



(51) МПК
E21B 43/22 (2006.01)
C09K 8/594 (2006.01)
C09K 8/584 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014116637/03, 20.09.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 20.09.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 27.09.2011 US 61/539,795

(43) Дата публикации заявки: 10.11.2015 Бюл. № 31

(45) Опубликовано: 10.10.2016 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4380266 A, 19.04.1983. WO 2011/05246 A1, 13.01.2011. WO 2010044818 A1, 22.04.2010. US 4738789 A, 19.04.1988. US 2004/0220430 A1, 04.11.2004. US 20050170991 A1, 04.08.2005.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 28.04.2014

(86) Заявка РСТ:
 US 2012/056283 (20.09.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2013/048860 (04.04.2013)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

САНДЕРС Аарон В. (US),
 АББАС Сайид (US),
 МЕЙНАРД Шон (US),
 МИЛЛЕР Мэттью (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЭлЭлСи
 (US)

(54) НЕИОНОГЕННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ
 ИНТЕНСИФИЦИРОВАННОЙ ДОБЫЧИ СЫРОЙ НЕФТИ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к использованию неионогенного поверхностно-активного вещества - НПАВ, растворимого в диоксиде углерода, для интенсифицированной нефтедобычи. Способ добычи нефти из подземного пласта, включающий введение НПАВ в составе диоксида углерода в пласт, где НПАВ получено реакцией алкоксилирования в присутствии двойного цианидметаллического

катализатора первого эпоксида, второго эпоксида, отличного от первого, и разветвленного алифатического спирта, содержащего 3-9 атомов углерода, и добычи нефти из пласта. Эмульсия, содержащая диоксид углерода, разбавитель и указанное НПАВ. Изобретение развито в зависимых пунктах формулы. Технический результат - повышение добычи нефти. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 4 ил., 2 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
E21B 43/22 (2006.01)
C09K 8/594 (2006.01)
C09K 8/584 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014116637/03, 20.09.2012

(24) Effective date for property rights:
20.09.2012

Priority:

(30) Convention priority:
27.09.2011 US 61/539,795

(43) Application published: 10.11.2015 Bull. № 31

(45) Date of publication: 10.10.2016 Bull. № 28

(85) Commencement of national phase: 28.04.2014

(86) PCT application:
US 2012/056283 (20.09.2012)(87) PCT publication:
WO 2013/048860 (04.04.2013)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

SANDERS Aaron V. (US),
ABBAS Sajid (US),
MEJNARD SHon (US),
MILLER Mettyu (US)

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZHIZ EIEISi (US)(54) **NONIONIC SURFACTANTS FOR ENHANCED CRUDE OIL RECOVERY**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present disclosure relates to using a nonionic surfactant that is soluble in carbon dioxide for enhanced crude oil recovery. Method for recovering crude oil from a subterranean formation comprising injecting a nonionic surfactant in carbon dioxide into the subterranean formation, where the nonionic surfactant is prepared by an alkoxylation reaction with a double metal cyanide catalyst of a first epoxide, a

second epoxide different than the first epoxide, and a branched aliphatic alcohol having 3 to 9 carbon atoms and recovering crude oil from the subterranean formation. Emulsion comprising carbon dioxide a diluent and the nonionic surfactant. Invention is developed in depending points of the formula.

EFFECT: technical result is increase in oil production.

10 cl, 4 dwg, 2 tbl, 2 ex

Область техники, к которой относится описание изобретения

Варианты исполнения в настоящем описании изобретения направлены на поверхностно-активные вещества, более конкретно, варианты исполнения направлены на поверхностно-активные вещества, растворимые в диоксиде углерода, для

улучшенного отбора сырой нефти.

Уровень техники

Ряд технических приемов был использован для интенсификации добычи углеводородов из подземного пласта, в котором углеводороды более не текут под действием естественных сил. Такие технические приемы могут включать закачивание воды и/или последующее затопление смешивающимся диоксидом углерода, среди прочего. Закачивание воды может быть пригодным для отбора некоторых углеводородов, однако, лишь около трети углеводородов восстанавливаются посредством данного технического приема. Таким образом, как правило, за процедурой закачивания воды следует применение техники по увеличению отбора нефти, такой как напуск смешивающегося газа. Напуск смешивающегося газа может быть выполнен с использованием диоксида углерода, чтобы уменьшить вязкость сырой нефти, находящейся в подземном пласте, с целью увеличить объем потока углеводородов в эксплуатационную скважину. Углекислый газ, который действует как растворитель, снижая вязкость нефти, является одним из наиболее эффективных и наименее дорогостоящих смешивающихся газов. В процессе напуска смешивающегося диоксида углерода, как правило, диоксид углерода находится в жидкой и/или сверхкритической фазе.

Напуск смешивающегося диоксида углерода, в то же время, может быть сопряжен с рядом недостатков. Одной главной проблемой является недостаточный смыв подземного пласта. Недостаточный смыв происходит тогда, когда газ, закачиваемый в резервуар в процессе напуска смешивающегося диоксида углерода, начинает протекать через пути наименьшего сопротивления в следствие низкой вязкости газа, минуя тем самым значительные части породы. Когда газ обходит значительные части породы, меньший объем сырой нефти приходит в контакт с газом, что уменьшает вероятность того, что газ снизит вязкость нефти. Таким образом, подразумевается, что газ, закачиваемый в процессе напуска смешивающегося диоксида углерода, предназначен для «смыва» сырой нефти в направлении эксплуатационной скважины за счет понижения вязкости нефти. Однако, когда газ не приходит в контакт с большей частью сырой нефти, находящейся в подземном пласте, большая часть сырой нефти в подземном пласте остается позади, приводя к недостаточному смыву. В добавок, из-за низкой плотности газа нагнетаемый газ может подниматься до верха породы и «блокировать» участки породы, приводя к раннему прорыву газа в эксплуатационную скважину, оставляя меньший объем газа в пределах подземного пласта для контакта с сырой нефтью, опять же тем самым уменьшая вероятность того, что газ будет снижать вязкость нефти.

Для повышения эффективности процесса напуска смешивающегося диоксида углерода было высказано предположение, что вспенивающий агент или поверхностно-активное вещество могут быть включены в технологию, чтобы способствовать образованию пены в породе. Пена может достигать кажущейся вязкости, от 100 до 1000 раз большей, чем нагнетаемого газа, таким образом, пена может замедлять поток газа в той части подземного пласта, который ранее уже был смыт. Другими словами, пена может служить для блокирования объемов подземного пласта, по которым газ может идти в обход, тем самым уменьшая тенденцию к его утеканию через высоко проницаемые разрывы,

трещины или слои породы, и направляя его в сторону ранее не смытых участков подземного пласта. В этой связи, пена может заставить газ выводить извлекаемые углеводороды из менее истощенных участков нефтеносного коллектора по направлению к эксплуатационной скважине.

5 Поверхностно-активные вещества, используемые при создании пены для процессов напуска смешивающегося диоксида углерода, тем не менее, страдали рядом недостатков. Например, традиционные поверхностно-активные вещества, такие как этокси-сульфаты, могут образовывать эмульсии по типу масла в воде, которые трудно разрушаются. Эмульсии могут привести к перманентному повреждению породы, необратимо забивая
10 отверстия пор. Кроме того, при образовании данные эмульсии могут быть весьма трудоемкими при разделении или «разрушении» и могут требовать дорогостоящих решений для восстановления. Еще одна проблема, сопутствующая предшествующим поверхностно-активным веществам, заключалась в выборе анионных поверхностно-активных веществ, которые обладают высокой афинностью к почвенным камням в нефтеносном коллекторе, например, к карбонатам. Поверхностно-активные вещества с высокой афинностью к почвенным камням могут адсорбироваться в почвенных
15 камнях, что приводит к потере поверхностно-активного вещества. В отсутствие поверхностно-активного вещества имеется меньшая вероятность образования пены в нефтеносном коллекторе, также приводящая к преждевременному прорыву и
20 недостаточному смыву, как обсуждалось выше.

Сущность изобретения

Варианты исполнения настоящего изобретения включают неионогенное поверхностно-активное вещество, способ получения неионогенного поверхностно-активного вещества и способ добычи сырой нефти из подземного пласта с помощью
25 неионогенного поверхностно-активного вещества по настоящему изобретению.

Настоящее изобретение предусматривает, помимо всего прочего, способ добычи сырой нефти из подземного пласта, в который проникает, по меньшей мере, одна нагнетательная скважина и одна эксплуатационная скважина, который включает
30 введение неионогенного поверхностно-активного вещества в составе диоксида углерода в подземный пласт, где неионогенное поверхностно-активное вещество получают по реакции алкоксилирования с двойным цианидметаллическим катализатором первого эпоксида, где второй эпоксид отличается от первого эпоксида, и где разветвленный алифатический спирт имеет в своем составе от 3 до 9 атомов углерода; и добычу сырой нефти из подземного пласта через эксплуатационную скважину. Введение неионогенного
35 поверхностно-активного вещества может включать формирование пены с помощью неионогенного поверхностно-активного вещества в составе диоксида углерода и разбавителя; и введение пены на основе неионогенного поверхностно-активного вещества в составе диоксида углерода и разбавителя в подземный пласт.

Неионогенное поверхностно-активное вещество может характеризоваться
40 полидисперсностью в пределах от 1,01 до 1,10. Разветвленный алифатический спирт может иметь в своем составе от 6 до 8 атомов углерода. Первый эпоксид может быть выбран из группы, состоящей из пропиленоксида, бутиленоксида, гексеноксида, октеноксида и их сочетания. Второй эпоксид может быть представлен этиленоксидом. В одном варианте исполнения первым эпоксидом является пропиленоксид, а вторым
45 эпоксидом является этиленоксид, а на первой стадии реакции алкоксилирования пропиленоксид добавляется к разветвленному алифатическому спирту, и на второй стадии реакции алкоксилирования добавляется этиленоксид, чтобы получить неионогенное поверхностно-активное вещество.

