

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047019**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.05.27

(51) Int. Cl. **C07C 309/07 (2006.01)**
C10G 33/04 (2006.01)

(21) Номер заявки
202393164

(22) Дата подачи заявки
2023.12.08

(54) **ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО И СОСТАВ НА ЕГО ОСНОВЕ ДЛЯ
УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ**

(31) **2023131618**

(32) **2023.12.01**

(33) **RU**

(43) **2024.05.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "КАЗАНСКИЙ
(ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ" (ФГАОУ ВО КФУ)
(RU)**

**(RU), Мирзакимов Улукбек
Жылдызбекович (KG), Бадретдинов
Эмиль Наилевич, Назарычев Сергей
Александрович, Малахов Алексей
Олегович, Быков Алексей Олегович,
Жарков Дмитрий Андреевич (RU)**

(56) **RU-C2-2510413**

RU-C1-2605932

CN-A-111533671

WO-A1-2016177817

PubChem CID 11734934, 2006-10-26
[онлайн] [найдено 2024-02-05]. Найдено
в:

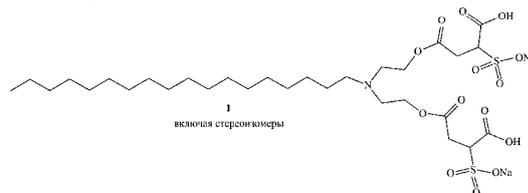
<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11734934>> весь документ

PubChem CID 18730713, 2007-12-04
[онлайн] [найдено 2024-02-05]. Найдено в: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/18730713> весь документ

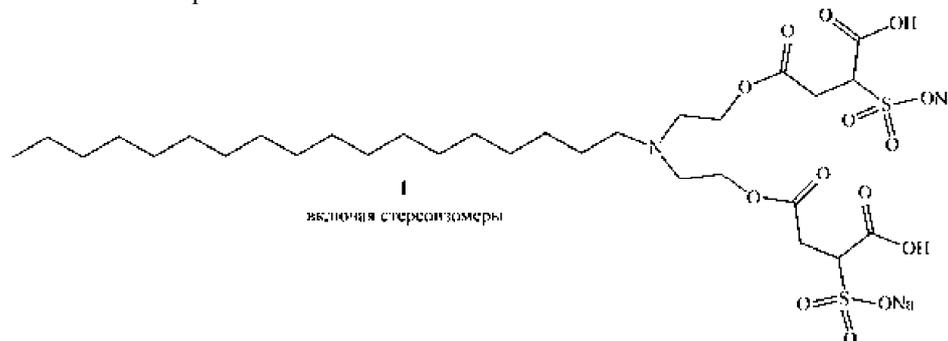
(72) Изобретатель:

**Варфоломеев Михаил Алексеевич,
Павельев Роман Сергеевич**

(57) Изобретение относится к нефтепромысловой химии, а именно к поверхностно-активным веществам формулы I (включая стереоизомеры) и составу на их основе с лапролом 4202-2Б-30 в качестве стабилизатора в соотношении 9:1 и 8:2 по массе - составы I-II и I-III соответственно. Может найти применение в нефтегазовой отрасли в процессах добычи углеводородного сырья для увеличения нефтеотдачи пластов терригенных залежей с высокой минерализацией и температурой. Сущностью является поверхностно-активное вещество на основе сульфосукцината полиэтоксиглицированного стеариламина для увеличения нефтеотдачи залежей нефти терригенных коллекторов в условиях высокой минерализации воды и высокой пластовой температуры общей формулы I, включая стереоизомеры:

**B1****047019****047019 B1**

Изобретение относится к нефтепромысловой химии, а именно - к поверхностно-активным веществам (далее ПАВ) формулы I (включая стереоизомеры) и составу на их основе с лапролом 4202-2Б-30 в качестве стабилизатора в соотношении 9:1 и 8:2 по массе - составы I-II и I-III соответственно.



В нефтяной промышленности известно, что только часть исходной нефти на нефтяном месторождении может быть добыта путем так называемой "первичной добычи", т.е. когда для извлечения сырой нефти используется только начальная энергия нефтяного пласта. Также известно, что традиционные методы дополнения первичной добычи относительно неэффективны. Как правило, в пласте сохраняется более половины исходной нефти даже после применения доступных в настоящее время методов "вторичной" добычи. Соответственно, существует постоянная потребность в усовершенствовании методах добычи, которые позволяют существенно увеличить конечный выход нефти и продлить срок эксплуатации месторождения.

Разработка месторождений традиционными методами заводнения (поддержание пластового давления) безусловно, является наиболее экономичным и широко практикуемым из вторичных методов добычи, но на поздних стадиях разработки часто не эффективна, так как вода и нефть не поддаются смешиванию по причине высокого поверхностного натяжения между двумя этими жидкостями. Альтернативой является применение новых активных методов извлечения, то есть методов увеличения нефтеотдачи пластов (МУН). На дату подачи настоящей заявки разработано и используется более двух десятков методов воздействия, а также основанные на них десятки технологий закачки различных рабочих агентов в пласт. Большая часть текущей работы в области технологии вторичного воздействия направлена на повышение эффективности процессов заводнения.

Использование методов увеличения нефтеотдачи пластов (МУН) может существенно продлить срок эксплуатации зрелых нефтяных месторождений в традиционных регионах добычи, вступивших в завершающую стадию разработки, поскольку запасы нефти во многих странах, включая Россию, истощаются и становятся все более трудноизвлекаемыми. [E. J. Manrique, V. E. Mud, and M. E. Gurfinkel, "EOR field experiences in carbonate reservoirs in the United States," SPE Reservoir Evaluation and Engineering, vol. 10, no. 6, 2007, doi: 10.2118/100063-pa. R; Yang et al., "Low-cost, high-performance chemicals for enhanced oil recovery," in SPE - DOE Improved Oil Recovery Symposium Proceedings, 2010, vol. 2. doi: 10.2523/129978-ms.]. Одним из таких МУН является заводнение с использованием поверхностно-активных веществ. Использование новых поверхностно-активных веществ, разработанных для индивидуальных пластовых условий, может значительно увеличить и продлить добычу нефти путем изменения смачиваемости породы и снижения межфазного натяжения (IFT или МФН) между нефтью и водой [H. J. Hill, J. Reisberg, and G. L. Stegemeier, "AQUEOUS SURFACTANT SYSTEMS FOR OIL RECOVERY," JPT, Journal of Petroleum Technology, vol. 25, 1973, doi: 10.2118/3798-PA.; D. N. Rao, S. C. Ayirala, A. A. Abe, and W. Xu, "Impact of low-cost dilute surfactants on wettability and relative permeability," in Proceedings - SPE Symposium on Improved Oil Recovery, 2006, vol. 1. doi: 10.2523/99609-ms.; Y. Bai, Z. Wang, X. Shang, C. Dong, X. Zhao, and P. Liu, "Experimental Evaluation of a Surfactant/Compound Organic Alkalis Flooding System for Enhanced Oil Recovery," Energy and Fuels, vol. 31, no. 6, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00322.; B. Y. Jamaloei and R. Kharrat, "Analysis of microscopic displacement mechanisms of dilute surfactant flooding in oil-wet and water-wet porous media," Transport in Porous Media, vol. 81, no. 1, 2010, doi: 10.1007/s11242-009-9382-5.; Yuan C, Pu W., Varfolomeev M.A., Tan T., Zhao S., "Trapped oil in low-permeability zone unswept by water flooding under permeability heterogeneity can be mobilized by ultra-low interfacial tension: EOR mechanism of dilute surfactant flooding proved by low field NMR core flooding and two-parallel core flooding experiments" SPE Gas and Oil Technology Showcase and Conference 2019, 2019.].

