

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **047356**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.07.09**

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

(21) Номер заявки  
**202390585**

(22) Дата подачи заявки  
**2021.09.08**

---

(54) **КОМПОЗИЦИИ И СПОСОБЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВ**

---

(31) **2020129888**

(56) WO-A1-2016138072  
RU-C2-2709261  
US-B2-9296942

(32) **2020.09.10**

(33) **RU**

(43) **2023.08.09**

(86) **PCT/RU2021/050290**

(87) **WO 2022/055398 2022.03.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "САНСОРС  
МИНЕРАЛС" (RU)**

(72) Изобретатель:  
**Чернов Михаил Викторович (RU)**

(74) Представитель:  
**Чернов М.В. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности. Способ извлечения нефти из подземного пласта включает закачку в пласт водной композиции, содержащей неионогенное поверхностно-активное вещество и дополнительное поверхностно-активного вещество, выбранное из анионных поверхностно-активных веществ сульфатного типа или амфотерных поверхностно-активных веществ. При этом содержание неионогенного поверхностно-активного вещества составляет от 0,01 до 40,00 мас.%, массовое соотношение неионогенного поверхностно-активного вещества и дополнительного поверхностно-активного вещества составляет от 1:12 до 1:1,5, а вода в указанной водной композиции имеет общее количество растворенных солей до 250000 мг/л. Технический результат - повышение эффективности воздействия на карбонатный или терригенный пласт в условиях повышенных температур и засоленности.

**B1**

**047356**

**047356**

**B1**

Более половины мировых запасов нефти содержатся в месторождениях, относящихся к карбонатному типу. Характеристики пластов данных месторождений включают трещиноватость, низкую проницаемость, смоченность нефтью и обуславливают трудность извлечения нефти. Это связано с тем, что в процесс вытеснения вовлекается нефть, находящаяся в трещинах, тогда как нефть, содержащаяся внутри матрицы породы, удерживается в связи с отрицательным капиллярным давлением вследствие того, что пористая матрица смочена нефтью (характеризуется гидрофобностью).

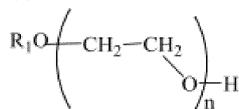
Настоящее изобретение относится к использованию веществ, способствующих повышению степени извлечения нефти из нефтяных пластов, предпочтительно карбонатных нефтяных пластов с низкой проницаемостью. Точнее, изобретение относится к использованию веществ, способствующих изменению смачиваемости горной породы со смачиваемой нефтью на смачиваемую водой и снижению межфазного натяжения (на границе раздела вода-нефть). При использовании веществ подобного рода возникают условия для повышения степени вытеснения нефти из сужений пор нефтяного пласта.

В связи с увеличением числа карбонатных месторождений, вовлекаемых в разработку, многие лаборатории направили исследования на поиск композиций веществ, которые при добавлении к закачиваемой воде способны повысить степень извлечения нефти из карбонатных пластов. В настоящее время разработано большое число поверхностно-активных веществ, обладающих свойствами по снижению межфазного натяжения и повышению смачиваемости горной породы (в сторону смачиваемой водой). Однако в ряде случаев геолого-физические характеристики нефтяных пластов включают факторы, влияющие на эффективность применения подобных поверхностно-активных веществ. К таким факторам можно отнести повышенную пластовую температуру и повышенное содержание солей, растворенных в пластовой воде. При данных условиях растворимость ряда поверхностно-активных веществ снижается, что влечет за собой ухудшение функциональных свойств композиций веществ. Задача по подбору высокоэффективных композиций поверхностно-активных веществ, устойчивых к воздействию повышенных температур и повышенному содержанию растворенных солей, является актуальной и требует решения в рамках работ по повышению нефтеотдачи пластов.

Различные способы применения неионогенных поверхностно-активных веществ при извлечении нефти из подземных пластов раскрыты, например в WO 2013/110774, RU 2709261, US 9296942, US 3799264 и US 4276933. В ссылках предлагается применение этоксилированных спиртов, число групп этиленоксида в которых не превышает 70. При этом необходимо отметить, что в зависимости от условий получения этоксилированных спиртов, число групп этиленоксида может меняться и определять физико-химические свойства данных веществ.

В настоящее время выявлена группа веществ, повышающих стабильность функциональных свойств композиций поверхностно-активных веществ при температуре более 70°C и содержании растворенных солей до 250000 мг/л. В связи с этим, в рамках применения данных композиций, возникают условия для сохранения низких значений межфазного натяжения (вода-нефть) и обеспечения спонтанного впитывания (в матрицу горной породы), что ведет к более высоким степеням вытеснения. Применение данных веществ в указанных условиях является значимым для нефтегазовой отрасли и позволяет добиваться более высоких показателей извлечения нефти.

