



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07F 9/5304 (2024.01); C09K 8/035 (2024.01); E21B 47/11 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2024100351, 10.01.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.01.2024

Дата регистрации:
30.07.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.01.2024

(45) Опубликовано: 30.07.2024 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

423462, Респ. Татарстан, г. Альметьевск, ул.
Тельмана, 88, Баров Юрий Николаевич

(72) Автор(ы):

Фархутдинов Ильдар Зуфарович (RU),
Камышников Антон Геннадьевич (RU),
Абдулхаков Расул Рустамович (RU),
Заиров Рустэм Равилович (RU),
Довженко Алексей Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Публичное акционерное общество
"Татнефть" имени В.Д. Шашина (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2374260 C1, 27.11.09. Tatarinov
D.A. et al. 2-Chloro-3,3,5-trimethyl-2,3-dihydro-
1,2λ5 -oxaphosphole 2-Oxide as Precursor in a
New Synthesis of Dialkyl(diaryl)- (2-methyl-4-
oxopent-2-yl)phosphine Oxides. Russian Journal
of Organic Chemistry, 2013, vol. 49(4), pp. 516-
525. Мухаметов Ф.С. и др. Известия АН
СССР. Серия химическая, 1971, 10, с. (см.
прод.)

(54) Способ получения трассеров класса фосфиноксидов

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к нефтехимической области, конкретно к способу получения трассера на основе фосфиноксидов, представляющего собой диалкил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида и применяемого для маркирования водной фазы на нефтяных месторождениях. Способ получения трассера общей формулы $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(CH}_3)_2\text{-P(O)(R)}_2$ включает в себя несколько стадий. Вначале в укусном ангидриде растворяют трёххлористый фосфор до образования 5%-ного по массе раствора. К полученному раствору добавляют ацетон в количестве двух мольных эквивалентов по отношению к трёххлористому фосфору и выдерживают полученную реакционную смесь при 50°C в течение 12 ч. Далее из реакционной смеси проводят отгонку укусного ангидрида при давлении 0,05-0,2 атм и температуре до 50°C с

получением 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксида. В отдельном сосуде готовят 1,3 молярный безводный раствор алкилбромида R-Br в диэтиловом эфире, где R – алкильный заместитель с длиной углеводородной цепи C₂-C₆, к которому добавляют один мольный эквивалент магниевой стружки. Смесь выдерживают при температуре кипения 34-35°C до полного растворения магния и получения 1,3 мольного раствора R-MgBr. 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксид растворяют в минимальном количестве диэтилового эфира, при комнатной температуре добавляют два мольных эквивалента раствора R-MgBr и выдерживают полученную смесь при перемешивании в течение 1 ч. К полученному раствору добавляют эквивалентное объёму смеси количество дистиллированной воды, соляной кислотой

доводят рН среды до 1 и проводят экстракцию органической фазы петролейным эфиром, объём которого эквивалентен объёму смеси водной и органической фазы. Получают трассер диалкил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида в среде

петролейного эфира. Технический результат заключается в обеспечении упрощенным способом создания доступного, нетоксичного ряда соединений - производных фосфиноксида с высоким выходом целевого продукта. 7 ил., 3 пр.

(56) (продолжение):

2221-2225. Нуртдинов С.Х. и др. Журнал общей химии, 1980, т. 50, вып. 6, с. 1297-1301. Yoshifuji M. et al. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, vol. 47(11), p. 2905-2906.

RU 2823867 C1

RU 2823867 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07F 9/53 (2006.01)
E21B 47/11 (2012.01)
C09K 8/035 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C07F 9/5304 (2024.01); *C09K 8/035* (2024.01); *E21B 47/11* (2024.01)(21)(22) Application: **2024100351, 10.01.2024**(24) Effective date for property rights:
10.01.2024Registration date:
30.07.2024

Priority:

(22) Date of filing: **10.01.2024**(45) Date of publication: **30.07.2024** Bull. № 22

Mail address:

**423462, Resp. Tatarstan, g. Almetevsk, ul. Telmana,
88, Barov Yuriy Nikolaevich**

(72) Inventor(s):