Осложненные пластовые условия, такие как высокая температура и высокая минерализация пластовой воды оказывают значительное влияние на поведение поверхностно-активных веществ, которые, в свою очередь, ограничивают применение МУН. Согласно источникам [S. Pal, M. Mushtaq, F. Banat, and A. M. al Sumaiti, "Review of surfactant-assisted chemical enhanced oil recovery for carbonate reservoirs: challenges and future perspectives," Petroleum Science, vol. 15, no. 1. 2018. doi: 10.1007/s12182-017-0198-6.; A. A. de Lemos Araújo, E. L. de Barros Neto, O. Chivone-Filho, and E. L. Foletto, "Influence of sodium chloride on the cloud point of polyethoxylate surfactants and estimation of Flory-Huggins model parameters," Revista Facul-

tad de Ingenieria, vol. 1, no. 75, 2015, doi: 10.17533/udea.redin.n75a15] растворенные в пластовой воде соли проявляют высаливающий эффект, т.е. с увеличением содержания солей в пластовой воде снижается растворимость поверхностно-активных веществ. Так же поверхностно-активные вещества, применяемые для химического заводнения, имеют тенденцию выпадать в осадок при воздействии катионов поливалентных металлов, которые могут быть растворены в пластовой воде. Высокая минерализация оказывает значительное влияние на формирование различных микроэмульсионных структур. Основными составляющими микроэмульсий являются поверхностно-активные вещества, адсорбированные в межфазной, а не в объемной фазе. В микроэмульсиях с высокой концентрацией солей разница между двумя фазами (нефть и вода) возрастает по мере увеличения минерализации [M. Bourrel, C. H. Koukounis, R. Schechter, and W. Wade, "Phase and Interfacial Tension Behavior of Nonionic Surfactants," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 13-35, Jan. 1980, doi: 10.1080/01932698008962159.]. Было отмечено, что изменение смачиваемости от гидрофобной и частично гидрофобизованной до гидрофильной становится более трудным по мере увеличения минерализации пластовой воды [T. N. Castro Dantas, P. J. Soares A, A. O. Wanderley Neto, A. A. Dantas Neto, and E. L. Barros Neto, "Implementing new microemulsion systems in wettability inversion and oil recovery from carbonate reservoirs," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 11, 2014, doi: 10.1021/ef501697x.].

Другая проблема в использовании поверхностно-активных веществ в целом заключается в их тенденции к истощению из закачиваемого раствора по мере продвижения раствора по пласту. Поверхностно-активные вещества теряются путем выпадения в осадок в виде нерастворимых солей, что было отмечено ранее; путем адсорбции на породах пласта; путем физического захвата в поровые пространства матрицы породы; и/или путем химического преобразования, такого как гидролиз активного компонента системы поверхностно-активных веществ в компонент, который является нерастворимым или неактивным в этой системе. Если поверхностно-активное вещество удаляется из раствора по мере его движения по пласту, оно не может действовать на границе раздела фаз нефть/вода. Вполне естественно, что понижение концентрации ПАВ снижает эффективность извлечения нефти.

При выборе поверхностно-активных веществ для применения в методах повышения нефтеотдачи пластов, нефть и характеристики пласта могут оказывать большое влияние на выбор и эффективность ПАВ. При использовании поверхностно-активных веществ, роль которых заключается в снижении поверхностного натяжения и межфазного натяжения, необходимо тестировать эффективность ПАВ в условиях, приближенных к фактическим условиям пласта. Выбор ПАВ для снижения как поверхностного, так и межфазного натяжения на границе раздела фаз определяется химическими свойствами ПАВ, составом пластовой воды, природой пористой среды, температурой и давлением. В идеале следует искать композицию ПАВ, которая демонстрирует хорошую растворимость в соленой воде при заданных характеристиках поверхности и пластовых условий, имеет подходящую термическую стабильность в пластовых условиях и слабо адсорбируется на породе пласта.

Описанные выше недостатки и критерии выбора ПАВ зависят от структуры и природы головной гидрофильной группы ПАВ. В анионных и катионных поверхностно-активных веществах гидрофильная группа заряжена отрицательно и положительно соответственно. Неионогенные поверхностно-активные вещества не ионизируются в водном растворе, так как гидрофильная группа имеет не диссоциативную природу, т.е. не диссоциирует на ионы. Растворимость в воде неионогенных поверхностно-активных веществ обусловлена водородной связью между гидрофильной группой, обычно представленной цепью из остатков окиси этилена или аналогичной группой, и водой. В амфотерных поверхностно-активных веществах гидрофильная группа заряжена одновременно как отрицательно, так и положительно.

Как упоминалось ранее, неионогенные поверхностно-активные вещества не ионизируются в воде, и на их растворимость влияют различные факторы, включая водородные связи и взаимодействия Ван-Дер-Ваальса. Эффективность изменения смачиваемости неионогенных поверхностно-активных веществ улучшается при более высокой температуре, где уменьшается угол контакта, что благоприятно для повышения нефтеотдачи пластов. Однако при повышении температуры увеличивается тепловая энергия, которая ослабляет водородные связи, что приводит к плохому растворению поверхностно-активного вещества в воде, о чем свидетельствует помутнение раствора ПАВ при нагревании [Sharma G, Mohanty KK. Wettability alteration in high-temperature and highsalinity carbonate reservoirs. *SPE J* 2013;18:646-55. <https://doi.org/10.2118/147306-PA>.; Raney KH. Optimization of nonionic/anionic surfactant blends for enhanced oily soil removal. *J Am Oil Chem Soc* 1991;68:525-31. <https://doi.org/10.1007/BF02663829>.]. Температура, при которой раствор неионогенного поверхностно-активного вещества становится мутным, известна как точка помутнения [Zhao, G.; Khin, C. C.; Chen, S. B.; Chen, B.-H, Nonionic surfactant and temperature effects on the viscosity of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose solutions. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, (29), 14198-14204.]. Точка помутнения зависит от разветвления цепи, концентрации поверхностно-активного вещества и количества гидрофильных этоксилированных единиц. Для достижения хороших показателей изменения смачиваемости требуется, чтобы температура среды была ниже точки помутнения. Неионогенные поверхностно-активные вещества обладают хорошей переносимостью к высокой минерализации пластовой воды, но их способность к снижению межфазного натяжения (МФН) существенно ниже по сравнению с ионными поверхностно-активными веществами

[Abrahamsen, A., Applying Chemical EOR on the Norne Field C-Segment. 2012.

Как сказано ранее, несмотря на то, что неионогенные поверхностно-активные вещества обладают наибольшей солеустойчивостью, они характеризуются низкой активностью на границе раздела нефть/вода. Многочисленные исследования посвящены специальным ионно-неионогенным поверхностно-активным веществам, таким как алкиларилэтоксигированные сульфонаты и пропоксилированные или этоксилированные сульфаты различных жирных спиртов или аминов [A. Seethepalli, B. Adibhatla, and K. K. Mohanty, "Physicochemical interactions during surfactant flooding of fractured carbonate reservoirs," SPE Journal, vol. 9, no. 4, 2004, doi: 10.2118/89423-PA.; G. J. Hirasaki and D. L. Zhang, "Surface chemistry of oil recovery from fractured, oil-wet, carbonate formations," SPE Journal, vol. 9, no. 2, 2004, doi: 10.2118/88365-PA.].