В связи с вышесказанным, задачей настоящего изобретения является применение неионогенных поверхностно-активных веществ формулы (I) для извлечения нефти из пластов



(I)

где n представляет собой число от 82 до 87,

R<sub>1</sub> представляет собой углеводородную группу, содержащую от 12 до 14 атомов углерода.

При этом ГЛБ (гидрофильно-липофильный баланс по Гриффину) указанного неионогенного поверхностно-активного вещества имеет значение более 18,8.

Предлагаемые неионогенные поверхностно-активные вещества являются этоксилированными спиртами, растворимы в воде и солевых растворах.

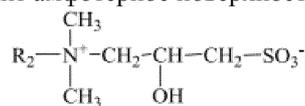
Структура (I) представляет собой этоксилированный спирт, полученный этоксилированием спиртов при различных условиях.

Предлагаемые этоксилированные спирты имеют улучшенные свойства в отношении показателей гидрофильности и температуры помутнения. Увеличение числа групп этиленоксида способствует повышению растворимости этоксилированных спиртов, тем самым расширяя область применения данных веществ в сторону повышенных температур.

Другим объектом настоящего изобретения также является способ повышения степени извлечения нефти из пластов, который включает приготовление водного или солевого раствора с содержанием неионогенного поверхностно-активного вещества формулы (I) в концентрациях от 0,01 до 40,00 мас. %.

Другим объектом настоящего изобретения также является способ по п.1, отличающийся тем, что

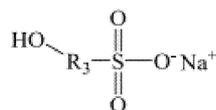
водный раствор дополнительно содержит амфотерное поверхностно-активное вещество общей формулы



(II)

где  $\text{R}_2$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 12 до 14 атомов углерода; при этом соотношение этоксилированного спирта формулы (I) и ПАВ формулы (II) равно от 1:12 до 1:1,5.

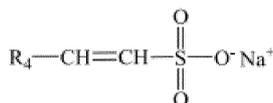
Другим объектом настоящего изобретения также является способ по п.1, отличающийся тем, что водный раствор дополнительно содержит анионное поверхностно-активное вещество сульфатного типа общей формулы



(III)

где  $\text{R}_3$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 12 до 14 атомов углерода; при этом соотношение этоксилированного спирта общей формулы (I) и ПАВ формулы (III) равно от 1:10 до 1:1,5.

Другим объектом настоящего изобретения также является способ по п.1, отличающийся тем, что водный раствор дополнительно содержит анионное поверхностно-активное вещество сульфатного типа общей формулы



(IV)

где  $\text{R}_4$  представляет собой углеводородную группу, содержащую от 10 до 12 атомов углерода; при этом соотношение этоксилированного спирта формулы (I) и ПАВ формулы (IV) равно от 1:10 до 1:1,5.

Другим объектом настоящего изобретения также является способ по п.1, отличающийся тем, что водный раствор дополнительно содержит смесь анионных поверхностно-активных веществ формул (III) и (IV), при этом соотношение содержания этоксилированного спирта формулы (I) и суммарного содержания анионных поверхностно-активных веществ формулы (III) и (IV) равно от 1:10 до 1:1,5.

В рассматриваемой области техники известно описание способности этоксилированных спиртов стабилизировать эмульсии типа "масло в воде" путем использования показателя ГЛБ. Показатель ГЛБ для этоксилированных спиртов в данном применении обычно представляет собой число от 5,0 до 18,8. В поверхностно-активных веществах, характеризующихся высоким ГЛБ, преобладают гидрофильные части молекул, что характеризует данные вещества как хорошие эмульгаторы для эмульсий типа "масло в воде".

Представленные этоксилированные спирты способствуют образованию устойчивых микроэмульсий, способных к поглощению больших объемов углеводородной жидкости и солюбилизации дополнительных поверхностно-активных веществ в микрокаплях.

В частности, самые лучшие результаты были получены при использовании этоксилированных спиртов, имеющих ГЛБ более 18,8. Эти вещества использовались в приведенных ниже примерах.

Предлагаемые в изобретении спирты имеют поверхностно-активные свойства и изменяют межфазное натяжение на границе раздела вода-нефть. Отмечается, что при применении данного ряда спиртов значение поверхностного натяжения снижается по мере использования спиртов с большей степенью этоксилирования. В частности, ряд спиртов способствуют снижению межфазного натяжения до значений 1,0-3,5 мН/м.