**Farkhutdinov Ildar Zufarovich (RU),
Kamyshnikov Anton Gennadevich (RU),
Abdulkhakov Rasul Rustamovich (RU),
Zairov Rustem Ravilevich (RU),
Dovzhenko Aleksei Pavlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Publichnoe aktsionernoe obshchestvo "Tatneft"
imeni V.D. Shashina (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING PHOSPHINE OXIDE CLASS TRACERS**

(57) Abstract:

FIELD: petrochemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to the petrochemical field, specifically to a method of producing a phosphine oxide-based tracer, which is dialkyl-(2-methyl-4-oxopent-2-yl)phosphine oxide and used for marking the aqueous phase in oil deposits. Method of producing tracer of general formula $\text{CH}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-P}(\text{O})(\text{R})_2$ includes several stages. First, phosphorus trichloride is dissolved in acetic anhydride to form 5 wt.% solution. Acetone is added to the obtained solution in an amount of two molar equivalents with respect to phosphorus trichloride and the obtained reaction mixture is held at 50 °C for 12 hours. Further, acetic anhydride is distilled from the reaction mixture at pressure of 0.05–0.2 atm and a temperature of up to 50 °C to obtain 3,3,5-trimethyl-2-chloro-1,2-oxapholene-2-oxide. In a separate vessel, 1.3 molar anhydrous solution of alkyl bromide R-Br in diethyl ether is prepared, where R is an alkyl substitute with a hydrocarbon chain length of $\text{C}_2\text{-C}_6$, to which

one molar equivalent of magnesium chips is added. Mixture is maintained at a boiling point of 34–35 °C until complete dissolution of magnesium and obtaining 1.3 molar solution of R-MgBr. 3,3,5-trimethyl-2-chloro-1,2-oxapholene-2-oxide is dissolved in a minimum amount of diethyl ether, two molar equivalents of the R-MgBr solution are added at room temperature and the obtained mixture is held while stirring for 1 hour. An amount of distilled water equivalent to the volume of the mixture is added to the obtained solution, pH of the medium is adjusted to 1 with hydrochloric acid, and the organic phase is extracted with petroleum ether, the volume of which is equivalent to the volume of the mixture of the aqueous and organic phases. Dialkyl-(2-methyl-4-oxopent-2-yl)phosphine oxide tracer is obtained in a petroleum ether medium.

EFFECT: providing a simple method of producing an accessible, non-toxic range of compounds – phosphine oxide derivatives with high output of the end product.

1 cl, 7 dwg, 3 ex

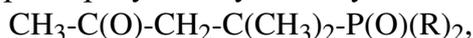
RU 2 823 867 C1

RU 2 823 867 C1

Настоящее изобретение относится к области химических трассеров на основе фосфиноксидов для маркирования водной фазы на нефтяных месторождениях, способу их получения и применения.

5 Сущностью заявленного изобретения является разработка способа создания доступного, нетоксичного ряда соединений – производных фосфиноксида с выходом целевых продуктов не менее 85 %, позволяющих за счёт простой модификации синтеза существенно расширить ассортимент трассеров, используемых в данный момент для анализа нефтяных месторождений.

10 Изобретение относится к способу получения соединений класса фосфиноксидов, характеризующемуся следующей общей структурной формулой:



15 где в качестве радикала (R) могут выступать разветвлённые и не разветвлённые углеводородные цепи C₂ – C₆, которые могут включать в себя простые эфирные и ароматические функциональные группы. Данные функциональные группы могут варьироваться для улучшения обнаружения соединения такими методами, как газовая хроматография (ГХ), жидкостная хроматография (ЖХ) в комбинации с масс-спектрометрией (МС), УФ-видимой или ИК-спектроскопией, Рамановской спектроскопией, ядерным магнитным резонансом (ЯМР).