Ионно-неионные поверхностно-активные вещества имеют особую структуру, которая включает две гидрофильные группы: полиоксиэтиленовый фрагмент в качестве неионной группы и анионную группу, такую как сульфат, сульфонат, фосфат, фосфонат или карбоксилат. Такие специальные структуры могут придать ионно-неионному поверхностно-активному веществу способность эффективно снижать МФН на границе раздела нефть/вода. [Wang L. et al. Synthesis and interfacial activity of nonyl phenol polyoxyethylene ether carboxylate //Journal of dispersion science and technology. - 2014. - Т. 35. - №. 5. - С. 641-646.]. Однако существует проблема, что при движении жидкости, содержащей эти ПАВ, через пласт, происходит разделение компонентов ПАВ по хроматографическому типу. Это можно лучше понять, рассмотрев общий химический состав полиалкоксилированного ПАВ. Хотя полученный продукт может быть очищен до некоторой степени, полученное "чистое" поверхностно-активное вещество, которое в конечном итоге используется в данной области, в действительности представляет собой смесь дискретных соединений, каждое из которых было алкоксилировано с различной степенью. Таким образом, хотя поверхностно-активное вещество может обладать некоторыми свойствами, аналогичными очищенному однокомпонентному поверхностно-активному веществу, и может давать приемлемые результаты в небольших лабораторных испытаниях, результаты в полевых условиях могут существенно отличаться из-за обширного хроматографического разделения одного или нескольких компонентов во время ПАВ заводнения.

У амфотерных поверхностно-активных веществ в гидрофильных головных частях имеются как положительно, так и отрицательно заряженные группы. Амфотерные поверхностно-активные вещества привлекли внимание благодаря своей устойчивости к высокой температуре и минерализации пластовых вод [Belhaj AF, Elraies KA, Mahmood SM, Zulkifli NN, Akbari S, Hussien OS. The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. J Pet Explor Prod Technol 2020; 10:125-37. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0685-y>]. Влияние минерализации воды на угол смачиваемости амфотерных поверхностно-активных веществ аналогично обычным ионным поверхностно-активным веществам. Наблюдается, что угол контакта уменьшается с увеличением минерализации. Известно, что амфотерные поверхностно-активные вещества являются дорогостоящими по сравнению с другими поверхностно-активными веществами, и их применение ограничено высокими затратами [Maneedaeng A, Flood AE. Synergisms in binary mixtures of anionic and pHinsensitive zwitterionic surfactants and their precipitation behavior with calcium ions. J Surfactant Deterg 2017;20:263-75. <https://doi.org/10.1007/s11743-016-1902-z>].

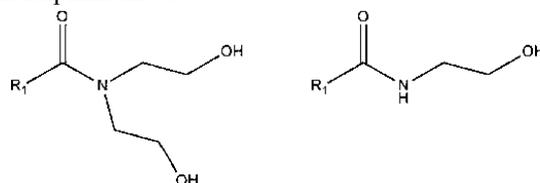
У катионных поверхностно-активных веществах гидрофильные головные группы заряжены положительно. Поскольку большинство проектов по повышению нефтеотдачи были проведены в песчаных коллекторах, для которых катионные поверхностно-активные вещества не подходят из-за высокой адсорбции, они являются наименее оцененными и изученными для применений в МУН. Поскольку большая часть оставшейся нефти находится в карбонатных пластах, катионные поверхностно-активные вещества могут быть потенциальными кандидатами для применения в МУН, учитывая, что они обладают более низкой адсорбцией на кальците и других карбонатных минералах [Ma, K.; Cui, L.; Dong, Y.; Wang, T.; Da, C.; Hirasaki, G. J.; Biswal, S. L., Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials. Journal of colloid and interface science 2013, 408, 164-172.]. Согласно анализу [J. G. Speight, Rules of Thumb for Petroleum Engineers. 2017. doi: 10.1002/9781119403647; M. Akbar et al., "Society of Petroleum Engineers Unconventional approach to resolving primary and secondary porosity in Gulf carbonates from conventional logs and borehole images," 2000.], более половины известных мировых запасов нефти находится в карбонатных коллекторах, большинство из которых очень неоднородны и имеют сложную поровую структуру. Однако большинство этих карбонатных образований содержат пластовую воду с высокой минерализацией [J. Lu et al., "Enhanced oil recovery from high-temperature, high-salinity naturally fractured carbonate reservoirs by surfactant flood", Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 124, 2014, doi: 10.1016/j.petrol.2014.10.016.], которая ограничивает их применение. Кроме того, высокие требования к содержанию галогенорганических соединений в нефти накладывают ограничение на использование данного рода ПАВ. Примерами катионных поверхностно-активных веществ, которые были применены в целях повышения нефтеотдачи, являются следующие: соли четвертичного аммония, хлорид цетилпиридиния и хлорид додецилтриметиламмония.

Анионные поверхностно-активные вещества являются наиболее широко используемым типом поверхностно-активных веществ в целях применения увеличения нефтеотдачи, поскольку большая часть

работ по МУН проводилась в формациях песчаника [Barnes, J.; Smit, J.; Sjnit, J.; Shpakoff G; Raney, K.; Puerto, M. In Development of surfactants for chemical flooding at difficult reservoir conditions, 2008.]. Это связано с их относительно низкой стоимостью изготовления, низкой адсорбцией на породах из песчаника, поверхностный заряд которых отрицательный и эффективностью в снижении межфазного натяжения (МФН). Сульфонаты, сульфаты и карбоксилаты являются тремя важными классами анионных поверхностно-активных веществ. Поверхностно-активные вещества, содержащие сульфатную группу, обладают большей устойчивостью к двухвалентным катионам. Однако они не обладают необходимой термостойкостью и разлагаются при температурах выше 60°C [Talley, L. D., Hydrolytic stability of alkylethoxy sulfates. SPE reservoir engineering 1988, 3, (01), 235-242.; a; Solairaj, S.; Britton, C; Kim, D.; Weerasooriya, U.; Pope, G, Measurement and Analysis of Surfactant Retention. Paper SPE 154247 presented at the Eighteenth SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 14-18 April. In 2012]. Согласно источнику [Hirasaki GJ, Miller CA, Puerto M. Recent Advances in Surfactant EOR. SPE Journal. Denver: Society of Petroleum Engineers; 2008.], наличие сульфонатной или карбоксилатной единицы повышает долговременную стабильность ПАВ при более высоких пластовых температурах. Кроме того, сульфонатная группа может помочь в случае пластовой воды с высокой минерализации со значительным количеством двухвалентных катионов.

Таким образом, анионные поверхностно-активные вещества являются наиболее широко используемыми поверхностно-активными веществами для применений их в МУН.

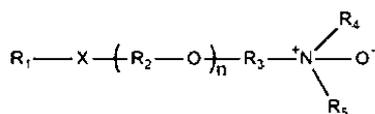
Из исследованного заявителем уровня техники выявлены неионные поверхностно-активные вещества, такие как алканоламиды жирных кислот



где R - линейная или разветвленная алкильная группа, имеющая от 8 до 22 атомов углерода.

