

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **048237**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.11.11**

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

(21) Номер заявки  
**202290534**

(22) Дата подачи заявки  
**2019.08.15**

---

(54) **ДОБАВКА ДЛЯ ПОВЫШЕННОЙ НЕФТЕОТДАЧИ**

---

(43) **2022.05.06**

(56) CN-A-108729893

(86) **PCT/CN2019/100780**

CN-A-104844765

(87) **WO 2021/026883 2021.02.18**

CN-A-103980873

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

CN-B-102703052

**ДАУ ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛЛК  
(US)**

US-A1-2014209304

WO-A2-2009131937

(72) Изобретатель:

**Патил Прамод, Черчфилд Мишель  
(US), Гао Пэн (CN), Найт Трой И., Юй  
Ванлинь, Катияр Амит (US), Рохилла  
Нирадж (IN), Мукерджи Биплаб (US)**

(74) Представитель:

**Веселицкий М.Б., Кузенкова Н.В.,  
Каксис Р.А., Белоусов Ю.В., Куликов  
А.В., Кузнецова Е.В., Соколов Р.А.,  
Кузнецова Т.В. (RU)**

---

(57) В изобретении описан способ повышенной нефтеотдачи, который включает закачивание композиции, включающей сверхразветвленный полиглицерин, в нагнетательную (инжекционную) скважину в подземном нефтеносном резервуаре, при этом сверхразветвленным полиглицерином является первичный спирт, который представляет собой продукт реакции C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub> спирта и множества глицидолов, и вытеснение нефти в подземном нефтеносном резервуаре с использованием композиции.

---

**B1**

**048237**

**048237**

**B1**

### Область техники

Варианты осуществления настоящего изобретения относятся к применению в области нефтедобычи.

#### Предпосылки создания настоящего изобретения

Только часть нефти, первоначально присутствующей в подземном нефтеносном пласте, извлекается в ходе первичного процесса добычи, в котором используется естественная энергия резервуара (такая как, расширение флюида и породы, нагнетание растворенного газа, гравитационное дренирование и приток водоносного горизонта) для нефтедобычи. Для увеличения добычи из нефтеносных пластов могут использоваться различные процессы повышения нефтеотдачи, при этом процесс повышения нефтеотдачи может следовать за процессом первичной добычи. Для вытеснения нефти из поровых пространств можно осуществлять процессы повышения нефтеотдачи за счет закачки в подземный резервуар таких материалов, как вода, пар, углеводороды и/или диоксид углерода, но эффективность такого вытеснения может зависеть от многих факторов, таких как вязкость нефти и характеристики породы. Кроме того, в процессы обогащения нефти можно добавлять поверхностно-активные вещества (ПАВ) в качестве пенообразователей. Процессы повышения нефтеотдачи должны способствовать вытеснению нефти из порового пространства, но эффективность такого вытеснения зависит от многих факторов (например, вязкости нефти и характеристик породы). Таким образом, существует необходимость в других добавках, которые могут повысить эффективность методов повышенной нефтеотдачи и которые обладают стабильностью в жестких условиях подземного резервуара, а также в процессах повышенной нефтеотдачи. Предлагается использовать сверхразветвленные полиглицерины, которые являются продуктом реакции  $C_2-C_{25}$  спирта и глицидилового спирта, для дальнейшего улучшения различных процессов повышения нефтеотдачи, при этом сверхразветвленные полиглицерины можно комбинировать с поверхностно-активными веществами.

#### Краткое описание вариантов осуществления настоящего изобретения

Варианты осуществления настоящего изобретения можно осуществлять на практике способом повышенной нефтеотдачи, который включает закачивание композиции, включающей сверхразветвленный полиглицерин, в нагнетательную скважину в подземном нефтеносном пласте, при этом сверхразветвленным полиглицерином является первичный спирт, который представляет собой продукт реакции  $C_2-C_{25}$  спирта и множества глицидолов, и вытеснение нефти в подземном нефтеносном пласте с использованием композиции.

#### Подробное описание вариантов осуществления настоящего изобретения

Для повышения нефтеотдачи можно использовать различные процессы. Типичные процессы включают следующие технологии.

CSS означает циклическую паростимуляцию, когда пар закачивают в скважину в течение периода времени от нескольких недель до месяцев. Скважину можно выдерживать в течение нескольких дней или недель, чтобы обеспечить проникновение тепла в пласт. Затем начинается откачка горячей нефти из скважины, и как только наблюдается снижение дебита скважины, ее можно подвергать еще одному циклу закачки пара, пропитки и добычи. Этот процесс можно повторять до тех пор, пока стоимость закачки пара не будет превышать выгоду от получения нефти из таких скважин. Коэффициенты извлечения могут быть высокими, но стоимость закачки пара становится высокой.

SAGD означает парогравитационный дренаж, когда используют по меньшей мере две горизонтальных скважины, одна в подошве пласта, а другая в его верхней части. В верхнюю скважину закачивают пар и нагревание снижает вязкость сырой нефти, что позволяет ей самотеком стекать в нижнюю скважину, откуда она выкачивается на поверхность.

