости для заводнения, и жидкости для заводнения с улучшенным сопротивлением к падению вязкости под действием сдвиговых сил.

Краткое описание изобретения

Согласно одному из аспектов настоящего изобретения направлено на увеличение извлечения сырой нефти из подземного углеводородсодержащего пласта. Предложенный способ включает нагнетание водной жидкости для заводнения в скважину, находящуюся в контакте с подземным углеводородсодержащим пластом. Водная жидкость для заводнения содержит воду для нагнетания и регулирующий подвижность агент, при этом регулирующий подвижность агент содержит поперечно-сшитый водорастворимый полимер. Поперечные связи разрываются с образованием водорастворимого полимера, содержащего меньшее количество поперечных связей; при этом водная жидкость для заводнения при нагнетании в скважину имеет коэффициент фильтрации от 1 до примерно 1,2 и скорость потока по меньшей мере 0,1 г/с при размере мембранного фильтра 5 мкм и давлении 20 psi (примерно 138 кПа).

При применении способов увеличения извлечения сырой нефти из подземного углеводородсодержащего пласта, регулирующий подвижность агент может содержать эмульсию, состоящую из водной фазы и масляной фазы. Водная фаза может содержать поперечно-сшитый водорастворимый полимер и масляная фаза может содержать углеводородное масло и поверхностно-активное вещество, при этом указанное поверхностно-активное вещество содержит высокомолекулярный структурированный сложный мультиэфир и/или простой мультиэфир полиола.

Дополнительный аспект настоящего изобретения представляет собой водную жидкость для заводнения, содержащую эмульсию, состоящую из водной фазы и масляной фазы, при этом водная фаза содержит поперечно-сшитый водорастворимый полимер и масляная фаза содержит углеводородное масло и поверхностно-активное вещество. Указанное поверхностно-активное вещество содержит высокомолекулярный структурированный сложный мультиэфир и/или простой мультиэфир полиола, при этом поперечные связи разрушаются с образованием водорастворимого полимера, содержащего меньшее количество поперечных связей. Согласно такому способу водная жидкость для заводнения при нагнетании в скважину имеет коэффициент фильтрации от примерно 0,8 до примерно 1,5 или от примерно 1 до примерно 1,5 и скорость потока по меньшей мере 0,1 г/с при размере мембранного фильтра 5 мкм и давлении 20 psi (примерно 138 кПа).

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой график зависимости вязкости при $10,2 \text{ c}^{-1}$ (сП) от скорости сдвига поли-

мера VII и обычно применяемого полимера НРАМ.

Фиг. 2 представляет собой график зависимости вязкости при $10,2 \text{ с}^{-1}$ (сП) от времени сдвига в секундах при скорости от 14000 до 16000 об/мин.

Описание предпочтительных вариантов реализации изобретения

Настоящее изобретение относится к водорастворимым, сдвигоустойчивым, высокомолекулярным, поперечно-сшитым полимерам, имеющим улучшенную нагнетаемость и применяемым для увеличения извлечения сырой нефти из подземного углеводородсодержащего пласта. Согласно способам извлечения нефти из подземных углеводородсодержащих пластов, водная жидкость для заводнения содержит воду для нагнетания и регулирующий подвижность агент, при этом указанный регулирующий подвижность агент содержит поперечно-сшитые водорастворимые полимеры, при этом поперечные связи разрываются с образованием водорастворимого полимера, содержащего меньшее количество поперечных связей. Водная жидкость для заводнения при нагнетании в скважину может иметь коэффициент фильтрации от примерно 0,8 до примерно 1,1, от 0,95 до примерно 1,2 или от примерно 1 до примерно 1,2 и скорость потока по меньшей мере 0,1 г/с при размере мембранного фильтра 5 мкм и давлении 20 psi (примерно 138 кПа).

Кроме того, водная жидкость для заводнения при нагнетании в скважину может иметь коэффициент фильтрации от примерно 0,8 до примерно 1,1, от 0,95 до примерно 1,2 или от примерно 1 до примерно 1,2 и скорость потока по меньшей мере 0,1 г/с при размере мембранного фильтра 1,2 мкм и давлении 20 psi (примерно 138 кПа).

Сшивающие агенты могут разлагаться за счет разрушения одной или более из поперечных связей между полимерными нитями под действием тепла, гидролиза, катализа, ферментативного катализа, окисления, света, восстановления, рН, биологического воздействия, электролиза или их комбинации.

Поперечные связи могут подвергаться гидролизу, что позволяет изменить вязкость композиции после ее нагнетания в подземный углеводородсодержащий пласт.

Регулирующий подвижность агент может содержать эмульсию, состоящую из водной фазы и масляной фазы, при этом водная фаза содержит поперечно-сшитый водорастворимый полимер и масляная фаза содержит углеводородное масло и поверхностно-активное вещество, при этом указанное поверхностно-активное вещество содержит высокомолекулярные структурированные сложные мультэффиры и/или простые мультэффиры полиола.

Водная жидкость для заводнения содержит эмульсию, состоящую из водной фазы и масляной фазы, при этом водная фаза содержит поперечно-сшитый водорастворимый полимер и масляная фаза содержит углеводородное масло и эмульгирующее поверхностно-активное вещество или смесь поверхностно-активных веществ. Эмульгирующее поверхностно-активное вещество содержит высокомолекулярные структурированные сложные мультэффиры и/или простые мультэффиры полиола, при этом поперечные связи разрушаются с образованием водорастворимого полимера, содержащего меньшее количество поперечных связей, и водная жидкость для заводнения при нагнетании в скважину имеет коэффициент фильтрации от 1 до примерно 1,5 и скорость потока по меньшей мере 0,1 г/с при размере мембранного фильтра 5 мкм и давлении 20 psi (примерно 138 кПа).

Водная жидкость для заводнения при нагнетании в скважину может иметь коэффициент фильтрации от примерно 0,8 до примерно 1,4, от примерно 0,8 до примерно 1,3, от примерно 0,8 до примерно 1,2, от примерно 0,8 до примерно 1,2, от примерно 1 до примерно 1,4, от примерно 1 до примерно 1,3, от примерно 1 до примерно 1,2 или от примерно 1 до примерно 1,2 при размере мембранного фильтра 5 мкм и давлении 20 psi (примерно 138 кПа).

Высокомолекулярные структурированные сложные мультэффиры и/или простые мультэффиры полиола могут иметь молекулярную массу от примерно 950 дальтон до примерно 500000 дальтон, от примерно 950 дальтон до примерно 100000 дальтон, от примерно 950 дальтон до примерно 50000 дальтон, от примерно 950 дальтон до примерно 25000 дальтон, от примерно 950 дальтон до примерно 10000 дальтон, от примерно 950 дальтон до примерно 5000 дальтон, от примерно 950 дальтон до примерно 2500 дальтон, от примерно 1000 дальтон до примерно 10000 дальтон, от примерно 1500 дальтон до примерно 10000 дальтон, от примерно 2000 дальтон до примерно 10000 дальтон, от примерно 2500 дальтон до примерно 10000 дальтон, от примерно 3000 дальтон до примерно 10000 дальтон, от примерно 4000 дальтон до примерно 10000 дальтон или от примерно 5000 дальтон до примерно 10000 дальтон.

Высокомолекулярные структурированные сложные мультэффиры и/или простые мультэффиры полиола могут иметь молекулярную массу более примерно 900 дальтон, более примерно 1000 дальтон, более примерно 1500 дальтон, более примерно 2000 дальтон или более примерно 2500 дальтон.

Высокомолекулярное структурированное поверхностно-активное вещество может представлять собой жирную кислоту, сложный эфир жирной кислоты, спирт, алкилированный спирт, оксалкилированный спирт, алкилированный полиол, оксиалкилированный полиол, алкилированный амин, оксиалкилированный амин, алкилированный полиамин, оксиалкилированный полиамин, алкилированный амид, оксиалкилированный амид, алкилированный полиамид, оксиалкилированный полиамид, алкилированное серосодержащее соединение, оксиалкилированное серосодержащее соединение, алкилированное фосфорсодержащее соединение, оксиалкилированное фосфорсодержащее соединение, алкилированный по-

лимер на основе силикона, оксиалкилированный полимер на основе силикона или их комбинацию.

Высокомолекулярный структурированный сложный мультиэфир полиола может содержать полиоксиэтилен сорбитан диолеат, полиоксиэтилен сорбитан триолеат, полиоксиэтилен сорбитан тетраолеат, полиоксипропилен сорбитан диолеат, полиоксипропилен сорбитан триолеат, полиоксипропилен сорбитан тетраолеат, полиоксиэтилен сорбитан дистеарат, полиоксиэтилен сорбитан тристеарат, полиоксиэтилен сорбитан тетрастеарат, полиоксипропилен сорбитан дистеарат, полиоксипропилен сорбитан тристеарат, полиоксипропилен сорбитан тетрастеарат, сорбитол триолеат, сорбитол тетраолеат, сорбитол пентаолеат, сорбитол гексаолеат, сорбитол тристеарат, сорбитол тетрастеарат, сорбитол пентастеарат, сорбитол гексастеарат, полиоксиэтилен сорбитол диолеат, полиоксиэтилен сорбитол триолеат, полиоксиэтилен сорбитол тетраолеат, полиоксиэтилен сорбитол пентаолеат, полиоксиэтилен сорбитол гексаолеат, полиоксипропилен сорбитол диолеат, полиоксипропилен сорбитол триолеат, полиоксипропилен сорбитол тетраолеат, полиоксипропилен сорбитол пентаолеат, полиоксипропилен сорбитол гексаолеат, полиоксиэтилен сорбитол дистеарат, полиоксиэтилен сорбитол тристеарат, полиоксиэтилен сорбитол тетрастеарат, полиоксиэтилен сорбитол пентастеарат, полиоксиэтилен сорбитол гексастеарат, полиоксипропилен сорбитол дистеарат, полиоксипропилен сорбитол тристеарат, полиоксипропилен сорбитол тетрастеарат, полиоксипропилен сорбитол пентастеарат, полиоксипропилен сорбитол гексастеарат, сополимер поли(12-гидроксистеариновой кислоты) и полиэтиленоксида или их комбинация, структурированные простые мультиэфиры полиола могут содержать алкилированный полиглицерин, оксиалкилированный полиглицерин, алкилированный полигликозид, оксиалкилат полигликозид, алкилированный полисахарид, оксиалкилированный полисахарид или их комбинацию.

Эмульгирующее поверхностно-активное вещество или смесь поверхностно-активных веществ может иметь гидрофильно-липофильный баланс (HLB), составляющий по меньшей мере примерно 8, по меньшей мере примерно 9 или по меньшей мере примерно 10.

Кроме того, эмульгирующее поверхностно-активное вещество или смесь поверхностно-активных веществ может иметь HLB от примерно 8 до примерно 19,5; от примерно 9 до примерно 19,5; или от примерно 10 до примерно 19,5.

Эмульгирующее поверхностно-активное вещество может содержать полиоксиэтилен сорбитан триолеат, сополимер поли(12-гидроксистеариновой кислоты) и полиэтиленоксида, полиоксиэтилен сорбитол гексаолеат или их комбинацию.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать поверхностно-активное вещество, представляющее собой сорбитан моноолеат, сорбитан диолеат, сорбитан триолеат или их комбинацию.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать поверхностно-активное вещество, представляющее собой сорбитан моностеарат, сорбитан дистеарат, сорбитан тристеарат или их комбинацию.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать поверхностно-активное вещество с разветвленной структурой, сверхразветвленной структурой, дендримерной структурой или с комбинацией указанных структур.

Поверхностно-активное вещество может представлять собой неионогенное поверхностно-активное вещество, анионное поверхностно-активное вещество, катионное поверхностно-активное вещество, амфотерное поверхностно-активное вещество или их комбинацию.

По меньшей мере одно из поверхностно-активных веществ может представлять собой инвертирующее поверхностно-активное вещество.

Когда по меньшей мере одно из поверхностно-активных веществ представляет собой инвертирующее поверхностно-активное вещество, гидрофильно-липофильный баланс указанного инвертирующего поверхностно-активного вещества составляет (HLB) по меньшей мере примерно 8, по меньшей мере примерно 9 или по меньшей мере примерно 10.

Кроме того, HLB инвертирующего поверхностно-активного вещества может составлять от примерно 8 до примерно 19,5; от примерно 9 до примерно 19,5; или от примерно 10 до примерно 19,5.

Когда по меньшей мере одно из поверхностно-активных веществ представляет собой инвертирующее поверхностно-активное вещество, гидрофильно-липофильный баланс указанного инвертирующего поверхностно-активного вещества составляет (HLB) больше 10, предпочтительно больше 13.

Когда регулирующий подвижность агент содержит эмульсию, состоящую из водной фазы и масляной фазы, указанная водная фаза содержит поперечно-сшитый водорастворимый полимер и указанная масляная фаза содержит углеводородное масло и поверхностно-активное вещество, при этом средний размер водяных капелек в эмульсии составляет от примерно 0,01 мкм до примерно 100 мкм, от примерно 0,01 мкм до примерно 50 мкм, от примерно 0,01 мкм до примерно 40 мкм, от примерно 0,01 мкм до примерно 30 мкм, от примерно 0,01 мкм до примерно 20 мкм, от примерно 0,01 мкм до примерно 10 мкм, от примерно 0,01 мкм до примерно 5 мкм или от примерно 0,01 мкм до примерно 1 мкм или от примерно 0,01 мкм до примерно 0,1 мкм.

