

УДК 622.276; 544344.9

**Синтез гидрофильных глубоких эвтектических растворителей на основе принципов
зелёной химии для повышения нефтеотдачи в Арктических регионах**

М.Р. Шолидодов, А.Р. Сайденцаль

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.К. Алтунина

Институт химии нефти СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: sholidodov93@inbox.ru

**Synthesis of hydrophilic deep eutectic solvents based on green chemistry principles
for enhanced oil recovery in Arctic regions**

M.R. Sholidodov, A.R. Saidentsal

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.K. Altunina

Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskoy str., 4, 634055

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: sholidodov93@inbox.ru

Abstract. *The paper presents the results of synthesis and development of innovative DES-based oil-displacing compositions for enhanced oil recovery in the Arctic regions. The studies demonstrate that the created composition has a high oil-displacing ability and is characterized by a low freezing point. These properties make it particularly effective for use in the harsh climatic conditions of the Arctic, contributing to more efficient oil production.*

Key words: *deep eutectic solvents, enhanced oil recovery methods, oil displacing composition, surfactants.*

Введение

В связи с растущей сложностью добычи нефти в Арктических регионах возникает необходимость разработки новых технологичных решений, направленных на повышение нефтеотдачи пластов. Одним из перспективных направлений является использование гидрофильных глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), созданных на основе принципов зеленой химии [1].

Однако работ по созданию реагентов и технологий для увеличения нефтеотдачи на основе ГЭР крайне мало, а в промышленном масштабе до сих пор ни в мире, ни в России они не реализованы. ГЭР представляет собой эвтектическую смесь кислот и оснований Льюиса или Бренстеда, которая имеет более низкую температуру плавления по сравнению с температурой плавления отдельных её компонентов за счет образования межмолекулярной водородной связи, наличия объемных несимметричных ионов с малой энергией решетки, комплексообразования и делокализации заряда, опосредованных наличием донорно-акцепторных водородных связей. Один из компонентов ГЭР выступает в роли акцептора водородных связей, другой – их донора [2]. ГЭР, имеют такие преимущества, как биоразлагаемость и биосовместимость, возможность использования в качестве «зеленых» растворителей, химическая совместимость с водой, простота приготовления, нетоксичность и низкая температура плавления.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и разработки новых гидрофильных глубоких эвтектических растворителей для эффективного и экологически безопасного увеличения нефтеотдачи в сложных условиях арктических пластов.

Экспериментальная часть

Экспериментальная работа заключалась в определении температуры плавления бинарных систем, образуемых компонентами: глицерин, борная кислота и карбамид. Все компоненты (реагенты) бинарных систем характеризовались степенью чистоты «х.ч.». Последовательность экспериментов состояла в следующем: в чистые сухие колбы засыпали предварительно взвешенные на аналитических весах навески исходных веществ в различном соотношении их молярных концентраций. Колбы нагревали на песчаной бане при постоянном перемешивании, до образования прозрачного расплава. При получении прозрачного расплава нагревание останавливали и помещали колбу с исследуемым составом в термостат на 4 часа при 80 °С для получения ГЭР и ее дальнейшего исследования. Остывшие полученные расплавы растирали в ступке в порошок до мелких частиц. Затем небольшое количество тонко растертого сухого расплава помещали в запаянный с одного конца тонкостенный стеклянный капилляр. После этого стеклянный капилляр помещали в прибор измерения температуры плавления «Stuart SMP 30» и устанавливали температуру приблизительно на 10 °С ниже предполагаемой температуры плавления. По достижению заданной температуры, включали нагрев и нагревали стеклянный капилляр со скоростью 1°С/мин. Постоянным наблюдением определяли температуру, при которой последняя твердая частичка переходит в жидкую фазу. Температура, при которой последний кристалл расплава переходил в жидкую фазу, регистрировалась как температура плавления исследуемой смеси.

Также в работе представлены результаты экспресс-оценки нефтewытесняющей способности химической композиции. Фильтрационные эксперименты проводились на установке физического моделирования фильтрационных процессов с использованием насыпных моделей неоднородного пласта Усинского месторождения. Подробности о геолого-физических характеристиках Усинского месторождения приведены в работе [1].