Неионогенное поверхностно-активное вещество может содержать пропиленоксид, в качестве первого эпоксида, где реакция алкоксилирования может отличаться молярным соотношением в диапазоне от 1,5 до 10 моль пропиленоксида на моль разветвленного алифатического спирта. Неионогенное поверхностно-активное вещество по настоящему изобретению может содержать этиленоксид в качестве второго эпоксида, где реакция алкоксилирования отличается молярным соотношением в диапазоне от 1,5 до 40 моль этиленоксида на моль разветвленного алифатического спирта.

Неионогенное поверхностно-активное вещество по настоящему изобретению может быть использовано как часть пены для применения в интенсифицированной добыче сырой нефти. Пример такой пены включает неионогенное поверхностно-активное вещество, диоксид углерода в жидкой или сверхкритической фазе, и разбавитель, где неионогенное поверхностно-активное вещество способствует получению пены, образованной из диоксида углерода и разбавителя.

Настоящее изобретение также включает способ использования неионогенного поверхностно-активного вещества, полученного с помощью двойного цианидметаллического катализатора для использования в интенсифицированной добыче сырой нефти. Технология, которая включает получение неионогенного поверхностно-активного вещества, где неионогенное поверхностно-активное вещество получают по реакции алкоксилирования с двойным цианидметаллическим катализатором первого эпоксида, где второй эпоксид отличается от первого эпоксида, и где разветвленный алифатический спирт имеет в своем составе от 3 до 9 атомов углерода; а также введение неионогенного поверхностно-активного вещества в подземный пласт в процессе интенсифицированной добычи сырой нефти.

Приведенное выше описание сущности настоящего изобретения не направлено на описание каждого раскрытого варианта исполнения или каждого способа осуществления настоящего изобретения. Нижеследующее описание, в частности, служит примером для показательных вариантов осуществления. В нескольких местах по всей заявке приводятся указания в виде списков примеров, примеры в которых могут быть использованы в различных сочетаниях. В каждом случае перечисленный список служит лишь в качестве показательной подборки и не должен восприниматься в качестве исчерпывающего перечня.

Определения

В данном контексте, «один», «по меньшей мере, один» и «один или более» применяются как взаимозаменяемые. Термины «состоит из», «включает» и вариации из данных слов не имеют исчерпывающего значения, где данные термины появляются в описании и формуле изобретения. Так, например, пена, которая состоит из «одного» неионогенного поверхностно-активного вещества, может интерпретироваться с обозначением пены, которая включает «одно или более» неионогенное поверхностно-активное вещество. В добавок, термин «состоящий из», который является синонимом «включающий» или «содержащий», является собирательным, допускающим поправки, и не исключает дополнительные неучтенные элементы или стадии метода.

В данном контексте, термин «и/или» обозначает один, более одного или все из перечисленных элементов.

Также в данном контексте, перечисление диапазонов чисел посредством предельных значений включает все числа, объединенные в какую-либо категорию в пределах данного диапазона (например, диапазон от 1 до 5 включает 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5 и т.д.).

В данном контексте, термин «разбавитель» может включать в себя, к примеру, воду, соляной раствор, реликтовую воду, наземную воду, дистиллированную воду,

газированную воду, морскую воду и их сочетания. Для краткости, слово «разбавитель» будет использовано в данном контексте, когда следует понимать, что один или более из терминов «вода», «соляной раствор», «реликтовая вода», «наземная вода», «дистиллированная вода», «газированная вода» и/или «морская вода» могут быть

5 использованы как взаимозаменяемые.

В данном контексте, «поверхностно-активное вещество» относится к химическому соединению, которое понижает поверхностное натяжение между двумя жидкостями.

В данном контексте, «дисперсия» относится к системе, в которой частицы любой природы (например, твердые, жидкие или газообразные) диспергируют в непрерывной

10 фазе различного состава (или состояния). Примеры дисперсии могут включать эмульсии и пены.

В данном контексте, «эмульсия» относится к смеси двух несмешивающихся компонентов, в которой одна жидкость (диспергированная фаза) диспергирована в другой (непрерывная фаза).

15 В данном контексте, «пена» относится к дисперсии газа, жидкости или сверхкритической жидкости (где фаза может изменяться в зависимости от условий процесса) в жидкости.

В данном контексте, «неионогенное поверхностно-активное вещество» относится к поверхностно-активному веществу, в котором молекулы, образующие поверхностно-

20 активное вещество, не заряжены.

В данном контексте, «сырая нефть» относится к встречающейся в природе горючей жидкости, состоящей из сложной смеси углеводородов различных молекулярных весов и других жидких органических соединений, которые находятся в подземных пластах под поверхностью Земли.

25 В данном контексте, «сверхкритическая фаза» обозначает плотный газ, который поддерживается при точке выше его критической температуры (температура, выше которой он не может быть сжижен под давлением).

В данном контексте, «точка помутнения» раствора, включающего неионогенное поверхностно-активное вещество настоящего изобретения, представляет собой

30 температуру, при которой неионогенное поверхностно-активное вещество более полностью не растворяется, осаждаясь в виде второй фазы, придавая раствору замутненный вид.

Краткое описание фигур

Фиг. 1 представляет схематический вид ячейки Давление-Объем-Температура с

35 аккумуляторной системой для измерения значения точки помутнения в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг. 2 представляет величину давления, соответствующую точке помутнения для примера 1 и примера сравнения А для неионогенного поверхностно-активного вещества по настоящему изобретению.

40 Фиг. 3 представляет величину давления, соответствующую точке помутнения для примера 2 и примера сравнения В для неионогенного поверхностно-активного вещества по настоящему изобретению.

Фиг. 4 представляет диаграмму зависимости падения давления от времени для примера сравнения В и неионогенного поверхностно-активного вещества в примере 2

45 по настоящему изобретению.

Подробное описание изобретения

Варианты исполнения настоящего изобретения включают неионогенное поверхностно-активное вещество для интенсифицированной добычи сырой нефти, где

неионогенное поверхностно-активное вещество получают по реакции алкоксилирования с двойным цианидметаллическим катализатором первого эпоксида, где второй эпоксид отличается от первого эпоксида, и где разветвленный алифатический спирт имеет в своем составе от 3 до 9 атомов углерода. Неионогенное поверхностно-активное вещество может быть использовано как часть пены для повышения добычи сырой нефти. Пена может включать неионогенное поверхностно-активное вещество, диоксид углерода (CO_2) в жидкой или сверхкритической фазе, и разбавитель, где неионогенное поверхностно-активное вещество способствует образованию пены из диоксида углерода, разбавителя и неионогенного поверхностно-активного вещества.

Диоксид углерода является плохим растворителем и, в целом, только дорогостоящие неионогенные поверхностно-активные вещества, содержащие такие элементы, как фтор и/или кремний, являются растворимыми в нем. В отличие от подобных дорогостоящих неионогенных поверхностно-активных веществ, неионогенное поверхностно-активное вещество по настоящему изобретению синтезируют с участием катализатора на основе двойного цианида металла (ДЦМ), который позволяет получить неионогенное поверхностно-активное вещество, которое растворимо в диоксиде углерода при температуре и давлении, которые обычно характерны для подземных пластов, из которых осуществляют интенсифицированную добычу нефти. Примеры таких температур и давлений, характерных для подземных пластов, включают значения температуры в пределах от 40 до 110°C и значения давления в пределах от 8300 (1200 фунтов на квадратный дюйм (psi)) до 55000 (8000 psi) кПа. К удивлению, неионогенные поверхностно-активные вещества, применяемые в настоящем изобретении, могут оставаться растворимыми в диоксиде углерода при таких низких давлениях (например, 8300 кПа), что позволяет использовать их в менее глубоких подземных пластах. Кроме того, повышенная растворимость в диоксиде углерода неионогенных поверхностно-активных веществ, используемых в настоящем изобретении, позволяет неионогенному поверхностно-активному веществу оставаться в фазе диоксида углерода дольше, тем самым позволяя неионогенному поверхностно-активному веществу проникать глубже в подземный пласт.

Для различных вариантов исполнения диоксид углерода, используемый в интенсифицированной добыче сырой нефти, может присутствовать в виде жидкости, газа или сверхкритической фазы. Согласно мнению специалистов в данной области, диоксид углерода присутствует в жидкой фазе под действием давления 1072 фунтов на квадратный дюйм, температура при этом ниже 31 градуса по Цельсию (°C). В дополнение, диоксид углерода может переходить в сверхкритическую фазу при давлении 1072 фунтов на квадратный дюйм (psi) и при возрастании температуры более 31°C. В вариантах исполнения настоящего изобретения, диоксид углерода, вводимый в подземный пласт, может подаваться через трубопровод, давление в котором составляет от 1400 psi до 3500 psi, а температура колеблется от 25 до 90°C.

Таким образом, следует понимать, что диоксид углерода, используемый в процессе интенсифицированной добычи сырой нефти, может циркулировать между одной или более из жидких фаз или сверхкритической фазой. Таким образом, неионогенное поверхностно-активное вещество, разбавитель и диоксид углерода образуют то, что в широком смысле данного слова может быть названо дисперсией, которая может объединять пену и/или эмульсию. Для удобства чтения, термин «пена» будет использован в настоящем изобретении для поддержания последовательности, однако следует понимать, что в различных точках в процессе эксплуатации диоксид углерода может находиться в различных фазах (например, жидкой, газовой, сверхкритической), поэтому,

точная форма дисперсии, образованной в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества, разбавителя и диоксида углерода, может быть представлена в форме пены или может быть представлена в форме эмульсии или в какой-либо промежуточной форме.