Когда регулирующий подвижность агент содержит эмульсию, состоящую из водной фазы и масляной фазы, указанная водная фаза содержит поперечно-сшитый водорастворимый полимер и указанная масляная фаза содержит углеводородное масло и поверхностно-активное вещество, при этом средний

размер водяных капелек в эмульсии составляет менее примерно 5 мкм, менее примерно 4 мкм, менее примерно 3 мкм, менее примерно 2 мкм или менее примерно 1 мкм или менее примерно 0,1 мкм.

Углеводородное масло может представлять собой минеральное масло, масло для получения биодизельного топлива, органический растворитель или т.п.

Регулирующий подвижность агент может представлять собой низковязкий раствор, устойчивый к падению вязкости, вызванному высоким сдвигом, испытываемым во время нагнетания. Но после нагнетания более высокая температура и более длительное время пребывания внутри подземного пласта способствуют гидролизу сшивающих агентов, что приводит к повышению вязкости раствора вследствие увеличения гидродинамического объема регулирующих подвижность агентов (поперечно-сшитых водорастворимых полимеров), которые не являются поперечно-сшитыми после гидролиза. Вязкость такого полученного раствора равна или выше вязкости раствора, содержащего практически идентичный полимер, в котором отсутствуют лабильные поперечные связи. Более высокая вязкость раствора, находящегося в пласте, обеспечивает его эффективное применение при осуществлении контроля подвижности углеводорода в пласте, улучшая вторичное/третичное извлечение углеводорода из пласта. Тем самым композиции согласно изобретению, после активации по времени путем нагревания/гидролиза обеспечивают величины вязкости в пластах, намного превышающие величины вязкости полимеров, применяемых ранее для извлечения углеводородов, которые могут гораздо быстрее разлагаться под влиянием сдвига при введении через ствол скважины.

Водорастворимые полимеры.

Поперечно-сшитые водорастворимые полимеры могут содержать термически лабильные, каталитически лабильные, лабильные под воздействием ферментов, лабильные под воздействием окисления/восстановления, оптически лабильные, лабильные при изменении pH, лабильные под воздействием времени старения, биологически лабильные, гидрофобно лабильные, гидролитически лабильные или электролитически лабильные поперечные связи. Кроме того, поперечное сшивание можно обеспечить путем физического переплетения полимерных цепей, переплетения которых подвергаются распутыванию после попадания полимера в коллектор.

Полимерную эмульсию можно получить, начиная с мономерной эмульсии, которую полимеризуют с получением водорастворимого полимера. Исходную мономерную эмульсию получают с помощью любого подходящего средства, например, путем применения эмульгирующих поверхностно-активных веществ (необязательно с помощью перемешивания с высоким сдвигом) или путем эмульгирования с инверсией фаз. Как правило, мономерная эмульсия представляет собой эмульсию вода-в-масле, но также можно использовать эмульсию масло-в-воде, бинепрерывную эмульсию, тройную эмульсию, гетерогенную эмульсию или любую их комбинацию. Конечным результатом после полимеризации исходной мономерной эмульсии является эмульсия вода-в-масле или микросуспензия набухающих в воде полимерных гранул, суспендированных в непрерывной масляной фазе. Полимерная эмульсия может представлять собой макроэмульсию, наноэмульсию, микроэмульсию или их комбинацию. Полимерную эмульсию применяют путем разбавления ее в воде для нагнетания и затем закачивания в нефтеносный коллектор. Как правило, полимерная эмульсия "инвертируется" или превращается в эмульсию с непрерывной водной фазой с помощью поверхностно-активного вещества с высоким HLB и высокого сдвига во время процесса разбавления. Однако такая стадия "инверсии" не является необходимой, если свойства готовой эмульсии позволяют ей проходить через коллектор без предварительной инверсии. В таком последнем случае предполагается, что эмульсия будет инвертироваться в коллекторе, вызывая увеличение вязкости нагнетаемой жидкости.

Водорастворимый полимер может представлять собой синтетический полимер или он может представлять собой биополимер. Обычный синтетический полимер, применяемый в качестве регулирующего подвижность полимера, представляет собой анионный высокомолекулярный полиакриламид, полученный путем сополимеризации акриламида с анионным мономером, таким как акрилат натрия или 2-акриламидо-2-метилпропансульфонат натрия. Примером биополимера, который применяли в качестве регулирующего подвижность полимера, является ксантан. Другие биополимеры, такие как диутан или шизофиллан, также можно использовать в качестве регулирующих подвижность полимеров.

Регулирующий подвижность полимер также может содержать поперечно-сшивающий мономер, активирующийся при изменении pH (т.е. лабильный при изменении pH). pH-Активируемый сшивающий агент может содержать в сшивающем агенте функциональную группу алкилбороновой кислоты. Алкилбороновые кислоты, арилбороновые кислоты и алкенилбороновые кислоты вместе с боратными солями образуют при высоком pH боратные сложные эфиры с полимерами, содержащими по меньшей мере один диол или 1,2-визинил-диола, или с полиолом в качестве сшивающего агента и, таким образом, они могут служить в качестве pH-активируемых поперечных связей. Например, если pH коллектора составляет примерно 7 или ниже, боратная сложноэфирная поперечная связь будет расщепляться при гидролизе. 4-Винилфенилбороновая кислота представляет собой пример мономера, который можно ввести в полимер с тем, чтобы он служил в качестве полимерного, pH-активируемого сшивающего агента, образующего поперечные связи с 1,2-диол-содержащими биополимерами.

Кроме того, ионно поперечно-сшитые полимеры можно также получить из общепринятых регули-

рующих подвижность полимеров путем комбинирования их с ионным сшивающим агентом, который будет поперечно сшивать полимер таким образом, что поперечные связи будут диссоциировать или разрушаться после нагнетания полимерного/ионного сшивающего агента в пласт. Количество сшивающего агента и соотношение сшивающий агент/полимер можно регулировать таким образом, чтобы ионные поперечные связи были стабильными в готовой форме полимера или образовывались при нагнетании полимера в пласт, но были нестабильными и разрушались после прохождения полимером точек сдвига во время нагнетания и поступления в коллектор. В этом случае нестабильность поперечной связи будет активироваться вследствие изменения в среде сшивающего агента/полимера при нагнетании (т.е. изменения концентрации, солености, температуры, pH и т.п.). Примеры ионных сшивающих агентов, которые можно использовать таким образом, включают ионы многовалентных металлов, такие как цирконий, хром, кальций, литий, цезий и алюминий, или полиэлектролиты, такие как водорастворимые полимеры, обладающие катионными зарядами (т.е. катионный полиамин (полиEPI-DMA) или хлорид полидиаллил диметиламмония (полиDADMAC)). Примеры таких полимеров включают, но не ограничиваются ими, полимеры, полученные из аминокислотных мономеров, таких как N,N-диметиламин, азиридин, N,N-диметиламиноэтилакрилат или его кватернизованная соль, N,N-диметиламиноэтилметакрилат или его кватернизованная соль, N,N-диметиламиноэтилметакрилат или его кватернизованная соль, N,N-диметиламинопропилакриламид или его кватернизованная соль, N,N-диметиламинопропилметакриламид или его кватернизованная соль, хлорид N,N-диметилдиаллиламмония, N,N-диаллиламин. При подходящих условиях указанные типы ионных сшивающих агентов образуют ионные поперечные связи с типичными анионными полиакриламидными регулирующими подвижность полимерами путем комплексообразования или кулоновского взаимодействия. Например, смесь сополимера поли(акриламида/акрилата натрия) с концентрацией примерно от 100 до 10000 ppm может образовать в морской воде подходящие поперечные связи с цирконием с концентрацией примерно от 3 до 300 ppm.

В частности, лабильные поперечно-сшитые мономерные звенья разрушаются при воздействии стимула, такого как изменение температуры или химической среды (например, pH, концентрации или ионной силы). Например, водорастворимые полимеры могут быть введены в водную жидкость для заводнения и могут подвергаться гидролизу после введения водной жидкости для заводнения в подземный углеводородсодержащий пласт. Лабильные поперечно-сшитые мономерные звенья можно подвергнуть поперечному сшиванию с помощью ковалентно гидролизуемого сшивающего агента или посредством ионных взаимодействий между мономерным звеном, содержащим заряженный гидролизуемый фрагмент и мономерным звеном, имеющим противоположный заряд, или посредством гидрофобных взаимодействий, возникающих при применении гидролитически лабильного гидрофобного мономера.

При растворении указанных полимеров в водном растворе они обеспечивают водный полимерный раствор со значительным сопротивлением сдвигу, а также сравнительно низкой вязкостью. Если водный раствор подвергают воздействию измененных условий, таких как введение в подземный пласт, или повышенных температур, вязкость может возрастать до величины, большей чем вязкость исходного раствора или до величины, большей чем вязкость водного раствора, содержащего тот же полимер, в котором отсутствуют гидролизуемые поперечные связи.

Водорастворимые полимеры согласно настоящему изобретению могут содержать от примерно 1 мол.% до примерно 99 мол.% акриламидных мономерных звеньев. Например, полимер может содержать акриламидные мономеры в количестве примерно 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 или 99 мол.%. Водорастворимые полимеры могут содержать от примерно 20 мол.% до примерно 80 мол.% акриламидных мономеров. Кроме того, водорастворимые полимеры содержат от примерно 60 мол.% до примерно 80 мол.% акриламидных мономеров.

Водорастворимый полимер может содержать дополнительные мономерные звенья, которые можно выбрать из группы, состоящей из акриловой кислоты или ее соли, метакриловой кислоты или ее соли, 2-акриламидо-2-метилпропан сульфоновой кислоты или ее соли, акролеина, стирол сульфоновой кислоты или ее соли, N-винилформамида, N-винилпирролидона, N,N-диметиламиноэтилакрилата или его кватернизованной соли, N,N-диметиламиноэтилметакрилата или его кватернизованной соли, N,N-диметиламинопропилакриламида или его кватернизованной соли, N,N-диметиламинопропилметакриламида или его кватернизованной соли, хлорида N,N-диметилдиаллиламмония, N,N-диаллиламина и гидрофобного мономера, такого как лаурилметакрилат. Например, водорастворимый сополимер может дополнительно содержать мономерные звенья, выбранные из группы, состоящей из акриловой кислоты или ее соли, 2-акриламидо-2-метилпропан сульфоновой кислоты или ее соли, 2-акриламидо-трет-бутил сульфоновой кислоты (ATBS) или ее соли, акролеина, четвертичной соли метилхлорида диметиламиноэтилакрилата (DMAEA.MCQ) и четвертичной соли метилхлорида диметиламиноэтилметакрилата (DMAEM.MCQ).

Если присутствуют, каждое из мономерных звеньев, описанных в настоящем документе, может быть введено в полимер в количестве от примерно 1 мол.% до примерно 99 мол.%. Например, полимер может содержать примерно 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25,

26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 или 99 мол.% перечисленных выше мономерных звеньев. Водорастворимые полимеры могут содержать от примерно 10 мол.% до примерно 60 мол.% перечисленных выше мономерных звеньев. Водорастворимые полимеры могут содержать от примерно 20 мол.% до примерно 40 мол.% перечисленных выше мономерных звеньев.

Водорастворимый полимер может представлять собой гомополимер (например, гомополимер акриламида) или сополимер или терполимер. В случае сополимеров и терполимеров полимер может представлять собой любую форму сополимера или терполимера, например представлять собой чередующийся сополимер, периодический сополимер, статистический сополимер или блок-сополимер (например, диблок-сополимер или триблок-сополимер).

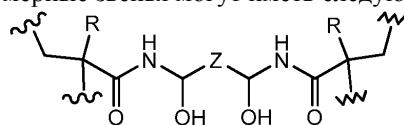
Полимер может представлять собой линейный полимер или разветвленный полимер (например, сверхразветвленный полимер или дендритный полимер).

После воздействия на раствор, содержащий водорастворимый полимер, внешним стимулом, таким как повышение температуры или изменение химической среды, например изменение pH, концентрации или ионной силы (например, после нагнетания в подземный пласт), и гидролиза любых поперечно-сшитых мономерных звеньев, водорастворимый полимер согласно изобретению может иметь молекулярную массу более примерно 500 кДа или от примерно 500 кДа до примерно 50000 кДа или от примерно 1000 кДа до примерно 25000 кДа. Например, молекулярная масса водорастворимого полимера может составлять примерно 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700, 3800, 3900, 4000, 4100, 4200, 4300, 4400, 4500, 4600, 4700, 4800, 4900, 5000, 5100, 5200, 5300, 5400, 5500, 5600, 5700, 5800, 5900, 6000, 6100, 6200, 6300, 6400, 6500, 6600, 6700, 6800, 6900, 7000, 7100, 7200, 7300, 7400, 7500, 7600, 7700, 7800, 7900, 8000, 8100, 8200, 8300, 8400, 8500, 8600, 8700, 8800, 8900, 9000, 9100, 9200, 9300, 9400, 9500, 9600, 9700, 9800, 9900, 10000, 11000, 12000, 13000, 14000, 15000, 16000, 17000, 18000, 19000, 20000, 21000, 22000, 23000, 24000, 25000, 26000, 27000, 28000, 29000, 30000, 31000, 32000, 33000, 34000, 35000, 36000, 37000, 38000, 39000, 40000, 41000, 42000, 43000, 44000, 45000, 46000, 47000, 48000, 49000 или 50000 кДа. Молекулярные массы могут быть выше 50000 кДа, в случае когда некоторые из поперечных связей остаются негидролизованнами.