Получение алканоламидов путем реакции алканоламинов со сложными эфирами, полученных из натуральных масел или жиров, в процессе катализируемом основанием, известно уже долгое время. Этот процесс описан в патентах: US 2464094; 2877246; 3107258; 3257436 и 3395162. При использовании в качестве реактива моноалкиламинов в процессе получают моноалкиламиды, а при использовании в качестве реактива диалкиламинов - диалкиламиды. Они используются в моющих композициях, описанные в патентах [US 2383737, US 3332878, US 2607740, US 2870091]. Также эти вещества используются в качестве добавки к композициям для предотвращения коррозии в гидравлических жидкостях [GB9924358D0, JP4689583B2, US5773393A]. Применение известных поверхностно-активных веществ в качестве агента для снижения межфазного натяжения (МФН) при высокой температуре и минерализации для вытеснения нефти не выявлено.

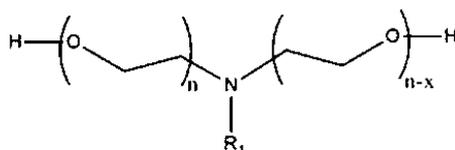
Известны амфотерные поверхностно-активные вещества, такие как аминоксиды [US3449430A, US5409532A, US3336387A].



где R₁ представляет собой алифатический углеводородный радикал, имеющий 8-22 и предпочтительно 12-18 атомов углерода, X представляет собой атом кислорода или атом серы, R₂ представляет собой этиленовый, пропиленовый или гидроксипропиленовый радикал, n представляет собой целое число от 0-18 и предпочтительно от 0-10, R₃ представляет собой органический радикал, возможно, содержащий гидроксильные группы и имеющий по меньшей мере 3 и предпочтительно 3-4 атома углерода, как, например, алкил или алканольный радикал, и R₄ и R₅ представляют собой низшие углеводородные радикалы, имеющие не более 5 и предпочтительно 3 атома углерода.

Известные вещества используются в моющих композициях, описанные в патентах [US 400092A, US 4024078A]. Также эти ПАВ нашли применение в композициях вязкоупругих жидкостей для вытеснения нефти, путем повышения вязкости раствора и снижения межфазного натяжения на границе нефть/вода [RU 2452851C2, RU 2401859C2]. Однако стоимость амфотерных ПАВ выше по сравнению с анионными ПАВ. Их применение ограничено высокими затратами. Кроме того, аминоксиды являются неустойчивыми соединениями и разлагаются с образованием исходных веществ и кислорода.

Известно изобретение по патенту [US 6617303B1], который включает использование композиции ПАВ. При этом в описании указано, что композиция относится к анионным поверхностно-активным композициям, содержащим алкоксилированные алкиламины



где R_1 представляет собой линейный или разветвленный углеводородный радикал, имеющий от около 8 до около 22 атомов углерода, n = моль этоксилирования и составляет от 2 до около 50 и X = примерно от 1 до 49.

Общими признаками известного и заявленного ПАВ является использование композиции, которая включает анионные и вспомогательные ПАВ/вещество. Общими признаками заявленной композиции с известной из указанного источника композицией является использование алкоксилированных алкиламинов. Однако, в указанном источнике отражены только сами ПАВ, без указания конкретного состава композиции и состава приведенных видов ПАВ. Т.е. из известного источника неизвестно, для какого состава композиций может обеспечиваться достижение низких значений межфазного натяжения и совместимости с пластовыми водами повышенной минерализации, а достижение результата не подтверждается примерами реализации.

Из исследованного заявителем уровня техники выявлено амфотерное поверхностно-активное вещество, а именно - алкил-2-гидроксиэтил глицин бетаины [CN 109072061A]. Недостаток известного технического решения в целом заключается в сложности и многостадийности процесса синтеза ПАВ. Этот факт, как следствие, накладывает ограничение на их применение в связи с высокими затратами.

Известно изобретение по патенту [US 3508612], сущностью является двухкомпонентная смесь поверхностно-активных веществ, примером которой является сульфонат и соль сульфатированного полиалкоксилированного спирта (например, $C_{12-15}O(C_2H_4O)_3SO_3Na$), которая проявляет устойчивость в условиях высокой солености и жесткости воды.

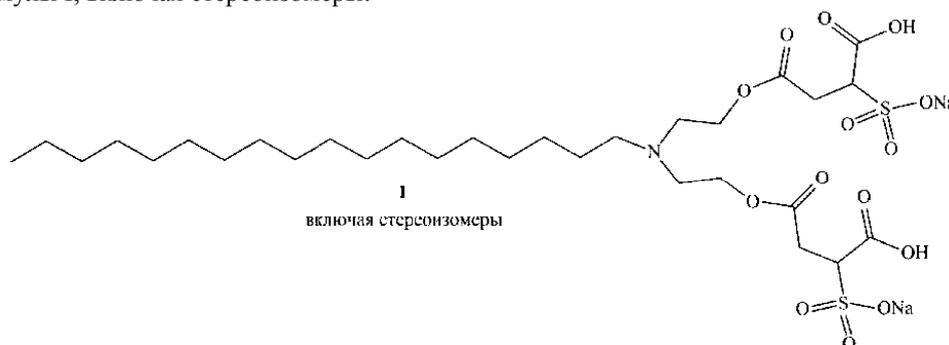
Однако было обнаружено, что поверхностная активность двух ингредиентов в этой композиции очень чувствительна к содержанию соли в пластовой воде. Эта чувствительность важна, потому что концентрации веществ могут время от времени изменяться по мере ее движения через пласт, ввиду неравномерного течения и неоднородности пласта. Это приводит как к потере поверхностно-активного вещества в пласте, так и к потере поверхностной активности.

Из исследованного заявителем уровня техники выявлено анионное поверхностно-активное вещество (прототип заявленного соединения формулы I, включая стереоизомеры), а именно - сульфосукцинатов алканоламидов жирных кислот [US 3856722, RU 2605932C1]. Использование известных поверхностно-активных веществ в качестве агента для снижения межфазного натяжения (МФН) для условий высокой температуры и минерализации в проектах МУН нефти не было описано.

Исходя из всего вышесказанного, очевидно, что существует необходимость в разработке новой рецептуры поверхностно-активного вещества, которое будет совместимо с высокоминерализованными пластовыми водами и будет проявлять высокую межфазную активность. Модификация этоксилированного алкиламина ионными группами может улучшить активность поверхностно-активного вещества, уменьшить межфазное натяжение на границе нефть/вода, изменить смачиваемость и, таким образом, увеличить извлечение нефти.

Техническим результатом заявленного технического решения является создание нового ПАВ на основе полиэтоксилированного стеариламина и состава на его основе, что в конечном итоге обеспечивает расширение арсенала нефтепромысловых реагентов указанного назначения и снижение экономических затрат.

Сущностью заявленного технического решения является поверхностно-активное вещество на основе сульфосукцината полиэтоксилированного стеариламина для увеличения нефтеотдачи залежей нефти терригенных коллекторов в условиях высокой минерализации воды и высокой пластовой температуры общей формулы I, включая стереоизомеры:



Состав, содержащий соединение формулы I, включая стереоизомеры, по п.1, в качестве основного компонента ПАВ, и лапрол 4202-2Б-30 в качестве стабилизатора, в соотношении 9:1 по массе. Состав,

содержащий соединение формулы I, включая стереоизомеры, по п.1, в качестве основного компонента ПАВ, и лапрол 4202-2Б-30 в качестве стабилизатора, в соотношении 8:2 по массе.