VAPEX - означает процесс экстракции паром, который аналогичен процессу SAGD, но вместо пара в верхнюю скважину нагнетают углеводороды и/или другие газы, чтобы разбавить сырую нефть и обеспечить перетекание разбавленной сырой нефти в нижнюю скважину.

Химическое заводнение, такое как водное заводнение, означает процесс, когда в скважину нагнетают воду для повышения пластового давления до его начального уровня и поддержания вблизи этого давления. Вода, используемая для заводнения, может представлять собой соленую воду или минерализованную воду, полученную в процессе первичной добычи (т.е. оборотная вода из подземного нефтеносного пласта).

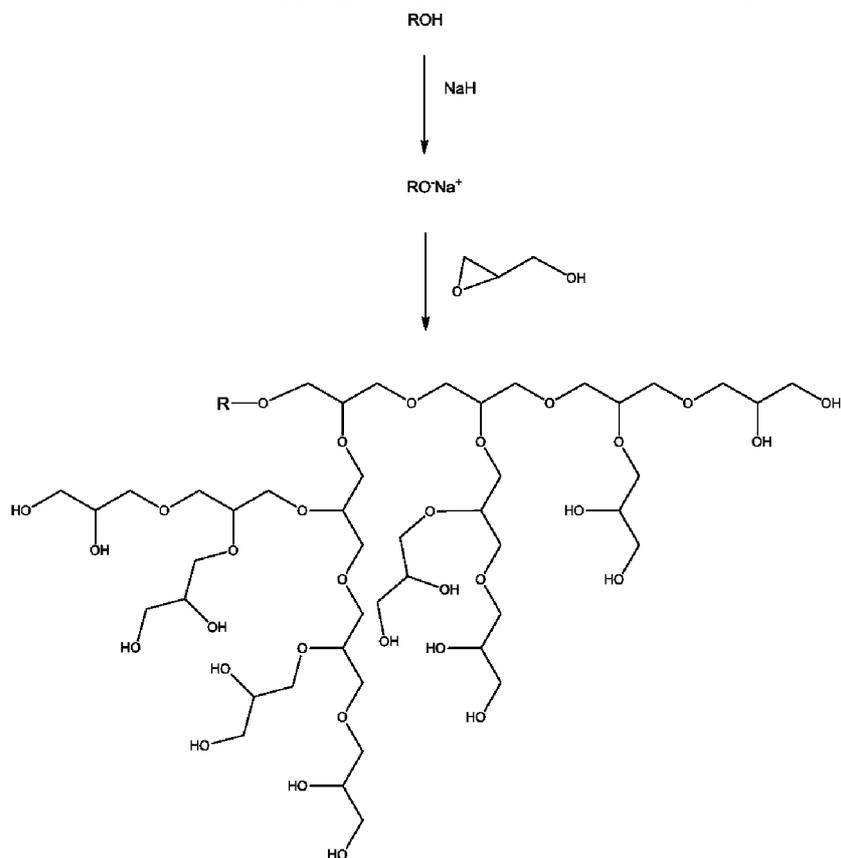
Процесс повышенной нефтеотдачи может включать применение пенообразующей композиции, который можно использовать как отдельный процесс повышения нефтеотдачи при воздействии пены или в комбинации с другим процессом нефтеотдачи.

Эффективность различных процессов повышенной нефтеотдачи может зависеть по меньшей мере от соотношения подвижности нефти и композиции, используемой в процессе повышения нефтеотдачи. Например, на эффективность процесса добычи нефти могут влиять смачиваемость пород-коллекторов и поверхностное натяжение на границе раздела фаз между водой и нефтью, особенно в геологических пластах в подземных резервуарах. Кроме того, некоторые стандартные добавки могут не проявлять эффективность в жестких условиях, наблюдаемых в подземных пластах и/или оборотной воде. Соответственно, существует необходимость в добавках, которые могут повысить эффективность способов повышения нефтеотдачи, и при этом сохраняют стабильность в жестких условиях подземного резервуара (таких как

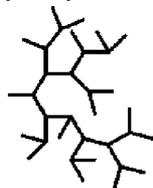
ПАВ, пар и/или обратная вода).

Эффективность процесса повышенной нефтеотдачи можно изменить, например, (i) при регулировке соотношения подвижности нефть/жидкость (или газ) за счет увеличения вязкости вытесняющего флюида для повышения нефтеотдачи, (ii) при изменении смачиваемости коллекторов с целью ее увеличения для повышения нефтеотдачи и (iii) при снижении поверхностного натяжения на границе раздела фаз между жидкостью (или газом) и нефтью.

Сверхразветвленный полиглицерин является первичным спиртом, который представляет собой продукт реакции  $C_2-C_{25}$  спирта и множества глицидолов. Ниже представлена типичная схема, где  $C_2-C_{25}$  спирт обозначен как ROH, и типичная структура сверхразветвленного полиглицерина.



