

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **020027**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2014.08.29

(51) Int. Cl. **C09K 8/584** (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
201070933

(22) Дата подачи заявки
2009.02.05

(54) СПОСОБ И КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

(31) **61/026,933; 61/026,944; 61/046,695;
61/073,600**

(56) GB-A-2138866
GB-A-2137676
GB-A-2139270
US-A-4597879

(32) **2008.02.07; 2008.02.07; 2008.04.21;
2008.06.18**

(33) **US**

(43) **2011.04.29**

(86) **PCT/US2009/033232**

(87) **WO 2009/100228 2009.08.13**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Барнс Джулиан Ричард (NL), Рейни
Кирк Герберт, Семпл Томас Карл,
Шпакофф Пол Грегори (US)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу обработки углеводородсодержащего пласта, в котором солесодержание рассола из пласта составляет от 2 до 4 мас.%, включающему: (a) подачу композиции для извлечения углеводорода по меньшей мере к части углеводородсодержащего пласта, в котором композиция содержит смесь сульфонатов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов и сульфонатов C₂₄₋₂₈ внутренних олефинов; и (b) обеспечение взаимодействия композиции с углеводородами в углеводородсодержащем пласте. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу обработки углеводородсодержащего пласта, в котором солесодержание рассола из пласта составляет от более чем 4 до 13 мас.%, включающему: (a) подачу композиции для извлечения углеводорода по меньшей мере к части углеводородсодержащего пласта, в котором композиция содержит смесь сульфонатов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов и сульфонатов C₁₅₋₁₈ внутренних олефинов; и (b) обеспечение взаимодействия композиции с углеводородами в углеводородсодержащем пласте. Дополнительно, настоящее изобретение относится к композиции для извлечения углеводорода, содержащей смесь сульфонатов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов и сульфонатов C₂₄₋₂₈ внутренних олефинов, а также к композиции для извлечения углеводорода, содержащей смесь сульфонатов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов и сульфонатов C₁₅₋₁₈ внутренних олефинов.

B1**020027****020027****B1**

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее изобретение, в целом, относится к способам извлечения углеводородов из углеводородных пластов. Более конкретно, варианты осуществления, описанные в настоящем описании, относятся к способам улучшенного извлечения углеводородов и к используемым в них композициям, которые, в частности, предназначены для использования в углеводородных пластах, в которых пластовые условия, например солесодержание и жесткость, являются относительно жесткими.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Углеводороды могут извлекаться из углеводородсодержащих пластов пронизыванием пласта одной или более скважинами. Углеводороды могут течь к поверхности через скважины. Условия (например, проницаемость, концентрация углеводородов, пористость, температура, давление) углеводородсодержащего пласта могут негативно отражаться на рентабельности получения углеводородов из углеводородсодержащего пласта.

Углеводородсодержащий пласт может иметь естественную энергию (например, газ, воду) для действия в подвижности углеводородов к поверхности углеводородсодержащего пласта. Естественная энергия может быть в форме воды. Вода может оказывать давление для обеспечения подвижности углеводородов к одной или более добывающим скважинам. В углеводородсодержащем пласте (залеже) может присутствовать газ при достаточном давлении для обеспечения подвижности углеводородов к одной или более добывающим скважинам. Источник естественной энергии со временем может становиться опустошенным. Для продолжения удаления углеводородов из углеводородсодержащего пласта могут использоваться вспомогательные процессы удаления. Примеры вспомогательных процессов включают закачивание воды, полимерное заводнение, щелочное заводнение, термические процессы, процесс нагнетания в пласт газа под высоким давлением с предшествующим нагнетанием жидкого пропана и комбинацию обозначенных.

В химическом третичном методе нефтедобычи Enhanced Oil Recovery (EOR) подвижность остаточной нефтенасыщенности достигают посредством поверхностно-активных веществ, которые создают достаточно (ультра) низкое поверхностное натяжение на границе раздела фаз (IFT) неочищенный нефтепродукт/вода, чтобы сделать число капиллярности (отношение вязкостных сил к капиллярным силам) достаточно большим для преодоления капиллярных сил и позволить нефтепродукту течь (I. Chatzis и N.R. Morrow, "Correlation of capillary number relationship for sandstone", SPE Journal, Vol. 29, pp. 555-562, 1989). Однако пласты имеют различные характеристики (тип неочищенного нефтепродукта, температура и водная композиция - солесодержание, жесткость) и является желаемым, чтобы структуры добавленного поверхностно-активного вещества(в) являлись соответствующими этим условиям для достижения низкого IFT. Кроме того, перспективное поверхностно-активное вещество должно отвечать другим важным критериям, включая низкую удерживающую способность породой, сочетаемость с полимерами, термическую и гидролитическую стабильность и приемлемую стоимость.

Композиции и способы для улучшенного углеводородного извлечения, использующие альфа-олефиновый сульфатсодержащий поверхностно-активный компонент, являются известными. В патентах US 4488976 и 4537253 описаны улучшенный нефтепродукт или извлекающие композиции, содержащие такой компонент. Композиции и способы для улучшенного углеводородного извлечения, использующие сульфонаты внутренних олефинов, также известны. Такие композиции поверхностно-активных веществ описаны в патенте US 4597879. Композиции, описанные в вышеупомянутых патентах, имеют недостатки, заключающиеся в том, что растворимость рассола и допустимый предел двухвалентного иона являются недостаточными при определенных пластовых условиях. Кроме того, было бы преимуществом, если бы IFT, которое может быть достигнуто при относительно жестких условиях солесодержания и жесткости, могло быть улучшено.

В патенте US 4979564 описано использование сульфонатов внутренних олефинов в способе улучшения удаления нефтепродуктов с использованием вязкого с низким поверхностным натяжением закачивания воды. Примером коммерчески доступного материала, описанного как являющегося пригодным, был ENORDET IOS 1720, продукт Shell Oil Company, идентифицированный как натриевая соль сульфонированных C₁₇₋₂₀ внутренних олефинов. Данный материал имеет низкую степень разветвления. В патенте US 5068043 описана система поверхностно-активного вещества для закачивания воды, содержащая мыло нефтяных кислот, в которой использовали вторичное поверхностно-активное вещество, содержащее сульфонаты C₁₇₋₂₀ или C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов. В "Field Test of Cosurfactant-enhanced Alkaline Flooding", Falls и др., Society of Engineers Reservoir Engineering, 1994, авторы описывают применение сульфонатов C₁₇₋₂₀ или C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов в закачивающей воду композиции со спирталкоксилатным поверхностно-активным веществом для поддержания композиции как единой фазы при температуре окружающей среды без значительно воздействующего действия при температуре пласта. Вода имела солесодержание приблизительно 0,4 мас.% хлорида натрия. Данные материалы, использованные индивидуально, также имеют недостатки при относительно жестких условиях солесодержания и жесткости.

Сущность изобретения

В варианте осуществления углеводороды могут быть получены из углеводородсодержащего пласта, имеющего относительно высокое солесодержание и жесткость, так, как имеет место в Северном море,

способом, включающим обработку по меньшей мере части углеводородсодержащего пласта композицией для извлечения углеводорода, содержащей смесь сульфонов внутренних олефинов с высокой молекулярной массой. Рассол из углеводородсодержащего пласта, который повторно закачивают в пласт, может быть с высокими соледержанием и жесткостью. Используемый в настоящем описании термин "соледержание" относится к количеству растворенных натрий-, калий-, кальций- и магниихлоридных солей в воде. "Водная жесткость", используемая в настоящем описании, относится к концентрации двухвалентных ионов (например, кальция, магния) в воде. Используемое в настоящем описании "высокое соледержание" означает, что рассол имеет 2 мас.% или более хлорида натрия, и "высокая жесткость" означает, что концентрация кальция плюс магний в рассоле составляет более чем 0,01 мас.%.

Настоящее изобретение относится к способу обработки углеводородсодержащего пласта, в котором соледержание рассола из пласта составляет от 2 до 4 мас.%, включающему:

(а) подачу композиции для извлечения углеводорода по меньшей мере к части углеводородсодержащего пласта, в котором композиция содержит смесь сульфонов C_{20-24} внутренних олефинов и сульфонов C_{24-28} внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонов C_{20-24} внутренних олефинов к сульфонам C_{24-28} внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30, где указанные сульфаты C_{20-24} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 20,5 до 23 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 20 до 24 атомов углерода, и где указанные сульфаты C_{24-28} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 25 до 27 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 24 до 28 атомов углерода; и

(b) обеспечение взаимодействия композиции с углеводородами в углеводородсодержащем пласте.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу обработки углеводородсодержащего пласта, в котором соледержание рассола из пласта составляет от более чем 4 до 13 мас.%, включающему:

(а) подачу композиции для извлечения углеводорода по меньшей мере к части углеводородсодержащего пласта, в котором композиция содержит смесь сульфонов C_{20-24} внутренних олефинов и сульфонов C_{15-18} внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонов C_{20-24} внутренних олефинов к сульфонам C_{15-18} внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30, где указанные сульфаты C_{20-24} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 20,5 до 23 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 20 до 24 атомов углерода, и где указанные сульфаты C_{15-18} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 16 до 17 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 15 до 18 атомов углерода; и

(b) обеспечение взаимодействия композиции с углеводородами в углеводородсодержащем пласте.