5 Как обсуждалось ранее, проблема интенсифицированной добычи сырой нефти заключается в том, что диоксид углерода, вводимый непосредственно в подземный пласт, имеет низкую вязкость, и в результате чего утекает через участки высокой проницаемости в нефтеносной породе и оставляет позади большие объемы нефти. Тем самым, вместо распределения через подземный пласт, диоксид углерода обнаруживает
10 наиболее быстрый путь сквозь породу. Если, однако, было бы устроено так, что диоксид углерода имел бы большую вязкость, то он мог быть подвергнут распространению и замедлению, тем самым приходя в контакт с большими массами подземного пласта. Это бы привело к более плотному контакту диоксида углерода с сырой нефтью в подземном пласте.

15 Для решения данной проблемы, неионогенное поверхностно-активное вещество по настоящему изобретению позволяет образовывать пену из диоксида углерода и разбавителя. Структура неионогенного поверхностно-активного вещества помогает снизить межфазное натяжение между диоксидом углерода и разбавителем, что способствует созданию пены. При образовании в подземном пласте пены способствует
20 увеличению времени пребывания диоксида углерода и помогает распространять диоксид углерода через подземный пласт. При контакте с сырой нефтью диоксид углерода может абсорбироваться сырой нефтью, что делает ее менее вязкой, помимо прочих желаемых свойств.

Для создания пены для управления охватом площади и мобильностью в процессе
25 интенсифицированной добычи сырой нефти, было определено, что в некоторых случаях желательно вводить поверхностно-активное вещество, растворенное в диоксиде углерода. Неионогенные поверхностно-активные вещества настоящего изобретения демонстрируют растворимость в диоксиде углерода при температурах и давлениях, обычно встречающихся в подземных пластах, подвергаемых интенсифицированной
30 добыче сырой нефти. К удивлению, неионогенные поверхностно-активные вещества настоящего изобретения, синтезированные в присутствии ДЦМ-катализатора, в сравнении с катализатором гидроксида калия, обеспечивают существенное различие в растворимости диоксида углерода. В частности, была обнаружена корреляция между катализатором, используемым при синтезе неионогенных поверхностно-активных
35 веществ настоящего изобретения, и их растворимостью в диоксиде углерода (CO_2).

Неионогенное поверхностно-активное вещество настоящего изобретения получают путем реакции алкоксилирования в присутствии ДЦМ-катализатора первого эпоксида, где второй эпоксид отличается от первого эпоксида, и где разветвленный алифатический спирт имеет в своем составе от 3 до 9 атомов углерода. Как уже обсуждалось в данном
40 описании, в вариантах исполнения настоящего изобретения используют алифатический разветвленный спирт. Предпочтительно, чтобы алифатический разветвленный спирт представлял собой ациклический и одноатомный первичный спирт. Предпочтительно, чтобы разветвленный алифатический спирт имел в своем составе от 3 до 9 атомов углерода, а также в большей степени предпочтительно, имел от 6 до 8 атомов углерода.
45 Использование смеси алифатических разветвленных спиртов для создания неионогенных поверхностно-активных веществ настоящего изобретения является также возможным. Выбор числа атомов углерода, связанных с разветвленной структурой, может быть сделан на основании целевого назначения пены, в особенности температуры и/или

давления в подземном пласте, в котором пена будет использоваться.

Для различных вариантов исполнения, неионогенное поверхностно-активное вещество может включать реакцию алкоксилирования, подразделяемую на первую стадию и вторую стадию. Первая стадия включает алкоксилирование спирта, относящегося к группе алифатических разветвленных спиртов, с первым эпоксидом с получением промежуточного соединения. Вторая стадия включает алкоксилирование промежуточного соединения вторым эпоксидом, отличным от первого эпоксида для того, чтобы образовать неионогенное поверхностно-активное вещество. Так, например, на первой стадии реакции алкоксилирования первый эпоксид может быть добавлен к спирту, относящемуся к группе алифатических разветвленных спиртов, способом, характерным для блочного процесса (по сравнению со способом, характерным для статистического процесса), что далее сопровождается добавлением второго эпоксида способом, характерным для блочного процесса. Другими словами, алкоксилирование спирта, относящегося к группе алифатических разветвленных спиртов, с первыми эпоксидом приводит к образованию первой субъединицы гомополимера (например, первого блока), ковалентно соединенного с алифатическим разветвленным спиртом. Данное промежуточное соединение затем может быть подвергнуто алкоксилированию со вторым эпоксидом (эпоксидная структура, отличная от первого эпоксида) с образованием второй гомополимерной субъединицы (например, второй блок) в составе промежуточного соединения, тем самым, образующей неионогенное поверхностно-активное вещество по настоящему изобретению.

В реакции алкоксилирования используется ДЦМ-катализатор как на первой стадии, так и на второй стадии реакции алкоксилирования с получением неионогенного поверхностно-активного вещества, используемого в настоящем описании. Разнообразные ДЦМ-катализаторы могут быть использованы в реакции алкоксилирования. К примеру, приемлемые ДЦМ-катализаторы могут быть получены путем реакции водных растворов солей металлов и цианидов металлов, либо цианидов металлов сложных кислот с образованием ДЦМ-катализатора в форме осадка.

Примеры подходящих ДЦМ-катализаторов для реакции алкоксилирования по настоящему изобретению могут быть найдены, к примеру, в патентных публикациях U.S. 2011/0083846 и 2005/0170991, в частности, оба из которых приводятся в данном контексте в виде ссылки. Конкретные примеры подходящих ДЦМ-катализаторов включают, но не ограничиваются, ARCOL Catalyst 3 - ДЦМ-катализатор доступный от Фирмы Bayer Material Science AG (Лeverкузен, Германия). Для проведения реакции, ДЦМ-катализатор может быть добавлен к разветвленному спирту. Посредством пониженного давления (например, <100 мбар) и/или посредством повышения температуры (от 30 до 150°C), вода, еще присутствующая в смеси, может быть удалена. После этого создают инертные условия с применением инертных газов (например, азота) и первый эпоксид, а затем второй эпоксид, добавляются постадийно, как озвучивалось в данном описании, при температуре от 60 до 180°C. Как правило, это от 250 м.д. до 1000 м.д. катализатора, в расчете на смесь, задействованную в реакции алкоксилирования. Времена реакции на каждой стадии реакции алкоксилирования могут зависеть от желаемой степени алкоксилирования, а также от скорости реакции алкоксилирования (которая, в свою очередь, зависит от температуры, давления, количества катализатора и природы реагентов).

На первой стадии реакции алкоксилирования алифатический разветвленный спирт и ДЦМ-катализатор вводят в реакторную систему и подвергают взаимодействию в инертных условиях (например, в атмосфере азота). Спирт, относящийся к группе

алифатических разветвленных спиртов, реагирует с первым эпоксидом с образованием промежуточного соединения. Второй эпоксид добавляется в реакторную систему на второй стадии реакции алкоксилирования, где второй эпоксид, отличный от первого эпоксида, вступает в реакцию с промежуточным соединением в присутствии катализатора в инертных условиях с образованием неионогенного поверхностно-активного вещества. Тот же ДЦМ-катализатор может быть представлен в каждой из реакций алкоксилирования. При желании дополнительное количество катализатора может быть добавлено в процессе реакции алкоксилирования.

Для настоящего изобретения, первый эпоксид отбирают из группы, состоящей из пропиленоксида, бутиленоксида, гексеноксида, октеноксида и их сочетания. Второй эпоксид может быть представлен этиленоксидом. Как обсуждалось выше, второй эпоксид, отличается от первого эпоксида при образовании неионогенного поверхностно-активного вещества по настоящему изобретению. Так, например, когда первый эпоксид представлен пропиленоксидом, второй эпоксид не может быть также представлен пропиленоксидом.

В предпочтительном варианте исполнения первый эпоксид является пропиленоксидом, а второй эпоксид является этиленоксидом. Для данного варианта исполнения, на первой стадии реакции алкоксилирования добавляется пропиленоксид к разветвленному алифатическому спирту, а на второй стадии реакции алкоксилирования добавляется этиленоксид для получения неионогенного поверхностно-активного вещества. Например, по ходу первой стадии, когда первый эпоксид представлен пропиленоксидом, реакция алкоксилирования может характеризоваться мольным соотношением в пределах от 1,5 до 10 моль пропиленоксида на моль разветвленного алифатического спирта. Предпочтительно, чтобы по ходу первой стадии, когда первый эпоксид представлен пропиленоксидом, реакция алкоксилирования могла характеризоваться мольным соотношением пропиленоксида и разветвленного алифатического спирта в пределах от 3:1,0 до 7:1,0 моль. По ходу второй стадии, когда второй эпоксид представлен этиленоксидом, реакции алкоксилирования характеризуется мольным соотношением в пределах от 1,5 до 40 моль этиленоксида на моль разветвленного алифатического спирта. Предпочтительно, чтобы по ходу второй стадии, когда второй эпоксид представлен этиленоксидом, реакция алкоксилирования характеризовалась мольным соотношением в пределах от 7 до 16 моль этиленоксида на моль разветвленного алифатического спирта. Частные примеры данной второй стадии реакции алкоксилирования включают задействование мольного соотношения этиленоксида и разветвленного алифатического спирта, равного 9:1 моль, либо задействование мольного соотношения этиленоксида и разветвленного алифатического спирта, равного 14:1 моль.

Неионогенное поверхностно-активное вещество по настоящему изобретению представлено водорастворимым компонентом и растворимым в диоксиде углерода (водонерастворимым) компонентом. Не стремясь ограничиваться рамками теории, принимают, что пропиленоксид, используемый при получении неионогенного поверхностно-активного вещества, вместе с разветвленным алифатическим спиртом, позволяет получить растворимый в диоксиде углерода (водонерастворимый) компонент неионогенного поверхностно-активного вещества, в то время как этиленоксид, используемый при получении неионогенного поверхностно-активного вещества, позволяет получить водорастворимый компонент неионогенного поверхностно-активного вещества. Для модификации растворимых в диоксиде углерода и/или водорастворимых участков, изменения мольных количеств пропиленоксида и

этиленоксида, используемых в неионогенном поверхностно-активном веществе, и/или используемого низкомолекулярного разветвленного алифатического спирта, могут быть предприняты.