Предлагаемые этоксилированные спирты имеют улучшенные свойства в отношении повышения растворимости анионных поверхностно-активных веществ и амфотерных поверхностно-активных веществ по сравнению с характеристиками этоксилированных спиртов с низким числом этоксильных групп (число этоксильных групп менее 82).

Другим объектом настоящего изобретения также является способ повышения степени извлечения нефти из пластов, включающий приготовление водного или солевого раствора, содержащего неионогенное поверхностно-активное вещество, указанное в формуле (I), и последующую закачку в пласт, при условии, что вода в растворе имеет общее количество растворенных солей до 250000 мг/л. При этом, в рамках применения неионогенного поверхностно-активного вещества в качестве соразработителя в указанных растворах может выступать жидкий углеводород, включающий от 6 до 30 атомов углерода.

Использование микроэмульсий, основанных на применении предлагаемых неионогенных поверх-

ностно-активных веществ, указанных в формуле (I) в качестве добавок в процессе извлечения нефти, захваченной скелетом породы, составляющей пласты предпочтительно карбонатные, приводит к повышению скорости смачивания и последующему транспорту анионных поверхностно-активных веществ или амфотерных поверхностно-активных веществ в матрицу породы.

Предлагаемые в изобретении добавки были выбраны при помощи двух тестов.

Первый тест основан на способности добавок повышать растворимость дополнительных поверхностно-активных веществ в воде с повышенным содержанием растворенных солей, а второй тест включает оценку межфазного натяжения на границе раздела вода-нефть при повышенной температуре.

Данные способы просты и эффективны для выполнения оценки эффективности применяемых неионогенных поверхностно-активных веществ (этоксилированных спиртов).

Первый способ основан на свойствах этоксилированных спиртов создавать микроэмульсию, солубилизовать анионные поверхностно-активные вещества сульфатного типа или амфотерные поверхностно-активные вещества, и сохранять свойства указанных веществ при различных условиях (повышенное содержание растворенных солей и повышенная температура). Данный способ позволяет провести предварительную оценку и сделать выбор эффективных этоксилированных спиртов. В частности, данный способ включает приготовление водных растворов с содержанием растворенных солей, композиций поверхностно-активных веществ и последующее термостатирование данных растворов при повышенной температуре. При этом содержание композиций поверхностно-активных веществ (включающих этоксилированные спирты и дополнительные поверхностно-активные вещества) в растворе составляет 0,1 мас.%. После проведения термостатирования выполняется оценка стабильности растворов (оценка наличия осадка или расслоения). Условия проведения теста подразумевают использование водных растворов с содержанием растворенных солей от 100000 до 250000 мг/л при температуре 74°C, при этом длительность термостатирования составляет от 10 до 30 суток. Необходимо отметить, что предпочтительно проводить оценку с использованием водного раствора с содержанием растворенных солей 250000 мг/л.

Второй тест позволяет измерить межфазное натяжение. Измерения проводятся для оценки поверхностных свойств растворов, с использованием растворов, показавших положительный результат в тесте №1. В ходе теста используется ряд растворов, подвергнутых термостатированию (в тесте №1), и сырая нефть с плотностью 0,820 кг/л (содержание парафина 14%). Измерения проводятся с применением тензиометра "Kruss" способом висящей капли.

### Примеры

Результаты тестов представлены в табл. 1, 2, 3 и 4. Тесты проведены в соответствии с процедурами, описанными в тесте №1 и тесте №2 и подробно представленными ниже. В частности, целью теста №1 было проведение предварительной оценки по влиянию различных этоксилированных спиртов на стабильность растворов поверхностно-активных веществ в воде с повышенным содержанием растворенных солей. Последующая оценка наиболее эффективных растворов проводилась путем замеров межфазного натяжения, проводимых в рамках теста №2. Так как растворы, не прошедшие тест №1, не пригодны для использования в рассматриваемых условиях; в тесте №2 испытывались только растворы, показавшие стабильность при термостатировании.

Тест. 1 Оценка стабильности составов при повышенном содержании растворенных солей и повышенной температуре. Тест проводился в два этапа.

а. Термостатирование при содержании растворенных солей - 100000 мг/л в течение 30 суток.

Тест включал предварительное приготовление 16 растворов с содержанием эмульгаторов различного типа (включая ряд этоксилированных спиртов) и дополнительных поверхностно-активных веществ. При приготовлении указанных растворов использовалась вода с содержанием растворенных солей - 100000 мг/л. Термостатирование указанных растворов проводилось при температуре - 74°C.

б. Термостатирование при содержании растворенных солей - 250000 мг/л в течение 10 суток.