В варианте осуществления композиция для извлечения углеводорода содержит смесь сульфонов C_{20-24} внутренних олефинов и сульфонов C_{24-28} внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонов C_{20-24} внутренних олефинов к сульфонам C_{24-28} внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30, где указанные сульфаты C_{20-24} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 20,5 до 23 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 20 до 24 атомов углерода, и где указанные сульфаты C_{24-28} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 25 до 27 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 24 до 28 атомов углерода. В варианте осуществления углеводородсодержащая композиция может быть получена из углеводородсодержащего пласта.

Кроме того, в варианте осуществления композиция для извлечения углеводорода содержит смесь сульфонов C_{20-24} внутренних олефинов и сульфонов C_{15-18} внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонов C_{20-24} внутренних олефинов к сульфонам C_{15-18} внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30, где указанные сульфаты C_{20-24} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 20,5 до 23 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 20 до 24 атомов углерода, и где указанные сульфаты C_{15-18} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 16 до 17 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 15 до 18 атомов углерода.

Углеводородсодержащая композиция может включать любую комбинацию углеводородов, смесь, описанную выше, солубилизирующий агент, метан, воду, асфальтены, монооксид углерода и аммиак.

В варианте осуществления композицию для извлечения углеводорода подают к углеводородсодержащему пласту примешиванием ее к воде и/или рассолу из пласта. Предпочтительно композиция для извлечения углеводорода содержит от 0,01 до 0,75 мас.% общей воды и/или рассол/композиционной смеси для извлечения углеводорода (вводимой жидкости). Более важным является количество действительно активного вещества, которое присутствует во вводимой жидкости (активное вещество является поверхностно-активным веществом, здесь смесь сульфонов C_{20-24} внутренних олефинов и сульфонов

C_{24-28} внутренних олефинов или сульфонов C_{15-18} внутренних олефинов). Таким образом, количество смеси во вводимой жидкости может составлять от 0,01 до 0,1 мас.%, предпочтительно от 0,04 до 0,05 мас.%. Вводимую жидкость затем вводят в углеводородсодержащий пласт.

К композиции/рассольной смеси может быть добавлен солюбилизатор для поддержания ее в виде одной фазы, перед ее введением в пласт. Солюбилизатор может быть этоксилированным спиртом, в котором спирт перед этоксилированием имел среднюю молекулярную массу по меньшей мере 220. Солюбилизатор может иметь от 5 до 9 молей этиленоксида на моль спирта. В варианте осуществления солюбилизатор может иметь от 5 до 7 молей этиленоксида на моль спирта. Солюбилизатор может содержаться в количестве 1 мас.% или более от общей композиционной смеси для извлечения углеводорода/рассольной смеси, но предпочтительно солюбилизатор может содержаться в количестве менее чем 0,1 мас.% смеси, предпочтительно 0,02-0,05 мас.%.

В варианте осуществления углеводородсодержащая композиция может быть получена из углеводородсодержащего пласта. Углеводородсодержащая композиция может включать любую комбинацию углеводородов, сульфонов внутренних олефинов, метана, воды, асфальтенов, монооксида углерода и аммиака.

Краткое описание фигур

Преимущества настоящего изобретения станут очевидны специалистам в данной области техники посредством следующего подробного описания варианта осуществления и со ссылками на прилагаемые фигуры, где

фиг. 1 показывает осуществление обработки углеводородсодержащего пласта;

фиг. 2 показывает осуществление обработки углеводородсодержащего пласта;

фиг. 3 и 4 показывают результаты нескольких опытов, выполненных со смесями, имеющими различные соотношения C_{20-24} IOS и C_{24-28} IOS;

фиг. 5 - сравнение IFT результатов для смеси C_{15-18} IOS с C_{20-24} IOS по сравнению с C_{20-24} IOS/ C_{24-28} смесью по настоящему изобретению при 3,1 мас.% соледержания;

фиг. 6 - сравнение IFT результатов смеси по настоящему изобретению с и без добавленного солюбилизатора;

фиг. 7 - сравнение IFT результатов для смеси C_{15-18} IOS с C_{20-24} IOS по сравнению с C_{20-24} IOS/ C_{24-28} смесью по настоящему изобретению при 4,8 мас.% соледержания;

фиг. 8 - сравнение IFT результатов для смеси C_{15-18} IOS с C_{20-24} IOS по сравнению с C_{20-24} IOS/ C_{24-28} IOS смесью по настоящему изобретению при различных соледержаниях;

фиг. 9 - сравнение IFT результатов для 50:50 C_{20-24} IOS/ C_{15-18} IOS смеси с 50:50 C_{20-24} IOS/ C_{24-28} IOS смесью при различных соледержаниях.

Подробное описание вариантов осуществления

"Среднее углеродное число", использованное в настоящем описании, определяют умножением числа атомов углерода каждого сульфоната внутреннего олефина в смеси на массовый процент этого сульфоната внутреннего олефина и затем добавлением продуктов.

" C_{15-18} сульфонат внутреннего олефина", использованный в настоящем описании, означает смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 16 до 17 и по меньшей мере 50 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 75 мас.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 15 до 18 атомов углерода.

" C_{20-24} сульфонат внутреннего олефина", использованный в настоящем описании, означает смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 20,5 до 23 и по меньшей мере 50 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 65 мас.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 75 мас.%, сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 20 до 24 атомов углерода.

" C_{24-28} сульфонат внутреннего олефина", использованный в настоящем описании, означает смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 25 до 27 и по меньшей мере 50 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 60 мас.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 65 мас.%, сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 24 до 28 атомов углерода.

"Общая IOS смесь" означает смесь или состав двух или более сульфонов внутренних олефинов, описанных выше.

Углеводород может быть получен из углеводородных пластов посредством скважин, пронизывающих углеводородсодержащие пласты. "Углеводороды", в целом, определяют как молекулы, образованные преимущественно углеродными и водородными атомами, такими как нефтепродукты и природный газ. Углеводороды могут также включать другие элементы, такие как, но не ограничиваясь, галогены, металлические элементы, азот, кислород и/или сера. Углеводороды, выделенные из углеводородного пласта, могут включать, но не являются ограниченными, кероген, битум, пиробитум, асфальтены, нефтепродукты и их комбинации. Углеводороды могут располагаться в пределах или на границах минеральных пород внутри грунта. Породы могут включать, но не являются ограниченными, осадочные породы, пески, силицилиты, карбонаты, диатомиты и другие пористые среды.

"Пласт" включает один или более углеводородсодержащих слоев пород, окружающих и/или подстилающих продуктивный пласт. "Породы, окружающие" и/или "подстилающие продуктивный пласт",

включают один или более различных типов непроницаемых материалов. Например, породы, окружающие/подстилающие продуктивный пласт, могут включать горную породу, глинистую породу, алевроглинистую породу или влажный/плотный карбонат (т.е. непроницаемый карбонат без углеводов). Например, порода, подстилающая продуктивный пласт, может содержать глинистую породу и алевроглинистую породу. В некоторых случаях порода, окружающая/подстилающая продуктивный пласт, может быть немного проницаемой. Например, порода, подстилающая продуктивный пласт, может быть составлена из проницаемых материалов, таких как песчаник или известняк. В некоторых осуществлениях по меньшей мере часть углеводородсодержащего пласта может находиться на менее чем или более чем 1000 футах (304,8 м) ниже земной поверхности.

Свойства углеводородсодержащего пласта могут оказывать влияние на то, как углеводороды протекают через породу, подстилающую/окружающую продуктивный пласт, к одной или более производственным скважинам. Свойства включают, но не являются ограниченными, пористость, проницаемость, распределение пор по размеру, площадь поверхности, солесодержание или температуру пласта. Свойства породы, подстилающей/окружающей продуктивный пласт, в комбинации с углеводородными свойствами, такими как характеристики капиллярного давления (стационарные) и характеристики относительной проницаемости (подвижные), могут выполнять перемещение углеводородов через углеводородсодержащий пласт.

Проницаемость углеводородсодержащего пласта может изменяться в зависимости от пластового состава. Относительно проницаемый пласт может включать тяжелые углеводороды, вовлеченные, например, в песок или карбонат. "Относительная проницаемость", использованная в настоящем описании, относится к пластам или их частям, которые имеют среднюю проницаемость 10 мД или более. "Относительная низкая проницаемость", использованная в настоящем описании, относится к пластам или их частям, которые имеют среднюю проницаемость менее чем приблизительно 10 мД. 1 Д равен приблизительно 0,99 кв.мкм. Непроницаемая часть пласта, в общем, имеет проницаемость менее чем приблизительно 0,1 мД. В некоторых случаях часть или весь участок углеводородной части относительно проницаемого пласта может включать преимущественно тяжелые углеводороды и/или сланцевую смолу без дополнительной основы минеральных зерен и только подвижного (или не) минерального вещества (например, асфальтовых озер).

Текущие среды (например, газ, вода, углеводороды или их комбинации) различных плотностей могут существовать в углеводородсодержащем пласте. Смесь текущих сред в углеводородсодержащем пласте может формировать слои между породами, подстилающими и окружающими продуктивный пласт, согласно плотности текущей среды. Газ может формировать верхний слой, углеводороды могут формировать средний слой, и вода может формировать нижний слой в углеводородсодержащем пласте. Текущие среды могут присутствовать в углеводородсодержащем пласте в различных количествах. Взаимодействия между текущими средами в пласте могут создавать поверхности раздела или граничные поверхности между текущими средами. Поверхности раздела или граничные поверхности между текущими средами и пластом могут создаваться посредством взаимодействий между текущими средами и пластом. Обычно газы не образуют граничных поверхностей с другими текущими средами в углеводородсодержащем пласте. В варианте осуществления первая граничная поверхность может формироваться между водным слоем и углеводородным слоем. Вторая пограничная поверхность может образовываться между водным слоем и углеводородным слоем. Третья пограничная поверхность может формироваться между углеводородами различных плотностей в углеводородсодержащем пласте. Множество текущих сред с множеством граничных поверхностей может присутствовать в углеводородсодержащем пласте в некоторых вариантах осуществления. Должно быть понятно, что много комбинаций граничных поверхностей между текущими средами и между жидкостями и породами, подстилающими/окружающими продуктивный пласт, может присутствовать в углеводородсодержащем пласте.