Заявленное техническое решение иллюстрируется фиг. 1-7.

На фиг. 1 представлена табл. 1, где приведены результаты исследования растворимости и термостабильности заявленного соединения и составов на его основе со стабилизатором лапрол 4202-2Б-30.

На фиг. 2 представлена табл. 2, где приведены результаты исследования межфазного натяжения в присутствии заявленного соединения и составов на его основе.

На фиг. 3 представлена табл. 3, где приведены результаты исследования краевого угла смачивания в присутствии заявленного соединения и составов на его основе.

На фиг. 4 представлена табл. 4, где приведены параметры образцов горной породы (терригенных кернов) для фильтрационного эксперимента по вытеснению нефти, где: Квыт - коэффициент вытеснения нефти, %; Кдовыт - коэффициент довытеснения нефти, %; Кпв - коэффициент прироста вытеснения, %.

На фиг. 5 представлена динамика вытеснения нефти во время проведения фильтрационного эксперимента на консолидированной керновой модели терригенного пласта в присутствии состава I-II, где:

коричневые линии и точки - изменение коэффициента вытеснения для состава I-II,

синие линии и точки - изменение обводненности терригенной модели пласта.

На фиг. 6 представлена динамика вытеснения нефти во время проведения фильтрационного эксперимента на консолидированной керновой модели терригенного пласта в присутствии композиции ПАВ DOWFAX C6L-Tergitol TM 15-S-15 в соотношении 4:6 по массе (далее ПАВ ДТ), где:

коричневые линии и точки - изменение коэффициента вытеснения для композиции ПАВ ДТ,

синие линии и точки - изменение обводненности терригенной модели пласта.

На фиг. 7 представлена динамика вытеснения нефти во время проведения фильтрационного эксперимента на консолидированной керновой модели терригенного пласта в присутствии состава I-III, где:

коричневые линии и точки - изменение коэффициента вытеснения для состава I-III,

синие линии и точки - изменение обводненности терригенной модели пласта.

Далее заявителем приведено описание заявленного технического решения.

Заявленный технический результат достигается синтезом соединения формулы I (включая стереоизомеры) на основе полиэтоксилированного стеариламина, и получения состава со стабилизатором лапролом 4202-2Б-30, способного при применении по назначению эффективно увеличивать нефтеотдачу пластов терригенных залежей с высокой минерализацией и высокой температурой.

Для синтеза соединения формулы I (включая стереоизомеры) использовали:

стеарилдиэтаноламин (Leap Chem Co., Ltd., Китай)

малеиновый ангидрид (ПАО "СИБУР Холдинг", Россия),

бисульфит натрия (Acros Organics BVBA, Бельгия).

В качестве стабилизатора использовали простой полиэфир Лапрол 4202-2Б-30 производства ПАО "СИБУР Холдинг" (Россия).

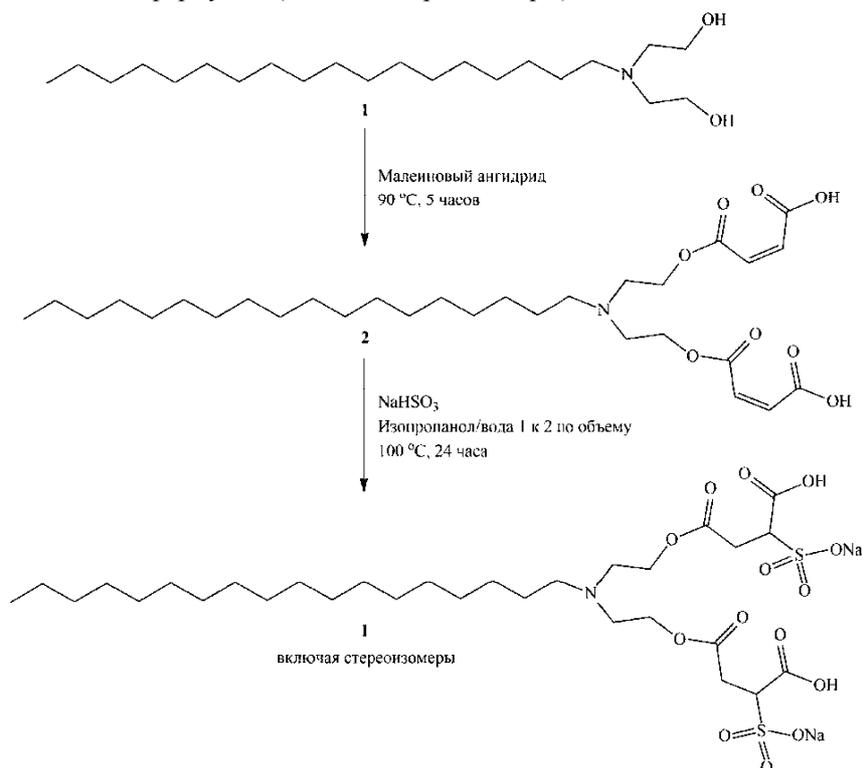
Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

Структура полученных соединений подтверждена методами ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AVANCE-400. Химический сдвиг определяли относительно сигналов остаточных протонов дейтерированных растворителей (^1H и ^{13}C).

Масс-спектры MS были получены на тройном квадрупольном масс-спектрометре с линейной ионной ловушкой AB Sciex QTrap 6500 (AB SCIEX PTE. Ltd., Сингапур) с использованием детектора высокой энергии IonDrive TM и источником ионизации IonDrive Turbo V (газообразный азот распылителя, положительная полярность ионизации, напряжение иглы 5200 В). Запись спектров проводилась в режиме "Q1" с энергией столкновения 10 эВ, потенциалом декластеризации 90 эВ. Образцы с концентрацией анализируемого вещества 50 нмоль/л готовили путем растворения исследуемых соединений в смеси ацетонитрил (LC/MS Grade, Optima[®]) и воды (Milli-Q[®]) в соотношении 1:1.

Соединение формулы I (включая стереоизомеры) получают согласно нижеприведенной схеме 1.

Схема 1 - синтез ПАВ формулы I (включая стереоизомеры).



Для получения заявленного состава к соединению формулы I (включая стереоизомеры) после синтеза добавляют стабилизатор Лапрол 4202-2Б-30 в соотношении 9:1 и 8:2 по массе - составы I-II и I-III соответственно.

Характеристики соединения представлены заявителем в примерах конкретного выполнения заявленного технического решения, приведенных далее.

Пример 1. Получение соединения формулы I (включая стереоизомеры) и составов I-II и I-III.

Заявленное соединение формулы I (включая стереоизомеры) получают в две стадии, но без выделения и очистки промежуточного вещества 2.

7,03 г стеариламина полиэтоксифирированного (EO₂) греют, например, в колбе на 250 мл, при 60 °С в течение 30 минут. Затем в колбу добавляют 4,04 г малеинового ангидрида и массу перемешивают при 90 °С в течение 5 часов. Промежуточное соединение 2 в виде вязкого желтого маслообразного вещества без дополнительной очистки используют в следующей стадии синтеза.