Термин "сверхразветвленный" означает, что полиглицерин является сверхразветвленным и включает по меньшей мере 2 разветвления (например, по меньшей мере 4 разветвления, по меньшей мере 5 разветвлений и т.д.). Сверхполиглицерин относится к классификации дендритной архитектуры (древовидной и рассматривается как уникальная нелинейная структура), подкласс сверхразветвленного полимера. Дендритный полимер относится к следующему типу полимера, известному в области химии полимеров:



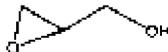
Различные подклассы включают дендример, линейно-дендритный гибрид, дендронизированный полимер или привитой древовидный полимер, сверхразветвленный полимер, звездообразный полимер и гиперпривитой полимер, как показано на фигуре.

Варианты осуществления настоящего изобретения более конкретно относятся к подклассу сверхразветвленных полимеров, в соответствии с классификацией дендритных полимеров. Сверхразветвленные полимеры характеризуются статистически разветвленной структурой, при этом одно конкретное центральное звено представляет собой первичный спирт (который является инициатором), а по меньшей мере два разветвления представляют собой множество глицидолов.

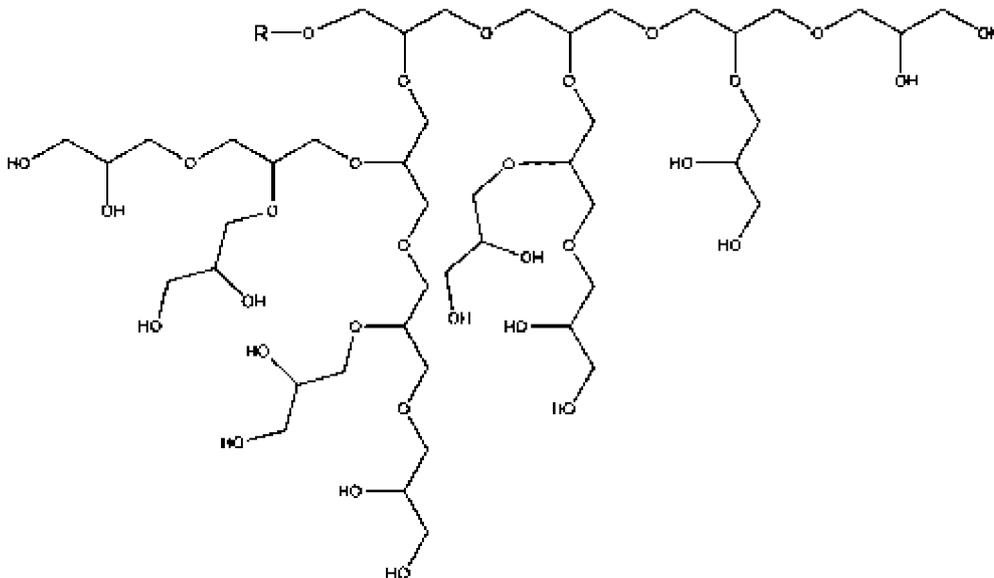
$C_2-C_{25}$  спирт означает, что спирт включает от 2 до 25 атомов углерода (например,  $C_4-C_{25}$  означает от 4 до 25 атомов углерода,  $C_5-C_{22}$  включает от 5 до 22 атомов углерода,  $C_5-C_{20}$  включает от 5 до 20 атомов углерода,  $C_8-C_{18}$  включает от 8 до 18 атомов углерода, и другие интервалы в этих диапазонах). Термин спирт означает, что  $C_2-C_{25}$  спирт содержит по меньшей мере одну гидроксильную группу и может представлять собой моноспирт с одной гидроксильной группой или полиол с двумя или более гидроксильными-

ми группами.  $C_2-C_{25}$  спирт может быть линейным, разветвленным или циклическим, или один или более атомов водорода необязательно может быть замещен атомами Cl, F или CN. В типичных вариантах осуществления настоящего изобретения  $C_2-C_{25}$  спирт может быть незамещенным углеводородным моноспиртом (включает только атомы углерода, атомы водорода и один атом кислорода).

Термин "множество глицидолов" означает, что два или более мономеров глицидола присоединяются в ходе полимеризации с раскрытием кольца к  $C_2-C_{25}$  спирту с образованием полимера с более высокой молекулярной массой. Глицидол означает мономер со следующей структурой:



Первичный спирт означает, что сверхразветвленный полиглицерин включает по меньшей мере одну концевую гидроксильную группу (первичную спиртовую группу). Сверхразветвленный полиглицерин может представлять собой мультиразветвленный полимер, который включает две концевые гидроксильные группы в концевой части каждого разветвления, например, как показано на следующей типичной схеме:



Сверхразветвленный полиглицерин может характеризоваться различными молекулярными массами, что является типичным для сверхразветвленных полимеров. Например, среднечисловая молекулярная масса индивидуальных сверхразветвленных полимеров полиглицерина изменяется в интервале от 100 до 100000 г/моль (например, от 100 до 75000 г/моль, от 100 до 50000 г/моль, от 100 до 25000 г/моль, от 100 до 10000 г/моль, от 100 до 5000 г/моль, от 100 до 3000 г/моль и т.д.). Сверхразветвленный полиглицерин можно использовать в качестве добавки, содержание которой составляет от 0,001 до 10,000 мас.% в расчете на общую массу композиции, которую нагнетают в подземный нефтеносный резервуар для повышения нефтеотдачи (при этом композиция может включать воду и/или пар и/или другие добавки). Сверхразветвленный полиглицерин может характеризоваться номинальной гидроксильной функциональностью, которая составляет по меньшей мере 4 (например, от 4 до 100, от 6 до 90, от 8 до 80, от 10 до 70, от 10 до 60, от 10 до 50, от 10 до 40, от 10 до 30, от 10 до 20, и т.д.). Прежде всего, поскольку сверхразветвленный полиглицерин представляет собой сверхразветвленный полимер, он характеризуется уникальными структурами и свойствами, такими как большое количество гидроксильных функциональных групп.

Сверхразветвленный полиглицерин можно синтезировать в ходе процесса с одноразовой загрузкой (непрерывный процесс) и/или с использованием постепенного добавления глицидола (полунепрерывный процесс). Постепенное добавление глицидола можно использовать для контроля полидисперсности. Полученный сверхразветвленный полиглицерин может характеризоваться низкой полидисперсностью (такой как менее 4 и/или более 1).

Можно предположить, что сверхразветвленные полиглицерин могут быть сравнительно и/или более стабильными при высоких температуре и/или в условиях высокой концентрации солей, например, по сравнению с выпускаемыми на рынке альфа-олефинсульфонатами, и в тоже время являются весьма пригодными для применения в процессе повышенной нефтеотдачи. Например, сверхразветвленные полиглицерин могут действовать в качестве пенообразователей (для повышения нефтеотдачи при воздействии пены). В процессах добычи нефти сверхразветвленные полиглицерин могут действовать в качестве повышающих смачиваемость агентов. Сверхразветвленные полиглицерин могут проявлять стабильность при высоких температурах по меньшей мере при 140°C (например, см. данные по температуре помутнения и критическим концентрациям мицеллообразования (ККМ) в табл. 1). Сверхразветвленные полиглицерин могут обеспечивать требуемое поверхностное натяжение на границе раздела фаз даже

при высоких температурах, например, по сравнению со стандартными ПАВ, и таким образом сверхразветвленные полиглицерины могут быть наиболее пригодными для применения при добыче нефти (например, см. данные по поверхностному натяжению на границе раздела фаз (IFT) в табл. 2). Вязкость сверхразветвленных полиглицеринов можно регулировать с использованием обычных растворителей, таких как вода, чтобы сделать их пригодными для повышенной нефтеотдачи различного типа (например, см. данные по вязкости смесей сверхразветвленный полиглицерин (НРО)/вода в табл. 3). Желательно иметь возможность регулировать вязкость добавок в зависимости от условий конкретных процессов повышения нефтеотдачи и/или условий подземного резервуара. Сверхразветвленные полиглицерины могут быть стабильными, так что разделения фаз не наблюдается в условиях высокой концентрации солей даже при высоких температурах по меньшей мере 80°C (например, см. табл. 4). Сверхразветвленные полиглицерины могут в достаточной степени изменять свойства агента, контактирующего с водой, чтобы быть пригодными для использования в качестве повышающего смачиваемость агента (например, см. табл. 5). Сверхразветвленные полиглицерины можно использовать для регулирования поверхностного натяжения на границе раздела фаз между сырой нефтью и соевым раствором, чтобы их можно было использовать для повышения нефтеотдачи (например, см. табл. 6). Сверхразветвленные полиглицерины могут выгодно отличаться от конкурентных агентов по объему пены, например, по сравнению с традиционными пенообразователями, при этом оставаясь стабильными в условиях высокой температуры и/или высокой концентрации солей (например, см. табл. 7).

Сверхразветвленный полиглицерин используют в качестве добавки в процесс повышения нефтеотдачи. Сверхразветвленный полиглицерин может присутствовать в количестве от 0,001 до 10,000 мас.% (например, от 0,001 до 5,000 мас.%, от 0,001 до 3,000 мас.%, от 0,001 до 1,000 мас.%, от 0,001 до 0,500 мас.%, от 0,001 до 0,100 мас.% и т.д.) в расчете на общую массу композиции. Композиция может дополнительно включать воду и/или пар в зависимости от типа используемого процесса повышения нефтеотдачи.

Предполагается, что сверхразветвленный полиглицерин можно использовать в качестве многоцелевой добавки для повышения нефтеотдачи из подземных резервуаров. Более того, предполагается, что сверхразветвленный полиглицерин будет проявлять стабильность в условиях высоких температур в подземных резервуарах. Например, есть основания полагать, что сверхразветвленный полиглицерин будет проявлять устойчивость в условиях высокого содержания солей в оборотной воде, использованной в процессе повышения нефтеотдачи из подземных резервуаров.