После нагнетания в подземный углеводородсодержащий пласт и гидролиза любых поперечно-сшитых мономерных звеньев водорастворимый полимер согласно изобретению может иметь уровень заряда (например, уровень анионного заряда) от примерно 10 мол.% до примерно 75 мол.%. Например, уровень заряда водорастворимого полимера может составлять примерно 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74 или 75 мол.%. Уровень заряда водорастворимых полимеров может составлять от примерно 10 мол.% до примерно 60 мол.%. В частности, уровень заряда водорастворимых полимеров может составлять от примерно 10 мол.% до примерно 40 мол.%.

Водорастворимые полимеры могут содержать мономерные звенья, которые поперечно сшиты с помощью ковалентного гидролизуемого сшивающего агента. В качестве примера гидролизуемой ковалентной поперечной связи, два мономерных звена можно поперечно сшить с помощью фрагмента, содержащего по меньшей мере одну гидролизуемую группу, такую как сложноэфирную группу, карбонат, оксалат, ацеталь, гемиацеталь, гемиаминаль или т.п. Поперечно-сшивающий фрагмент может содержать до примерно 1000 составляющих атомов и может включать линейные и/или разветвленные цепи, кольцевые структуры и необязательные заместители. Можно использовать любой подходящий фрагмент, способный поперечно сшивать два мономерных звена и содержащий по меньшей мере одну гидролизуемую группу.

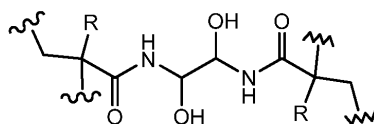
Ковалентно связанные мономерные звенья могут иметь следующую формулу (IIa):



(IIa),

где каждый R независимо выбирают из группы, состоящей из -H и -CH₃;
Z выбирают из группы, состоящей из связи и C₁-C₁₂-алкиленильной группы; и
каждый  изображает место присоединения к первой основной цепи полимера; и
каждый  изображает место присоединения к первой основной цепи полимера или ко второй основной цепи полимера.

Согласно одному из вариантов реализации формулы (IIa) ковалентно связанные мономерные звенья могут иметь следующую формулу (IIb):



(IIb).

Перечисленные выше поперечно-сшитые мономерные звенья можно получить несколькими различными способами. Например, два акриламидных или метакриламидных мономерных звена можно поперечно сшить путем добавления диальдегидного соединения в раствор полимера. Подходящее диальдегидное соединение включает, но не ограничивается ими, глиоксаль, глутаральдегид, диальдегидный крахмал или любое соединение, содержащее две или более альдегидных групп.

Гидролизруемые ковалентно поперечно-сшитые мономерные звенья включают в полимер, либо путем введения бифункционального гидролизруемого мономерного звена при полимеризации либо путем добавления диальдегидного соединения в качестве сшивающего агента, при этом поперечно-сшитые мономерные звенья могут быть введены в полимер в количестве от примерно 0,1 ppm до примерно 20000 ppm в расчете на массу полимера. Например, поперечно-сшитые мономерные звенья могут быть введены в полимер в количестве от примерно 0,1 ppm до примерно 10000 ppm, от примерно 0,1 ppm до примерно 5000 ppm, от примерно 0,1 ppm до примерно 1000 ppm или от примерно 0,1 ppm до примерно 100 ppm. Например, поперечно-сшитые мономерные звенья могут быть введены в полимер в количестве примерно 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 10000, 11000, 12000, 13000, 14000, 15000, 16000, 17000, 18000, 19000 или 20000 ppm.

Водорастворимые полимеры можно синтезировать с помощью любого способа, известного в данной области техники, такого как, например, радикальная полимеризация. Например, соответствующие полимеры можно получить посредством свободнорадикальной полимеризации акриламида и других виниловых мономеров, в том числе необязательно гидролизруемого поперечно-сшивающего мономера, такого как глиоксаль бис(акриламид)). Необязательно можно добавлять и другие добавки, в том числе добавки, которые могут образовывать в полимере требуемые гидролизруемые поперечные связи перед, во время или после реакции полимеризации.

Кроме того, полимер можно получить в форме сухого полимера, полимера, полученного полимеризацией в эмульсии масло-в-воде, или в виде полимера, полученного полимеризацией в инвертной эмульсии.

Раствор мономеров можно суспендировать в не смешивающемся с водой растворителе, таком как углеводородное масло, вместе с высокомолекулярным структурированным поверхностно-активным веществом, описанным в настоящем документе. Затем инициируют полимеризацию путем добавления небольшого количества инициатора свободнорадикальной полимеризации.

Инициаторы свободнорадикальной полимеризации обычно разлагаются с образованием свободных радикалов посредством термических, фотохимических, окислительно-восстановительных или гибридных механизмов. Один из примеров термического инициатора включает, но не ограничивается ими, азосоединения, такие как 2,2'-азобисизобутиронитрил. Пример окислительно-восстановительного инициатора включает, но не ограничивается ими, трет-бутилгидропероксид/ион двухвалентного железа и персульфат аммония/бисульфит натрия.

Реакцию полимеризации чаще всего проводят в диапазоне температур от примерно 10°C до примерно 110°C.

После завершения реакции полимеризации для уменьшения содержания остаточного мономера в продукте можно осуществить необязательную стадию. Такую стадию выполняют, при необходимости, путем нагревания продукта реакции в течение дополнительного времени или путем добавления дополнительных инициаторов или других добавок, которые будут взаимодействовать с остаточным мономером, или путем комбинации обоих способов. Необязательно, дополнительные технологические стадии можно осуществлять, например, для регулирования pH продукта или удаления воды или других растворителей из продукта реакции для получения твердого полимерного продукта. Таким образом, форма конечного полимерного продукта определяется выбором формулы и применяемых технологических стадий, так что можно получить полимерный продукт, содержащий жидкий раствор, жидкую эмульсию или сухое твердое вещество.

Для эффективного вытеснения сырой нефти из подземного углеводородсодержащего пласта с применением способов, обсуждаемых выше, водная жидкость для заводнения имеет достаточно высокую вязкость. При нагнетании в подземный пласт низковязкая жидкость для заводнения может искать путь наименьшего сопротивления в коллекторской породе и может таким образом обходить большие количества нефти. При повышении вязкости до значения, приближающегося к вязкости нефти, подвижность водной жидкости для заводнения уменьшается, и она более эффективно вытесняет нефть из пласта. Поэтому водная жидкость для заводнения согласно настоящему изобретению содержит высокомолекулярный водорастворимый полимер, который после активации в подземном пласте (как будет дополнительно описано ниже) имеет большой гидродинамический объем, который оказывает основное влияние на объ-

емную вязкость такого раствора. Высокая объемная вязкость жидкости для заводнения способствует вытеснению нефти из пласта в конечном счете в один или более производственных резервуаров.

Хотя высокая объемная вязкость является желательной, когда водная жидкость для заводнения находится в подземном углеводородсодержащем пласте, высоковязкие растворы тяжело нагнетать в пласт с достаточно высокой скоростью. Таким образом, желательной является фильтруемость водной жидкости для заводнения, как описано выше.

Кроме того, водорастворимые полимеры могут подвергаться значительной сдвиговой деформации во время процесса нагнетания, что приводит к уменьшению молекулярной массы и гидродинамического объема полимера и вязкости водной жидкости для заводнения, что в конечном счете влияет на вытеснение нефти. Таким образом, водная жидкость для заводнения содержит высокомолекулярные, сдвигоустойчивые полимеры, которые перед нагнетанием водной жидкости для заводнения в подземный пласт временно находятся в поперечно-сшитом состоянии. Размер капелек эмульсии преимущественно влияет на способность водной жидкости для заводнения нагнетаться в углеводородсодержащий пласт. Такие свойства обеспечивают большее удобство нагнетания вниз в ствол скважины и также придают полимеру значительное сопротивление сдвигу.

После достижения водной жидкости для заводнения подземных пластов поперечные связи гидролизуются с течением времени и после воздействия более высоких температур в пласте указанные поперечные связи подвергаются дополнительному гидролизу, так что высокомолекулярные полимеры перестают быть поперечно-сшитыми. Удаление поперечных связей приводит к увеличению гидродинамического объема, что приводит к вязкости, равной или большей вязкости водной жидкости для заводнения перед нагнетанием. Далее высоковязкая водная жидкость для заводнения может эффективно вытеснять углеводороды из подземного пласта.

Водная жидкость для заводнения.

Водная жидкость для заводнения содержит воду для нагнетания и регулирующий подвижность агент. Регулирующий подвижность агент содержит поперечно-сшитый водорастворимый полимер, как описано выше.

Перед нагнетанием вязкость водной жидкости для заводнения может составлять от примерно 0 сП до примерно 100 сП. После нагнетания водной жидкости для заводнения в углеводородсодержащий подземный пласт вязкость указанной водной жидкости для заводнения может составлять от примерно 1 сП до примерно 5000 сП. Такое повышение вязкости связано с разложением поперечно-сшитого водорастворимого полимера, в котором происходит разрушение поперечных связей, что приводит к образованию водорастворимого полимера, который не является поперечно-сшитым или имеет меньшее количество поперечных связей, чем поперечно-сшитый водорастворимый полимер перед нагнетанием.

Водная жидкость для заводнения может содержать гидролизуемые поперечно-сшитые мономерные звенья. Гидролизуемые поперечно-сшитые мономерные звенья гидролизуются после нагнетания водной жидкости для заводнения в углеводородсодержащий подземный пласт, при этом вязкость раствора после гидролиза является примерно такой же или выше вязкости композиции перед нагнетанием.

Водорастворимый полимер может быть введен в водную жидкость для заводнения в количестве от примерно 100 ppm до примерно 10000 ppm. Например, полимер может быть введен в водную жидкость для заводнения в количестве примерно 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500, 6000, 6500, 7000, 7500, 8000, 8500, 9000, 9500 или 10000 ppm. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения водорастворимый полимер может быть введен в водную жидкость для заводнения в количестве от примерно 100 ppm до примерно 3000 ppm.

Перед нагнетанием в подземный пласт вязкость водной жидкости для заводнения может составлять от примерно 0 сП до примерно 100 сП. Например, вязкость водной жидкости для заводнения может составлять примерно 0, 0,001, 0,01, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 или 100 сП. Кроме того, вязкость водной жидкости для заводнения может составлять от примерно 0,001 сП до примерно 100 сП; от примерно 0,01 сП до примерно 100 сП; или от примерно 0,1 сП до примерно 20 сП. Вязкость водной жидкости для заводнения может предпочтительно составлять от примерно 0,1 сП до примерно 10 сП.

После воздействия стимулом или изменения условий, таких как температура, pH, концентрация, содержание соли или т.п. (например, при нагнетании в подземный пласт или добавлении в синтетическую морскую воду), вязкость водной жидкости для заводнения может быть примерно такой же или выше вязкости водной жидкости для заводнения перед воздействием стимулом или вязкость может быть примерно такой же или выше вязкости водной жидкости для заводнения, содержащей соответствующий водорастворимый полимер, в котором отсутствуют гидролизуемые поперечные связи. Например, после нагнетания вязкость водной жидкости для заводнения может составлять от примерно 1 сП до примерно 5000 сП, например 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 2100, 2200, 2300, 2400, 2500, 2600, 2700, 2800, 2900, 3000, 3100, 3200, 3300, 3400, 3500, 3600, 3700, 3800, 3900, 4000, 4100, 4200, 4300, 4400, 4500, 4600, 4700, 4800, 4900 или 5000 сП.

Водные жидкости для заводнения, содержащие водорастворимые полимеры, описанные выше, остаются водорастворимыми после введения в подземный пласт. После нагнетания в пласт окружающие условия в пласте вызывают гидролиз поперечных связей в водорастворимых полимерах, описанных выше, обеспечивая вязкую водную жидкость для заводнения. Для улучшения с помощью водной жидкости для заводнения подвижности нефти в пласте и улучшения эффективности вытеснения нефти при заводнении с применением водного полимера водорастворимый полимер, обеспечивающий вязкость жидкости для заводнения, должен обладать способностью свободно перемещаться через пласт, не блокируя поры пласта.

Соответственно регулирующие подвижность агенты, такие как водорастворимые полимеры, описанные выше, остаются водорастворимыми и не препятствуют протеканию в пласте водной жидкости для заводнения. Общепризнанное лабораторное испытание для измерения способности водной жидкости для заводнения перемещаться через подземный пласт без закупорки пор пласта называют испытанием на коэффициент фильтрации. Пример такого типа испытания описан в стандартах Американского нефтяного института RP 63. В испытании на коэффициент фильтрации объем при нормальных условиях водной жидкости для заводнения с определенной концентрацией полимера пропускают через фильтр при постоянном давлении. После того, как определенные объемы раствора прошли через фильтр регистрируют время, требуемое для прохождения раствора через указанный фильтр. Коэффициент фильтрации рассчитывают, как отношение времени фильтрации для конечной части раствора относительно времени фильтрации для исходной части раствора равного объема. В идеале, водная жидкость для заводнения должна проходить через фильтр с постоянной скоростью на протяжении всего испытания, не вызывая закупоривание пор во время фильтрации, так что коэффициент фильтрации должно быть равен единице. Однако фактический измеренный коэффициент фильтрации обычно больше единицы, поэтому верхний предел коэффициента фильтрации при определенном наборе условий обычно используют для определения пригодности водной жидкости для заводнения для применения при контроле подвижности.