На второй стадии к полученному соединению 2 добавляют 4,29 г бисульфита натрия и 150 мл водного изопропанола ($V_{\text{изопропанол}}:V_{\text{вода}} = 1:2$). Массу кипятят 24 часа при 100 °С с обратным холодильником. По завершении реакции растворитель выпаривают при пониженном давлении в роторном испарителе. Полученное соединение формулы I (включая стереоизомеры) используют без дополнительной очистки.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO-d₆) δ 0.85 (уш. т, 3H), 1.03 (д, 2H), 1.10-1.31 (м, 28H), 1.41 (уш. м, 2H), 2.45-2.89 (м, 8H), 3.47 (уш. м, 4H), 3.62 (дд, 1H), 3.78 (уш. м, 1H), 4.76-4.91 (м, 2H). Спектр ЯМР ¹³C (DMSO-d₆) δ: 170.86, 170.03, 67.20, 62.05, 61.79, 58.35, 56.14, 54.39, 34.48, 34.26, 31.31, 29.04, 28.92, 28.72, 26.64, 25.84, 25.49, 22.11, 21.57, 21.54, 21.50, 13.96. MS-ESI: ш/z [M + Na⁺]⁺, где M - кислотная форма соединения, вычислено для C₃₀H₅₅NNaO₁₄S₂⁺: 740.3; найдено: 740.1.

Для получения составов I-II и I-III (включая стереоизомеры) к соединению формулы I (включая стереоизомеры) добавляют Лапрол 4202-2Б-30 в соотношении 9:1 и 8:2 по массе соответственно, затем перемешивают до гомогенного состояния.

Пример 2. Исследование соединений формулы I и составов I-II и I-III (включая стереоизомеры) на растворимость и долгосрочную термостабильность.

Для первичного скрининга использована рабочая концентрация соединения формулы I 0,5 мас.% по активному веществу.

Для оценки растворимости и термостабильности был подготовлен водный раствор соединения формулы I объемом 100 мл и водные растворы составов I-II и I-III - из расчета 0,5 мас.% по активному веществу - соединения формулы I объемом 100 мл.

Растворы соединения формулы I и составов I-II и I-III замешивали на модели пластовой воды с минерализацией 217 г/л при температуре выше 50 °С до полной растворимости в течение 1 часа.

Далее, после приготовления растворов соединения формулы I и составов I-II и I-III, определяли термическую стабильность при температуре 67 °С в сушильной камере. Оценку проводили в течение 30

дней. Термостабильность ПАВ оценивали визуальным методом путем осмотра растворов при проходящем свете по шкале от 1 до 5:

1. Прозрачный раствор.
2. Слабое помутнение раствора.
3. Мутный раствор.
4. Раствор с осадком.
5. Разделение фаз в виде двух жидкостей.

Результаты растворимости и термостабильности ПАВ - соединения формулы I и составов I-II и I-III представлены в табл. 1 на фиг. 1. Как видно из табл. 1, добавление стабилизатора Лапрола 4202-2Б-30 к соединению формулы I улучшает его растворимость и термостабильность.

Пример 3. Исследование соединения формулы I и составов I-II и I-III (включая изомеры) на снижение межфазного натяжения.

Межфазное натяжение (МФН) измерялось методом вращающейся капли, позволяющий провести оценку межфазного натяжения в широком диапазоне значений: от высоких 2×10^3 мН/м до ультранизких 10^{-6} мН/м.

Метод вращающейся капли (оптический метод) осуществляется следующим образом: капилляр заполняется тяжелой фазой (пластовая вода), затем в специализированную заглушку капилляра с помощью шприца вводится капля легкой фазы (нефть). Капилляр вращается вдоль своей оси с определенной частотой. При увеличении частоты молекулы межфазного слоя будут подвергаться воздействию центробежных сил, направленных перпендикулярно к оси вращения капилляра. Силы межфазного натяжения равны (но точки приложения отличаются) центробежной силе, а молекулы в межфазном слое двигаются по определенной траектории с радиусом R. Благодаря этому факту капля вытягивается вдоль оси вращения до достижения равновесия. На основе частоты вращения капилляра, плотностей фаз и радиуса вытянутой капли программное обеспечение тензиометра рассчитывает межфазное натяжение.

Измерения проводились на тензиометре Kruss SDT. Значения МФН представлены в табл. 2 на фиг. 2.

Как видно из табл. 2, значение МФН для соединения формулы I составляет 0,06 мН/м, для состава I-II составляет 0,045 мН/м и для состава I-III составляет 0,004 мН/м, что превосходит таковое значение для ПАВ ДТ в 24, 32 и в 360 раз соответственно.

Пример 4. Исследование способности составов I-II и I-III (включая стереоизомеры) а также ПАВ ДТ снижать краевой угол смачивания (КУС) в пластовых условиях.

Основным критерием оценки смачивающей способности ПАВ в общепринятой практике является величина краевого угла смачивания. Эксперименты проводятся с использованием прибора определения формы капли DSA100 с камерой высокого давления. Данный прибор позволяет проводить оценку измерения краевого угла смачивания с одновременной фотофиксацией и анализом формы контура капли. Для проведения лабораторных экспериментов были отобраны и подготовлены 24 цилиндрических образца диаметром 30 мм зерна толщиной 3 мм. Отобранные стандартные образцы были нарезаны на плашки высотой 3-4 мм. Отрезание плашек производилось на торцовочном станке при помощи специализированного алмазного отрезного круга с зернистостью 25 мкм.

Порядок выполнения эксперимента по замеру КУС в пластовых условиях при давлении 383 бар и температуре 67°C:

1. После восстановления смачиваемости образец породы извлекают из-под слоя нефти и поверхность промачивают фильтровальной бумагой для удаления излишек нефти с поверхности (для лучшего понимания методики и полученных результатов далее по тексту обозначили его, как "сухой образец").

2. Далее сухой образец помещают на предметный столик прибора, в котором создают пластовые условия (температура 67°C, давление 383 бара) и на данный образец производят дозировку капли модели воды и измерение КУС.

3. Далее на сухой образец производят дозировку капли соответствующего ПАВ и измерение КУС.

4. После этого образец помещают в раствор соответствующего ПАВ на 4 и 24 часа с последующей дозировкой капли модели воды на поверхность и измерением КУС.

При этом с целью оценки динамики изменения краевого угла смачивания после непосредственного контакта капли с поверхностью образца (растекания) и получения окончательного значения данного угла, фиксация изображений капли и КУС проводится после стабилизации капли на поверхности, время стабилизации было выбрано для всех образцов 1 минута. Значение смачиваемости определяли по 3 параллельным дозировкам капли на поверхность, в таблице приведено среднее арифметическое значение для каждого образца породы.

При этом для выявления эффективности используемых ПАВ в снижении поверхностного натяжения и, соответственно, краевого угла, выделяют отдельный (референтный) образец зерна (также после восстановления смачиваемости (старения)) для каждого из диапазонов проницаемости и производят оценку КУС после вымачивания образца породы в модели воды в течении 4 и 24 часов при дозировании капли модели воды на поверхность данного образца.

Эффективность реагентов по изменению смачиваемости оценивается как разность КУС для образ-

цов, пропитанных моделью пластовой воды и раствором ПАВ в течение 24 часов, после полной стабилизации капли.

Как видно из табл. 3 на фиг. 3, в присутствии состава I-III (включая стереоизомеры) значение КУС уменьшается быстрее, чем в присутствии ПАВ DT. В конечном счете после 24 часов значение КУС для состава I-II (включая и стереоизомеры) и состава I-III (включая стереоизомеры) составило 0° , тогда как для ПАВ DT оно составило $16,3^\circ$.