#### Примеры.

Типичные свойства, характеристики, параметры и т.п. представлены ниже для иллюстрации рабочих примеров, сравнительных примеров и информации, использованных в опубликованных результатах для рабочих и сравнительных примеров.

В основном использовали следующие материалы:

Глицидол	Раствор содержит более 95 мас.% глицидола (выпускается фирмой Sigma-Aldrich®).
C <sub>8</sub> -ОН	Иницирующий спирт, содержание в растворе составляет более 98 мас.% of 1-окстанола (выпускается фирмой Sigma-Aldrich®).
C <sub>12</sub> -ОН	Иницирующий спирт, содержание в растворе составляет более 98 мас.% 1-додеканола (выпускается фирмой Sigma-Aldrich®)
C <sub>18</sub> -ОН	Иницирующий спирт, содержание в растворе составляет более 95 мас.% of 1-октадеканола (выпускается фирмой Sigma-Aldrich®)
15-S-3	Этоксированный продукт вторичного спирта, выпускается в виде продукта TERGITOL™ 15-S-3 фирмы Dow Chemical Company.

15-S-40	Этоксированный продукт вторичного спирта, выпускается в виде продукта TERGITOL™ 15-S-40 фирмы Dow Chemical Company.
AOS	альфа-Олефинсульфонат, выпускается в виде продукта Witconate™ AOS-12 фирмой AkzoNobel в качестве пенообразователя и агента, повышающего смачиваемость.
Катионообменная смола	Сильнокислотная катионообменная смола для использования в промышленных и бытовых системах снижения жесткости и деминерализации воды DOWEX™ MARATHON™ C фирмы Dow Chemical Company.

Образцы типичного материала HPG получали, как описано ниже, анионной полимеризацией глицидола с раскрытием цикла. Синтез материала HPG проводили в 3-горлой круглодонной колбе (250 мл), снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и слабым потоком азота. Иницирующий спирт (0,1 моль) добавляли в сухой аппарат. Затем добавляли толуол (приблизительно 150 мл) и кипятили с обратным холодильником для удаления из спирта остаточного количества воды в условиях азеотропной перегонки. Затем колбу охлаждали до комнатной температуры. В спирт в колбе при перемешивании добавляли гидрид натрия (0,1 мол.-экв. в расчете на гидрофобную часть) и проводили реакцию в течение приблизительно 1 ч в атмосфере азота. Реакционную смесь нагревали до 70°C и добавляли глицидол (перегранный продукт хранили в атмосфере азота) с использованием поршневого насоса (с использованием сухих шприца и игл) со скоростью 1-1,5 мл/ч. После завершения добавления глицидола перемешивание продолжали при 70°C в течение нескольких часов. Полученную реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры и реакцию останавливали при добавлении метанола (приблизительно 150 мл) для растворения полученного неочищенного материала HPG. Затем добавляли катионообменную смолу и перемешивание продолжали в течение 2 ч. Катионообменную смолу удаляли при фильтровании, затем материал HPG осаждали диэтиловым эфиром из метанола 3 раза. Перед осаждением раствор HPG в метаноле иногда необходимо концентрировать при удалении некоторой части метанола при пониженном давлении с целью получения хорошо сформированного осадка. Материал HPG сушили в вакуум сушильном шкафу для удаления избытка диэтилового эфира или метанола из конечного продукта.

Для каждого образца HPG-1 - HPG-11 использовали ROH, представленные в табл. 1 ниже.

Таблица 1

Пример №	ROH	Точка помутнения (°C)	ККМ (1 мас.%)
HPG-1	C <sub>8</sub> -OH	> 140	0,50
HPG-2	C <sub>8</sub> -OH	> 140	0,61
HPG-3	C <sub>8</sub> -OH	> 140	0,60
HPG-4	15-S-3	> 140	0,12
HPG-5	15-S-3	> 140	0,16
HPG-6	C <sub>12</sub> -OH	> 140	0,01
HPG-7	15-S-3	> 140	0,11
HPG-8	C <sub>12</sub> -OH	> 140	0,02
HPG-9	15-S-3	> 140	0,15
HPG-10	C <sub>18</sub> -OH	> 140	0,01
HPG-11	C <sub>18</sub> -OH	> 140	0,03

Согласно табл. 1, точку помутнения каждого HPG-1-HPG-11 получали при измерениях исходных точек помутнения с использованием 1% раствора материала HPG в воде. Растворы помещали в закрытые стеклянные пробирки и оценку осуществляли с использованием ячейки Mettler FP81C, присоединенной к центральному процессору Mettler Toledo FP90. Образцы оценивали при максимальной температуре прибора (140°C), которая представляла собой требуемую минимальную точку помутнения для процессов повышенной нефтеотдачи и которая свидетельствовала об успешном синтезе материала HPG. Как указано в табл. 1, также было установлено, что материалы HPG выгодно отличаются стабильностью (т.е. помутнение не наблюдается) при температурах более 140°C. Таким образом, можно полагать, что материалы HPG можно использовать в высокотемпературных условиях в подземных резервуарах.