Для того, чтобы поверхностно-активное вещество было растворимым в диоксиде углерода, предпочтительно, чтобы алифатический спирт был разветвленными, где разветвленность означает присутствие, по меньшей мере, одного ответвления (т.е. олигомерного отвода от главной цепи) в алкильной цепи. Не стремясь ограничиваться рамками теории, принимают, что наличие ответвления в алкильной цепи снижает взаимодействие неионогенных поверхностно-активных агентов друг с другом (например, предотвращая их упаковывание друг с другом) и тем самым допуская более сильную сольватацию поверхностно-активного вещества молекулами CO_2 .

Кроме того, реакция алкоксилирования с использованием ДЦМ-катализатора позволяет получить неионогенное поверхностно-активное вещество, приводимое в настоящем описании, характеризующееся узким диапазоном полидисперсности. В разнообразных вариантах исполнения неионогенное поверхностно-активное вещество, приводимое в настоящем описании, может характеризоваться полидисперсностью в пределах от 1,01 до 1,10. Полидисперсность может быть определена посредством методов, известных специалистам в данной области техники, например, посредством гель-хроматографии (эксклюзионной).

В различных вариантах исполнения неионогенное поверхностно-активное вещество по настоящему описанию может обладать точкой помутнения в диапазоне от температуры, свойственной подземному пласту, до 30°C выше температуры подземного пласта, в котором пена должна быть использована. В некоторых вариантах исполнения выбор неионогенного поверхностно-активного вещества по настоящему описанию включает в себя выбор поверхностно-активного вещества с точкой помутнения в диапазоне от 10 до 20°C выше температуры подземного пласта, в котором пена должна быть использована.

Варианты исполнения настоящего изобретения включают способ добычи сырой нефти из подземного пласта, через который проходит, по меньшей мере, одна нагнетательная скважина и одна добывающая скважина. Для различных вариантов исполнения способ включает получение неионогенного поверхностно-активного вещества и введение неионогенного поверхностно-активного вещества в диоксиде углерода в подземный пласт по нагнетательной скважине. К примеру, разбавитель может быть введен в породу с последующим введением неионогенного поверхностно-активного вещества с диоксидом углерода по нагнетательной скважине для образования пены.

В качестве альтернативного примера, также можно вводить неионогенное поверхностно-активное вещество с разбавителем в подземный пласт по нагнетательной скважине с последующей инъекцией диоксида углерода в подземный пласт (т.е. диоксид углерода вводят после того, как неионогенное поверхностно-активное вещество с разбавителем введено в подземный пласт) для получения пены. Помимо прочего, в некоторых вариантах исполнения неионогенное поверхностно-активное вещество может быть введено в нефтеносный коллектор как с разбавителем, так и с диоксидом углерода, для образования пены, где неионогенное поверхностно-активное вещество может быть включено в состав либо диоксида углерода и/или разбавителя. Пена также может быть образована непосредственно перед введением в подземный пласт путем размешивания разбавителя и неионогенного поверхностно-активного вещества и введения их в подземный пластовый резервуар. Прочие способы образования пены

внутри подземного пласта, описаны в патенте U.S. № 4380266, который включен в данном документе в форме ссылки.

В различных вариантах исполнения неионогенное поверхностно-активное вещество, описание которого приводится в данном документе, может быть включено в количестве, по меньшей мере, 0,01 массовых процента при растворении непосредственно в фазе диоксида углерода в расчете на вес диоксида углерода. В дополнительном варианте исполнения неионогенное поверхностно-активное вещество по настоящему описанию может присутствовать в количестве, по меньшей мере, 0,05 массовых процента при растворении непосредственно в фазе диоксида углерода в расчете на вес диоксида углерода. В другом варианте исполнения неионогенное поверхностно-активное вещество может присутствовать в количестве, по меньшей мере, 0,5 массовых процента при растворении непосредственно в фазе разбавителя в расчете на вес разбавителя. В дополнительном варианте исполнения неионогенное поверхностно-активное вещество может присутствовать в количестве, по меньшей мере, 1,0 массовый процент при растворении непосредственно в фазе разбавителя в расчете на вес разбавителя. Помимо прочего, неионогенное поверхностно-активное вещество может быть включено в пену по настоящему описанию в диапазоне от 0,03 до 5,0 массовых процента в пересчете на общий вес композиции, используемой, чтобы получить пену. В другом варианте исполнения неионогенное поверхностно-активное вещество может быть включено в композицию по настоящему описанию в пределах от 0,05 до 2,0 массовых процента в пересчете на общий вес композиции, используемой, чтобы получить пену. Возможно рассмотрение других диапазонов.

Диоксид углерода является неконденсируемым газом (например, газ, который не без усилия может быть сконденсирован путем охлаждения) в составе пены. По оценке специалистов в данной области техники, при данной температуре сырой нефти, неконденсируемый газ может становиться смешиваемым с сырой нефтью при давлении выше известного, как минимальное давление смешиваемости. Выше данного давления, рассматриваемый «неконденсируемый» газ может достигать состояния жидкой фазы либо сверхкритической фазы, обладающей характеристиками как газов, так и жидкостей. С применением процессов интенсифицированной добычи сырой нефти, в которых используются неконденсируемые газы при условии смешения, можно вызвать проток сырой нефти по направлению к производственной скважине, потому как неконденсируемый газ выступает в роли растворителя, тем самым, существенно растворяя или «увеличивая объем» сырой нефти (например, увеличивая объем сырой нефти путем растворения в сырой нефти) с целью снижения вязкости нефти (например, приводя к понижению вязкости сырой нефти). Используемый в данном контексте термин «растворение» в сырой нефти относится к процессу, в котором диоксид углерода в составе пены переходит в состояние раствора с сырой нефтью. Поскольку относительно сырой нефти диоксид углерода имеет низкую вязкость, вязкость сырой нефти будет снижаться по мере того, как диоксид углерода растворяется в сырой нефти. Помимо прочего, вязкость является мерой сопротивления жидкости течению. Таким образом, допуская растворение диоксида углерода в составе пены в сырой нефти в подземном пласте для достижения пониженной вязкости сырой нефти удастся добиться того, что сырая нефть будет течь более легко, чем в случае если диоксид углерода не был бы растворен в сырой нефти. При понижении вязкости сырая нефть может поступать в эксплуатационную скважину, соединенную с подземным пластом для добычи сырой нефти. Другими словами, сырую нефть, обладающую пониженной вязкостью, можно добывать из подземного пласта из эксплуатационной скважины.

Хотя описанные в данном документе варианты исполнения включают диоксид углерода в качестве неконденсируемого газа в композициях по настоящему изобретению, по оценке специалистов в настоящей области техники, прочие неконденсируемые газы могут также быть включены в рассмотрение вместо диоксида углерода и/или в дополнение к диоксиду углерода. Примеры прочих возможных неконденсируемых газов включают, но не ограничиваются, азот, природный газ, метан, пропан, бутан, этан, этилен, сероводород, карбонилсульфид, воздух, дымовой газ горения, смеси метана с этаном, аргон, легкие углеводороды и их смеси, среди прочего.

Способ добычи сырой нефти из подземного пласта также может включать введение рабочей жидкости в подземный пласт после введения диоксида углерода и разбавителя для образования пены в подземный пласт. В данном контексте, термин «рабочая жидкость» может включать в себя жидкость, газ, дисперсию или их смесь, которая используется при интенсифицированной добыче сырой нефти. Примеры рабочих жидкостей могут включать, но не ограничиваются, воду, соляной раствор, водный раствор, содержащий полимер, дисперсии, пены, эмульсии, и их смеси. Дополнительные примеры рабочих жидкостей могут включать газ или пар, выбранный из диоксида углерода, H_2S , пара, углеводородсодержащего газа, инертного газа, воздуха, кислорода, а также их смесей. Далее следует понимать, что поверхностно-активное вещество может вводиться с перерывами, либо с использованием градиентов концентрации, что может способствовать снижению эффективной стоимости разработки.

В некоторых вариантах исполнения композиции по настоящему изобретению могут включать иные добавки. К примеру, композиция может включать ингибиторы коррозии, антиоксиданты, поверхностно-активные вещества, ингибиторы образования отложений, их смеси, а также прочие добавки. В некоторых вариантах исполнения общий объем добавок, примешиваемых к композициям по настоящему изобретению, составляет не более, чем примерно 5 массовых процентов, в расчете на общий вес композиции.

В дополнение к использованию при интенсифицированной добыче сырой нефти, неионогенные поверхностно-активные вещества по настоящему описанию также могут быть использованы в прочих разных областях, в которых было бы желательным применить диоксид углерода в качестве растворителя в составе пены или эмульсии. К таким областям относятся, но не ограничиваются, приложения по сухой химической чистке и промышленному катализу. В приложениях по сухой химической чистке неионогенное поверхностно-активное вещество может способствовать образованию эмульсии воды и сверхкритического диоксида углерода, которая способна выступать в качестве чистящего растворителя. Что касается промышленного катализа, то эмульсия или пена на основе неионогенного поверхностно-активного вещества, сверхкритического диоксида углерода и разбавителя может действовать в качестве растворителя для каталитической системы, которой, как правило, потребовался бы органический растворитель.

Следует понимать, что приведенное выше описание было оформлено в иллюстративной манере, но не в рестриктивной. Хотя конкретные варианты исполнения были проиллюстрированы и описаны в данном документе, рядовые специалисты в настоящей области техники могут посчитать, что замены иных компонентов могут быть предприняты для конкретных приведенных вариантов исполнения. Формула изобретения нацелена на охват подобных модификаций или вариаций различных вариантов исполнения в описании, за исключением степени, ограничиваемой предваряющим уровнем техники.