20 Способ получения трассеров класса фосфиноксидов, включающий растворение в уксусном ангидриде трёххлористого фосфора до образования 5%-ного по массе раствора, затем к раствору трёххлористого фосфора в уксусном ангидриде прикапывание ацетона в количестве двух мольных эквивалентов по отношению к трёххлористому фосфору и выдерживание полученной реакционной смеси при 25 температуре 50°C в течение 12 час, далее при давлении 0,05-0,2 атм и температуре до 50°C из реакционной смеси проведение отгонки уксусного ангидрида с получением 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксида, затем в отдельном сосуде приготовление 1,3 молярного безводного раствора алкил бромида R-Br, где R – алкильный заместитель с длиной углеводородной цепи C₂ – C₆ в диэтиловом эфире, к 30 которому добавлен один мольный эквивалент магниевой стружки, затем выдерживание смеси при температуре кипения 34-35°C до полного растворения магния и получения 1,3 мольного раствора R-MgBr, затем растворение 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксида в минимальном количестве диэтилового эфира, при комнатной температуре добавление двух мольных эквивалентов раствора R-MgBr и выдерживание 35 полученной смеси при перемешивании в течение 1 ч, затем к полученному раствору добавление эквивалентного объёма смеси дистиллированной воды, по индикаторной бумаге соляной кислотой доведение рН среды до 1 и проведение экстракции органической фазы петролейным эфиром, объём которого эквивалентен объёму смеси водной и органической фазы, получение трассера диалкил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) 40 фосфиноксида в среде петролейного эфира.

Широкая вариативность возможных к использованию магниорганических соединений позволяет без существенных изменений условий синтеза получать различные по своему составу трассеры, устойчивые в условиях нефтяной скважины: повышенной 45 температуре, давлении, при различной рН среды; обладающих высоким аналитическим откликом при анализе методами газовой хромато масс-спектрометрии, высокоэффективной жидкостной масс-спектрометрии.

Для осуществления способа получения водорастворимого трассера на основе фосфиноксидов используют:

- уксусный ангидрид (ч.д.а.), выпускаемый по ГОСТ 5815-77;
- фосфор трёххлористый (особой чистоты), выпускаемый по ГОСТ 19670-74;
- ацетон (ч.д.а.), выпускаемый по ГОСТ 2603-79;
- бромалканы C₂-C₆ (бромэтан, 1-бромпропан, 1-бромбутан, 1-бромпентан, 1-

5 бромгексан), выпускаемые согласно ГОСТ 2658-75, ТУ 6-09-975-84, ТУ 6-09-240-83, ТУ 6-09-988-84, ТУ 6-09-503-83 соответственно;

- диэтиловый эфир (ч.д.а.), выпускаемый согласно ТУ 2600-001-43852015-10;
- магниевая стружка МГС-99, выпускаемая по ТУ25.45.30-006-43055164-2017;
- петролейный эфир (ч), выпускаемый по ГОСТ 11992-66;
- 10 - индикаторная бумага (лакмус), выпускаемая по ГОСТ 4919.1-2016;
- соляная кислота (ч), выпускаемая по ГОСТ 3118-77.

На фиг. 1 и 2 представлены ЯМР ¹³C и ЯМР ¹H спектры диэтил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида.

15 На фиг. 3 и 4 представлены ЯМР ¹³C и ЯМР ¹H спектры дипропил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида.

На фиг. 5 – хроматограмма фракции образца, включающего в себя трассеры диэтил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксид – (I) и дипропил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксид.

20 На фиг. 6 - масс-спектры трассера диэтил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида.

На фиг. 7 - масс-спектры трассера дипропил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида.

Получение трассера на основе фосфиноксидов включает в себя следующие стадии:

1. В уксусном ангидриде растворяют трёххлористый фосфор до образования 5 %-ного по массе раствора.

25 2. К раствору треххлористого фосфора в уксусном ангидриде прикапывают ацетон в количестве двух мольных эквивалентов по отношению к треххлористому фосфору и выдерживают полученную реакционную смесь при 50°C в течение 12 час.

3. При давлении 0,05-0,2 атм и температуре до 50°C из реакционной смеси проводят отгонку уксусного ангидрида с получением 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксида.