Водная жидкость для заводнения при нагнетании в скважину может иметь коэффициент фильтрации от примерно 0,8 до примерно 1,5, от примерно 0,8 до примерно 1,2, от примерно 0,8 до примерно 1,2, от примерно 0,95 до примерно 1,5, от примерно 0,95 до примерно 1,2, от примерно 0,95 до примерно 1,2, от примерно 1 до примерно 1,5, от 1 до примерно 1,4, от 1 до примерно 1,3, от 1 до примерно 1,2 или от 1 до примерно 1,2 при размере мембранного фильтра 5 мкм и давлении 20 psi (примерно 138 кПа).

Водная жидкость для заводнения содержит водорастворимые полимеры, описанные выше, и проявляет повышенное сопротивление сдвигу. Полимеры, применяемые для контроля подвижности при повышенной нефтеотдаче, обычно представляют собой высокомолекулярные, непоперечно-сшитые полимеры, чувствительные к сдвиговым силам, которые испытывает полимерсодержащая водная жидкость для заводнения при ее нагнетании в пласт и при ее перемещении в пласте вблизи ствола скважины. Любые труднопроходимые участки в такой области с высокой скоростью потока могут вызвать индуцированную сдвигом механическую деструкцию молекулярной массы полимера, что приводит к нежелательному понижению вязкости водной жидкости для заводнения. Высокомолекулярные вязкие полимерные растворы такого типа, необходимые для контроля подвижности, являются особенно чувствительными к механической деструкции при сдвиговых напряжениях. Даже если предпринимаются технические меры для минимизации механической деструкции при сдвиговых напряжениях нагнетаемой водной жидкости для заводнения, потеря вязкости до 25% от исходной вязкости полимера не является необычной при сдвиговой деформации, при этом возможной является гораздо большая потеря вязкости, до примерно 80% или более.

Индуцированное сдвигом падение вязкости жидкости можно измерить с помощью производственного общепринятого испытания, такого как испытание, описанное в стандартах Американского нефтяного института RP 63, в котором водную жидкость для заводнения пропускают через небольшое отверстие при высоком давлении. Для определения величины механической деструкции при сдвиговых напряжениях вязкости жидкости для заводнения измеряют разницу в вязкости жидкости до и после труднопроходимого участка. Альтернативно простое испытание с применением смесителя Уоринга можно использовать для индуцирования механической деструкции при сдвиговых напряжениях водной жидкости для заводнения. Величину потери вязкости, испытываемую при увеличении времени сдвига в смесителе, можно измерить и использовать для определения относительной прочности на сдвиг жидкостей для заводнения, содержащих разные типы полимеров.

Водные жидкости для заводнения, содержащие водорастворимые полимеры, могут проявлять значительное сопротивление сдвигу. Например, при воздействии условий сдвига, таких как испытание с применением смесителя, стандартное испытание RP 63 или нагнетание в подземный пласт, водные жидкости для заводнения согласно настоящему изобретению могут подвергаться потери вязкости, составляющей менее 50%, менее 49%, менее 48%, менее 47%, менее 46%, менее 45%, менее 44%, менее 43%, менее 42%, менее 41%, менее 40%, менее 39%, менее 38%, менее 37%, менее 36%, менее 35%, менее 34%, менее 33%, менее 32%, менее 31%, менее 30%, менее 29%, менее 28%, менее 27%, менее 26%, менее 25%, менее 24%, менее 23%, менее 22%, менее 21%, менее 20%, менее 19%, менее 18%, менее 17%, менее 16%, менее 15%, менее 14%, менее 13%, менее 12%, менее 11%, менее 10%, менее 9%, менее 8%,

менее 7%, менее 6%, менее 5%, менее 4%, менее 3%, менее 2% или менее 1%.

При добавлении к водорастворимому полимеру водная жидкость для заводнения необязательно может дополнительно содержать одну или более добавок. Подходящие добавки включают, но не ограничиваются ими, ингибитор асфальтена, ингибитор парафина, ингибитор коррозии, ингибитор отложений, эмульгатор, водоосветлитель, диспергатор, реагент для разрушения эмульсий, сероводородный поглотитель, усилитель поглощения сероводорода, ингибитор образования гидратов газа, биоцид, модификатор pH, поверхностно-активное вещество, антиоксидант или растворитель.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать ингибитор коррозии. Подходящий ингибитор коррозии включает, но не ограничивается ими, амидоамин, четвертичный амин, амид, фосфатный эфир или их комбинацию.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать ингибитор отложений. Подходящий ингибитор отложений включает, но не ограничивается ими, фосфат, фосфатный эфир, фосфорную кислоту, фосфонат, фосфоновую кислоту, полиакриламид, соль сополимера акриламидо-метилпропансульфоната/акриловой кислоты (AMPS/AA), фосфинированный малеиновый сополимер (PHOS/MA), соль терполимера полималеиновой кислоты/акриловой кислоты/акриламидо-метилпропансульфоната (PMA/AMPS) или их комбинацию.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать эмульгатор. Подходящий эмульгатор включает, но не ограничивается ими, соль карбоновой кислоты, продукт реакции ацилирования карбоновой кислоты или ангидрида карбоновой кислоты и амина, алкильное, ацильное или амидное производное сахара (алкилсахаридный эмульгатор) или их комбинацию.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать водоосветлитель. Подходящий водоосветлитель может включать, но не ограничивается ими, неорганическую соль металла, такую как алюмокалиевые квасцы, хлорид алюминия и алюминия хлоргидрат, или органический полимер, такой как полимер на основе акриловой кислоты, полимер на основе акриламида, полимеризованный амин, алканоламин, тиокарбамат и катионный полимер, такой как хлорид диаллилдиметиламмония (DADMAC).

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать диспергатор. Подходящий диспергатор может включать, но не ограничивается ими, алифатическую фосфоновую кислоту, содержащую от 2 до 50 атомов углерода, такую как гидроксипентилдифосфоновая кислота и аминоксилфосфоновая кислота, например, полиаминометилен фосфонат, содержащий от 2 до 10 атомов азота, при этом, например, каждый указанный атом азота несет по меньшей мере одну группу метиленфосфоновой кислоты; примеры последнего соединения представляют собой этилендиамин тетра(метиленфосфонат), диэтилен-триамин пента(метиленфосфонат) и триамин- и тетрамин-полиметилен фосфонаты, содержащие от 2 до 4 метиленовых групп между каждым атомом азота, при этом по меньшей мере две из числа метиленовых групп в каждом фосфонате являются различными. Другие подходящие диспергирующие агенты включают лигнин или производное лигнина, такое как лигносульфонат, и нафталин сульфоновую кислоту и производное.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать реагент для разрушения эмульсий. Подходящий реагент для разрушения эмульсий может включать, но не ограничивается ими, додецилбензилсульфоновую кислоту (DDBSA), натриевую соль ксилосулфоновой кислоты (NAXSA), эпоксилированное и пропоксилированное соединение, анионное поверхностно-активное вещество, катионное поверхностно-активное вещество, неионогенное поверхностно-активное вещества, смолу, такую как фенольная смола или эпоксидная смола.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать сероводородный поглотитель. Подходящий дополнительный сероводородный поглотитель может включать, но не ограничивается ими, окислитель (например, неорганический пероксид, такой как пероксид натрия или диоксид хлора), альдегид (например, содержащий от 1 до 10 атомов углерода, такой как формальдегид или глютаральдегид или (мет)акролеин), триазин (например, моноэтаноламин триазин и монометиламин триазин), глиоксаль или их комбинацию. Добавление монометиламин (ММА) триазинов может привести к уменьшению или устранению неприятных запахов ММА.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать ингибитор образования гидратов газа. Подходящий ингибитор образования гидратов газа может включать, но не ограничивается ими, термодинамический ингибитор (ТНИ), кинетический ингибитор (КНИ), агент против агломерации (АА) или их комбинацию. Подходящий термодинамический ингибитор может включать, но не ограничивается ими, соль NaCl, соль KCl, соль CaCl₂, соль MgCl₂, соль NaBr, формиатный солевой раствор (например, формиат калия), полиол (такой как глюкоза, сахароза, фруктоза, мальтоза, лактоза, глюконат, моноэтиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, монопропиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, тетрапропиленгликоль, монобутиленгликоль, дибутуленгликоль, трибутиленгликоль, глицерин, диглицерин, триглицерин, сахарный спирт (например, сорбитол, маннитол)), метанол, пропанол, этанол, простой эфир гликоля (такой как монометиловый эфир диэтиленгликоля, монобутиловый эфир этиленгликоля), алкиловый или циклический сложный эфир спирта (такой как этиллактат, бутиллактат, метилэтилбензоат) или их комбинацию. Подходящий кинетический ингибитор и агент против агломера-

ции включает, но не ограничивается ими, полимер, сополимеры, полисахарид (такой как гидроксипропилцеллюлоза (НЕС), карбоксиметилцеллюлоза (СМС), крахмал, производные крахмала и ксантан), лактам (такой как поливинилкапролактан, поливиниллактан), пирролидон (такой как поливинилпирролидон с разными молекулярными массами), поверхностно-активное вещество (такое как соль жирной кислоты, этоксилированный спирт, пропоксилированный спирт, эфир сорбитана, этоксилированный эфир сорбитана, полиглицериновый эфир жирной кислоты, алкилглюкозид, алкилполиглюкозид, алкилсульфат, алкилсульфонат, сульфонат алкилового эфира, ароматический алкилсульфонат, алкилбетаин, алкиламинобетаин), диспергатор на основе углеводорода (такой как лигносульфонат, иминодисукцинат, полиаспарат), аминокислоту, белки или их комбинацию.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать биоцид. Можно использовать любой биоцид, подходящий для работы на нефтепромыслах. Биоцид может быть введен в композицию в количестве от примерно 0,1 ppm до примерно 1000 ppm, например 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 или 1000 ppm.

Подходящий биоцид включает, но не ограничивается ими, окисляющий или неокисляющий биоцид. Подходящий неокисляющий биоцид включает, например, аминное соединение (например, соединение четвертичного амина и кокодиамин), галогенированное соединение (например, бронопол и 2,2-дибром-3-нитрилопропионамид (DBNPA)), соединение серы (например, изотиазолон, карбамат и метронидазол) и четвертичную соль фосфония (например, сульфат тетракис(гидроксиметил)фосфония (THPS)). Подходящий окисляющий биоцид включает, например, гипохлорит натрия, трихлоризоциануровую кислоту, дихлоризоциануровую кислоту, гипохлорит кальция, гипохлорит лития, хлорированный гидантоин, стабилизированный гипобромит натрия, активированный бромид натрия, бромированный гидантоин, диоксид хлора, озон, пероксид или их комбинацию.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать модификатор pH. Подходящий модификатор pH включает, но не ограничивается ими, гидроксид щелочного металла, карбонат щелочного металла, бикарбонат щелочного металла, гидроксид щелочноземельного металла, карбонат щелочноземельного металла, бикарбонат щелочноземельного металла или их комбинацию. Типичные модификаторы pH включают NaOH, KOH, Ca(OH)₂, CaO, Na₂CO₃, KHCO₃, K₂CO₃, NaHCO₃, MgO и Mg(OH)₂.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать поверхностно-активное вещество. Поверхностно-активное вещество может представлять собой катионное поверхностно-активное вещество, анионное поверхностно-активное вещество, амфотерное поверхностно-активное вещество, цвиттерионное поверхностно-активное вещество или неионогенное поверхностно-активное вещество. Поверхностно-активное вещество может способствовать улучшению извлечения нефти из пласта. Поверхностно-активное вещество может быть введено в водную жидкость для заводнения в количестве от примерно 100 ppm до примерно 10000 ppm, например 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000 или 10000 ppm.

Подходящее поверхностно-активное вещество включает, но не ограничивается ими, анионное поверхностно-активное вещество, катионное поверхностно-активное вещество или неионогенное поверхностно-активное вещество. Анионное поверхностно-активное вещество может представлять собой алкиларилсульфонат, олефин сульфат, парафин сульфат, сульфат спирта, эфирсульфат спирта, алкилкарбоксилат, карбоксилат простого алкилового эфира, алкиловый и этоксилированный алкиловый фосфатный эфир, моно- и диалкил сульфосукцинат и сульфосукцинамат, алкил или алкилэфир сульфат и сульфонат, такой как сульфонат C₁₄-C₂₄-альфа олефина, эфирсульфат C₁₃-C₁₈-спирта, сульфонат C₁₅-C₁₇-внутреннего олефина или сульфонат C₁₂-C₁₈-сложного эфира.

Катионное поверхностно-активное вещество может представлять собой соль четвертичного алкилтриметил аммония, соль четвертичного алкилдиметилбензил аммония, соль четвертичного диалкилдиметил аммония, соль имидазолиниума или их комбинацию.