Заявитель поясняет, что замерить КУС для соединения формулы I не удалось ввиду его плохой термостабильности во времени (после 24 часов термостатирования раствор данного соединения выглядит мутным).

Пример 5. Исследование способности составов I-II и I-III (включая стереоизомеры) повышать количество вытесняемой нефти из терригенного нефтенасыщенного керна в условиях высокой минерализации воды и высокой пластовой температуры.

Одним из наиболее показательных этапов комплексных исследований эффективности водных растворов ПАВ является вытеснение нефти с использованием фильтрационной системы, моделирующей пластовые условия.

Фильтрационные исследования влияния ПАВ на коэффициент вытеснения нефти.

Методика проведения фильтрационного эксперимента вытеснения нефти на установке согласно ОСТ 39-195-86.

В экспериментах используются подготовленные пробы пластовой воды и нефти. Керны, с созданной остаточной водонасыщенностью и насыщенные керосином под вакуумом, хранятся полностью погруженными в керосин до эксперимента. Все исходные параметры флюидов и кернов, применяемых в испытании, записываются в таблицу лабораторного журнала эксперимента.

На фиг. 4 в табл. 4 приведены параметры образцов горной породы для фильтрационного эксперимента по вытеснению нефти.

Первый этап фильтрационного исследования: подготовка составной модели и флюидов. Составная модель кернов помещается в кернодержатель установки СМП-ФЕСЗА, донасыщается керосином и выдерживается не менее 4 часов при пластовой температуре и давлении в климатической камере. По прошествии 4 часов образец фильтруется нефтью (не менее 3 поровых объема (п.о.)) при скорости фильтрации, не превышающей 5 м/сут (расчетная скорость 0,2 мл/мин). Насыщенная составная модель выдерживается при пластовой температуре и давлении в течение 72 часов для старения образцов и восстановления смачиваемости.

Второй этап фильтрационного исследования: вытеснение нефти из образца водой ППД, определение коэффициента вытеснения ($K_{\text{выт}}$) и дополнительного вытеснения ($K_{\text{довыт}}$) нефти. Процесс вытеснения нефти водой ППД продолжается до полного отсутствия нефти на выходе из кернодержателя (полная обводненность), но не менее 3 п.о. с определением $K_{\text{выт}}$. После этого закачивается оторочка ПАВ 1 п.о. с последующей фильтрацией водой ППД до полного обводнения выходящей жидкости, но не менее 3 п.о. с определением $K_{\text{довыт}}$.

Коэффициент вытеснения и довытеснения нефти рассчитывается по формуле:

$$K_{\text{выт}} = \frac{V_{\text{н.выт}}}{V_{\text{н.нач}}},$$

$$K_{\text{довыт}} = \frac{V_{\text{н.довыт}}}{V_{\text{н.нач}}},$$

где $K_{\text{выт}}$, $K_{\text{довыт}}$ - коэффициент вытеснения, довытеснения нефти водой; $V_{\text{н.выт}}$, $V_{\text{н.довыт}}$ - вытесненный во время эксперимента вытеснения, довытеснения объем нефти; $V_{\text{н.нач}}$ - объем нефти, первоначально сохранившейся в образце.

Объемы вытесненных флюидов на выходе записываются в журнал регистрации эксперимента (при прокачке первого п.о. запись ведется через каждые 0,1 п.о., последующее количество отборов сокращается, второй-третий п.о. по 0,25 п.о., третий-четвертый п.о. по 0,5 п.о.). Аналогично запись ведется при определении коэффициента довытеснения. Давление и расход плунжерных насосов, давление до и после кернодержателя, перепад давлений, горное (обжимное) давление и температура климатической камеры регистрируются на персональном компьютере в течение всего эксперимента.

Результаты фильтрационных исследований.

Эксперимент по вытеснению проходил в три стадии:

вытеснение нефти из нефтенасыщенного керна водой ППД до полной обводненности выходного флюида (синяя зона),

после проходит закачка 1 п.о. раствора ПАВ (зеленая зона),

с последующим довытеснением нефти водой ППД до полной обводненности на выходе (красная зона).

Результаты фильтрационного эксперимента ($K_{\text{выт}}$, $K_{\text{довыт}}$) представлены на фиг. 5-7.

В ходе эксперимента с составом I-II (включая стереоизомеры) коэффициент вытеснения нефти водой составил 55,7%. После закачки оторочки состав I-II в объеме 1 п.о. коэффициент довытеснения - со-

ставил 27,4%. Коэффициент прироста вытеснения нефти составил 33% (фиг. 5).

В ходе эксперимента с ПАВ DT коэффициент вытеснения нефти составил 32,32%. После закачки оторочки в объеме 1 п.о. коэффициент довытеснения - составил 9,92%. Коэффициент прироста вытеснения нефти составил 23,48% (фиг. 6).

В ходе эксперимента с составом I-III (включая стереоизомеры) коэффициент вытеснения нефти водой составил 35,56%. После закачки оторочки состав I-II в объеме 1 и.о. коэффициент довытеснения - составил 47,65%. Коэффициент прироста вытеснения нефти составил 57,26% (фиг. 7).

Составы I-II и I-III (включая стереоизомеры) вытесняют наибольшее количество нефти из модели терригенного пласта в условиях высокой минерализации воды и высокой температуры.

Таким образом, из описанного выше можно сделать вывод, что заявителем достигнут заявленный технический результат, а именно - созданы эффективные ПАВ на основе полиэтоксипропанового стеариламина для увеличения нефтеотдачи пластов терригенных залежей с высокой минерализацией воды и высокой пластовой температуры, что в конечном итоге обеспечивает расширение арсенала нефтепромышленных реагентов указанного назначения и снижение экономических затрат.

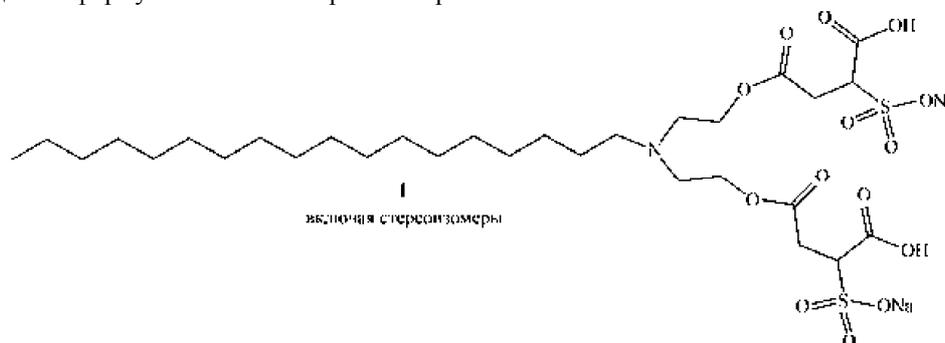
Заявленное техническое решение соответствует условию патентоспособности "новизна", предъявляемому к изобретениям, так как из исследованного уровня техники не выявлены технические решения, обладающие заявленной совокупностью признаков, обеспечивающих достижение заявленных результатов.

Заявленное техническое решение соответствует условию патентоспособности "изобретательский уровень", предъявляемому к изобретениям, так как не является очевидным для специалиста в данной области науки и техники, так как заявленное техническое решение обеспечивает возможность значительного увеличения нефтеотдачи пластов карбонатных залежей с высокой минерализацией с более высокими потребительскими свойствами, являющимися высокоэффективными при использовании по назначению.