Тест включал предварительное приготовление 6 растворов, прошедших этап а. При приготовлении указанных растворов использовалась вода с содержанием растворенных солей - 250000 мг/л. Термостатирование указанных растворов проводилось при температуре - 74°C.

Тест. 2 Измерение межфазного натяжения растворов на границе раздела вода-нефть.

Измерения проводились для композиций, показавших хорошие результаты, в рамках этапов а и б теста №1. При измерениях использовался тензиометр "Kruss". Замеры проводились по способу висящей капли.

Примеры 1-16.

В соответствии с процедурой, описанной для теста №1 этап а, оценивали стабильность различных соединений при повышенном содержании растворенных солей (100000 мг/л) и повышенной температуре (74°C) в течение 30 суток. В табл. 1 представлены результаты, связанные с исследованиями композиций этоксилированных спиртов в рамках этапа а теста №1.

Таблица 1

Результаты оценки стабильности растворов с содержанием этоксилированных спиртов различного типа и прочих соединений

Примеры	Водный раствор с содержанием NaCl = 100000 ppm, альфаолефин сульфоната натрия и следующего вещества	Диапазон ГЛБ вещества по Гроффину	Диапазон степени этоксилирования вещества	Результаты теста
Пример 1	Этоксилированный лауриловый спирт	15,0 - 17,0	20 - 25	нестабилен
Пример 2	Этоксилированный олеиловый спирт	15,0 - 17,0	33 - 38	стабилен
Пример 3	Этоксилированный лауриловый спирт	8,0 - 10,0	3 - 8	стабилен
Пример 4	Этоксилированный лауриловый спирт	16,5 - 18,5	47 - 52	стабилен
Пример 5	Этоксилированный олеиловый спирт	12,0 - 14,0	12 - 17	нестабилен
Пример 6	Этоксилированный спирт (C12-C14)	Более 18,8	82 - 87	стабилен
Пример 7	Этоксилированный олеиловый спирт	10,0 - 12,0	5 - 10	нестабилен
Пример 8	Этоксилированный олеиловый спирт	8,0 - 10,0	1 - 5	нестабилен
Пример 9	С9-11 Парет-5	10,0 - 12,0	1 - 5	нестабилен
Пример 10	ППГ-5 Лаурет-4	2,0 - 6,0	1 - 5	нестабилен
Пример 11	Лаурет-2	6,0 - 8,0	1 - 5	нестабилен
Пример 12	Лаурет-3	7,0 - 9,0	1 - 5	нестабилен
Пример 13	ППГ-5 Лаурет-5	4,0 - 6,0	1 - 5	нестабилен
Пример 14	Этоксилированный стеариловый спирт (Vrij S20)	15,0 - 17,0	20 - 25	стабилен
Пример 15	ПЭГ-8 Сорбитан монолаурат	14,0 - 16,0	17 - 22	нестабилен
Пример 16	ПЭГ-16 Сорбитан монолаурат	15,0 - 17,0	20 - 25	нестабилен

Примеры 17-22.

В соответствии с процедурой, описанной для теста №1 этап б, оценивали стабильность различных соединений при повышенном содержании растворенных солей (250000 мг/л) и повышенной температуре в течение 10 суток. В табл. 2 представлены результаты, связанные с исследованиями композиций этоксилированных спиртов, в рамках этапа б теста №1.

Таблица 2

Результаты оценки стабильности растворов с содержанием этоксилированных спиртов различного типа и прочих соединений

Примеры	Водный раствор с содержанием NaCl – 250000 ppm, альфаслефин сульфоната натрия и следующего вещества	Диапазон ГЛБ вещества по Гриффину	Диапазон степени этоксилирования вещества	Результаты теста
Пример 17	Этоксилированный лауриловый спирт	15,0 - 17,0	20 - 25	нестабилен
Пример 18	Этоксилированный олеиловый спирт	15,0 - 17,0	33 - 38	Стабилен
Пример 19	Этоксилированный лауриловый спирт	8,0 - 10,0	3 - 8	нестабилен
Пример 20	Этоксилированный лауриловый спирт	16,5 - 18,5	47 - 52	Стабилен
Пример 21	Этоксилированный стеариловый спирт (Brij S20)	15,0 - 17,0	20 - 25	Стабилен
Пример 22	Этоксилированный спирт (C12-C14)	Более 18,8	82 - 87	Стабилен

Примеры 23-27.