Добыча текущих сред может нарушать взаимодействие между текущими средами и породой, подстилающей/окружающей продуктивный пласт. Так как текущие среды перемещают из углеводородсодержащего пласта, различные текущие слои могут смешиваться и образовывать смешанные текущие слои. Смешанные текущие среды могут иметь различные взаимодействия у текущих граничных поверхностей. В зависимости от взаимодействий у граничных связей смешанных текущих сред, добыча углеводородов может стать затрудненной. Количественные показатели взаимодействий (например, уровень энергии) у поверхности раздела текущих сред и/или текущих сред и пород, подстилающих/окружающих продуктивный пласт, могут быть полезными для предсказания перемещения углеводородов через углеводородсодержащий пласт.

Количественные показатели энергии, требуемой для взаимодействия (например, смешения) между текущими средами в пласте у поверхности раздела, могут быть трудны для измерения. Количественные показатели уровней энергии у поверхностей раздела между жидкими средами могут определяться общими известными методами (например, вращающимся капельным тензиометром). Энергия взаимодействия, требуемая у поверхности раздела, может иметься в виду как поверхностное натяжение. "Поверхностное натяжение на границе раздела фаз", использованное в настоящем описании, относится к свободной поверхностной энергии, которая проявляется между двумя или более текущими средами, которые обнаруживают граничную поверхность. Высокое значение поверхностного натяжения на границе раздела фаз

(например, более чем приблизительно 10 дина/см ($1 \cdot 10^{-6}$ Н/м)) может указывать на невозможность одной текучей среды смешиваться со второй текучей средой для образования текучей эмульсии. Используемая в настоящем описании "эмульсия" относится к дисперсной системе одной несмешивающейся текучей среды во второй текучей среде добавлением композиции, которая снижает поверхностное натяжение на границе раздела фаз между текучими средами для достижения стабильности. Неспособность текучих сред смешиваться может возникать вследствие высокой энергии поверхностного взаимодействия между двумя текучими средами. Низкие значения поверхностного натяжения на границе раздела фаз (например, менее чем приблизительно 1 дина/см ($1 \cdot 10^{-7}$ Н/м)) могут указывать на меньшее поверхностное взаимодействие между двумя несмешиваемыми текучими средами. Меньшее поверхностное взаимодействие между двумя несмешиваемыми текучими средами может приводить к смешению двух текучих сред с образованием эмульсии. Текучие среды с низкими значениями поверхностного натяжения на границе раздела фаз могут перемещаться к стволу скважины в результате сниженных капиллярных сил и далее добываться из углеводородсодержащего пласта.

Текучие среды в углеводородсодержащем пласте могут смачивать (например, налипать на породу, подстилающую/окружающую продуктивный пласт, или распределяться на породе, подстилающей/окружающей продуктивный пласт, в углеводородсодержащих пластах). Используемая в настоящем описании "смачиваемость поверхности породы" относится к предпочтению текучей среды к распространению или налипанию на твердой поверхности пласта в присутствии других текучих сред. Способы для определения "смачиваемости поверхности породы" углеводородного пласта описываются в Craig, Jr. в "The Reservoir Engineering Aspects of Waterflooding", 1971, Monograph, Volume 3, Society of Petroleum Engineers, которая включена в настоящее описание ссылкой. В варианте осуществления углеводороды могут налипать на песчаник в присутствии газа или воды. Порода, подстилающая/окружающая продуктивный пласт, который, по существу, покрыт углеводородами, может называться как "смоченная нефтепродуктом". Порода, подстилающая/окружающая продуктивный пласт, может быть "смоченной нефтепродуктом" из-за присутствия полярных и/или неполярных углеводородов (например, асфальтенов) в углеводородсодержащем пласте. Пластовый состав (например, кремнезем, карбонат или глина) может определять количество поглощения углеводородов на поверхности породы, подстилающей/окружающей продуктивный пласт. В некоторых вариантах осуществления пористый и/или проницаемый пласт может дать возможность углеводородам более легко смачивать породу, подстилающую/окружающую продуктивный пласт. По существу, "смоченная нефтепродуктом" порода, подстилающая/окружающая продуктивный пласт, может препятствовать получению углеводородов из углеводородсодержащего пласта. В определенных осуществлениях "смоченная нефтепродуктом" часть углеводородсодержащего пласта может располагаться на менее чем или более чем 1000 футах (304,8 м) ниже поверхности земли.

Углеводородный пласт может включать воду. Вода может взаимодействовать с поверхностью породы, подстилающей продуктивный пласт. Используемое в настоящем описании определение "смоченной водой", относится к пласту с покрытием воды на поверхности породы, подстилающей/окружающей продуктивный пласт. Смоченная водой порода, подстилающая/окружающая продуктивный пласт, может улучшить получение углеводородов из пласта путем предотвращения смачивания углеводородами породы, подстилающей/окружающей продуктивный пласт. В определенных осуществлениях смоченная водой часть углеводородсодержащего пласта может включать незначительные количества полярных и/или тяжелых углеводородов.

Вода в углеводородсодержащем пласте может содержать минералы (например, минералы, содержащие барий, кальций или магний) и минеральные соли (например, хлорид натрия, хлорид калия, хлорид магния). Солеосодержание и/или жесткость воды в пласте может влиять на извлечение углеводородов в углеводородсодержащем пласте. Используемое в настоящем описании "солеосодержание" относится к количеству растворенных солей в воде. "Водная жесткость", использованная в настоящем описании, относится к концентрации двухвалентных ионов (например, кальция, магния) в воде. Водное солеосодержание или жесткость может определяться общими известными методами (например, электропроводностью, титрованием). Так как водное солеосодержание увеличивается в углеводородсодержащем пласте, поверхностное натяжение на поверхности раздела фаз между углеводородами и водой может быть увеличено, и текучие среды становятся более затрудненными для добычи.

Углеводородсодержащий пласт может быть выбран для обработки на основе таких факторов, как, но не ограничиваясь ими, толщина углеводородсодержащих слоев в пласте, оцененное содержание жидкой выработки, месторасположение пласта, солеосодержание пласта, температура пласта и глубина углеводородсодержащих слоев. В начальной стадии давление и температура природного пласта могут быть достаточными, чтобы заставить углеводороды протекать в стволы шахт и к поверхности. Температуры в углеводородсодержащем пласте могут находиться в диапазоне от приблизительно 0 до приблизительно 300°C. Поскольку углеводороды добывают из углеводородсодержащего пласта, давления и/или температуры в пласте могут снижаться. Для продолжения добычи углеводородов из углеводородсодержащего пласта могут использоваться различные формы механизированной добычи (например, накачка, нагнетание газа). Добыча желаемых углеводородов из углеводородсодержащего пласта может стать неэкономичной,

поскольку углеводороды вырабатываются из пласта.

Перемещение остаточных углеводородов, оставшихся в углеводородсодержащем пласте, может быть сложным из-за вязкости углеводородов и капиллярных эффектов текучих сред в порах углеводородсодержащего пласта. Используемые в настоящем описании "капиллярные силы" относятся к силам притяжения между текучими средами и по меньшей мере частью углеводородсодержащего пласта. В варианте осуществления капиллярные силы могут быть преодолены увеличением давления в углеводородсодержащем пласте. В других вариантах осуществления капиллярные силы могут быть преодолены снижением поверхностного натяжения на границе раздела фаз между текучими средами в углеводородсодержащем пласте. Способность снижать капиллярные силы в углеводородсодержащем пласте может зависеть от ряда факторов, включая, но не ограничиваясь, температуру углеводородсодержащего пласта, солесодержание воды в углеводородсодержащем пласте и состав углеводородов в углеводородсодержащем пласте.

Поскольку скорость добычи увеличивается, могут применяться дополнительные методы, чтобы сделать углеводородсодержащий пласт более экономически рентабельным. Способы могут включать добавление источников воды (например, рассола, водяного пара), газов, полимеров, мономеров или любых их комбинаций к углеводородному пласту для увеличения подвижности углеводородов.

В варианте осуществления углеводородсодержащий пласт может быть обработан заводнением водой. Нагнетание воды может включать введение воды в часть углеводородсодержащего пласта через нагнетательные скважины. Заводнение по меньшей мере части пласта может смочить водой часть углеводородсодержащего пласта. Смоченная водой часть углеводородсодержащего пласта может быть сжата под давлением известными методами, и смесь вода/углеводород может быть собрана с использованием одной или более производственных скважин. Водный слой, однако, может не смешиваться с углеводородным слоем эффективно. Низкая эффективность смешения может проявляться вследствие высокого поверхностного натяжения на границе раздела фаз между водой и углеводородами.