35 4. В отдельном сосуде готовят 1,3 молярный безводный раствор алкил бромида R-Br, где R – алкильный заместитель с длиной углеводородной цепи C₂ – C₆ в диэтиловом эфире, к которому добавляется один мольный эквивалент магниевой стружки. Смесь выдерживают при температуре кипения 34-35°C до полного растворения магния и получения 1,3 мольного раствора R-MgBr.

5. 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксид растворяют в минимальном количестве диэтилового эфира, при комнатной температуре добавляют два мольных эквивалента раствора R-MgBr и выдерживают полученную смесь при перемешивании в течение 1 часа.

40 6. К полученному раствору добавляют эквивалентное объёму смеси количество дистиллированной воды, по индикаторной бумаге соляной кислотой доводят pH среды до 1 и проводят экстракцию органической фазы петролейным эфиром, объём которого эквивалентен объёму смеси водной и органической фазы.

45 Таким образом производят получение трассера диалкил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида в среде петролейного эфира.

Пример получения трассера на основе диэтил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида.

1. 10 г трёххлористого фосфора растворяют в 175,6 мл уксусного ангидрида.

2. К раствору трёххлористого фосфора по каплям при комнатной температуре добавляют 10,76 мл ацетона. Реакционную смесь нагревают до 50°C и оставляют при интенсивном перемешивании на 12 час.

3. При пониженном давлении 0,05-0,2 атм и температуре до 50°C из реакционной смеси проводят отгонку уксусного ангидрида с получением около 13 г 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксида.

4. В отдельном стеклянном сосуде 11,1 мл бромэтана смешивают с 100 мл диэтилового эфира и добавляют к полученному раствору 3,5 г магниевой стружки. Смесь выдерживают при кипении 34-35°C до полного растворения магния и получения 1,3 мольного раствора этилмагнийбромид (C_2H_5-MgBr).

5. Далее 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксид растворяют в минимальном количестве диэтилового эфира и по каплям добавляют к полученному раствору этилмагний бромид (C_2H_5MgBr) в диэтиловом эфире. Реакционную массу выдерживают при интенсивном перемешивании при 25°C в течение 1 час.

6. К полученному раствору добавляют 150 мл дистиллированной воды, доводят рН среды до 1 раствором концентрированной соляной кислоты и проводят экстракцию органического слоя раствором петролейного эфира пятью порциями по 50 мл.

Готовый к использованию продукт (трассер) представляет из себя раствор диэтил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида в среде петролейного эфира. Выход диэтил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида составил 87 %.

Пример получения трассера на основе дипропил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида. 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксид получают аналогично случаю, описанному в примере 1, повторяя шаги 1-3.

1. К 10 г трёххлористого фосфора растворяют в 175,6 мл уксусного ангидрида.

2. К раствору трёххлористого фосфора по каплям при комнатной температуре добавляют 10,76 мл ацетона. Реакционную смесь нагревают до 50°C и оставляют при интенсивном перемешивании на 12 час.

3. При пониженном давлении 0,05-0,2 атм и температуре до 50°C из реакционной смеси проводят отгонку уксусного ангидрида с получением около 13г 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксида.

4. В отдельном стеклянном сосуде 13,2 мл 1-бромпропана смешивают с 100 мл диэтилового эфира и добавляют к полученному раствору 3,5 г магниевой стружки. Смесь выдерживается при кипении 34-35°C до полного растворения магния и получения 1,3 мольного раствора пропилмагнийбромид (C_3H_7-MgBr).

5. Далее 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксид растворяют в минимальном количестве диэтилового эфира и по каплям добавляют к полученному раствору пропилмагнийбромид (C_3H_7MgBr) в диэтиловом эфире. Реакционную массу выдерживают при интенсивном перемешивании при 25°C в течение 1 час.

6. К полученному раствору добавляют 150 мл дистиллированной воды, доводят рН среды до 1 раствором концентрированной соляной кислоты и проводят экстракцию органического слоя раствором петролейного эфира пятью порциями по 50 мл.