Кроме того, ККМ (критическая концентрация мицеллообразования) измеряли с использованием многоканального микротензиометра Kibron Delta-8, в который добавляли материал HPG в виде 1 мас.%

раствора. ККМ означает концентрацию добавок, при которой агрегаты становятся термодинамически растворимыми в водном растворе. Таким образом, можно полагать, что при концентрации выше ККМ растворимость добавки в водном растворе является превышенной. Соответственно, было установлено, что материалы НРГ-1-НРГ-11 являются стабильными полимерами при высоких температурах и их можно использовать в высокотемпературных условиях для нефтедобычи.

Согласно табл. 2, образцы НРГ-1 и НРГ-3-НРГ-10 оценивали на величине (поверхностного) натяжения на границе раздела фаз, которое появляется при наличии двух фаз, таких как нефть и вода. Натяжение на границе раздела фаз представляет собой силу, которая удерживает поверхность конкретной фазы, и оно приведено ниже в табл. 2 в единицах дин/см, в которой приведены величины натяжения на границе раздела фаз для 1 мас.% раствора материала НРГ в солевом растворе в додекане при различных температурах.

Таблица 2

Пример, №	IFT @ 110 °C	IFT @ 130 °C	IFT @ 150 °C	IFT @ 170 °C
НРГ-1	3,61	5,59	8,86	12,11
НРГ-3	9,90	13,23	15,32	17,66
НРГ-4	4,28	3,80	3,31	3,25
НРГ-5	6,82	6,13	5,02	3,41
НРГ-6	6,44	6,08	5,52	5,20
НРГ-7	5,86	6,04	5,32	4,64
НРГ-8	8,79	8,42	8,03	9,58
НРГ-9	6,18	5,80	5,41	--
НРГ-10	7,37	6,60	6,06	5,53
15-S-40	2,89	Помутнение	Помутнение	Помутнение

Данные натяжения на границе раздела фаз (IFT) для материалов НРГ получали с использованием тензиометра Trasker. Для данного тестирования додекан использовали в качестве капли нефтяной фазы и 1% раствор ПАВ НРГ в воде использовали в качестве объемной фазы. Измерение натяжения на границе раздела фаз проводили при 110, 130, 150 и 170°C и при каждой температуре проводили по меньшей мере 2 измерения. Чрезвычайно важным оказался тот факт, что помутнения не наблюдалось вплоть до 170°C для любого из материалов НРГ. Прежде всего, было установлено, что образцы НРГ способны сохранять низкое поверхностное натяжение на границе раздела между водой и додеканом даже при повышенных температурах, таких как 170°C. Для сравнения вторичный спирт 15-S-40, по сравнению с первичным спиртом в материалах НРГ, не способен сохранять требуемую поверхностную температуру при 130°C, так как наблюдается помутнение раствора. Это свойство является чрезвычайно желательным для процессов повышенной нефтеотдачи. Для образца НРГ-9 при 170°C измерения не проводили, поскольку капля разрушалась в ходе измерения. Данные натяжения на границе раздела фаз (IFT) для материалов НРГ получали с использованием тензиометра Trasker. Низкое поверхностное натяжение означает поверхностное натяжение менее 20,00 дин/см при температуре 170°C или менее. Таким образом, материалы НРГ можно использовать в высокотемпературных условиях подземных резервуаров (например, в качестве ПАВ).

Образцы НРГ-1-НРГ-11 оценивали при регулировании вязкости флюида для оценки возможности применения материалов НРГ при нефтедобыче. Прежде всего получали образцы с различной концентрацией материалов НРГ-1-НРГ-11 в мас.%. Как указано ниже в табл. 3, измерения вязкости для образцов НРГ-1-НРГ-11 проводили при концентрации НРГ в воде от 1 до 70 мас.%. 1 мас.% в табл. 3 соответствует 1 мас.% материала НРГ в 99 мас.% воды, а 70 мас.% соответствует 70 мас.% материала НРГ в 30 мас.% воды.