Добыча из углеводородсодержащего пласта может быть улучшена обработкой углеводородсодержащего пласта полимером и/или мономером, который может перемещать углеводороды к одной или более производственным скважинам. Полимер и/или мономер могут снизить подвижность водной фазы в порах углеводородсодержащего пласта. Снижение водной подвижности может позволить углеводородам быть более легко перемещаемыми через углеводородсодержащий пласт. Полимеры включают, но не ограничиваются, полиакриламидами, частично гидролизованые полиакриламидами, полиакрилатами, этиленовые сополимеры, биополимеры, карбоксиметилцеллюлозу, поливинилловый спирт, сульфонаты полистирола, поливинилпирролидон, AMPS (сульфонат 2-акриламид-2-метилпропана) или их комбинации. Примеры этиленовых сополимеров включают сополимеры акриловой кислоты и акриламида, акриловой кислоты и лаурилакрилата, лаурилакрилата и акриламида. Примеры биополимеров включают ксантановую смолу и гуаровую смолу. В некоторых вариантах осуществления полимеры могут быть сшиты *in situ* в углеводородсодержащем пласте. В других вариантах осуществления полимеры могут быть образованы *in situ* в углеводородсодержащем пласте. Полимеры и получения полимеров для извлечения нефти описываются в патенте US № 6427268 Zhang и др., озаглавленном "Method for making Hydrophobically Associative Polymers, Methods of Use and Compositions"; патенте US № 6439308 Wang, озаглавленном "Foam Drive Method"; патенте US № 5654261 Smith, озаглавленном "Permeability Modifying Composition For Use In Oil Recovery"; патенте US № 5284206 Surles и др., озаглавленном "Formation Treating"; патенте US № 5199490 Surles и др., озаглавленном "Formation Treating"; и патенте US № 5103909 Morgenthaler и др., озаглавленном "Profile Control In Enhanced Oil Recovery", все включены в настоящее описание ссылкой.

Композиция для извлечения углеводорода

В варианте осуществления композиция для извлечения углеводорода может быть подана к углеводородсодержащему пласту. В настоящем изобретении композиция содержит смесь сульфонатов внутренних олефинов. Сульфонаты внутренних олефинов являются химически подходящими для EOR, поскольку имеют низкую склонность к образованию упорядоченных структур/жидких кристаллов (которые могут быть основной проблемой, поскольку упорядоченные структуры имеют склонность приводить к забиванию структуры породы в углеводородных пластах), поскольку они являются сложной смесью поверхностно-активных веществ с различной длиной цепи. Сульфонаты внутренних олефинов проявляют низкую склонность к поглощению на поверхностях пластовой породы, вызванную отталкиванием "отрицательный-отрицательный заряд" между поверхностью и поверхностно-активным веществом. Применение щелочей дополнительно снижает склонность поверхностно-активных веществ адсорбироваться, и сниженные потери означают более низкую концентрацию поверхностно-активного вещества, которые можно использовать, делая процесс более экономичным.

Как обсуждалось выше детально в настоящем описании, настоящее изобретение является особенно пригодным в углеводородсодержащих пластах, которые имеют характеристики относительно высокого солесодержания и жесткости, такие как в Северном море. Рассол из таких углеводородсодержащих пластов, в общем, имеет более 2 мас.% хлорида натрия и жесткость кальция плюс магния в рассоле более чем 0,01 мас.%.

Композиция для извлечения углеводорода по настоящему изобретению предназначена для получения лучшей композиции для извлечения сульфоната внутреннего олефина для этих углеводородсодержащих пластов и для рассола, найденного в этих пластах. Когда солесодержание составляет от 2 до 4 мас.%, композиция содержит смесь сульфоната C_{20-24} внутренних олефинов и сульфоната C_{24-28} внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонатов C_{20-24} внутренних олефинов к сульфонатам C_{24-28} внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30 смеси, предпочтительно 78:22. Когда солесодержание составляет от более чем 4 до 13 мас.%, композиция содержит смесь сульфонатов C_{20-24} внутренних олефинов и сульфонатов C_{15-18} внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонатов C_{20-24} внутренних олефинов к сульфонатам C_{15-18} внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30 смеси. В общем, месторождение не имеет более чем 25 мас.% солесодержания при 100°C.

Внутренний олефин является олефином, чья двойная связь расположена где-либо вдоль углеводородной цепи, за исключением концевых атомов углерода. Линейный внутренний олефин не имеет каких-либо алкильных, арильных или алициклических ответвлений на любых связанных с двойной связью атомах углерода или на любых атомах углерода, смежных с атомами углерода двойной связи. Обычно коммерческие продукты, полученные изомеризацией альфа-олефинов, являются преимущественно линейными и содержат низкое среднее число ответвлений на молекулу.

В варианте осуществления композиции для извлечения углеводорода содержит смесь сульфонатов C_{20-24} внутренних олефинов и сульфонатов C_{24-28} внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонатов C_{20-24} внутренних олефинов к сульфонатам C_{24-28} внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30, где указанные сульфонаты C_{20-24} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонатов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 20,5 до 23 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонатов внутренних олефинов в смеси содержат от 20 до 24 атомов углерода, и где указанные сульфонаты C_{24-28} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонатов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 25 до 27 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонатов внутренних олефинов в смеси содержат от 24 до 28 атомов углерода. В варианте осуществления углеводородсодержащая композиция может быть получена из углеводородсодержащего пласта.

Кроме того, в варианте осуществления композиции для извлечения углеводорода содержит смесь сульфонатов C_{20-24} внутренних олефинов и сульфонатов C_{15-18} внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонатов C_{20-24} внутренних олефинов к сульфонатам C_{15-18} внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30, где указанные сульфонаты C_{20-24} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонатов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 20,5 до 23 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонатов внутренних олефинов в смеси содержат от 20 до 24 атомов углерода, и где указанные сульфонаты C_{15-18} внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонатов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 16 до 17 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонатов внутренних олефинов в смеси содержат от 15 до 18 атомов углерода. В варианте осуществления углеводородсодержащая композиция может быть получена из углеводородсодержащего пласта. Углеводородсодержащая композиция может включать любую комбинацию углеводородов, смесь, описанную выше, солубилизирующий агент, метан, воду, асфальтены, монооксид углерода и аммиак.

Остаток композиции может включать, но не является ограниченным, воду, низкомолекулярные спирты, органические растворители, алкилсульфонаты, арилсульфонаты, рассол или их комбинации. Низкомолекулярные спирты включают, но не являются ограниченными, метанол, этанол, пропанол, изопропиловый спирт, трет-бутиловый спирт, втор-бутиловый спирт, бутиловый спирт, трет-амиловый спирт или их комбинации. Органические растворители включают, но не являются ограниченными, метилэтилкетон, ацетон, низшие алкилцеллозолы, низшие алкилкарбитолы или их комбинации.

Получение композиции для извлечения углеводорода

Внутренние олефины, которые используют для получения сульфонатов внутренних олефинов по настоящему изобретению, могут быть получены скелетной изомеризацией. Подходящие способы получения внутренних олефинов включают описанные в патентах US 5510306, 5633422, 5648584, 5648585, 5849960 и в европейском патенте EP 0830315 B1, все являются включенными в настоящее описание ссылкой во всей их полноте. Углеводородный поток, содержащий по меньшей мере один линейный олефин, приводят в контакт с подходящим катализатором, таким как каталитические цеолиты, описанные в упомянутых выше патентах, в паровой фазе при подходящих реакционной температуре, давлении и объемной скорости. В общем, подходящие реакционные условия включают температуру от приблизительно 200 до приблизительно 650°C, парциальное давление олефина выше приблизительно 0,5 атм и общее давление от приблизительно 0,5 до приблизительно 10,0 атм или выше. Предпочтительно внутренний олефин по настоящему изобретению получают при температуре в диапазоне от приблизительно 200 до приблизительно 500°C при парциальном давлении олефина от приблизительно 0,5 до 2 атм.

Общезвестно, что внутренние олефины являются более сложными для сульфирования, чем альфа-олефины (см. "Tenside Detergents", 22 (1985), 4, стр. 193-195). В статье, озаглавленной "Why Internal Olefins are Difficult to Sulfonate", авторы сообщают, что сульфированием различных коммерчески и лабораторно полученных внутренних олефинов с использованием реакторов пленочного типа с нисходящей пленкой

внутренние олефины давали конверсию ниже 90%, и далее они сообщают, что была обнаружена необходимость повышать мольное соотношение SO_2 :внутренний олефин свыше 1,6:1 с целью достижения конверсии выше 95%. Кроме того, в данном источнике конечные продукты были очень темного цвета и имели высокие уровни ди- и полисульфонатных продуктов.

Патенты US 4183876 и 4248793, которые включены в настоящее описание ссылкой, раскрывают способы, которые могут использоваться для получения сульфонов разветвленных внутренних олефинов по изобретению. Они осуществляются в реакторах пленочного типа с нисходящей пленкой для получения легко окрашенных сульфонов внутренних олефинов. Количества не прореагировавших внутренних олефинов составляют между 10 и 20%, и по меньшей мере 20%, соответственно, в процессах и конкретных пределах должно быть взято для удаления не прореагировавших внутренних олефинов. Сульфоны внутренних олефинов, содержащие между 10 и 20%, и по меньшей мере 20%, соответственно, не прореагировавших внутренних олефинов должны быть очищены перед использованием. Таким образом, получение сульфонов внутренних олефинов, имеющих желаемый легкий цвет, и с желаемым низким содержанием свободного нефтепродукта представляет большую сложность.

Таких сложностей можно избежать, следуя процессам, раскрытым в европейском патенте EP 0351928 B1, который включен в настоящее описание ссылкой.