В нижеследующем подробном описании, различные отличительные признаки

сгруппированы в примерных вариантах исполнения с целью упорядочения описания изобретения. Не следует интерпретировать данный метод описания изобретения как отражающий концепцию того, что любой пункт формулы изобретения требует приведения большего количества отличительных признаков, чем это в явной форме уже перечислено в формуле изобретения. Скорее, как это отражает последующая формула изобретения, суть предмета изобретения заключается в меньшем, чем все отличительные признаки раскрываемого единичного варианта исполнения. Тем самым, последующая формула изобретения в данном документе встроена в Подробное Описание, причем каждый пункт формулы изобретения стоит на чем-то своем, в роде отдельного варианта исполнения изобретения.

Варианты исполнения настоящего описания изобретения проиллюстрированы ниже следующими примерами. Следует понимать, что конкретные примеры, материалы, количества и методология должны быть интерпретированы в широком смысле в соответствии со сферой и направляющим мотивом описания изобретения как это задается далее в настоящем документе.

ПРИМЕРЫ

Следующие примеры приведены для иллюстрации, но не ограничения сферой данного описания изобретения. Если не уточняется иное, весь используемый инструментарий и химреагенты, являются коммерчески доступными.

20 Материалы

Пропиленоксид (ПО, The Dow Chemical Company).

Гидроксид калия в гранулах (KOH, ACROS).

Гидроксид натрия (1N NaOH, Fisher Scientific).

2-этил-L-гексанол (Sigma-Aldrich®, Сент-Луис, штат Миссури).

25 ARCOL Catalyst 3, Двойной Цианид Металлический катализатор (ДЦМ-катализатор) (Bayer Material Science AG, Леверкузен, Германия).

Этиленоксид (ЭО, The Dow Chemical Company).

Magnesol®XL (Силикат Магния, The Dallas Group of America).

Реагент Hydranal® Composite 5 (Fluka).

30 Деионизованная (ДИ) вода используется выходящей из установки NanoPure™ II (Барнстед, Дьюбук, штат Айова) со средней проводимостью 16 Ом.

Фталевый ангидрид (JT Baker).

Имидазольный катализатор (Acros).

Пиридиновый растворитель (Fisher Scientific).

35 Азот (разряд прибора азот (>99,99% чистоты, Praxair Distribution, Inc.).

Синтез неионогенного поверхностно-активного вещества

Следующая методология дает пример стандартного регламента синтеза неионогенного поверхностно-активного вещества по настоящему описанию изобретения, синтезируемого по реакции алкоксилирования с двойным цианидметаллическим катализатором первого эпоксида, второго эпоксида, отличного от первого эпоксида и разветвленного алифатического спирта, имеющего в своем составе от 3 до 9 атомов углерода. По оценке специалистов настоящей области техники, это будет являться образцовым регламентом, и прочие разветвленные алифатические спирты и/или отличные количества первого эпоксида и второго эпоксида могут быть задействованы в методологии для приготовления неионогенного поверхностно-активного вещества по настоящему описанию изобретения.

Методика гель-проникающей хроматографии (ГПХ)

Опыты по ГПХ проводились идентичным образом для всех образцов. Все образцы

впрыскивали в двух повторностях, чтобы определить стандартное отклонение для измерений. Параметры анализа приводятся ниже:

Колонки: использовалась серия из четырех колонок Polymer Labs со следующими размерами 50 E + 100 E + 1000 E + 10000 E, в которой все колонки имеют габариты 7,5•300 мм. Колонка на 50 E имеет каталожный номер PL1110-6515; колонка на 100 E имеет каталожный номер PL1110-6520; колонка на 1000 E имеет каталожный номер PL1110-6530 и колонка на 10000 E имеет каталожный номер PL1110-6540, все из которых предоставлены фирмой Agilent, Санта-Клара, штат Калифорния.

Насос и автосемплер: система Waters 2695 HPLC (Waters Corporation, Милфорд, штат Массачусетс).

Детектор: Waters 2414 Differential Refractive Index (Waters Corporation, Милфорд, штат Массачусетс).

Элюент: тетрагидрофуран (отделенный от ингибитора, предназначен для ВЭЖХ, отфильтрованный на субмикронном уровне, Fisher Scientific, Уолтхэм, штат Массачусетс).

Скорость протока: 1 мл/мин, температура: 40°C.

Объем впрыска: 100 мкл.

Концентрация: порядка 0,5% (вес/объем).

Калибровка: стандарты полиэтиленгликоля ПЭГ-10 (Agilent, Agilent, Санта-Клара, штат Калифорния, каталожный номер PL2070-0100).

Система сбора и обработки данных: Cirrus 3.2 (от Agilent, Санта-Клара, штат Калифорния).

Измерение точки помутнения в сверхкритическом диоксиде углерода

Измерения точки помутнения в сверхкритическом диоксиде углерода проводились с помощью устройства Temco Pendant drop Interfacial Tension IFT-820-P (Temco, Inc Талса, штат Оклахома), который был модифицирован таким образом, что ячейка для оценки поверхностного натяжения могла обеспечить измерения растворимости неионогенного поверхностно-активного вещества в сверхкритическом диоксиде углерода (диоксид углерода, выдерживаемый на уровне или выше его критической температуры и критического давления) при высоких давлениях (до 5000 фунтов на квадратный дюйм) и температурах (до 176°C). К перепроектированной ячейке для оценки поверхностного натяжения в контексте данного документа применяется название ячейка Давления-Объема-Температуры (ДОТ). Ячейка ДОТ состоит из сосуда небольшого давления (объемом 42 мл), двух нагревательных полос, изоляционных рубашек и двух рассчитанных на высокое давление окон из закаленного боросиликатного стекла для обеспечения обзора внутреннего пространства ячейки. Диффузный источник света был помещен на одно из окон для того, чтобы освещать внутреннее пространство ячейки, также видеомикроскоп Rame-Hart был задействован на другом окне, чтобы делать снимки внутреннего пространства ячейки.

Поскольку ячейка ДОТ имеет фиксированный объем, аккумулятор был приставлен (объемом 1 литр) к системе для варьирования давления внутри ячейки ДОТ путем откачки жидкости в или из аккумулятора к ячейке ДОТ. Аккумулятор был изготовлен на предприятии OFI Testing Equipment, Inc (Хьюстон, штат Техас). Одна сторона аккумулятора соединена с ячейкой ДОТ и предназначена для хранения жидкого диоксида углерода, другая сторона подключена к подаче деионизованной воды. Плавающий поршень разделяет две стороны. Аккумулятор расположен внутри печи Blue M, модель # DC-256-B-ST350 (Thermal Product Solutions) таким образом, что весь аккумулятор может быть нагрет до той же температуры, что и ячейка ДОТ. Трубная

проводка, отходящая от аккумулятора к ячейке ДОТ, заизолирована, в целях предотвращения теплопотерь. Жидкостной насос с пневматическим приводом Haskel MS-71 (Pneumatic and Hydraulic Co., Хьюстон, штат Техас) применен для того, чтобы регулировать давления на участке водонесущей стороны аккумулятора, таким образом настраивая давление внутри ячейки ДОТ. Регулятор обратного давления Tescom 6000 psi (Emerson Process Management) установлен на линии подачи воды для регулировки давления на участке водонесущей стороны аккумулятора, а также с тем, чтобы функционировать в качестве предохранительного клапанного устройства для предотвращения чрезмерного повышения давления в системе. Наконец, линия подачи жидкого диоксида углерода подсоединена к трубной проводке системы ДОТ/аккумулятор, с применением другого жидкостного насоса с пневматическим приводом Haskel S-71 с тем, чтобы способствовать подкачиванию давления жидким диоксидом углерода в системе. Пружина внутри данного насоса MS-71 удалена таким образом, чтобы насосный поршень мог работать более медленно, дабы избежать кавитации диоксида углерода внутри полости насоса. Схематическое изображение установки PVT с аккумуляторной системой приведено на Фиг. 1.

Общий объем ячейки ДОТ, аккумулятора и всей заизолированной трубной проводки, по оценкам, составляет примерно 1050 миллилитров (мл). Объем ячейки и трубной проводки составляет, по оценкам, около 50 мл, а объем аккумулятора был измерен и составил 1000 мл. Для измерений точки помутнения аккумулятор был заполнен 500 мл жидкого диоксида углерода. При 20°C плотность жидкого диоксида углерода составляет примерно 0,774 г /мл. Таким образом, согласно расчетам, общий вес диоксида углерода в системе ячейки ДОТ составляет до 385 г; 29,3 г в ячейке и 355,7 г в аккумуляторе. В расчете на общий вес диоксида углерода в ячейке, неионогенное поверхностно-активное вещество по настоящему изобретению добавлялось в систему в соотношении примерно 1000 частей на миллион (м.д.). Добавление необходимого количества неионогенного поверхностно-активного вещества (примерно 0,385 г) производили перед заполнением ячейки и аккумулятора диоксидом углерода. Из 0,385 г порядка 0,029 г было введено в ячейку ДОТ и 0,356 г было переведено на сторону аккумулятора с диоксидом углерода. Если поверхностно-активное вещество является твердым, его расплавляют при 50°C и затем добавляют в систему. Перед подачей диоксида углерода аккумулятор был полностью заполнен водой для перемещения поршня на стороне с диоксидом углерода для «обнуления» объема. Поверхностно-активное вещество подают по трубкам, входящим в сторону с диоксидом углерода. 500 мл воды сливают из водной стороны аккумулятора с тем, чтобы позволить 500 мл жидкого диоксида углерода войти в сторону с диоксидом углерода и смешаться с поверхностно-активным веществом. Питающий насос для диоксида углерода Haskel MS-71 используется для нагнетания давления во всей системе до уровня порядка 2300 psi перед тем, как закрыть линию подачи диоксида углерода. В этот момент системе дают достичь равновесия в течение нескольких минут, для того чтобы поверхностно-активное вещество продиффундировало в фазе диоксида углерода, и чтобы диоксид углерода мог проникнуть во все уплотнительные кольца по всей системе.