Таблица 3

Пример, №	1 мас. %	10 мас. %	20 мас. %	30 мас. %	40 мас. %	50 мас. %	60 мас. %	70 мас. %
НРГ-1	3,2	3,1	4,5	7,2	14,2	46,9	--	499,5
НРГ-2	3,5	4,7	5,0	8,7	12,5	38,8	164,2	--
НРГ-3	--	3,6	4,8	8,7	17,5	61,3	126,1	--
НРГ-4	3,5	3,7	4,7	11,1	62,0	235,4	--	--
НРГ-5	3,3	--	--	--	--	--	--	--
НРГ-6	3,2	3,3	4,9	9,8	30,3	105,4	360,2	--
НРГ-7	--	4,0	4,7	10,0	14,6	55,4	156,2	--
НРГ-8	3,4	3,7	5,6	12,4	33,4	293,8	928,1	--
НРГ-9	3,1	3,5	4,6	8,6	16,7	46,1	133,0	--
НРГ-10	3,4	--	--	--	--	--	--	--
НРГ-11	3,4	5,6	5,0	9,1	21,3	56,8	168,1	--

Вязкость (сП) для данных в табл. 3 измеряли на автоматизированном жидкостном диспенсере Hamilton с использованием программного обеспечения TADM (Total aspiration and dispense monitoring) при комнатной температуре (например, при приблизительно 23°C). Данные приведены в сантипуазах (сП) при комнатной температуре.

Установлено, что материалы НРГ характеризуются относительно низкой вязкостью при концентрации приблизительно 10% НРГ в воде, менее 6 сП. При смешивании материала НРГ с водой при разных

концентрациях даже при концентрациях 50 мас.% НРГ и 50 мас.% воды вязкость составляет менее 300 сП. Таким образом, материалы НРГ являются пригодными для применения в качестве добавок к воде (такой как оборотная вода) в различных количествах в процессе повышенной нефтеотдачи в подземных резервуарах.

Способность материалов НРГ выдерживать жесткие солевые условия в оборотной воде изучали при наблюдении разделения фаз. Прежде всего фазовое поведение материалов НРГ изучали с использованием солевых растворов. Как следует из табл. 4, содержание соли в коммерческом продукте АОС и экспериментальных материалах НРГ-6, НРГ-7 и НРГ-9 составляло 4% и 12% при температурах от 25°C до 80°C. Образцы получали при смешивании 4 мас.% NaCl и 12 мас.% NaCl в дистиллированной воде, затем добавку смешивали при концентрации 1% в 4% и 12% солевом растворе в отдельности при перемешивании со скоростью 300 об/мин. Разделение фаз наблюдали в течение 30 мин. Для достижения различных температурных интервалов образцы нагревали с использованием нагревающей пластины.

Таблица 4

	Содержание солей 4%			Содержание солей 12%		
	25°C	50°C	80°C	25°C	50°C	80°C
НРГ-6	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный
НРГ-7	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный
НРГ-9	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный
АОС	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Помутнение	Разделение фаз	Разделение фаз

Ссылаясь на табл. 4, термин "прозрачный" означает, что в образце невооруженным глазом не наблюдаются малые частицы и образец в основном является прозрачным. Термин "помутнение" означает, что в образце наблюдается беловатый цвет, но четкое фазовое разделение невооруженным глазом не наблюдается. Термин "разделение фаз" означает, что в жидкой фазе наблюдаются мелкие частицы невооруженным глазом, что считается признаком разделения твердой и жидкой фаз в образце.

Как указано в табл. 4, материалы НРГ смешиваются в растворах с содержанием солей как 4%, так и 12% при температурах от 25 до 80°C. Однако коммерческий образец АОС не смешивается в растворах с содержанием солей 12% при температурах от 25 до 80°C. Таким образом, можно предположить, что материалы НРГ в отличие от образца АОС можно использовать в условиях оборотной воды с высоким содержанием солей, используемой в условиях повышенной нефтеотдачи из подземных резервуаров.

Для измерения смачивания поверхности или материала можно использовать краевой угол смачивания водой. Термин "смачивание" относится к способности жидкости, нанесенной на твердую подложку, растекаться, или к способности жидкостей образовывать граничные поверхности с твердыми состояниями. Краевой угол - это угол, образующийся между касательной, проведенной к поверхности фазы жидкость/газ, и твердой поверхностью. Материалы НРГ оценивали по изменению смачиваемости с использованием краевых углов. В частности, способность к изменению смачиваемости кернов из резервуара измеряли с использованием образцов НРГ при концентрации 2000 част. на млн в солевом растворе TDS (полностью растворенные твердые вещества (10978 част. на млн)) и с использованием карбонатных (известняковых) кернов. Керны подвергали старению в сырой нефти при их погружении в образец сырой нефти из резервуара в течение 24 ч при 25°C. Для измерения краевого угла солевой раствор без капли образца НРГ помещали в керны, которые подвергали старению в сырой нефти. Затем для измерения краевого угла солевой раствор с материалом НРГ при концентрации на уровне 2000 част. на млн помещали на керны, которые подвергали старению в сырой нефти.

Как указано в табл. 5, материалы НРГ могут изменять краевой угол капли воды от >90° на значительно меньшую величину менее 90°. Такое свойство указывает на то, что материал НРГ может изменять краевой угол породы таким образом, чтобы она стала смачиваемой водой, что, в свою очередь, может изменить капиллярное давление для воды с отрицательного на положительное, чтобы вода попадала в низкопроницаемые поры в резервуаре и вытесняла нефть из таких пор для улучшения нефтеотдачи.