Заявленное техническое решение соответствует условию патентоспособности "промышленная применимость", так как может быть реализовано на любом специализированном предприятии с использованием стандартного оборудования, известных материалов и технологий.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Вещество формулы I или его стереоизомеры:



2. Состав для увеличения нефтеотдачи залежей нефти терригенных коллекторов, содержащий вещество формулы 1 или его стереоизомеры по п.1 в качестве основного компонента ПАВ и лапрол 4202-2Б-30 в качестве стабилизатора, в соотношении 9:1 по массе.

3. Состав для увеличения нефтеотдачи залежей нефти терригенных коллекторов, содержащий вещество формулы 1 или его стереоизомеры по п.1 в качестве основного компонента ПАВ и лапрол 4202-2Б-30 в качестве стабилизатора, в соотношении 8:2 по массе.

Таблица 1
Растворимость и термостабильность композиции ПАВ и составов

ПАВ	Термостабильность			
	1 день	5 дней	15 дней	30 дней
Соединение формулы I	1	5	5	5
Состав I-II	1	1	1	1
Состав I-III	1	1	1	1
ПАВ DT	1	1	1	1

Фиг. 1

Таблица 2
Результаты измерения межфазного натяжения (МФН)

Наименование ПАВ	Состав раствора ПАВ	МФН (мН/м)
Соединение формулы I	модельная вода 217 г/л + 0,5 мас% I	0,06
Состав I-II	модельная вода 217 г/л + 0,45 мас% I + простой полиэфир 0,05 мас%	0,045
Состав I-III	модельная вода 217 г/л + 0,4 мас% I + простой полиэфир 0,1 мас%	0,004
ПАВ DT	модельная вода 217 г/л + 0,5 мас% ПАВ DT	1,44

Фиг. 2

Таблица 3
Результаты исследования краевого угла смачивания (КУС)

Наименование ПАВ	Среднее значение КУС по 6-и измерениям начальный, концентрация композиции ПАВ 0,5 мас%	Среднее значение КУС по 6-и измерениям начальный, КУС через 4 часа, концентрация композиции ПАВ 0,5 мас%	Среднее значение КУС по 6-и измерениям начальный, КУС через 24 часа, концентрация композиции ПАВ 0,5 мас%
Состав I-II	12,6	11,3	0
Состав I-III	14,7	0	0
ПАВ DT	31,2	21,4	16,3

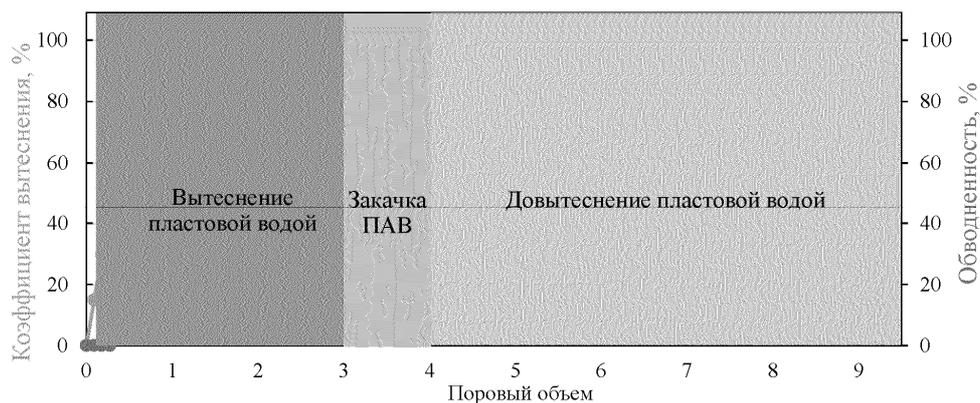
Фиг. 3

Таблица 4
Параметры образцов горной породы для фильтрационного эксперимента по вытеснению нефти

ПАВ	Образец	Пористость, %	Проницаемость по газу, мД	Остаточная водонасыщенность %	Квыт %	Кдovyт %	Кпв %
Состав I-II	1	10,77	1,67	28,90	55,7	27,4	33
	2	10,30	0,87	46,60			
	3	10,72	0,62	42,22			
Состав I-III	4	16,36	0,42	64,82	35,56	47,65	57,26
	5	15,95	0,40	64,40			
	6	16,72	0,39	64,52			
ПАВ DT	7	11,69	1,31	39,27	32,32	9,92	23,48
	8	10,59	1,30	47,38			
	9	10,57	0,62	48,05			

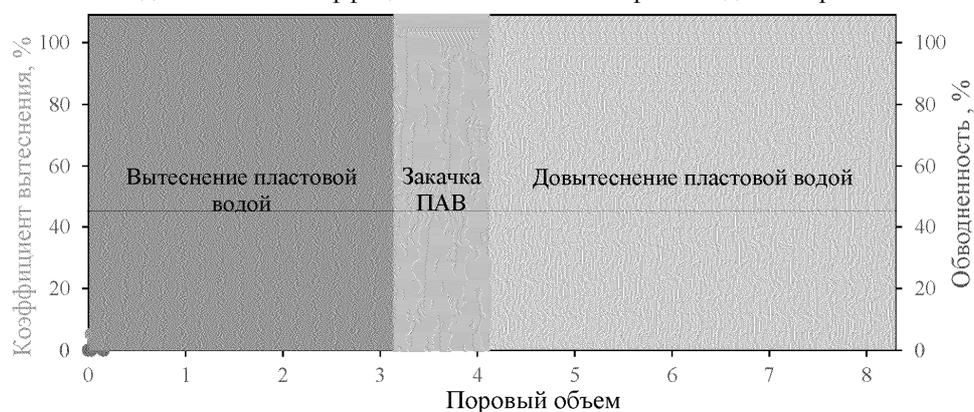
Фиг. 4

Изменения обводненности и коэффициента вытеснения нефти в ходе эксперимента с составом I-II



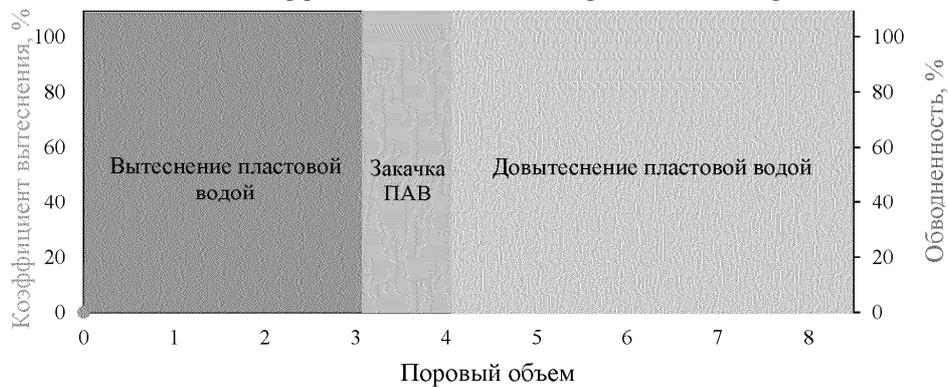
Фиг. 5

Изменения обводненности и коэффициента вытеснения нефти в ходе эксперимента с ПАВ DT



Фиг. 6

Изменения обводненности и коэффициента вытеснения нефти в ходе эксперимента с составом I-III



Фиг. 7