Температура ячейки и печи установлена на уровне самой низкой отправной температуры испытания (как правило, это 40°C) и водяной насос Haskel MS-71 был использован для повышения давления в системе до момента, когда внутреннее пространство ячейки становится совершенно ясно просматриваемым (как правило, около 2500 psi). Видеомикроскоп Rame-Hart, установленный напротив одного из боросиликатных окошек ячейки, отображает внутреннее пространство ячейки на экране

компьютера. В качестве альтернативы внутреннее пространство ячейки может просматриваться посредством зеркала через то же самое окошко. Окошко напротив снабжено источником света для освещения внутреннего пространства ячейки для камеры.

5 Системе дают достичь равновесия в течение примерно 2 часов в подобной сборке, чтобы достигнуть равновесного состояния при заданном значении температуры. После достижения равновесия, регулятор обратного давления Tescom 6000 psi задействуют на линии подачи воды, для того чтобы медленно снижать давление в системе до тех пор, пока поверхностно-активное вещество не начнет выпадать в осадок из раствора.
10 Записывают значение давления, при котором наблюдаются первые признаки выпадения осадка, - данное значение относят к точке помутнения поверхностно-активного вещества при данной температуре. Более низкие значения давления, соответствующие точке помутнения свидетельствуют о более высокой растворимости неионогенного поверхностно-активного вещества в диоксиде углерода при данной температуре
15 испытания.

Синтетическая часть в примерах 1 и 2, а также в примерах сравнения А и В

Следует провести реакцию алкоксилирования в плотно затянутом реакторе автоклавного типа на 9 литров (л), выполненном из нержавеющей стали, снабженном рубашкой, снабженном лопастной мешалкой с магнитным приводом. Перед каждой
20 загрузкой, требуется загрузить алкиленоксид в бункер подачи со счетчиком (БПС), расположенный в весовой камере. Следует перевести алкиленоксид из бункера БПС в реактор через расходомер при температуре реакции от 110 до 130°C.

Следует подготовить два набора поверхностно-активных веществ: 2-этил-L-гексанол-(ПО)₅-(ЭО)₉ (которое в данном контексте именуется «ЭГ-9») и 2-этил-L-гексанол-(ПО)₅-(ЭО)₁₃ (которое в данном контексте именуется «ЭГ-13») с использованием либо ДЦМ катализатора (примеры 1 и 2, соответственно), либо катализатор на основе КОН (примеры сравнения А и В). Специфика синтетической части приводится ниже.
25

Примеры сравнения А и В

30 Реактор на 9 литров продувают азотом. Загружают 9-литровый реактор 846,19 г 2-этил-L-гексанола и добавляют 3,47 г гидроксида калия в гранулах. Реактор перезаполняют азотом семь раз для удаления кислорода воздуха. В ректоре нагнетают давление при помощи азота в пределах от 16 до 20 фунтов на квадратный дюйм-полных (psia) (от 103 до 138 Па) при температуре окружающей среды (порядка 23°C).
35 Содержимое реактора нагревают при перемешивании до 130°C. Отвешивают 1780 грамм пропиленоксида (ПО) в реактор в течение нескольких часов при 130°C. После завершения подачи ПО перемешивают содержимое реактора при температуре реакции (130°C), чтобы добиться израсходования не прореагировавшего оксида (обработка) и затем охлаждают до 60°C.

40 Удаляют часть содержимого реактора (144,1 г). Нагревают оставшиеся 2463,9 г содержимого реактора при перемешивании до 130°C. Отвешивают 2140 грамм этиленоксида (ЭО) в реактор в течение нескольких часов. После завершения подачи ЭО перемешивают содержимое реактора при температуре реакции (130°C), чтобы добиться израсходования непрореагировавшего оксида и затем охлаждают до 65°C.
45 Нейтрализуют содержимое реактора путем его суспендирования с помощью силиката магния (Magnesol®XL, 200 г) и воды (10 г) и отфильтровывают, что приводит к получению примера сравнения А, ЭГ-9, полученного с помощью катализатора на основе КОН. В общей сложности, получаю 3700 г примера сравнения А.

Пример сравнения В получали путем воспроизведения синтеза примера сравнения

А, приведенного выше, за исключением того, что отвешивают 2157,0 г этиленоксида (ЭО) в реактор в течение нескольких часов. Нейтрализуют содержимое реактора путем его суспендирования с помощью силиката магния (Magnesol®XL, 200 г) и воды (10 г) и отфильтровывают, что приводит к выделению примера сравнения В, ЭГ-13,
 5 полученного с помощью катализатора на основе КОН. В общей сложности, получают 3700 г примера сравнения В.

Пример сравнения А (ЭГ-9, получаемый с помощью катализатора на основе КОН) и пример сравнения В (ЭГ-13, получаемый с помощью катализатора на основе КОН) испытывают на растворимость в диоксиде углерода с помощью ячейки ДОТ,
 10 описываемой в данном документе (Измерение Точки Помутнения в сверхкритическом Диоксиде Углерода). Значение давления, соответствующее точке помутнения, для каждого из примера сравнения А и примера сравнения В измеряют при 40°C, 60°C и 80°C. Результаты приводятся в таблице 1, ниже.

Примеры 1 и 2

15 Дегидрируют 500 грамм 2-этил-Л-гексанола (2-ЭГ) на роторном испарителе под действием частичного вакуума (125-250 мм рт.ст.) в токе азота при 110°C в течение 1 часа, чтобы сократить уровень воды ниже 250 м.д. Измеряют содержание воды, которое должно составлять 165 м.д. после дегидратации титрованием по Карлу Фишеру. В суспендированной форме вводят 0,25 грамм Двойного Цианид Металлического
 20 катализатора ARCOL Catalyst 3 в дегидратированный 2-ЭГ, используя высокоскоростной миксер Ultra Turrax в течение одной минуты, а затем вносят это в реактор на 9 л, находящийся под давлением, который был подвергнут продувке азотом.

Реактор продувают семь раз азотом для удаления кислорода воздуха. Нагнетают азотом давление в ректоре до величины 16 до 20 psia (от 103 до 138 кПа) при комнатной
 25 температуре (около 23°C). Нагревают содержимое реактора при перемешивании до 130°C. Отвешивают 1120 грамм пропиленоксида (ПО) при скорости подачи от 5 до 7 грамм в минуту в реактор на протяжении нескольких часов при 130°C. После завершения подачи ПО, перемешивают содержимое реактора при температуре реакции (130°C) в течение дополнительных 2 часов для израсходования непрореагировавшего оксида
 30 (обработка) и далее охлаждают до 60°C. В общей сложности выгружают 123,2 грамм продукта реакции из реактора, оставляя 1497,4 грамм продукта реакции.

Нагревают содержимое реактора при перемешивании до 130°C, и отмеряют 1435 грамм этиленоксида (ЭО) в реактор при скорости подачи от 5 до 7 грамм в минуту. После завершения подачи ЕО перемешивают содержимое реактора при температуре
 35 реакции (130°C) в течение дополнительных 2 часов для израсходования не прореагировавшего оксида (обработка) и далее охлаждают до 65°C. В общей сложности получают 2653,10 г примера 1.

Пример 2 получают путем воспроизведения синтеза примера 1, приведенного выше, за исключением того, что отмеряют 2238 грамм этиленоксида (ЭО) в реактор скорости
 40 подачи от 5 до 7 грамм в минуту. В общей сложности получают 3544 г примера 2.

Пример 1 (ЭГ-9, образуемый с участием ДЦМ-катализатора) и пример 2 (ЭГ-13, образуемый с участием ДЦМ-катализатора) были проанализированы на растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода, как обсуждалось ранее (измерение точки помутнения в сверхкритическом диоксиде углерода). Значение давления,
 45 соответствующее точке помутнения, для каждого из примера 1 и примера 2 были измерены при 40°C, 60°C и 80°C. Результаты приводятся в таблице 1 ниже.

Таблица 1

Поверхностно-активное вещество	Точка помутнения при 40°C (psi)	Точка помутнения при 60°C (psi)	Точка помутнения при 80°C (psi)
Пример 1	1910	2675	3435
Пример 2	1955	2880	3620
Пример сравнения А	2400	3410	4150
Пример сравнения В	2120	3180	3920

В таблице 2, приведенной ниже, демонстрируется среднечисленный молекулярный вес (M_n (г/моль)) и средневесовой молекулярный вес (M_w (г/моль)), определенные методом СЭМ, а также величины полидисперсности примеров 1 и 2 и примеров сравнения А и В.

Поверхностно-активное вещество	M_n (г/моль)	M_w (г/моль)	M_w/M_n (полидисперсность)
Пример 1	801	855	1,067
Пример 2	1036	1087	1,049
Пример сравнения А	786	954	1,214
Пример сравнения В	1046	1166	1,115

Давление, соответствующее точке помутнения

На Фиг. 2 и 3 приведены значения давления, соответствующие точке помутнения примеров 1 и 2 и примеров сравнения А и В в сверхкритическом диоксиде углерода. Как показано на Фиг. 2 и 3, точки помутнения демонстрируют растворимость в примере 1 (ЭГ-9, образуемый с участием ДЦМ-катализатора) и сравнительном примере А (ЭГ-9, полученного с помощью катализатора на основе КОН) на Фиг. 2, а в примере 2 (ЭГ-13, образуемый с участием ДЦМ-катализатора) и в примере сравнения Б (ЭГ-13, полученный с помощью катализатора на основе КОН) в сверхкритическом диоксиде углерода, на Фиг. 3, где на уровне выше значения давления, соответствующие точке помутнения, при данной температуре неионогенное поверхностно-активное вещество растворимо в сверхкритическом диоксиде углерода, тогда как при или ниже температуры, соответствующей точке помутнения неионогенное поверхностно-активное вещество является нерастворимым в сверхкритическом диоксиде углерода. Как показано, чем ниже давление, тем в большей мере поверхностно-активное вещество является растворимым в диоксиде углерода. На Фиг. 2 и 3 продемонстрировано, что для ДЦМ-катализируемого алкоксилатного поверхностно-активного вещества наблюдается улучшение растворимости в диоксиде углерода по отношению к КОН-катализируемому алкоксилатному поверхностно-активному веществу.