В соответствии с процедурой, описанной для теста №2, выполняли замеры межфазного натяжения. Результаты тестов представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Результаты замеров межфазного натяжения в композициях с содержанием этоксилированных спиртов различного типа и прочих соединений

Примеры	Водный раствор с содержанием NaCl – 100000 ppm, альфаслефин сульфоната натрия и следующего вещества	Диапазон ГЛБ вещества по Гриффину	Диапазон степени этоксилирования вещества	Значение межфазного натяжения композиции, мН/м	Примечание
Пример 23	Этоксилированный лауриловый спирт	16,5 - 18,5	47 - 52	1,4	Температура при замере + 48 °С
Пример 24	Этоксилированный олеиловый спирт	15,0 - 17,0	32 - 37	1,56	
Пример 25	Этоксилированный лауриловый спирт	8,0 - 10,0	3 - 8	1,3	
Пример 26	Этоксилированный стеариловый спирт (Brij S20)	15,3	20	2,52	
Пример 27	Этоксилированный спирт (C12-C14)	Более 18,8	более 82	1,05	

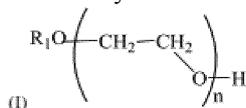
Таблица 4

Результаты замеров межфазного натяжения в композициях с содержанием этоксилированных спиртов различного типа и прочих соединений

Примеры	Водный раствор с содержанием NaCl – 250000 ppm, альфаслефин сульфоната натрия и следующего вещества	Диапазон ГЛБ вещества по Гриффину	Диапазон степени этоксилирования вещества	Значение межфазного натяжения композиции, мН/м	Примечание
Пример 28	Этоксилированный лауриловый спирт	16,5 - 18,5	47 - 52	1,42	Температура при замере + 55 °С
Пример 29	Этоксилированный олеиловый спирт	15,0 - 17,0	33 - 38	1,74	
Пример 30	Этоксилированный стеариловый спирт (Brij S20)	15,3	20	3,21	
Пример 31	Этоксилированный спирт (C12-C14)	Более 18,8	более 82	1,15	

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения нефти из подземного пласта, включающий закачку в пласт водного раствора неионогенного поверхностно-активного вещества - этоксилированного спирта, и извлечение нефти из подземного пласта, отличающийся тем, что используется этоксилированный спирт общей формулы (I)



где n представляет собой число от 82 до 87;

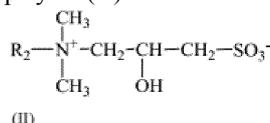
R<sub>1</sub> представляет собой углеводородную группу, содержащую от 12 до 14 атомов углерода;

гидрофильно-липофильный баланс ГЛБ указанного этоксилированного спирта имеет значение более 18,8;

при этом вода в водном растворе имеет общее количество растворенных солей до 250000 мг/л;

и содержание этоксилированного спирта формулы (I) в растворе составляет от 0,01 до 40,00 мас. %.

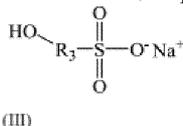
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что водный раствор дополнительно содержит амфотерное поверхностно-активное вещество общей формулы (II)



где R<sub>2</sub> представляет собой углеводородную группу, содержащую от 12 до 14 атомов углерода;

при этом массовое соотношение этоксилированного спирта формулы (I) и вещества формулы (II) равно от 1:12 до 1:1,5.

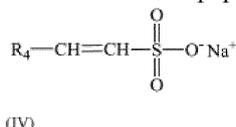
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что водный раствор дополнительно содержит анионное поверхностно-активное вещество сульфатного типа общей формулы (III)



где R<sub>3</sub> представляет собой углеводородную группу, содержащую от 12 до 14 атомов углерода;

при этом массовое соотношение этоксилированного спирта формулы (I) и вещества формулы (III) равно от 1:10 до 1:1,5.

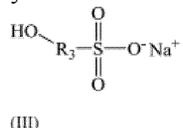
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что водный раствор дополнительно содержит анионное поверхностно-активное вещество сульфатного типа общей формулы



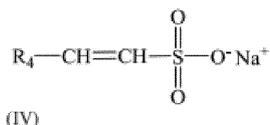
где R<sub>4</sub> представляет собой углеводородную группу, содержащую от 10 до 12 атомов углерода;

при этом массовое соотношение этоксилированного спирта формулы (I) и вещества формулы (IV) равно от 1:10 до 1:1,5.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что водный раствор дополнительно содержит смесь анионных поверхностно-активных веществ общей формулы



где R<sub>3</sub> представляет собой углеводородную группу, содержащую от 12 до 14 атомов углерода; и общей формулы



где R<sub>4</sub> представляет собой углеводородную группу, содержащую от 10 до 12 атомов углерода;

при этом массовое соотношение содержания этоксилированного спирта формулы (I) и суммарного содержания анионных поверхностно-активных веществ формулы (III) и (IV) равно от 1:10 до 1:1,5.