Неионогенное поверхностно-активное вещество может представлять собой алкоксилат спирта, алкилфенол алкоксилат, блок-сополимер этиленоксида, пропиленоксида и бутиленоксида, алкилдиметиламиноксид, алкил-бис(2-гидроксиэтил)аминоксид, алкиламинопропил-диметиламиноксид, алкиламинопропил-бис(2-гидроксиэтил)аминоксид, алкилполиглюкозид, полиалкоксилированный глицерид, эфир сорбитана, полиалкоксилированный эфир сорбитана, эфир и диэфир алкилполиэтиленгликоля. Сюда также включены бетаин и сультан, амфотерное поверхностно-активное вещество, такое как алкиламфоацетат и амфодиацетат, алкиламфопропионат и амфодипропионат, алкилиминодипропионат или их комбинация.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать растворитель. Подходящий растворитель включает, но не ограничивается ими, воду, изопропанол, метанол, этанол, 2-этилгексанол, тяжелую ароматическую нефть, толуол, этиленгликоль, монобутиловый эфир этиленгликоля (EGMBE), моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, ксилол или их комбинацию. Соответствующие полярные растворители, подходящие для композиции с указанным составом, включают воду, солевой раствор, морскую воду, спирт (в том числе с прямой цепью или разветвленный алифатический спирт, такой как метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, 2-этилгексанол, гексанол, октанол, деканол, 2-бутоксиэтанол и т.п.), гликоль или производное (этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, монобутиловый

эфир этиленгликоля и т.п.), кетон (циклогексанон, диизобутилкетон), N-метилпирролидинон (NMP), N,N-диметилформамид и т.п. Соответствующий неполярный растворитель, подходящий для композиции с указанным составом, включает алифатический растворитель, так как пентан, гексан, циклогексан, метилциклогексан, гептан, декан, додекан, дизельное топливо и т.п.; ароматический растворитель, такой как толуол, ксилол, тяжелая ароматическая нефтя, производное жирной кислоты (кислоту, сложный эфир, амид) и т.п.

Растворитель может представлять собой моноэтиленгликоль, метанол, диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамид (DMF), тетрагидрофуран (THF) или их комбинацию.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать соединение, которое усиливает активность поглощения сероводорода описанной композиции. Такое соединение может представлять собой соединение четвертичного аммония, аминоксид, ионное или неионогенное поверхностно-активное вещество или их комбинацию. Подходящее соединение четвертичного амина может включать, но не ограничивается ими, хлорид алкил бензиламмония, хлорид бензил кокоалкил(C₁₂-C₁₈)диметиламмония, хлорид дикоалкил(C₁₃-C₁₈)диметиламмония, хлорид диталлового диметиламмония, метилхлорид ди(гидрогенизированный талловый алкил)диметил четвертичного аммония, хлорид метил-бис(2-гидроксиэтил кокоалкил(C₁₂-C₁₈))четвертичного аммония, метилсульфат диметил(2-этил)таллового аммония, хлорид n-додецилбензилдиметиламмония, хлорид n-октадецилбензилдиметил аммония, сульфат n-додецилтриметиламмония, хлорид соевого алкилтриметиламмония, метилсульфат гидрогенизированного таллового алкил(2-этилгексил)диметил четвертичного аммония или их комбинацию.

Подходящее аминоксидное соединение может включать, но не ограничивается ими, жирный аминоксид, такой как стеарилдиметиламиноксид, лаурилдиметиламиноксид, кокамидопропиламиноксид, эфираминоксид, такой как бис-(2-гидроксиэтил)изодецилоксипропиламиноксид или их комбинацию. Подходящее неионогенное поверхностно-активное вещество может включать, но не ограничивается ими, простой алкиловый эфир полиоксиэтиленгликоля, простой алкиловый эфир полиоксипропиленгликоля, нонилфеноловый эфир полиоксиэтиленгликоля, полочсамер, кокамид диэтаноламина, полиэтоксильированный талловый-амин или их комбинацию.

Перечисленные соединения могут присутствовать в количестве от примерно 0,01 мас.% до примерно 20 мас.%, от примерно 1 мас.% до примерно 10 мас.%, от примерно 2 мас.% до примерно 9 мас.%, от примерно 3 мас.% до примерно 8 мас.%, от примерно 4 мас.% до примерно 7 мас.% или от примерно 5 мас.% до примерно 6 мас.%.

Одновременно с жидкостью для заводнения к жидкости или газу можно добавлять соединение, представляющее собой усилитель поглощения сероводорода, или его можно добавлять по отдельности.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать ингибитор асфальтена. Подходящий ингибитор асфальтена включает, но не ограничивается ими, алифатическую сульфоновую кислоту; алкиларил сульфоновую кислоту; арилсульфонат; лигносульфонат; алкилфенольную/альдегидную смолу и аналогичную сульфированную смолу; полиолефиновый сложный эфир; полиолефин имид; полиолефиновый сложный эфир с алкильной, алкиленфенильной или алкиленпиридильной функциональной группой; полиолефин амид; полиолефин амид с алкильной, алкиленфенильной или алкиленпиридильной функциональной группой; полиолефин имид с алкильной, алкиленфенильной или алкиленпиридильной функциональной группой; сополимер алкилен/винил пирролидона; привитой сополимер полиолефина с малеиновым ангидридом или винилимидазолом; сверхразветвленный сложный полиэфирамид; полиалкоксильированный асфальтен, амфотерную жирную кислоту, соль алкилсукцината, сорбитан монолеат, полиизобутилен янтарный ангидрид или их комбинацию.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать ингибитор парафина. Подходящий ингибитор парафина включает, но не ограничивается ими, модификатор кристаллов парафина, комбинацию диспергатора/модификатора кристаллов парафина или их комбинацию. Подходящий модификатор кристаллов парафина включает, но не ограничивается ими, сополимер алкилакрилата, сополимер алкилакрилата и винилпиридина, сополимер этилена и винилацетата, сополимер малеинового ангидрида и сложного эфира, разветвленный полиэтилен, нафталин, антрацен, микрористаллический парафин, асфальтен или их комбинацию. Подходящий диспергатор включает, но не ограничивается ими, додецилбензолсульфонат, оксиалкилированный алкилфенол, оксиалкилированную алкилфенольную смолу или их комбинацию.

Водная жидкость для заводнения может дополнительно содержать антиоксидант. Можно использовать любой антиоксидант, подходящий для работы на нефтепромыслах. Типичный антиоксидант включает, но не ограничивается ими сульфит, тиоцианат, тиосульфат или их комбинацию. Антиоксидант может быть введен в композицию в количестве от примерно 1 ppm до примерно 1000 ppm, например, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 или 1000 ppm.

Композиции, полученные согласно настоящему изобретению, могут дополнительно содержать дополнительные функциональные агенты или добавки, обеспечивающие полезное свойство. Дополнительные агенты или добавки будут меняться в зависимости от производимой водной жидкости для заводнения и ее предполагаемого применения, как будет понятно специалисту в данной области техники.

В настоящем документе термин "алкил" относится к линейному или разветвленному углеводород-

ному радикалу, предпочтительно содержащему 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 или 32 атома углерода. Алкильные группы включают, но не ограничиваются ими, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, втор-бутил и трет-бутил. Алкильные группы могут быть незамещенными или содержать один или более подходящих заместителей, определенных ниже.

В настоящем документе термин "алкиленил" или "алкилен" относится к двухвалентной группе, полученной из насыщенной, прямой или разветвленной углеводородной цепи, состоящей из от 1 до 50 атомов углерода. Термин "C₁-C₆-алкилен" обозначает такие алкиленовые или алкиленильные группы, которые содержат от 1 до 6 атомов углерода. Соответствующие примеры алкиленильных групп включают, но не ограничиваются ими, —CH₂—, —CH(CH₃)—, —CH(C₂H₅)—, —CH(CH(CH₃)(C₂H₅))—, —C(H)(CH₃)CH₂CH₂—, —C(CH₃)₂—, —CH₂CH₂—, —CH₂CH₂CH₂—, —CH₂CH₂CH₂CH₂— и —CH₂CH(CH₃)CH₂—. Алкиленильные группы могут быть незамещенными или содержать один или более подходящих заместителей, определенных ниже.

В настоящем документе термин "алкенил" относится к прямому или разветвленному углеводородному радикалу, предпочтительно содержащему 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 или 32 атома углерода и имеющему одну или более двойных связей углерод-углерод. Алкенильная группа включает, но не ограничивается ими, этенил, 1-пропенил, 2-пропенил (аллил), изопропенил, 2-метил-1-пропенил, 1-бутенил и 2-бутенил. Алкенильные группы могут быть незамещенными или содержать один или более подходящих заместителей, определенных ниже.

В настоящем документе термин "алкениленил" или "алкенилен" относится к двухвалентной группе, полученной из углеводорода с прямой или разветвленной цепью, состоящей из от 2 до 50 атомов углерода, который содержит по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод. Соответствующие примеры алкениленильных групп включают, но не ограничиваются ими, —C(H)=C(H)—, —C(H)=C(H)—CH₂—, —C(H)=C(H)—CH₂—CH₂—, —CH₂—C(H)=C(H)—CH₂—, —C(H)=C(H)—CH(CH₃)— и —CH₂—C(H)=C(H)—CH(CH₂CH₃)—. Алкениленильные группы могут быть незамещенными или содержать один или более подходящих заместителей, определенных ниже.

В настоящем документе термин "алкинил" относится к прямому или разветвленному углеводородному радикалу, предпочтительно содержащему 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 или 32 атома углерода и имеющему одну или более тройных связей углерод-углерод. Алкинильная группа включает, но не ограничивается ими, этинил, пропинил и бутинил. Алкинильные группы могут быть незамещенными или содержать один или более подходящих заместителей, определенных ниже.

В настоящем документе термин "алкиниленил" или "алкинилен" относится к двухвалентной ненасыщенной углеводородной группе, полученной из углеводорода с прямой или разветвленной цепью, содержащего от 2 до 50 атомов углерода и имеющего по меньшей мере одну тройную связь углерод-углерод. Соответствующие примеры алкиниленильных групп включают, но не ограничиваются ими, —C≡C—, —C≡C—CH₂—, —C≡C—CH₂—CH₂—, —CH₂—C≡C—CH₂—, —C≡C—CH(CH₃)— и —CH₂—C≡C—CH(CH₂CH₃)—. Алкиниленильные группы могут быть незамещенными или содержать один или более подходящих заместителей, определенных ниже.

В настоящем документе термин "алкокси" относится к алкильной группе, определенной в настоящем документе, присоединенной к основному молекулярному фрагменту через атом кислорода.

В настоящем документе термин "арил" обозначает моноциклические, бициклические или трициклические ароматические радикалы, такие как фенил, нафтил, тетрагидронафтил, инданил и т.п.; необязательно содержащие один или более подходящих заместителей, предпочтительно от 1 до 5 подходящих заместителей, определенных ниже.

Термин "карбонил", "(C=O)" или "-C(O)-" (применяемый в таких выражениях, как алкилкарбонил, алкил -(C=O)— или алкоксикарбонил) относится к присоединению фрагмента >C=O ко второму фрагменту, такому как алкильная группа или аминогруппа (т.е. амидогруппа). Алкоксикарбониламино (т.е. алкокси(C=O)—NH—) относится к алкилкарбаматной группе. В настоящем документе карбонильная группа также равнозначно определена как (C=O). Алкилкарбониламино относится к таким группам, как ацетамид.

В настоящем документе термин "поперечная связь" относится к связи, которая соединяет одно мономерное звено полимерной цепи с другим мономерным звеном полимерной цепи. Указанная связь может представлять собой ковалентную связь или ионную связь.

В настоящем документе термин "циклоалкил" относится к моноциклическому, бициклическому или трициклическому карбоциклическому радикалу (например, циклопропилу, циклобутилу, циклопентилу, циклогексилу, циклогептилу, циклооктилу, циклононилу, циклопентенилу, циклогексенилу, бицикло[2,2,1]гептану, бицикло[3,2,1]октану и бицикло[5,2,0]нонану и т.п.), необязательно содержащему 1 или 2 двойные связи. Циклоалкильные группы могут быть незамещенными или содержать один или более подходящих заместителей, предпочтительно от 1 до 5 подходящих заместителей, определенных выше.

В настоящем документе термин "галоген" относится к радикалу фтора, хлора, брома или иода.

В настоящем документе термин "гетероалкиленил" или "гетероалкилен" относится к двухвалентной группе, полученной из насыщенной, прямой или разветвленной углеводородной цепи, в которой по меньшей мере один атом представляет собой гетероатом, такой как O, S, N, Si или P. Термины "C₁-C₂₄-гетероалкиленил", "C₁-C₁₂-гетероалкиленил" и "C₁-C₆-гетероалкилен" относятся к тем гетероалкиленовым или гетероалкиленильным группам, содержащим от 1 до 24 атомов, от 1 до 12 атомов или от 1 до 6 составляющих атомов соответственно, при этом указанные атомы представляют собой либо углерод, либо гетероатом. Соответствующие примеры гетероалкиленильных групп включают, но не ограничиваются ими, —O(CH₂CH₂O)_n— и -O(CH₂CH₂CH₂O)_n—, где каждый n независимо составляет от 1 до 12. Гетероалкиленильные группы могут быть незамещенными или содержать один или более подходящих заместителей, определенных ниже.