Испытание на отклик породы

Для испытания на отклик породы, как в таких случаях применяют в методах добычи нефти, следует использовать Анализатор Отклика Породы Model 6100 (АОП) (Chandler Engineering). АОП оценивает изменения проницаемости образца породы при действии контрольной жидкости. АОП имитирует заканчивание скважины и график интенсификации добычи на образце породы.

Для испытания на отклик породы используют один держатель бурового образца, содержащий один буровой образец (1,5" дюйма в диаметре и 12" дюймов в длину, песчаник Buff Berea, воздухопроницаемость 150-250 миллиардси, доступный от Kocurek Industries). Следует обернуть буровой образец в оберточный материал Saran™, затем в алюминиевую фольгу, и далее разместить внутри соответствующего резинового рукава Aflas®90, который затем вставляется в кернодержатель радиальной фильтрации Хасслера. Прикладывают ограничивающее давление порядка 3000 фунтов на квадратный дюйм (psi) и давление порядка 1500 psi на выходе из бурового образца в

регуляторе противодействия. Следует нагреть буровой образец до нужной температуры перед впрыском жидкости. Следует разогреть жидкости до значения температуры бурового образца перед впрыском, чтобы минимизировать эффекты нагрева и охлаждения в буровом образце. Используют дифференциальный преобразователь давления для измерения перепада давлений по всему буровому образцу до 50 psi. Измеряют перепады давлений, превышающие 50 psi, по всему буровому образцу как разницу между значениями давления на датчиках на входе и на выходе ячейки.

Для каждого из примера 2 и примера сравнения В необходимо насытить буровой образец с поверхностно-активным веществом посредством впрыска порядка 25 мл раствора, содержащего 1 массовый процент (% масс.) поверхностно-активного вещества в солевом растворе (3% NaCl). Необходимо произвести совместный впрыск солевого раствора, содержащего 1% масс. поверхностно-активного вещества (скорость потока: 0,1 миллилитр/минута) и CO₂ (скорость потока: 0,9 миллилитр/минута) в буровой образец с образованием эмульсии. Следует проводить опыты при комнатной температуре (23°C). Необходимо отслеживать перепад давления во всем буровом образце на протяжении 26 часов.

На Фиг. 4 приводится диаграмма зависимости перепада давления от времени для поверхностно-активного вещества примера сравнения В и неионогенного поверхностно-активного вещества примера 2. Рост перепада давления с течением времени для обоих поверхностно-активных веществ указывает на формирование эмульсии в буровом образце. Перепады давления схожи для обоих поверхностно-активных веществ, что указывает на то, что достигается схожая прочность пены при использовании как ДЦМ-, так и КОН-катализированных поверхностно-активных веществ.

В вышеизложенном подробном описании, различные особенности сгруппированы вместе в примерные варианты исполнения с целью упорядочения описания изобретения. Не следует интерпретировать данный метод описания изобретения как отражающий концепцию того, что любой пункт формулы изобретения требует приведения большего количества отличительных признаков, чем это в явной форме уже перечислено в формуле изобретения. Скорее, как это отражает последующая формула изобретения, суть предмета изобретения заключается в меньшем, чем все отличительные признаки раскрываемого единичного варианта исполнения. Тем самым последующая формула изобретения в данном документе встроена в Подробное Описание, причем каждый пункт формулы изобретения обладает отдельным вариантом исполнения изобретения.

Формула изобретения

1. Способ добычи сырой нефти из подземного пласта, в котором пробурена, по меньшей мере, одна нагнетательная скважина и одна эксплуатационная скважина, включающий: введение неионогенного поверхностно-активного вещества в составе диоксида углерода в подземный пласт, где неионогенное поверхностно-активное вещество обладает полидисперсностью от 1,01 до 1,10 и его получают путем реакции алкоксилирования в присутствии двойного цианидметаллического катализатора первого эпоксида, второго эпоксида, отличного от первого эпоксида, и алифатического спирта, выбранного из группы, включающей алифатический спирт, содержащий 3 атома углерода, и разветвленный алифатический спирт, включающий вплоть до 9 атомов углерода; и добычи сырой нефти из подземного пласта по эксплуатационной скважине.

2. Способ по п. 1, где введение неионогенного поверхностно-активного вещества предусматривает создание пены с участием неионогенного поверхностно-активного вещества в составе диоксида углерода и разбавителя; а также введение пены на основе

неионогенного поверхностно-активного вещества в составе диоксида углерода и разбавителя в подземный пласт.

3. Способ по п. 1, где разветвленный алифатический спирт имеет в своем составе от 6 до 8 атомов углерода.

5 4. Способ по п. 1, в котором первый эпоксид отбирают из группы, состоящей из пропиленоксида, бутиленоксида, гексеноксида, октеноксида, а также их сочетания.

10 5. Способ по п. 1, в котором первый эпоксид является пропиленоксидом, а второй эпоксид является этиленоксидом, и на первой стадии реакции алкоксилирования добавляют пропиленоксид к разветвленному алифатическому спирту, и на второй стадии реакции алкоксилирования добавляют этиленоксид с целью получения

неионогенного поверхностно-активного вещества.

6. Способ по п. 1, в котором первый эпоксид является пропиленоксидом и реакция алкоксилирования характеризуется мольным соотношением в пределах от 1,5 до 10 моль пропиленоксида на моль разветвленного алифатического спирта.

15 7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором второй эпоксид является этиленоксидом и реакция алкоксилирования характеризуется мольным соотношением в пределах от 1,5 до 40 моль этиленоксида на моль разветвленного алифатического спирта.

20 8. Эмульсия, содержащая: диоксид углерода; разбавитель; а также неионогенное поверхностно-активное вещество, получаемое посредством реакции алкоксилирования с двойным цианидметаллическим катализатором первого эпоксида, где второй эпоксид отличается от первого эпоксида и где алифатический спирт выбран из группы, включающей алифатический спирт, содержащий 3 атома углерода, и разветвленный алифатический спирт, включающий вплоть до 9 атомов углерода, и где неионогенное

25 поверхностно-активное вещество обладает полидисперсностью от 1,01 до 1,10.

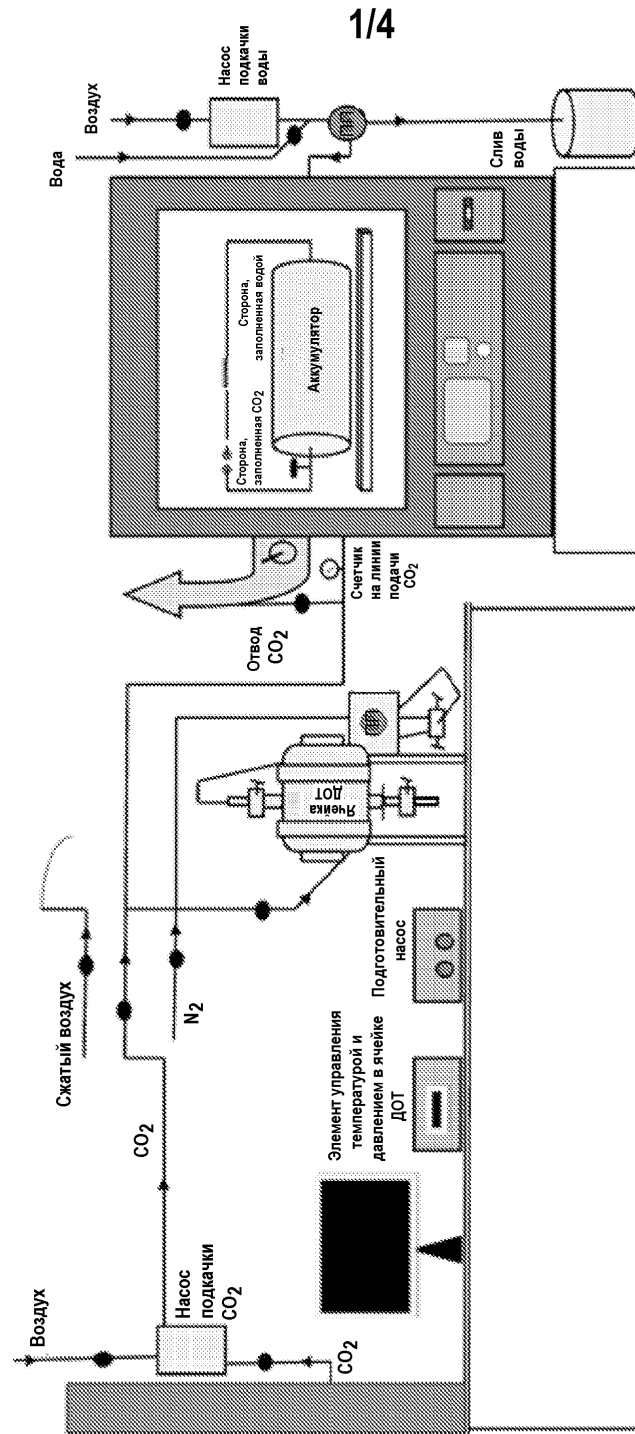
9. Эмульсия по п. 8, где первый эпоксид отбирают из группы, состоящей из пропиленоксида, бутиленоксида, гексеноксида, октеноксида, а также их сочетания.