Способ, который может использоваться для получения сульфонов внутренних олефинов для использования в настоящем изобретении, содержит реакцию в пленочном реакторе внутреннего олефина, как описано выше, с сульфолирующим агентом в мольном соотношении сульфолирующего агента к внутреннему олефину от 1:1 до 1,25:1, в процессе охлаждения реактора охлаждающими средствами, имеющими температуру, не превышающую 35°C , непосредственную нейтрализацию полученного продукта реакции стадии сульфонирования и, без извлечения не прореагировавшего внутреннего олефина, гидролиз нейтрализованного реакционного продукта.

В получении сульфонов, полученных из внутренних олефинов, внутренние олефины реагируют с сульфолирующим агентом, который может быть триоксидом серы, серной кислотой или олеумом, с образованием бета-сультона и некоторых алкансульфоновых кислот. Пленочный реактор предпочтительно является реактором с нисходящей пленкой.

Реакционные продукты нейтрализуют и гидролизуют. При определенных обстоятельствах, например окислении, бета-сультоны подвергаются конверсии в гамма-сультоны, которые могут конвертироваться в дельта-сультоны. После нейтрализации и гидролиза получают гамма-гидроксисульфаты и дельта-гидроксисульфаты. Недосток этих двух сультонов заключается в том, что их сложнее гидролизовать, чем бета-сультоны. Таким образом, в большинстве вариантов осуществления является предпочтительным не проводить окисление. Бета-сультоны после гидролиза дают бета-гидроксисульфаты. Данные материалы не должны удаляться, поскольку они образуют полезные структуры поверхностно-активных веществ.

Охлаждающие средства, предпочтительно вода, имеют температуру, не превышающую 35°C , особенно температуру в диапазоне от 0 до 25°C . В зависимости от обстоятельств, также могут использоваться более низкие температуры.

Реакционную смесь затем подают в нейтрализационный гидролизный блок. Нейтрализацию/гидролиз осуществляют водорастворимым основанием, таким как гидроксид натрия или карбонат натрия. Соответствующие основания, полученные из калия или аммония, также являются подходящими. Нейтрализацию реакционного продукта из пленочного реактора с нисходящей пленкой, в общем, осуществляют с избытком основания, рассчитанным на кислый компонент. В общем, нейтрализацию осуществляют при температуре в диапазоне от 0 до 80°C . Гидролиз может осуществляться при температуре в диапазоне от 100 до 250°C , предпочтительно от 130 до 200°C . Время гидролиза, в общем, может составлять от 5 мин до 4 ч. Щелочной гидролиз может осуществляться гидроксидами, карбонатами, бикарбонатами щелочных (земельных) металлов и соединениями аминов.

Данный процесс может осуществляться периодически, полунепрерывно или непрерывно. Реакцию обычно выполняют в пленочном реакторе с ниспадающей пленкой, который охлаждают протеканием охлаждающих средств у внешней поверхности стенки реактора. У внутренней стенки реактора внутренние олефины протекают в нисходящем направлении. Триоксид серы разводят потоком азота, воздуха или любых других инертных газов в реакторе. Концентрация триоксида серы, в общем, составляет между 2 и 4 об.%, основанными на объеме несущего газа. В получении сульфонов внутренних олефинов, произведенных из олефинов по настоящему изобретению, необходимо, чтобы на нейтрализационной гидролизной стадии достигали очень глубокого смешения реакционного продукта и водной основы. Это может быть достигнуто, например, эффективным перемешиванием или добавлением полярного соразработителя (такого, как низший спирт) или добавлением агента фазового переноса.

Введение композиции для извлечения углеводорода

Композиция для извлечения углеводорода может взаимодействовать с углеводородами в по меньшей мере части углеводородсодержащего пласта. Взаимодействие с углеводородами может снизить поверхностное натяжение на границе раздела фаз углеводородов с одной или более текучими средами в

углеводородсодержащем пласте. В других вариантах осуществления композиция для извлечения углеводорода может снизить поверхностное натяжение на границе раздела фаз между углеводородами и породой, подстилающей/окружающей продуктивный пласт углеводородсодержащего пласта. Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз может позволить по меньшей мере части углеводородов перемещаться через углеводородсодержащий пласт.

Способность композиции для извлечения углеводорода снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз смеси углеводородов и текучих сред может быть оценена использованием известных способов. В варианте осуществления значение поверхностного натяжения на поверхности раздела фаз для смеси углеводородов и воды может определяться использованием вращающего капельного тензиометра. Количество композиции для извлечения углеводорода может добавляться к смеси углеводород/вода, и может быть определено значение поверхностного натяжения на границе раздела фаз для конечной текучей среды. Низкое значение поверхностного натяжения на поверхности раздела фаз (например, менее чем приблизительно 1 дина/см ($1 \cdot 10^{-7}$ Н/м)) может показывать, что композиция снизила по меньшей мере часть поверхностной энергии между углеводородами и водой. Снижение поверхностной энергии может показывать, что по меньшей мере часть смеси, содержащей углеводород/воду, может перемещаться через по меньшей мере часть углеводородсодержащего пласта.

В варианте осуществления композиция для извлечения углеводорода может добавляться к смеси углеводород/вода и может быть определено значение поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Сверхнизкое значение поверхностного натяжения на поверхности раздела фаз (например, менее чем приблизительно 0,01 дина/см ($1 \cdot 10^{-9}$ Н/м)) может показывать, что композиция для извлечения углеводорода снизила по меньшей мере часть поверхностного натяжения между углеводородами и водой так, что по меньшей мере часть углеводородов может перемещаться через по меньшей мере часть углеводородсодержащего пласта. По меньшей мере часть углеводородов может перемещаться более легко через по меньшей мере часть углеводородсодержащего пласта со сверхнизким поверхностным натяжением на границе раздела фаз, чем углеводороды, которые были обработаны композицией, которая имеет значение поверхностного натяжения на границе раздела фаз более чем 0,01 дина/см ($1 \cdot 10^{-9}$ Н/м) для текучих сред в пласте. Добавление композиции для извлечения углеводорода к текучей среде в углеводородсодержащем пласте, которое приводит к сверхнизкому значению поверхностного натяжения на границе раздела фаз, может увеличивать эффективность, с которой углеводороды могут добываться. Концентрация композиции для извлечения углеводорода в углеводородсодержащем пласте может быть минимизирована для минимизации стоимости использования в ходе добычи.

В варианте осуществления способа обработки углеводородсодержащего пласта композиция для извлечения углеводорода, включающая сульфонаты разветвленных олефинов, может подаваться (например, закачиваться) в углеводородсодержащий пласт 100 через нагнетательную скважину 110, как показано на фиг. 1. Углеводородный пласт 100 может включать породы, окружающие продуктивный пласт 120, углеводородный слой 130, и породы, подстилающие продуктивный пласт 140. Нагнетательная скважина 110 может включать отверстия 112, которые позволяют текучим средам протекать через углеводородсодержащий пласт 100 на уровнях различной глубины. В определенных вариантах осуществления углеводородный слой 130 может быть менее чем на 1000 футов (304,8 м) ниже поверхности земли. В некоторых вариантах осуществления порода, подстилающая продуктивный пласт 140 углеводородсодержащего пласта 100, может быть смоченной нефтепродуктом. В других вариантах осуществления может присутствовать низкое солесодержание воды в углеводородсодержащем пласте 100.

Композиция для извлечения углеводорода может подаваться к пласту в количестве, основанном на углеводородах, присутствующих в углеводородсодержащем пласте. Количество композиции для извлечения углеводорода, однако, может быть слишком малым для достоверной доставки к углеводородсодержащему пласту с использованием известных методов доставки (например, нагнетания). Для облегчения доставки небольших количеств композиции для извлечения углеводорода к углеводородсодержащему пласту композиция для извлечения углеводорода может смешиваться с водой и/или рассолом, чтобы произвести вводимую жидкость.

В варианте осуществления композицию для извлечения углеводорода подают к углеводородсодержащему пласту Северного моря примешиванием ее к рассолу из пласта, из которого углеводороды должны быть извлечены. Далее смесь вводят в углеводородсодержащий пласт.

В варианте осуществления композицию для извлечения углеводорода подают к углеводородсодержащему пласту 100, примешивая ее к рассолу из пласта. Предпочтительно композиция для извлечения углеводорода содержит от 0,01 до 0,75 мас.% всей воды и/или смеси рассол/композиция для извлечения углеводорода (вводимая жидкость). Более важным является количество вводимого фактически активного вещества, которое присутствует во вводимой жидкости (активным веществом является поверхностно-активное вещество, в настоящем описании смесь сульфонатов C_{20-24} внутренних олефинов и сульфонатов C_{24-28} внутренних олефинов). Таким образом, количество смеси во вводимой жидкости может составлять от 0,01 до 0,1 мас.%, предпочтительно от 0,04 до 0,05 мас.%. Вводимую жидкость затем вводят в углеводородсодержащий пласт.

К смеси композиция/рассол (вводимой жидкости) может добавляться солюбилизатор для поддержания ее как единой фазы перед ее введением в пласт. Солюбилизатор может являться этоксилированным спиртом, в котором спирт перед этоксилированием имел среднюю молекулярную массу по меньшей мере 220. Солюбилизатор может содержать от 5 до 9 молей этиленоксида на моль спирта. В варианте осуществления солюбилизатор может содержать от 5 до 7 молей этиленоксида на моль спирта. Солюбилизатор может содержать 1 мас.% или более общей композиции для извлечения смеси углеводород/рассол, но предпочтительный солюбилизатор может содержать менее чем 0,1 мас.% смеси, предпочтительно 0,02-0,05 мас.%.