В настоящем документе термин "гетероарил" относится к моноциклической, бициклической или трициклической ароматической гетероциклической группе, содержащей в кольце(ах) один или более гетероатомов, выбранных из O, S и N. Гетероарильные группы включают, но не ограничиваются ими, пиридил, пиразинил, пиримидинил, пиридазинил, тиенил, фурил, имидазолил, пирролил, оксазолил (например, 1,3-оксазолил, 1,2-оксазолил), тиазолил (например, 1,2-тиазолил, 1,3-тиазолил), пиразолил, тетразолил, триазолил (например, 1,2,3-триазолил, 1,2,4-триазолил), оксадиазолил (например, 1,2,3-оксадиазолил), тиadiaзолил (например, 1,3,4-тиadiaзолил), хинолил, изохинолил, бензотиенил, бензофурил и индолил. Гетероарильные группы могут быть незамещенными или содержать один или более подходящих заместителей, предпочтительно от 1 до 5 подходящих заместителей, определенных ниже.

В настоящем документе термин "гетероцикл" относится к моноциклической, бициклической или трициклической группе, содержащей от 1 до 4 гетероатомов, выбранных из N, O, S(O)_n, NH или NR^x, где R^x представляет собой подходящий заместитель. Гетероциклические группы необязательно содержат 1 или 2 двойные связи. Гетероциклическая группа включает, но не ограничивается ими, азетидинил, тетрагидрофуранил, имидазолидинил, пирролидинил, пиперидинил, пиперазинил, оксазолидинил, тиазолидинил, пиразолидинил, тиоморфолинил, тетрагидротиазинил, тетрагидротиадиазинил, морфолинил, оксатанил, тетрагидродиазинил, оксазинил, оксатиазинил, индолинил, изоиндолинил, хинуклидинил, хроманил, изохроманил и бензоксазинил. Примерами моноциклических насыщенных или частично насыщенных кольцевых систем являются тетрагидрофуран-2-ил, тетрагидрофуран-3-ил, имидазолидин-1-ил, имидазолидин-2-ил, имидазолидин-4-ил, пирролидин-1-ил, пирролидин-2-ил, пирролидин-3-ил, пиперидин-1-ил, пиперидин-2-ил, пиперидин-3-ил, пиперазин-1-ил, пиперазин-2-ил, пиперазин-3-ил, 1,3-оксазолидин-3-ил, изотиазолидинил, 3-тиазолидин-3-ил, 1,2-пиразолидин-2-ил, 1,3-пиразолидин-1-ил, тиоморфолин-ил, 1,2-тетрагидротиазин-2-ил, 1,3-тетрагидротиазин-3-ил, тетрагидротиадиазин-ил, морфолин-ил, 1,2-тетрагидродиазин-2-ил, 1,3-тетрагидродиазин-1-ил, 1,4-оксазин-2-ил и 1,2,5-оксатиазин-4-ил. Гетероциклические группы могут быть незамещенными или содержать один или более подходящих заместителей, предпочтительно от 1 до 3 подходящих заместителей, определенных ниже.

В настоящем документе термин "высокомолекулярный" применительно к водорастворимому полимеру относится к полимеру, молекулярная масса которого составляет по меньшей мере примерно 500 кДа. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения термин "высокомолекулярный" относится к полимеру, который имеет молекулярную массу по меньшей мере примерно 5000 кДа.

В настоящем документе термин "углеводородная жидкость" относится к органическому соединению, полностью состоящему из водорода и углерода. Углеводороды могут представлять собой ароматические углеводороды (арены), алканы, алкены, циклоалканы и соединения на основе алкинов. Большинство углеводородов, встречающихся в природе, содержатся в сырой нефти, где разложившееся органическое вещество обеспечивает обилие углерода и водорода, которые при связывании могут соединяться в цепочку с образованием, по-видимому, бесконечных цепей. Углеводороды могут представлять собой насыщенные углеводороды (алканы), целиком состоящие из одинарных связей, при этом указанные углеводороды насыщены водородом. Общей формулой для насыщенных углеводородов является C_nH_{2n+2} (если это нециклические структуры). Насыщенные углеводороды являются основой нефтяных топлив и встречаются в виде как линейных, так и разветвленных соединений. Углеводороды с одинаковой молекулярной формулой, но разными структурными формулами, называют структурными изомерами. Как указано в примере 3-метилгексана и его более высоких гомологов, разветвленные углеводороды могут быть хиральными. Хиральные насыщенные углеводороды составляют боковые цепи биомолекул, таких как хлорофилл и токоферол. Углеводороды могут представлять собой ненасыщенные углеводороды, содержащие одну или более двойных или тройных связей между атомами углерода, такие как алкены и алкины, определенные выше. Углеводороды могут представлять собой циклоалканы, представляющие собой углеводороды, содержащие одно или более углеродных колец, к которым прикреплены атомы водорода. Углеводороды могут представлять собой ароматические углеводороды, также известные как арены, которые представляют собой углеводороды, содержащие по меньшей мере одно ароматическое кольцо. Углеводороды могут представлять собой газы (например, метан и пропан), жидкости (например, гексан и бензол), воски или твердые вещества с низкой температурой плавления (например, парафино-

вый воск и нафталин) или полимеры (например, полиэтилен, полипропилен и полистирол). Углеводороды могут представлять собой жидкий углеводород. Жидкий углеводород может представлять собой любой тип жидкого углеводорода, в том числе, но не ограничиваясь ими, сырую нефть, тяжелую нефть, обработанный остаточный нефтепродукт, битуминозную нефть, нефти коксования, газойль коксования, исходное сырье установки каталитического крекинга-флюид, газойль, нефть, суспензию флюид-каталитического крекинга, дизельное топливо, топочный мазут, топливо для реактивных двигателей, бензин и керосин.

В настоящем документе термин "гидродинамический объем" относится к показателю размера полимера в растворе, при этом такой объем оказывает основное влияние на объемную вязкость раствора полимера. Гидродинамический объем может дополнительно относиться к объему полимерной цепи, когда она находится в растворе. В случае полимера указанный объем может варьировать в зависимости от того, насколько хорошо полимер взаимодействует с растворителем и в зависимости от молекулярной массы полимера. На свойства растворителя могут влиять концентрация и тип ионных соединений, растворенных в растворителе.

В настоящем документе термин "гидролизуемый" относится к связи или фрагменту, который может расщепляться при добавлении воды.

В настоящем документе термин "гидролизуемая поперечная связь" относится к поперечной связи, определенной выше, которая может расщепляться при гидролизе (добавлении воды).

В настоящем документе термин "гидрокси" относится к -ОН группе.

В настоящем документе "составляющий атом" относится к многовалентному атому (например, атому С, О, N, S или Р) в цепочечной или кольцевой системе, составляющей часть цепи или кольца. Например, в пиридине пять атомов углерода и один атом азота являются составляющими атомами кольца. В диэтиловом эфире четыре атома углерода и один атом кислорода являются составляющими атомами цепи. Составляющие атомы будут замещены до их обычной валентности. Например, в алкиленильной цепи каждый атом углерода будет содержать два атома водорода или один атом водорода и один другой заместитель (например, алкильную группу или гидроксильную группу) или два заместителя (например, две алкильные группы). Альтернативно атом углерода может быть замещен оксо группой с образованием -С(О)- группы.

В настоящем документе термин "оксо" относится к соединенному двойной связью кислородному (=О) радикалу, при этом партнером по связи является атом углерода. Такой радикал также можно рассматривать как карбонильную группу.

Подразумевают, что в настоящем документе термин "заместитель" означает химически приемлемую функциональную группу, которая "замещена" в любом подходящем атоме такой группы. Подходящие заместители включают, но не ограничиваются ими, гало группы, перфторалкильные группы, перфторалкокси группы, алкильные группы, алкенильные группы, алкинильные группы, гидроксильные группы, оксо группы, меркапто группы, алкилтио группы, алкокси группы, арильные или гетероарильные группы, арилокси или гетероарилокси группы, аралкильные или гетероаралкильные группы, аралкокси или гетероаралкокси группы, $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-$ группы, гетероциклические группы, циклоалкильные группы, аминогруппы, алкил- и диалкиламино группы, карбамоильные группы, алкилкарбонильные группы, алкоксикарбонильные группы, алкиламинокарбонильные группы, диалкиламино карбонильные группы, арилкарбонильные группы, арилоксикарбонильные группы, алкилсульфонильные группы, арилсульфонильные группы, группы согласно формуле $-(\text{OCH}_2)_t\text{OH}$, где t составляет от 1 до 25, и группы согласно формуле -алкиленил- $(\text{OCH}_2)_t\text{OH}$, где t составляет от 1 до 25. Специалисты в данной области техники поймут, что многие заместители могут содержать дополнительные заместители.

В настоящем документе термин "резервуар" относится к любому подходящему контейнеру, который может принимать углеводородную жидкость, вытесненную из подземного пласта. Пример подходящего резервуара включает, но не ограничивается ими, трубопроводы, цистерны, судна, плавучие установки для добычи, хранения и отгрузки (FPSOs), плавучие установки для хранения и отгрузки (FSOs) или любые установки, в которых можно транспортировать и хранить углеводородную жидкость.

В настоящем документе термин "вязкость", выражаемый как отношение напряжения сдвига (силы на единицу площади) к скорости сдвига (скорости изменения деформации сдвига), относится к сопротивлению жидкости течению. Вязкость можно дополнительно описать как внутреннее трение движущейся жидкости. Жидкость с высокой вязкостью может противодействовать движению, поскольку ее молекулярный состав обеспечивает значительное внутреннее трение. Жидкость с низкой вязкостью может легко перемещаться, поскольку, когда она находится в движении, ее молекулярный состав приводит к очень незначительному трению.

В настоящем документе для перечисления числовых диапазонов каждое промежуточное значение в диапазоне явно приведено с одной и той же степенью точности. Например, для диапазона от 6 до 9 дополнительно к значениям 6 и 9 предполагаются значения 7 и 8 и для диапазона от 6,0 до 7,0, явно рассматриваются значения 6,0, 6,1, 6,2, 6,3, 6,4, 6,5, 6,6, 6,7, 6,8, 6,9 и 7,0.

Если не указано иначе, все технические и научные термины, применяемые в настоящем документе, имеют те же значения, которые обычно подразумевает специалист в данной области техники. В случае

противоречия настоящий документ, в том числе определения, будет определяющим. Ниже описаны предпочтительные способы и материалы, хотя на практике или при испытании настоящего изобретения можно использовать способы и материалы, подобные или эквивалентные тем, которые описаны в настоящем документе. Все публикации, патентные заявки, патенты и другие ссылки, упомянутые в настоящем документе, включены в полном объеме посредством ссылки. Материалы, способы и примеры, описанные в настоящем документе, являются только иллюстративными и не предназначены для ограничения.

Подразумевают, что в настоящем документе термины "составляют(ет)", "включают(ет)", "имеющий", "имеет", "может", "содержат(ит)" и их варианты представляют собой неограничивающие переходные фразы, термины или слова, которые не исключают возможности применения дополнительных действий или структур. Формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если контекст явно не указывает на другое. Настоящее изобретение также включает другие варианты реализации, "содержащие", "состоящие из" и "по существу состоящие из" из вариантов реализации изобретения или элементов, представленных в настоящем документе, независимо от того, указаны они явно или нет.

Соединения, композиции, способы и процессы согласно настоящему изобретению будут лучше поняты с помощью ссылки на следующие примеры, которые предназначены для иллюстрации, а не для ограничения объема настоящего изобретения.

Примеры

Приведенное выше описание может быть лучше понято с помощью ссылки на следующие примеры, которые приведены с целями иллюстрации и не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения. Все реагенты были приобретены в коммерческих источниках и использованы в том виде, в котором были получены, если не указано иное. В настоящем документе N,N'-(1,2-дигидроксиэтилен)бисакриламид, также известный как глиоксаль бис(акриламид), сокращенно обозначается как GBA.

Пример 1. Общая процедура получения поли(акриловой кислоты-акриламида).

Продукт, представляющий собой поли(акриловую кислоту-акриламид), получали путем полимеризации эмульсии вода-в-масле, содержащей водную мономерную фазу и внешнюю фазу углеводородного масла. Мономерная фаза содержала водную смесь, состоящую из примерно 29 мол.% акриловой кислоты и 71 мол.% акриламида, нейтрализованную в ледяной бане с помощью раствора гидроксида натрия до значения pH от 7 до 8,5. Кроме того, к мономерной фазе добавляли содержащий глиоксаль бисакриламид раствор в качестве сшивающего агента, формиат натрия в качестве агента передачи цепи и диэтилендиаминтетраацетат тетранатрия в качестве хелатирующего агента. Раствор, содержащий глиоксаль бисакриламид, получали путем добавления глиоксаля в акриламидный водный раствор, нейтрализованный с помощью раствора гидроксида натрия до значения pH от 8 до 8,5 и путем перемешивания полученной смеси при 37°C в течение от 2 до 3 ч. Масляная фаза содержала углеводородное масло и одно или более поверхностно-активных веществ.

Эмульсию получали путем добавления мономерной фазы к масляной фазе при встряхивании при температуре от 38 до 44°C и перемешивании в течение минимум 30 мин.

Полимеризацию инициировали путем добавления 2,2'-азобисизобутиронитрила и продувки азота при температуре реакции от 38 до 44°C. После того как степень превращения в реакции полимеризации достигла 85%, эмульсию подвергали последующему нагреванию при 57°C или выше в течение по меньшей мере одного часа для завершения полимеризации и уменьшения количества мономерных остатков.

Растворение полимерной эмульсии в синтетической морской соленой воде осуществляли путем перемешивания эмульсии в морской соленой воде при сдвиге в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества с высоким гидрофильно-липофильным балансом (HLB) с концентрацией менее 10% относительно массы эмульсионного полимера. Часть свежеприготовленного полимерного раствора применяли сразу же для определения коэффициента фильтрации и измерения объемной вязкости. Другую часть раствора активировали в печи при 70°C в течение от 5 до 22 ч для определения коэффициента фильтрации и измерения объемной вязкости.