30 10. Эмульсия по любому из предшествующих пунктов, где первый эпоксид является пропиленоксидом, а второй эпоксид является этиленоксидом, и на первой стадии реакции алкоксилирования добавляют пропиленоксид к разветвленному алифатическому спирту, и на второй стадии реакции алкоксилирования добавляют этиленоксид с целью получения неионогенного поверхностно-активного вещества.

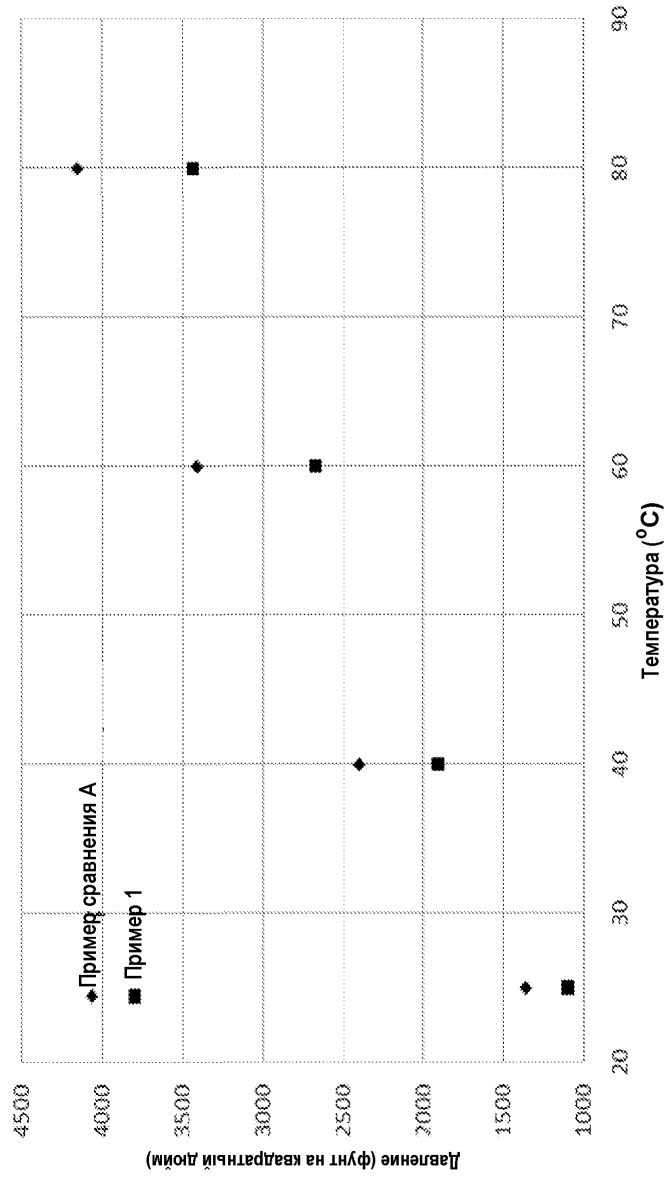
35

40

45

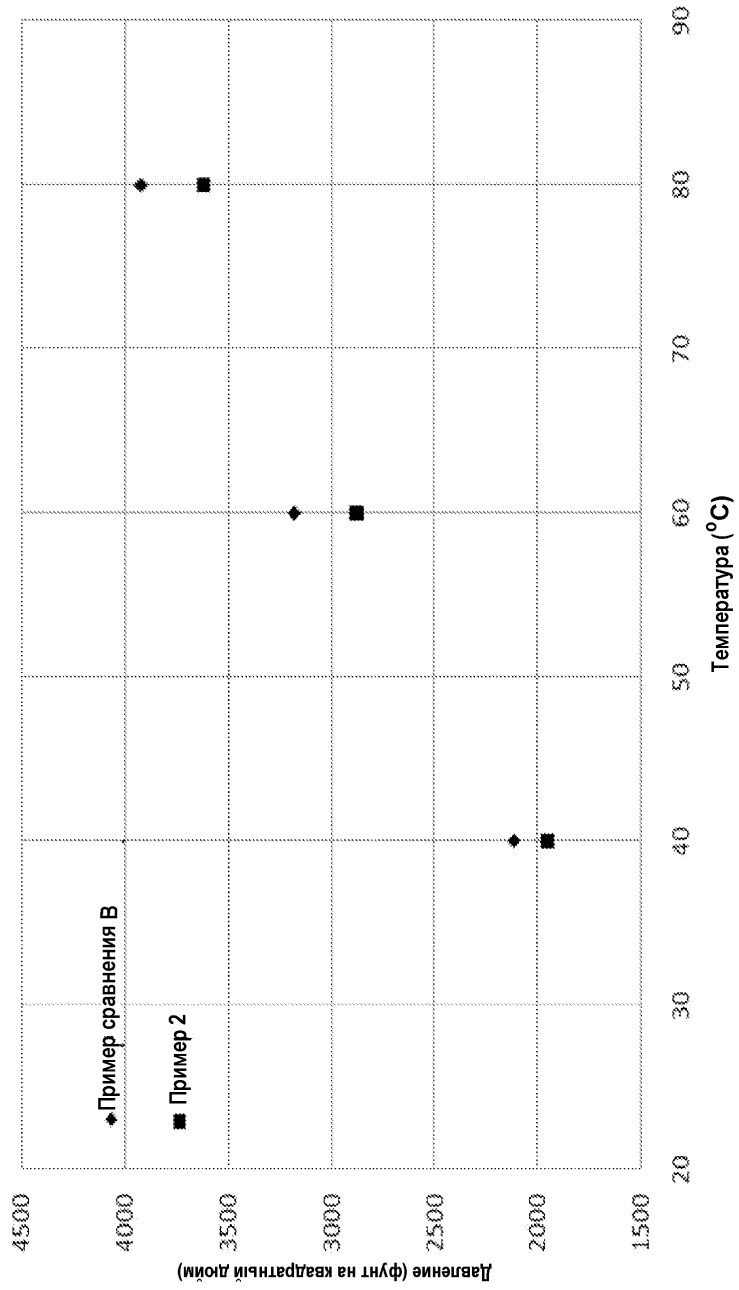


ФИГ.1



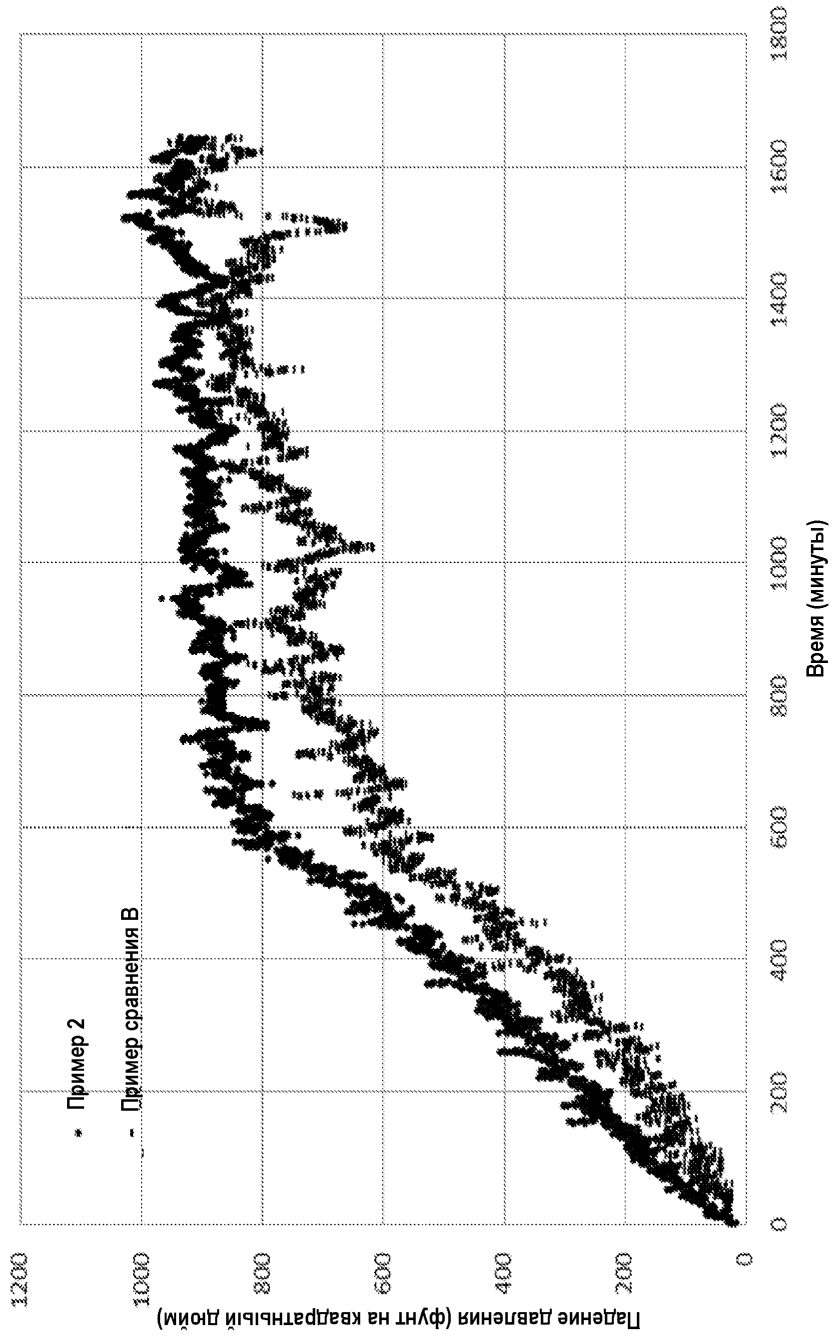
ФИГ.2

3/4



ФИГ.3

4/4



ФИГ.4