Результаты

Для создания новой нефтewытесняющей композиции были синтезированы и исследованы бинарные системы и тройная система ГЭР на основе пентаэритрита (ПЭР), карбамида (КА) и хлорида холина (ХХ) (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики ГЭР на основе пентаэритрита, карбамида и хлорида холина

| ГЭР на основе | Донор водородных связей | Акцептор водородных связей | Соотношение компонентов, % мол. | Температура застывания / кристаллизации, °С | Плотность, г/см ³ |
|---------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|---|------------------------------|
| ПЭР и ХХ | ПЭР | ХХ | 50,0:50,0 | 98 | 1,2458 |
| ПЭР и КА | ПЭР | КА | 400: 60,0 | 96 | 1,2346 |
| КА и ХХ | КА | ХХ | 67,0: 33,0 | 18 | 1,2158 |
| ПЭР, КА и ХХ | ПЭР и КА | ХХ | 27,0:51,5: 21,5 | минус 14 | 1,2387 |

В результате исследования бинарных и тройной систем ГЭР на основе пентаэритрита, карбамида и хлорида холина показано, что самая низкая температура плавления/застывания (минус 14,5 °С) характерна для эвтектического состава тройной системы ГЭР. Наличие одной точки эвтектики и отсутствие других экстремумов на линии солидуса в бинарных и тройной системах свидетельствует об отсутствии образования новых химических соединений. В результате донорно-акцепторного взаимодействия компонентов тройной системы ГЭР «пентаэритрит – карбамид – хлорид холина» образуется молекулярный комплекс. Водородные связи являются основным фактором снижения температуры застывания эвтектической смеси.

На основе эвтектического состава тройной системы ГЭР, путем его растворения в воде и добавлением ПАВ, была создана нефтewытесняющая композиция ГЭР и ПАВ. Концентрация воды в композиции составляет от 26 до 85 %. В состав нефтewытесняющей композиции входят поверхностно-активные вещества (ПАВ) для улучшения отмывающей способности растворов и облегчения их взаимодействия с породой-коллектором. Композиция обладает высокой нефтewытесняющей способностью, совместимостью с минерализованными водами и снижает набухаемость глин, что способствует извлечению остаточной нефти из зон с различной проницаемостью.

Для того, чтобы оценить применимость созданной нефтewытесняющей композиции на основе тройной системы ГЭР «пентаэритрит – карбамид – хлорид холина» и ПАВ к разным геолого-физическим условиям и на разных стадиях разработки месторождений, а также их влияние на коэффициент нефтewытеснения и коэффициент охвата пласта заводнением или паротепловым воздействием, были проведены исследования фильтрационных характеристик и нефтewытесняющей способности композиции в условиях Усинского месторождения с карбонатным коллектором.

В табл. 2 представлены результаты влияния нефтewытесняющей композиции на основе тройной системы ГЭР и ПАВ на фильтрационные характеристики модели пласта Усинского месторождения при температурах 23, 90 и 150 °С, что моделирует пластовую температуру и паротепловое воздействие на пласт.

Таблица 2

Прирост коэффициента нефтewытеснения в зависимости от объема оторочки закачанной композиции на основе ГЭР

| Модель | Т, °С | № закачки | Объем закачанной композиции, V _{пор} | ΔКв, % | | |
|--------|-------|---------------------|---|-----------|-----------|-----------|
| | | | | 1 колонка | 2 колонка | Суммарный |
| 1 | 23 | 1 | 1 | 0,0 | 2,5 | 2,5 |
| | | 2 | 1 | 6,0 | 9,6 | 15,6 |
| | 90 | за счет температуры | | 2,0 | 0,0 | 2,0 |
| | | 3 | 1 | 5,3 | 3,0 | 8,3 |
| | 150 | за счет температуры | | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | | 4 | 1 | 3,7 | 2,8 | 6,5 |
| | | 5 | 1 | 3,4 | 5,6 | 9 |

Заключение

Исследование фильтрационных характеристик моделей неоднородного пласта месторождений с карбонатным типом коллектора в процессе вытеснения нефти с помощью разработанной композиции показало ее высокую эффективность. Прирост коэффициента нефтewытеснения за счет обработки композицией составил от 15,3 до 50,1 % в целом по моделям пласта во всех экспериментах. Эффективность композиции обусловлена как высокими нефтеотмывающими свойствами, так и ее способностью к выравниванию фильтрационных потоков внутри пласта за счет увеличения его охвата заводнением. Результаты определения подвижности жидкостей внутри отдельных колонок, составляющих модель пласта, позволили проследить изменение направления фильтрационных потоков: отношения подвижности жидкостей при большой разнице на стадии фильтрации воды после обработки композицией существенно снизилось и стремилось к единице, то есть наблюдалось выравнивание фильтрационных потоков.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

Список литературы

1. Sholidodov M.R., Kozlov V.V., Altunina L.K., Kuvshinov V.A. and Stas'eva L.A. Laboratory testing of acidic EOR oil-displacing compositions based on surfactants, inorganic acid adduct and polyols // J. Sib. Fed. Univ. Chem. – 2022. – Vol. 15, № 2. – P. 186–196.
2. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // Chem. Commun. – 2003. – № 1. – P. 70–71.