Пример 2. Продукт I.

Продукт I получали, следуя общей процедуре, описанной в примере 1.

Мономерная фаза состояла из 370,676 г 50,30 мас.% акриламида, 137,082 г деионизированной воды и 78,730 г акриловой кислоты, нейтрализованной в ледяной бане, содержащей 84,000 г 50 мас.% водного раствора гидроксида натрия. Кроме того, к мономерной фазе добавляли содержащий глиоксаль бисакриламид раствор, состоящий из 0,120 г 1 мас.% раствора глиоксаля, 9,940 г 50,3 мас.% акриламида и 0,80 г 1 мас.% раствора гидроксида натрия, 0,350 г формиата натрия и 0,090 г диэтилендиаминтетраацетата тетранатрия. Масляная фаза состояла из 280,000 г парафинового растворителя (Exxsol D80), 13,060 г сорбитан моноолеата (Span® (Спан) 80) и 21,940 г полиоксэтилен сорбитан триолеата (Tweel® (Твин) 85). Для полимеризации применяли 0,528 г 2,2'-азобисизобутиронитрила.

Пример 3. Продукт II.

Продукт II получали, следуя общей процедуре, описанной в примере 1. Мономерная фаза состояла из 370,676 г 50,30 мас.% акриламида, 137,257 г деионизированной воды и 78,730 г акриловой кислоты,

нейтрализованной в ледяной бане, содержащей 84,000 г 50 мас.% водного раствора гидроксида натрия. Кроме того, к мономерной фазе добавляли содержащий глиоксаль бисакриламид раствор, состоящий из 0,120 г 1 мас.% раствора глиоксаля, 9,940 г 50,3 мас.% ациламида и 0,80 г 1 мас.% раствора гидроксида натрия, 0,175 г формиата натрия и 0,090 г диэтилендиаминтетраацетата тетранатрия. Масляная фаза состояла из 280,000 г парафинового растворителя (Exxsol D80), 13,060 г сорбитан моноолеата (Span® (Спан) 80) и 21,940 г полиоксиэтилен сорбитан триолеата (Tween® (Твин) 85). Для полимеризации применяли 0,528 г 2,2'-азобисизобутиронитрила.

Пример 4. Продукт III.

Продукт III получали, следуя общей процедуре, описанной в примере 1. Мономерная фаза состояла из 370,040 г 50,40 мас.% акриламида, 139,853 г деионизированной воды и 78,730 г акриловой кислоты, нейтрализованной в ледяной бане, содержащей 84,000 г 50 мас.% водного раствора гидроксида натрия. Кроме того, к мономерной фазе добавляли содержащий глиоксаль бисакриламид раствор, состоящий из 0,120 г 1 мас.% раствора глиоксаля, 9,821 г 50,4 мас.% акриламида и 0,80 г 1 мас.% раствора гидроксида натрия, 0,350 г формиата натрия и 0,090 г диэтилендиаминтетраацетата тетранатрия. Масляная фаза состояла из 280,000 г парафинового растворителя (Exxsol D80), 11,754 г сорбитан моноолеата (Span® (Спан) 80), 23,246 г полиоксиэтилен сорбитан триолеата (Tween® (Твин) 85) и 0,200 г Hypermer™ B210. Для полимеризации применяли 0,396 г 2,2'-азобисизобутиронитрила.

Пример 5. Продукт IV.

Продукт IV получали, следуя общей процедуре, описанной в примере 1. Мономерная фаза состояла из 370,676 г 50,30 мас.% акриламида, 137,082 г деионизированной воды и 78,730 г акриловой кислоты, нейтрализованной в ледяной бане, содержащей 84,000 г 50 мас.% водного раствора гидроксида натрия. Кроме того, к мономерной фазе добавляли содержащий глиоксаль бисакриламид раствор, состоящий из 0,120 г 1 мас.% раствора глиоксаля, 9,940 г 50,3% акриламида и 0,80 г 1 мас.% раствора гидроксида натрия и 0,090 г диэтилендиаминтетраацетата тетранатрия. Масляная фаза состояла из 280,000 г парафинового растворителя (Exxsol D80), 13,060 г сорбитан моноолеата (Span® (Спан) 80) и 21,940 г полиоксиэтилен сорбитан триолеата (Tween® (Твин) 85). Для полимеризации применяли 0,528 г 2,2'-азобисизобутиронитрила.

Пример 6. Продукт V.

Продукт V получали, следуя общей процедуре, описанной в примере 1. Мономерная фаза состояла из 370,040 г 50,40 мас.% акриламида, 140,053 г деионизированной воды и 78,730 г акриловой кислоты, нейтрализованной в ледяной бане, содержащей 84,000 г 50 мас.% водного раствора гидроксида натрия. Кроме того, к мономерной фазе добавляли содержащий глиоксаль бисакриламид раствор, состоящий из 0,120 г 1 мас.% раствора глиоксаля, 9,821 г 50,4 мас.% акриламида и 0,80 г 1 мас.% раствора гидроксида натрия, 0,350 г формиата натрия и 0,090 г диэтилендиаминтетраацетата тетранатрия. Масляная фаза состояла из 280,000 г парафинового растворителя (Exxsol D80), 10,085 г сорбитан моноолеата (Span® (Спан) 80) и 24,915 г полиоксиэтилен сорбитан гексаолеата. Для полимеризации применяли 0,396 г 2,2'-азобисизобутиронитрила.

Пример 7. Продукт VI.

Продукт VI получали, следуя общей процедуре, описанной в примере 1. Мономерная фаза состояла из 378,963 г 49,20 мас.% акриламида, 15,516 г деионизированной воды и 78,730 г акриловой кислоты, нейтрализованной в ледяной бане, содержащей 82,700 г 50 мас.% водного раствора гидроксида натрия. Кроме того, к мономерной фазе добавляли содержащий глиоксаль бисакриламид раствор, состоящий из 0,120 г 1 мас.% раствора глиоксаля, 10,163 г 49,20 мас.% акриламида и 0,310 г 1 мас.% раствора гидроксида натрия и 0,090 г диэтилендиаминтетраацетата тетранатрия. Масляная фаза состояла из 331,800 г парафинового растворителя (Exxsol D80), 11,200 г сорбитан сесквиолеата (Arlacel® (Арласер) 83 или Span® (Спан) 83) и 88,800 г полиоксиэтилен сорбитан гексаолеата. Для полимеризации применяли 0,528 г 2,2'-азобисизобутиронитрила.

Пример 8. Продукт VII.

Продукт VII получали, следуя общей процедуре, описанной в примере 1. Мономерная фаза состояла из 900,184 г 47,90 мас.% акриламида, 325,501 г деионизированной воды и 183,449 г акриловой кислоты, нейтрализованной в ледяной бане, содержащей 190,240 г 50 мас.% водного раствора гидроксида натрия. Кроме того, к мономерной фазе добавляли содержащий глиоксаль бисакриламид раствор, состоящий из 5,592 г 1 мас.% раствора глиоксаля, 49,603 г 47,90 мас.% акриламида и 1,841 г 1 мас.% раствора гидроксида натрия, 0,816 г формиата натрия и 0,209 г диэтилендиаминтетраацетата тетранатрия. Масляная фаза состояла из 652,428 г парафинового растворителя (Exxsol D80), 27,388 г сорбитан моноолеата (Span® (Спан) 80), 54,123 г полиоксиэтилен сорбитан триолеата и 0,466 г Hypermer™ B210. Для полимеризации применяли 0,691 г 2,2'-азобисизобутиронитрила.

Используя модифицированную версию процедуры механической деструкции при сдвиговых напряжениях, описанную в API RP63, получали 2000 ppm полимерный раствор в синтетической морской воде и принудительно пропускали его через капиллярную трубку с внутренним диаметром 0,01 дюйма (0,254 мм) при разных скоростях потока/скоростях сдвига и сразу же измеряли вязкость выходящих проб/проб, подвергнутых сдвигу, при 25°C и 10,2 с⁻¹. Далее выходящие пробы продукта VII активирова-

ли и снова измеряли значения вязкости. На фиг. 1 показана вязкость относительно скорости сдвига. Другое испытание на сдвиг было проведено с применением смесителя Уоринга, при этом вязкость относительно времени сдвига показана на фиг. 2. Для фиг. 1 и 2 "SSW" обозначает синтетическую соленую воду. В промышленности известно, что традиционные гидролизованые полиакриламиды (HPAMs) теряют от 20 до 50% своей исходной вязкости при воздействии значительным сдвигом. Это было подтверждено в эксперименте, описанном выше; однако, продукт VII в неактивированной форме не показал потерю своей исходной вязкости при воздействии сдвигом и также не показал потерю вязкости после его термической активации.

Пример 9. Продукт VIII.

Продукт VIII получали, следуя общей процедуре, описанной в примере 1. Мономерная фаза состояла из 280,123 г 50,00 мас.% акриламида, 154,059 г деионизированной воды и 76,437 г акриловой кислоты, нейтрализованной в ледяной бане, содержащей 82,452 г 50 мас.% водного раствора гидроксида натрия. Кроме того, к мономерной фазе добавляли содержащий глиоксаль бисакриламид раствор, состоящий из 0,500 г 40 мас.% раствора глиоксаля, 99,000 г 50,00 мас.% акриламида и 0,2578 г 10 % масс. раствора гидроксида натрия, 0,340 формата натрия и 0,087 г диэтилендиаминтетраацетата тетранатрия. Масляная фаза состояла из 271,845 г парафинового растворителя (Exxsol D80), 11,412 г сорбитан моноолеата (Span® (Спан) 80) и 22,569 г полиоксиэтилен сорбитан триолеата. Для полимеризации применяли 0,288 г 2,2'-азобисизобутиронитрила. Перед последующим нагреванием в течение 30 мин добавляли 1,610 г 2,8% водного раствора трет-бутилгидропероксида и 1,330 г 10% водного раствора метабисульфата натрия.

Пример 10. Коэффициенты фильтрации и скорости потока различных продуктов I-VIII.

Прибор, применяемый для измерения коэффициента фильтрации жидкостей для заводнения, представлял собой стальной корпус (от компании OFI), соединенный с линией азота под давлением для обеспечения постоянного давления азота, составляющего 20 psi (примерно 138 кПа), для измерений коэффициента фильтрации и скорости потока. Для фильтрации применяли мембранный фильтр с размером пор от 1,2 до 5,0 мкм и к прибору для цифровой балансировки подсоединяли компьютер для регистрации массы полимерного раствора, проходящего через фильтр, и времени, затраченного на прохождение через указанный фильтр. Использовали примерно 250 г 3000 или 1000 ppm полимерного активного раствора, приготовленного в синтетической морской воде, коэффициент фильтрации рассчитывали по времени, применяемому для фильтрования от 180,0 до 210,0 г полимерного раствора, деленному на время, применяемое для фильтрования от 90,0 до 120,0 г полимерного раствора, и скорость потока рассчитывали по массе, составляющей 210,0 г, деленной на общее время, применяемое для фильтрации 210,0 г полимерного раствора.

Коэффициенты фильтрации и скорости потока как для свежих, так и активированных полимерных растворов определяли с применением способа, описанного выше. Применяемый способ полностью соответствует стандарту Американского нефтяного института (API 63). Объемные вязкости для обоих растворов измеряли в программируемом вискозиметре при 25°C и скорости сдвига 10,2/с.

Данные для продуктов I-VIII, описанных в примерах 2-9, представлены ниже.

Продукт	Размер капелек (мкм)
I	0,642
II	0,732
III	0,590
IV	0,755
V	0,551
VI	75,3
VII	0,581
VIII	0,612

Продукт	Концентрация (ppm)	Время активации при 70°C	Объемная вязкость (сПз) при 25°C после активации	Коэффициент фильтрации	Мембранный фильтр (мкм)	Скорость потока (г/с)
I	3000	0*	1,77	1,05	5,0	1,38
		0*	1,77	1,13	1,2	0,96
		5	67,24	1,02	5,0	0,10
		22	54,24	1,04	5,0	0,17
		22	54,24	1,07	1,2	0,16
II	3000	0*	1,41	1,00	5,0	1,60
		22	83,23	1,01	5,0	0,15
		22	83,23	1,09	1,2	0,11
III	3000	0*	1,17	1,09	1,2	1,00
		22	64,44	1,04	1,2	0,12
IV	3000	0*	0,78	1,10	3,0	1,01
		22	116,51	1,10	3,0	0,16
V	3000	0*	0	1,04	5,0	1,63
		22	57,08	1,02	5,0	0,26
		22	57,08	1,04	1,2	0,13
VI	3000	0*	1,72	1,06	3,0	1,68
		22	73,04	1,08	1,2	0,16
VII	3000	0 (не активирован)	3,12	1,08	1,2	0,16
				1,02	5,0	3,00
		18	64,83	1,12	1,2	1,83
				1,01	5,0	0,093
VIII	1000	0 (не активирован)	1,56	1,05	5,0	5,198
				1,05	1,2	3,376
		18	10,15	1,03	5,0	0,316
				0,95	1,2	0,151

* Не активирован.

Пример 11. Защита от сдвига.