Композиция для извлечения углеводорода может взаимодействовать с по меньшей мере частью углеводородов в углеводородном слое 130. Взаимодействие композиции для извлечения углеводорода с углеводородным слоем 130 может снизить по меньшей мере часть поверхностного натяжения на границе раздела фаз между одной или более текучими средами (например, водой, углеводородами) в пласте и породах, подстилающих продуктивный пласт 140, одной или более текучими средами в пласте и породах, окружающих продуктивный пласт 120, или их комбинациями.

В варианте осуществления композиция для извлечения углеводорода может взаимодействовать с по меньшей мере частью углеводородов и по меньшей мере частью одной или более других текучих сред в пласте, чтобы снизить по меньшей мере часть поверхностного натяжения на поверхности раздела фаз между углеводородами и одной или более текучими средами. Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз может позволить по меньшей мере части углеводородов сформировать эмульсию с по меньшей мере частью одной или более текучих сред в пласте. Значение поверхностного натяжения на границе раздела фаз между углеводородами и одной или более текучей средой может быть изменено композицией для извлечения углеводорода до значения менее чем приблизительно 0,1 дина/см ($1 \cdot 10^{-8}$ Н/м). В некоторых вариантах осуществления значение поверхностного натяжения на границе раздела фаз между углеводородами и другими текучими средами в пласте может быть снижено композицией для извлечения углеводорода до менее чем приблизительно 0,05 дина/см ($5 \cdot 10^{-9}$ Н/м). Значение поверхностного натяжения на границе раздела фаз между углеводородами и другими текучими средами в пласте может быть снижено композицией для извлечения углеводорода до менее чем 0,001 дина/см ($1 \cdot 10^{-10}$ Н/м) в других вариантах осуществления.

По меньшей мере часть смеси композиция для извлечения смеси углеводорода/углеводород/текучая среда может быть перемещена к добывающей скважине 150. Продукты, полученные из производственной скважины 150, могут включать, но не являются ограниченными, компоненты композиции для извлечения углеводорода (например, длинноцепочечный алифатический спирт и/или длинноцепочечную алифатическую кислотную соль), метан, монооксид углерода, воду, углеводороды, аммиак, асфальтены или их комбинации. Добыча углеводородов из углеводородсодержащего пласта 100 может быть увеличена на более чем приблизительно 50% после того, как композиция для извлечения углеводорода была добавлена к углеводородсодержащему пласту.

В определенных вариантах осуществления углеводородсодержащий пласт 100 может быть предварительно обработан жидкостью для извлечения углеводорода. Жидкость для извлечения углеводорода может быть составлена из воды, водяного пара, рассола, газа, жидких полимеров, вспененных полимеров, мономеров или их смесей. Жидкость для извлечения углеводорода может быть использована для обработки пласта перед тем, как углеводородсодержащую композицию подадут к пласту. Углеводородсодержащий пласт 100 может быть менее чем на 1000 футов (304,8 м) ниже поверхности земли в некоторых вариантах осуществления. Жидкость для извлечения углеводорода может быть нагретой перед введением в углеводородсодержащий пласт 100 в некоторых осуществлениях. Жидкость для извлечения углеводорода может снизить вязкость по меньшей мере части углеводородов в пласте. Снижение вязкости по меньшей мере части углеводородов в пласте может улучшить перемещение по меньшей мере части углеводородов к добывающей скважине 150. После перемещения по меньшей мере части углеводородов в углеводородсодержащем пласте 100 повторное введение той же или иных жидкостей для извлечения углеводорода может стать менее эффективным в перемещении углеводородов через углеводородсодержащий пласт. Низкая эффективность перемещения может быть из-за создания жидкостями для извлечения углеводорода более проницаемых зон в углеводородсодержащем пласте 100. Жидкости для извлечения углеводорода могут проходить через проницаемые зоны в углеводородсодержащем пласте 100 и не взаимодействовать с или перемещать остающиеся углеводороды. Таким образом, перемещение более тяжелых углеводородов, адсорбированных к породам, подстилающим продуктивный пласт 140, может быть со временем снижено. В итоге пласт может рассматриваться как низкопроизводящий или экономически неподходящий для добычи углеводородов.

В определенных осуществлениях введение композиции для извлечения углеводорода после обработки углеводородизвлекающего пласта жидкостью для извлечения углеводорода может улучшить перемещение более тяжелых углеводородов, адсорбированных на породах, подстилающих продуктивный пласт 140. Композиция для извлечения углеводорода может взаимодействовать с углеводородами, чтобы снизить поверхностное натяжение на границе раздела фаз между углеводородами и породами, подсти-

лающими продуктивный пласт 140. Снижение поверхностного натяжения на поверхности раздела фаз может быть таким, что углеводороды перемещаются к и добываются из добывающей скважины 150. Углеводороды, полученные из добывающей скважины 150, могут включать в некоторых вариантах осуществления по меньшей мере часть компонентов композиции для извлечения углеводорода, жидкости для извлечения углеводорода, введенной в скважину для предварительной обработки, метан, диоксид углерода, аммиак или их комбинации. Добавление композиции для извлечения углеводорода к по меньшей мере части низкопроизводящего углеводородсодержащего пласта может увеличить продуктивную жизнь скважины углеводородсодержащего пласта. Получение углеводородов из углеводородсодержащего пласта 100 может быть увеличено на более чем приблизительно 50%, после того как была добавлена композиция для извлечения углеводорода к углеводородсодержащему пласту. Увеличенная добыча углеводородов может увеличивать рентабельность углеводородсодержащего пласта.

Взаимодействие композиции для извлечения углеводорода с по меньшей мере частью углеводородов в пласте может снизить по меньшей мере часть поверхностного натяжения на границе раздела фаз между углеводородами и породами, подстилающими продуктивный пласт 140. Уменьшение по меньшей мере части поверхностного натяжения может сдвинуть, по меньшей мере, углеводородный пласт 100. Перемещение по меньшей мере части углеводородов, однако, может не быть в нормах рентабельности.

В одном варианте осуществления полимеры и/или мономеры могут вводиться в углеводородный пласт 100 посредством нагнетательной скважины 110 после обработки пласта композицией для извлечения углеводорода, для увеличения подвижности по меньшей мере части углеводородов через пласт. Подходящие полимеры включают, но не являются ограниченными, CIBA® ALCOFLOOD®, произведенный Ciba Specialty Additives (Tarrytown, New York), Tramfloc®, произведенный Tramfloc Inc. (Tempe, Arizona), и HE® полимеры, произведенные Chevron Phillips Chemical Co. (The Woodlands, Texas). Взаимодействие между углеводородами, композицией для извлечения углеводорода и полимерами может увеличить подвижность по меньшей мере части углеводородного остатка в пласте к производственной скважине 150.

Внутренний олефинсульфонатный смесевой компонент композиции является термически стабильным и может быть использован в широком диапазоне температур. В некоторых вариантах осуществления композиция для извлечения углеводорода может добавляться к части углеводородсодержащего пласта 100, который имеет среднюю температуру от 0 до 150°C из-за высокой термической устойчивости сульфонов внутренних олефинов.

В некоторых вариантах осуществления композиция для извлечения углеводорода может быть скombинирована с по меньшей мере частью жидкости для извлечения углеводорода (например, водой, растворами полимеров) с получением вводимой жидкости. Композиция для извлечения углеводорода может вводиться в углеводородсодержащий пласт 100 посредством нагнетательной скважины 110, как показано на фиг. 2. Взаимодействие композиции для извлечения углеводорода с углеводородами в пласте может снизить по меньшей мере часть поверхностного натяжения на границе раздела фаз между углеводородами и породами, подстилающими продуктивный пласт 140. Снижение по меньшей мере части поверхностного натяжения может перемещать по меньшей мере часть углеводородов к выбранной секции 160 в углеводородсодержащем пласте 100, чтобы образовать углеводородный участок 170. По меньшей мере часть углеводородов может добываться из углеводородного участка 170 в выбранной секции углеводородсодержащего пласта 100.

В других вариантах осуществления перемещение по меньшей мере части углеводородов в выбранную секцию 160 может не быть в нормах рентабельности. В углеводородный пласт 100 могут вводиться полимеры для увеличения подвижности по меньшей мере части углеводородов через пласт. Взаимодействие между по меньшей мере частью углеводородов, композицией для извлечения углеводорода и полимерами может увеличивать подвижность по меньшей мере части углеводородов к производственной скважине 150.

В некоторых вариантах осуществления композиция для извлечения углеводорода может включать неорганические соли (например, карбонат натрия (Na_2CO_3), хлорид натрия (NaCl), хлорид кальция (CaCl_2)). Добавление неорганической соли может содействовать диспергированию композиции для извлечения углеводорода по всей толще смеси углеводород/вода. Улучшенное диспергирование композиции для извлечения углеводорода может снизить взаимодействие между углеводородной и водной поверхностями раздела. Сниженное взаимодействие может снизить поверхностное натяжение на границе раздела фаз смеси и обеспечить жидкость, которая является более подвижной.

Примеры

Пример 1.

Получали композицию для извлечения углеводорода, включающую смеси сульфонов внутренних олефинов, и измерения поверхностного натяжения на границе раздела фаз сравнивали для множества различных композиций. Были получены C_{15-18} , C_{20-24} и C_{24-28} внутренние олефины. Эти внутренние олефины сульфонировали и тестировали, как описано ниже.