Таблица 5

	Краевой угол (°)
НРГ-1	40,7
НРГ-4	43,2
НРГ-7	40,0
НРГ-9	50,0

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз (IFT) измеряли при 60° между образцами сырой нефти и солевого раствора (содержащего полностью растворенные твердые вещества (TDS) при 100978 част. на млн) в присутствии образца НРГ или в его отсутствии (см. контроль). IFT измеряли с использованием метода вращающейся капли в аппарате Крусса при концентрациях, указанных ниже в табл. 6. В

частности, для измерения использовали приблизительно 5 мл образца солевого раствора, помещая солевой раствор в трубку аппарата вращающейся капли, а затем вводили малую каплю нефти с использованием типичной процедуры, описанной в руководстве Крусса по использованию метода вращающейся капли.

Таблица 6

	Концентрация в солевом растворе (част.на млн)	IFT между сырой нефтью и соевым раствором (дин/см)
HPG-1	5000	5,29
HPG-6	5000	6,93
HPG-7	5000	5,15
HPG-9	5000	5,57
Контроль	0	25,38

Как указано в табл. 5 и 6, материал HPG может обеспечивать превосходную эффективность при изменении смачиваемости породы от смачиваемости нефтью до смачиваемости водой и обеспечивать пригодную рабочую величину IFT между сырой нефтью и соевым раствором. Таким образом, можно предположить, что материал HPG может обеспечить значительное впитывание воды в малопроницаемые поры для вытеснения нефти из резервуара с целью улучшения нефтеотдачи из этого резервуара. Таким образом, есть основание полагать, что материалы HPG можно использовать в качестве добавки, изменяющей смачиваемость, с целью увеличения нефтеотдачи из подземных резервуаров.

Образцы материала HPG исследовали с использованием тестирования на формирование пены. В частности образцы коммерческого AOS и экспериментальные образцы HPG-6, HPG-7 и HPG-9 оценивали при содержании солей 4% в количестве 2000 част. на млн с использованием прибора для сканирования пены (Telis Foam Scan) для измерения объема пены (мл) в целом в течение периода от 0 до 300 с. Все образцы в примерах оценивали при объеме пены 0 мл @ 0 с. Измеренные объемы пены в периоды 50 с и 300 с указаны ниже в табл. 7.

Таблица 7

	Объем пены (мл) @ содержание солей 4%			
	50 с 50°C	300 с 50°C	50 с 80°C	300 с 80°C
HPG-6	100	105	140	120
HPG-7	100	105	140	120
HPG-9	100	105	140	120
AOS	100	110	140	180

Есть основания полагать, что оба условия обеспечивают сопоставимые характеристики в отношении контроля объема пены. Прежде всего во всех примерах наблюдается быстрое увеличение объема пены в период по меньшей мере от 0 до 50 с. Кроме того, во всех примерах реализуются хорошие характеристики при 300 с.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ повышенной нефтеотдачи, который включает закачивание композиции, включающей сверхразветвленный полиглицерин, в нагнетательную скважину в подземном нефтеносном резервуаре, при этом сверхразветвленным полиглицерином является первичный спирт, который представляет собой продукт реакции C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub> спирта и множества глицидолов, и вытеснение нефти в подземном нефтеносном резервуаре с использованием композиции.

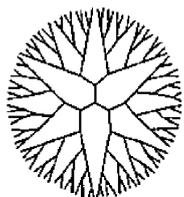
2. Способ по п.1, где сверхразветвленный полиглицерин характеризуется номинальной гидроксильной функциональностью, которая составляет по меньшей мере 4.

3. Композиция по п.1 или 2, где сверхразветвленный полиглицерин присутствует в количестве от 0,001 до 10 мас.% в расчете на общую массу композиции.

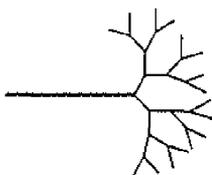
4. Способ по любому из пп.1-3, где процесс повышенной нефтеотдачи представляет собой процесс повышенной нефтеотдачи при воздействии пены.

5. Способ по любому из пп.1-3, где процесс повышенной нефтеотдачи представляет собой процесс повышенной нефтеотдачи с применением водного заводнения.

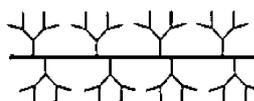
6. Способ по любому из пп.1-3, где процесс повышенной нефтеотдачи представляет собой процесс повышенной нефтеотдачи при воздействии пара.



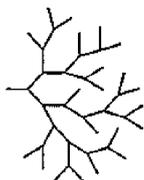
Дендример



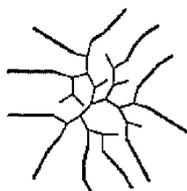
Линейно-дендритный гибрид



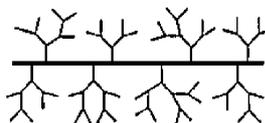
Дендронизированный полимер или привитой древовидный полимер



Сверхразветвленный полимер



Звездообразный полимер



Гиперпривитой полимер