Защита от сдвига полимера была продемонстрирована с помощью двух видов способов испытания. Один способ испытания представляет собой модифицированный стандартный способ API RP63. В этом испытании 2000 ppm растворы полимера VII и T07 (стандартный эмульсионный полимер 30/70 акрилат натрия/акриламид) приготавливали в синтетической морской воде. Каждый раствор принудительно пропускали через капиллярную трубку с внутренним диаметром 0,01 дюйма (0,254 мм) и сразу же измеряли вязкость раствора каждой подвергнутой сдвигу выходящей пробы после прохождения через отверстие при каждой скорости потока/скорости сдвига в программируемом вискозиметре Брукфильда при 25°C и скорости сдвига 10,2 с⁻¹. Далее каждую подвергнутую сдвигу выходящую пробу полимера VII активировали путем нагревания при 70°C в течение 18 ч и после охлаждения до комнатной температуры измеряли вязкость при 25°C и скорости сдвига 10,2 с⁻¹. Другое испытание выполняли путем применения смесителя Уоринга. В этом испытании 3000 ppm полимерные активные растворы полимера VII и T07 приготавливали в синтетической морской воде, полученные полимерные растворы подвергали сдвигу при постоянной сдвиговой деформации от 14000 до 16000 об/мин в течение от 0 до 40 с и сразу же измеряли вязкость каждого подвергнутого сдвигу полимерного раствора при 25°C и скорости сдвига 10,2 с⁻¹. В случае полимерного продукта VII затем каждый подвергнутый сдвигу полимерный раствор активировали путем нагревания при 70°C в течение 18 ч и после охлаждения до комнатной температуры измеряли вязкость при 25°C и скорости сдвига 10,2 с⁻¹.

Результаты, приведенные на фиг. 1, показывают, что контрольный полимер (T07) демонстрировал до примерно 50% падение первоначальной вязкости при увеличении скорости сдвига до 100000 с⁻¹. Ре-

зультаты для полимерных растворов неактивированного продукта VII и активированного продукта VII после сдвига показали, что временное поперечное сшивание согласно настоящему изобретению защищает полимер от механической деструкции при сдвиговых напряжениях в условиях, вызвавших значительную механическую деструкцию при сдвиговых напряжениях в случае полимерных растворов T07. Когда полимерный раствор в неактивированной форме с временными поперечно-сшитыми связями подвергают сдвигу, VII-неактивированный полимерный раствор сохраняет свою первоначальную вязкость и может быть активирован после сдвиговой деформации с получением полимерного раствора (продукта VII, активированного после сдвига), проявляющего такую же первоначальную высокую вязкость независимо от сдвига, которому он подвергался в своей неактивированной форме.

Результаты способа испытания на сдвиг с применением смесителя приведены на фиг. 2. В условиях испытания контрольный полимер (T07) проявлял 75% уменьшение вязкости после сдвиговой деформации в течение 40 с. Полимер VII вел себя иначе. При воздействии сдвигом в его неактивированной форме неактивированный полимер VII сохранял свою низкую вязкость. Когда полимер VII активировали после сдвиговой деформации (после подвергания сдвигу), вязкость оставалась высокой и неизменной. Полученные результаты показали, что полимер VII является устойчивым к сдвигу при воздействии сдвигом на его неактивированную форму.

Следует понимать, что приведенное выше подробное описание и прилагаемые примеры являются просто иллюстративными и не должны рассматриваться как ограничивающие объем изобретения, который определяется исключительно прилагаемой формулой изобретения и ее эквивалентами.

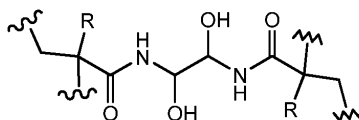
Различные изменения и модификации описанных вариантов реализации изобретения будут очевидны специалистам в данной области техники. Такие изменения и модификации, в том числе без ограничения изменений и модификаций, связанных с химическими структурами, заместителями, производными, промежуточными соединениями, синтезами, композициями, составами или способами применения изобретения, могут быть сделаны без отклонения от сущности и объема настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ


1. Полимерная композиция для извлечения сырой нефти из подземного углеводородсодержащего пласта, содержащая эмульсию водной фазы и масляной фазы, где водная фаза содержит поперечно-сшитый водорастворимый полимер и масляная фаза содержит поверхностно-активное вещество и органический растворитель или углеводородное масло,


причем поперечно-сшитый водорастворимый полимер содержит от 1 до 100 мол.% акриламидных мономеров и от 0,1 до 1000 ppm гидролизуемых поперечно-сшивающих мономерных звеньев в расчете на массу водорастворимого полимера,

причем указанные гидролизуемые поперечно-сшивающие мономерные звенья ковалентно поперечно-сшиты и указанные ковалентно связанные поперечно-сшивающие мономерные звенья имеют структуру формулы (IIb)



где каждый R независимо представляет собой водород или метил; и

каждый  представляет собой место присоединения к первой основной цепи полимера; и

каждый  представляет собой место присоединения к первой основной цепи полимера или ко второй основной цепи полимера,

причем указанное поверхностно-активное вещество содержит высокомолекулярный структурированный сложный мультиэфир полиола, имеющий молекулярную массу от 950 до 500000 дальтон, или высокомолекулярный структурированный простой мультиэфир полиола, имеющий молекулярную массу от 950 до 500000 дальтон,

причем указанный высокомолекулярный структурированный сложный мультиэфир полиола выбран из группы, состоящей из полиоксиэтилен сорбитан диолеата, полиоксиэтилен сорбитан триолеата, полиоксиэтилен сорбитан тетраолеата, полиоксипропилен сорбитан диолеата, полиоксипропилен сорбитан триолеата, полиоксипропилен сорбитан тетраолеата, полиоксиэтилен сорбитан дистеарата, полиоксиэтилен сорбитан тристеарата, полиоксиэтилен сорбитан тетрастеарата, полиоксипропилен сорбитан дистеарата, полиоксипропилен сорбитан тристеарата, полиоксипропилен сорбитан тетрастеарата, сорбитол триолеата, сорбитол тетраолеата, сорбитол пентаолеата, сорбитол гексаолеата, сорбитол тристеарата, сорбитол тетрастеарата, сорбитол пентастеарата, сорбитол гексастеарата, полиоксиэтилен сорбитол диолеата, полиоксиэтилен сорбитол триолеата, полиоксиэтилен сорбитол тетраолеата, полиоксиэтилен сорбитол пентаолеата, полиоксиэтилен сорбитол гексаолеата, полиоксипропилен сорбитол диолеата, полиоксипропилен сорбитол триолеата, полиоксипропилен сорбитол тетраолеата, полиоксипропилен сорбитол пентаолеата, полиоксипропилен сорбитол гексаолеата, полиоксиэтилен сорбитол дистеарата, полиоксиэтилен сорбитол тристеарата, полиоксиэтилен сорбитол тетрастеарата, полиоксиэтилен сорбитол

пентастеарата, полиоксиэтилен сорбитол гексастеарата, полиоксипропилен сорбитол дистеарата, полиоксипропилен сорбитол тристеарата, полиоксипропилен сорбитол тетрастеарата, полиоксипропилен сорбитол пентастеарата, полиоксипропилен сорбитол гексастеарата, сополимера поли(12-гидроксистеариновой кислоты) и полиэтиленоксида или их комбинации, и

причем указанный высокомолекулярный структурированный простой мультиэфир полиола выбран из группы, состоящей из алкилированного полиглицерина, оксиалкилированного полиглицерина, алкилированного полигликозида, оксиалкилат полигликозида, алкилированного полисахарида, оксиалкилированного полисахарида или их комбинации.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что указанное поверхностно-активное вещество содержит полиоксиэтилен сорбитан триолеат, сополимер поли(12-гидроксистеариновой кислоты) и полиэтиленоксида, полиоксиэтилен сорбитол гексаолеат или их комбинацию.

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что указанный водорастворимый полимер содержит от 0,1 до 500 ppm ковалентно сшитых мономерных звеньев, имеющих структуру формулы (IIb).

4. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что указанный водорастворимый полимер содержит от 0,1 до 100 ppm ковалентно сшитых мономерных звеньев, имеющих структуру формулы (IIb).

5. Композиция по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что указанный водорастворимый полимер содержит дополнительные мономерные звенья, выбранные из группы, состоящей из акриловой кислоты или ее соли, метакриловой кислоты или ее соли, 2-акриламидо-2-метилпропан сульфоновой кислоты или ее соли, акролеина, стирол сульфоновой кислоты или ее соли, N-винилформамида, N-винилпирролидона, N,N-диметиламиноэтилакрилата или его кватернизованной соли, N,N-диметиламиноэтилметакрилата или его кватернизованной соли, N,N-диметиламинопропилакриламида или его кватернизованной соли, N,N-диметиламинопропилметакриламида или его кватернизованной соли, хлорида N,N-диметилдиаллиламмония, N,N-диаллиламина, лаурилметакрилата, 2-акриламидотрет-бутил сульфоновой кислоты (ATBS) или ее соли, четвертичной соли метилхлорида диметиламиноэтилакрилата (DMAEA.MCQ) и четвертичной соли метилхлорида диметиламиноэтилметакрилата (DMAEM.MCQ).

6. Композиция по п.5, отличающаяся тем, что указанный водорастворимый полимер содержит соль акриловой кислоты.

7. Композиция по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что средний размер водной капли в эмульсии составляет от 0,01 до 100 мкм.

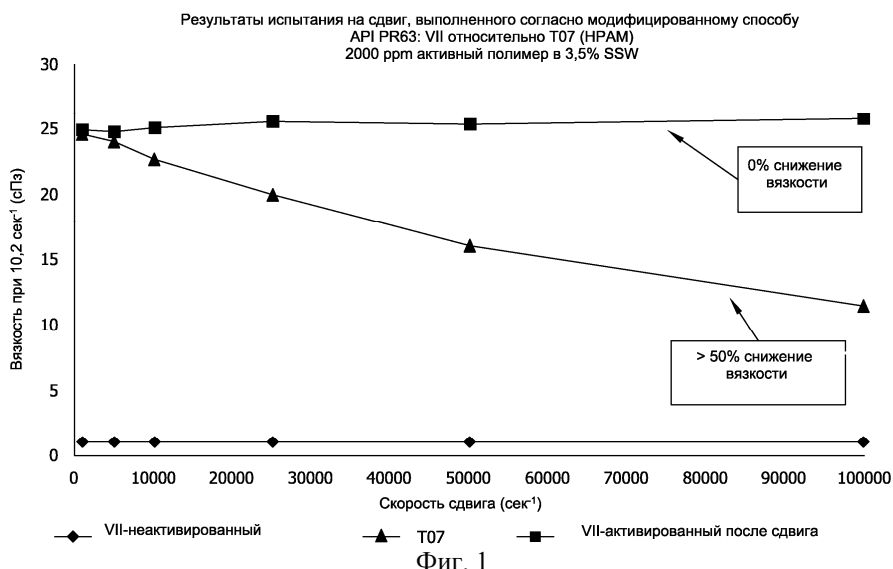
8. Композиция по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что средний размер водной капли в эмульсии составляет менее 1 мкм.

9. Композиция водной жидкости для заводнения, содержащая полимерную композицию по любому из пп.1-8 и воду для нагнетания.

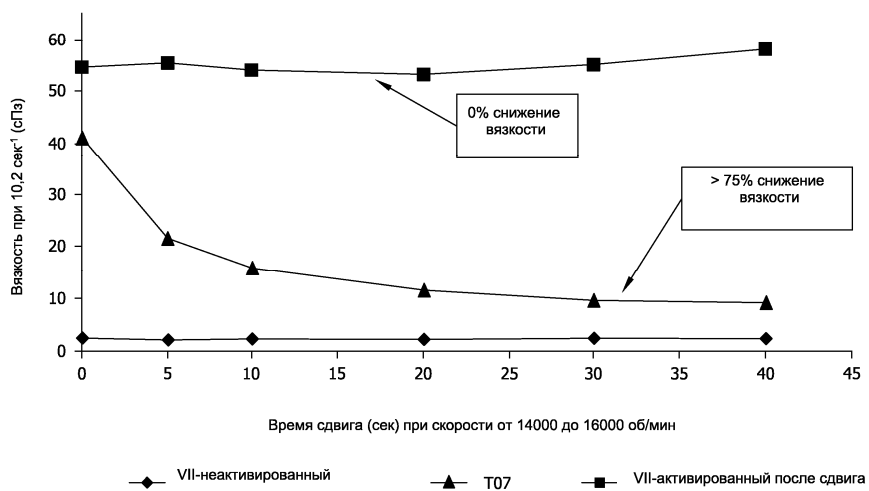
10. Композиция водной жидкости для заводнения по п.9, отличающаяся тем, что указанная композиция водной жидкости для заводнения имеет коэффициент фильтрации от 0,8 до 1,5 и скорость потока по меньшей мере 0,1 г/с при размере пор мембранного фильтра 5 мкм и давлении 20 psi (137,9 кПа).

11. Композиция водной жидкости для заводнения по п.10, отличающаяся тем, что указанная водная жидкость для заводнения имеет коэффициент фильтрации от 1 до 1,2.

12. Композиция водной жидкости для заводнения по п.10, отличающаяся тем, что указанная водная жидкость для заводнения имеет коэффициент фильтрации от 1 до 1,1.



Результаты испытания на сдвиг с применением смесителя Уоринга: VII относительно T07 (НРАМ)
3000 ppm активный полимер в 3,5% SSW



Фиг. 2