C_{20-24} внутренние олефины (полученные из альфа-олефинов) являлись смесью только однородного углеводородного числа олефинов и имели среднее углеводородное число 20,7. 4-5% общих олефинов составляли

C18 внутренние олефины (18 атомов углерода), 59-61% составляли C20, 29-31% составляли C22, и 3-8% составляли C24. 92% внутренних олефинов имели от 20 до 24 атомов углерода.

C₁₅₋₁₈ внутренние олефины являлись смесью нерегулярных и однородных углеродных чисел олефинов и имели среднее углеродное число 16,3. C14 олефины составляли 1% от общего, C15 составляли 25%, C16 составляли 27%, C17 составляли 27%, C18 составляли 20%, и C19 составляли <1%. 96% внутренних олефинов имели от 15 до 18 атомов углерода.

C₂₄₋₂₈ внутренние олефины являлись смесью нерегулярных и однородных углеродных чисел олефинов и имели среднее углеродное число 26. C23 олефины составляли 3% от общего, C24 составляли 16%, C25 составляли 23%, C26 составляли 22%, C27 составляли 20%, C28 составляли 13%, и C29 составляли 3%. 94% внутренних олефинов имели от 24 до 28 атомов углерода.

Составы и измерения поверхностного натяжения на границе раздела фаз сведены в таблицы на фиг. 3 и 4 (3,1 мас.% соледержания). Композиции получали смешиванием композиции для извлечения углеводорода с рассолом при желаемом уровне соледержания для получения 0,2 мас.% активного раствора.

Значения поверхностного натяжения на границе раздела фаз для смесей углеводород/композиция для извлечения углеводорода/вода определяли, используя University of Texas Spinning Drop Interfacial Tensiometer (UTSDIT) (вращающий капельный тензиометр для измерения поверхностного натяжения на границе раздела фаз Университета Техаса) модели 500-PGS. 3-микролитровую (мкл) каплю n-додеканового углеводорода помещали в стеклянную капиллярную трубку, содержащую раствор композиции для извлечения смеси углеводород/рассол для получения объемного соотношения рассол-углеводород, равного 400. Трубку помещали во вращательный капельный аппарат и далее запечатывали. Мотор был быстро включен для вращения трубки, чтобы создать цилиндрические капли в трубке (например, 6-12 мс/об.). Длина капли могла быть больше или равна 4-кратной ширине капли. Капиллярная трубка и капля нагревались до различных температур (до и выше 25, 50, 75 и 98°C). Каплю записывали на видеопленку для последующего проигрывания для измерения размеров капли и подсчета поверхностного натяжения на границе раздела фаз между каплей и композицией/рассол, использующей Optima® System.

Диапазон времени измерения составлял от приблизительно 0,1 до приблизительно 1,0 ч до достижения капельного равновесия.

Несколько экспериментов осуществляли с различными соотношениями C₂₀₋₂₄ IOS и C₂₄₋₂₈ IOS. Можно увидеть на фиг. 3 и 4, что 78:22 C₂₀₋₂₄ IOS/C₂₄₋₂₈ IOS смесь достигала наименьшего IFT.

Пример 2.

В данном эксперименте получали смесь C₁₄₋₁₈ IOS с C₂₀₋₂₄ IOS и сравнивали для IFT против C₂₀₋₂₄ IOS/C₂₄₋₂₈ IOS смеси. Обе смеси содержали 90 мас.% C₂₀₋₂₄ IOS и были протестированы с тем же самым необработанным рассолом морской воды (3,1 мас.% соледержания). Можно увидеть на фиг. 5, что смесь C₂₀₋₂₄ IOS/C₂₄₋₂₈ IOS по настоящему изобретению достигла сильно сниженного IFT, чем сравнительная смесь C₂₀₋₂₄ IOS/C₁₅₋₁₈ IOS.

Пример 3.

В данном эксперименте 0,02 мас.% этоксилированного (7 молей EO) NEOTOL® 45 спиртового (смесь спирта с 14 углеродами и спирт с 15 углеродами) солюбилизатора добавили к 78:22 смеси C₂₀₋₂₄ IOS и C₂₄₋₂₈ IOS. Ее протестировали с необработанным нефтепродуктом и рассолом морской воды и сравнили относительно смеси без солюбилизатора. Можно увидеть на фиг. 6, что солюбилизатор не оказывает негативного эффекта на IFT.

Пример 4.

В данном эксперименте изготовили смесь C₁₅₋₁₈ IOS с C₂₀₋₂₄ IOS и сравнили для IFT относительно смеси C₂₀₋₂₄ IOS/C₂₄₋₂₈ IOS. Обе смеси имели массовое соотношение 78:22 C₂₀₋₂₄ IOS к другим IOS и были протестированы с другим неочищенным нефтепродуктом Северного моря и рассолом морской воды с 3,1 мас.% соледержания и жесткостью 1300 ч./млн и 4,8 мас.% соледержания и жесткостью 2000 ч./млн. Композиции получали смешением композиции для извлечения углеводорода с рассолом с требуемым уровнем соледержания, чтобы получить 0,2 мас.% активного раствора. Можно увидеть на фиг. 7, что смесь C₂₀₋₂₄ IOS/C₁₅₋₁₈ IOS по настоящему изобретению достигла много меньшего IFT, чем смесь C₂₀₋₂₄ IOS/C₂₄₋₂₈ IOS, когда соледержание составляло 4,8 мас.%, и что смесь C₂₀₋₂₄ IOS/C₂₄₋₂₈ IOS достигла много меньшего IFT, чем смесь C₂₀₋₂₄ IOS/C₁₅₋₁₈ IOS, когда соледержание составляло 3,1 мас.%. Кроме того, C₂₀₋₂₄ IOS протестировали саму по себе с обоими соледержаниями, и результаты показывают, что добавление C₂₀₋₂₄ IOS улучшает IFT результаты при 3,1 мас.% соледержания и добавление C₁₅₋₁₈ IOS улучшает IFT результаты при 4,8 мас.% соледержания.

Пример 5.

В данном эксперименте соотношение 80:20 смеси C₂₀₋₂₄ IOS/C₁₅₋₁₈ IOS и C₂₀₋₂₄ IOS/C₂₄₋₂₈ IOS протестировали при 72°C в том же самом неочищенном нефтепродукте с различными соледержаниями. Хотя числа не могут непосредственно сравниваться с теми же из предыдущего примера в связи с тем, что рассол в этих тестах не имел жесткости, результаты действительно показывают, что смесь C₂₀₋₂₄ IOS/C₁₅₋₁₈ IOS произвела в большей степени сниженное IFT, так как соледержание увеличивали, и что для смеси C₂₀₋₂₄ IOS/C₂₄₋₂₈ IOS IFT в значительной степени понизилось, так как соледержание уменьшилось. При

низком уровне соледержания, составляющем 1 мас.%, имелось небольшое различие, и ИГТ были более высокими.

Пример 6.

В данном эксперименте соотношение смеси 50:50 C₂₀₋₂₄ IOS/C₁₅₋₁₈ IOS и C₁₅₋₁₈ IOS тестировали при 90°C в Норвежском сыром нефтепродукте при различных соледержаниях. Результаты на фиг. 9 показывают, что соотношение смеси 50:50 C₂₀₋₂₄ IOS/C₁₅₋₁₈ IOS давало намного более низкое ИГТ при 4, 7 и 10 мас.% соледержания и что ИГТ смеси было немного ниже при соледержании 13 мас.%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки углеводородсодержащего пласта, в котором соледержание рассола из пласта составляет от 2 до 4 мас.%, включающий:

(a) подачу композиции для извлечения углеводорода по меньшей мере к части углеводородсодержащего пласта, в котором композиция содержит смесь сульфонов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов и сульфонов C₂₄₋₂₈ внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов к сульфонам C₂₄₋₂₈ внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30, где указанные сульфаты C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 20,5 до 23 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 20 до 24 атомов углерода, и где указанные сульфаты C₂₄₋₂₈ внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 25 до 27 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 24 до 28 атомов углерода; и

(b) обеспечение взаимодействия композиции с углеводородами в углеводородсодержащем пласте.

2. Способ обработки углеводородсодержащего пласта, в котором соледержание рассола из пласта составляет от более чем 4 до 13 мас.%, включающий:

(a) подачу композиции для извлечения углеводорода по меньшей мере к части углеводородсодержащего пласта, в котором композиция содержит смесь сульфонов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов и сульфонов C₁₅₋₁₈ внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов к сульфонам C₁₅₋₁₈ внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30, где указанные сульфаты C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 20,5 до 23 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 20 до 24 атомов углерода, и где указанные сульфаты C₁₅₋₁₈ внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 16 до 17 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 15 до 18 атомов углерода; и

(b) обеспечение взаимодействия композиции с углеводородами в углеводородсодержащем пласте.

3. Способ по п.1 или 2, в котором композицию для извлечения углеводорода подают к углеводородсодержащему пласту, примешивая ее к воде и/или рассолу из пласта, из которого необходимо извлечь углеводороды, с образованием вводимой жидкости, в которой смесь сульфонов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов и сульфонов C₂₄₋₂₈ внутренних олефинов или сульфонов C₁₅₋₁₈ внутренних олефинов содержится в количестве от 0,01 до 0,1 мас.% от вводимой жидкости, и затем вводят вводимую жидкость в пласт.

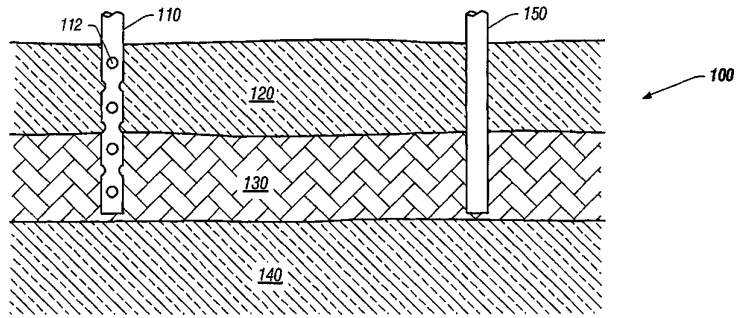
4. Способ по п.3, в котором вводимая жидкость дополнительно содержит менее чем 0,1 мас.% общей композиции солубилизатора.

5. Способ по п.4, в котором вводимая жидкость содержит от 0,02 до 0,05 мас.% солубилизатора.

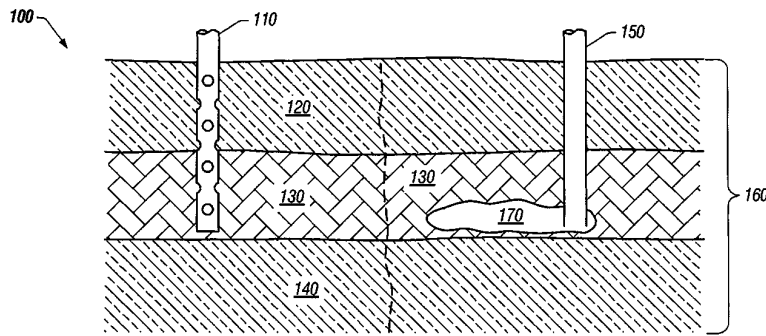
6. Композиция для извлечения углеводорода, содержащая смесь сульфонов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов и сульфонов C₂₄₋₂₈ внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов к сульфонам C₂₄₋₂₈ внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30, где указанные сульфаты C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 20,5 до 23 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 20 до 24 атомов углерода, и где указанные сульфаты C₂₄₋₂₈ внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 25 до 27 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 24 до 28 атомов углерода.

7. Композиция для извлечения углеводорода, содержащая смесь сульфонов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов и сульфонов C₁₅₋₁₈ внутренних олефинов, в которой массовое соотношение сульфонов C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов к сульфонам C₁₅₋₁₈ внутренних олефинов составляет от 90:10 до 70:30, где указанные сульфаты C₂₀₋₂₄ внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 20,5 до 23 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних олефинов в смеси содержат от 20 до 24 атомов углерода, и где указанные сульфаты C₁₅₋₁₈ внутренних олефинов представляют собой смесь сульфонов внутренних олефинов, в которой смесь имеет среднее углеродное число от 16 до 17 и по меньшей мере 50 мас.% сульфонов внутренних

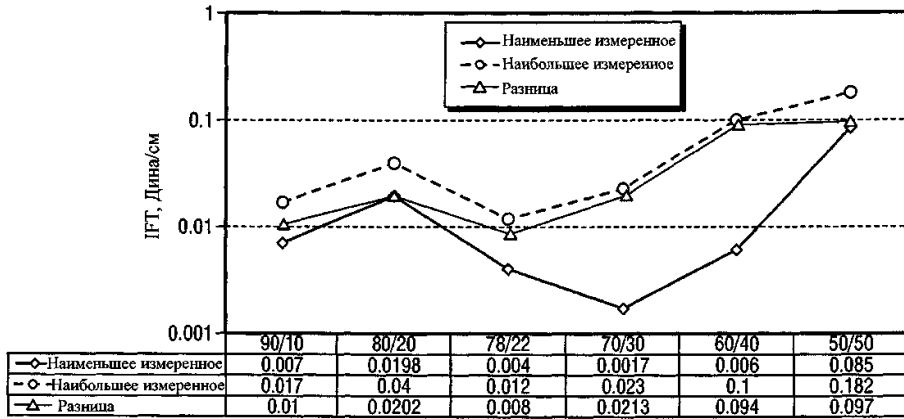
олефинов в смеси содержат от 15 до 18 атомов углерода.



Фиг. 1

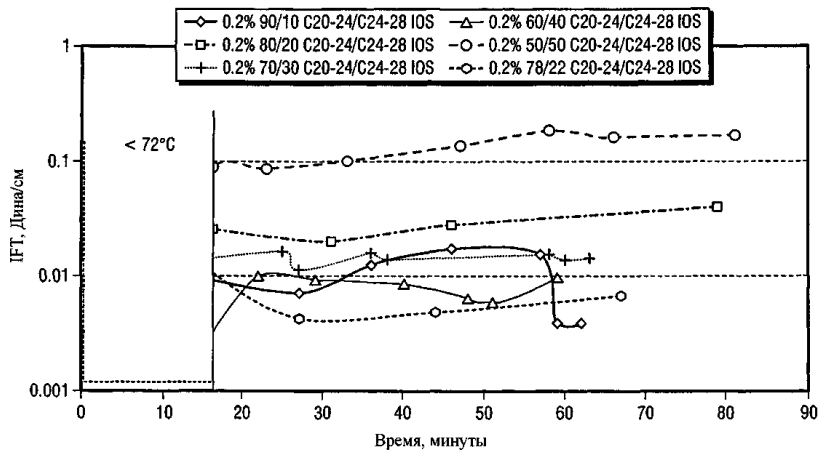


Фиг. 2

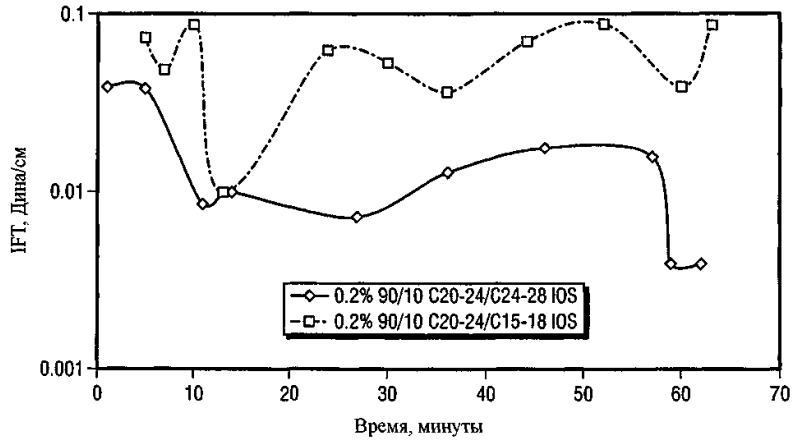


Соотношения поверхностно-активного вещества

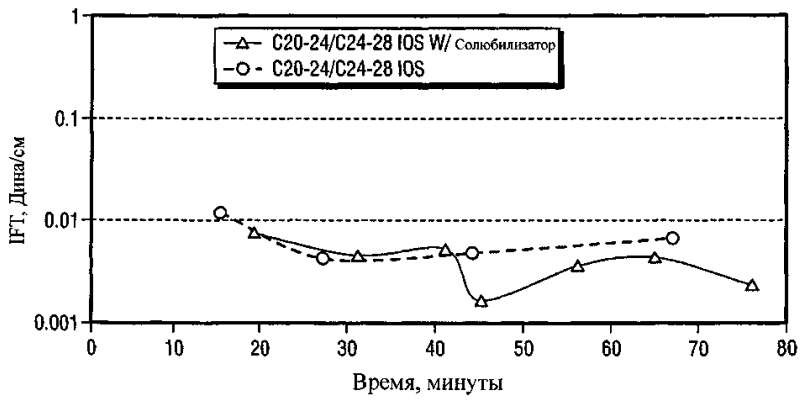
Фиг. 3



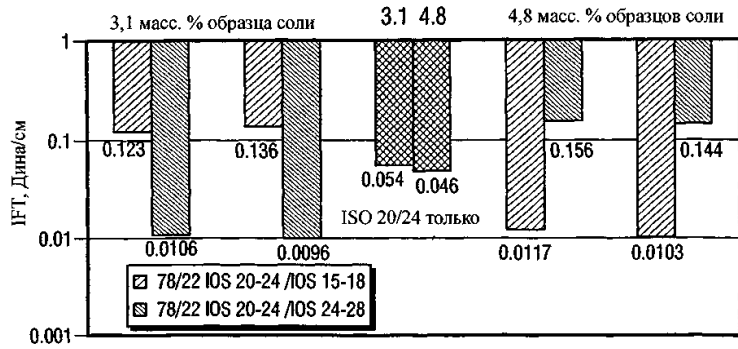
Фиг. 4



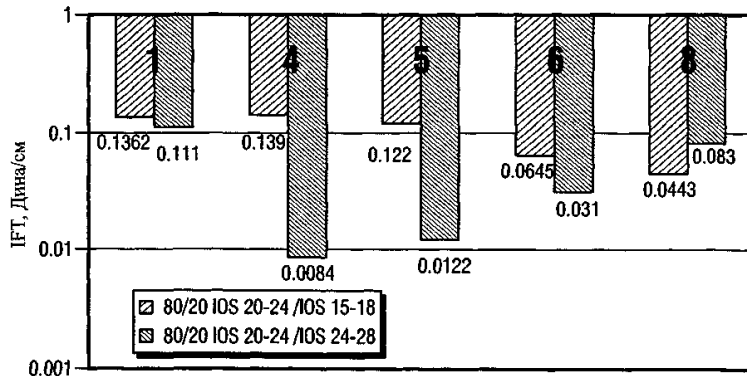
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8