Готовый к использованию продукт (трассер) представляет из себя раствор дипропил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида в среде петролейного эфира. Выход диэтил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида составил 94 %.

В рамках данного изобретения анализ проб пластовой воды на наличие синтезированных трассеров – фосфиноксидов включает в себя стадию пробоподготовки, в течение которой образец пластовой воды подвергается деэмульгированию и

фильтрации от остаточных количеств нефти, и непосредственно анализ методом газовой или жидкостной хроматографии в комбинации с одним из следующих методов: масс-спектрометрия (МС), УФ-видимая спектрофотометрия, ИК-спектрофотометрия, рамановская спектроскопия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

5 Пример анализа образца водной фазы нефтяного месторождения на содержание дипропил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфинооксида и диэтил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфинооксида.

К образцу предварительно добавляется деэмульгатор «Диссольван-4411» или его аналог в количестве 0,2 мг/кг, проба перемешивается в течение 15 мин и фильтруется на фильтре «синяя лента». Далее полученный образец анализируется с использованием газowego хромато-масс-спектрометра GCMS 2010 Plus Shimadzu (Япония) с неполярной капиллярной колонкой «Thermo 260F142P» (30 м – длина, 0,25 мм – диаметр, толщина слоя фазы – 1 мкм, газ носитель – гелий) и электронной ионизацией образцов.

Идентификация компонентов проводится с использованием библиотеки масс-спектров NIST-11, включающей 212961 индивидуальных соединений. Хроматограмма и масс-спектры, полученные в результате проведения анализа представлены на фиг. 5, 6, 7.

В инжектор при температуре 220°C вводится 0,1 мкл образца, который при скорости потока газа-носителя в колонке (гелий) – 1,5 мл/мин, начальной температуре колонки 100°C со скоростью нагрева 2°C/мин до 200°C, проходит разделение на неполярной капиллярной колонке с электронно-ионным ионизатором при температуре источника ионов 220°C.

Полученные данные говорят о возможности совместного определения синтезированных трассеров вне зависимости друг от друга. Коэффициент разделения пиков на хроматограмме составил 1,06, а коэффициент разрешения ≈ 31 .

25 Таким образом данное изобретение позволяет существенно расширить линейку используемых на данный момент трассеров, анализируемых методом масс-спектрометрии, соединениями класса фосфинооксидов, получаемых по упрощённой методике двухстадийного синтеза, легко анализируемых методами ГХ и ЖХ с высокими коэффициентами разрешения.

30

(57) Формула изобретения

Способ получения трассеров класса фосфинооксидов, включающий растворение в уксусном ангидриде трёххлористого фосфора до образования 5%-ного по массе раствора, затем к раствору трёххлористого фосфора в уксусном ангидриде прикапывают ацетон в количестве двух мольных эквивалентов по отношению к трёххлористому фосфору и выдерживают полученную реакционную смесь при температуре 50°C в течение 12 ч, далее при давлении 0,05-0,2 атм и температуре до 50°C из реакционной смеси проводят отгонку уксусного ангидрида с получением 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксида, затем в отдельном сосуде приготавливают 1,3 молярный безводный раствор алкилбромида R-Br, где R – алкильный заместитель с длиной углеводородной цепи C₂-C₆ в диэтиловом эфире, к которому добавлен один мольный эквивалент магниевой стружки, с выдерживанием смеси при температуре кипения 34-35°C до полного растворения магния и получения 1,3 мольного раствора R-MgBr, после чего осуществляют растворение 3,3,5-триметил-2-хлор-1,2-оксафосфолен-2-оксида в минимальном количестве диэтилового эфира, при комнатной температуре добавляют два мольных эквивалента раствора R-MgBr и выдерживают полученную смесь при перемешивании в течение 1 ч, затем к полученному раствору добавляют эквивалентный объём смеси дистиллированной воды, по индикаторной бумаге соляной кислотой

доводят рН среды до 1 и проводят экстракцию органической фазы петролейным эфиром, объём которого эквивалентен объёму смеси водной и органической фазы, с получением трассера диалкил-(2-метил-4-оксопент-2-ил) фосфиноксида в среде петролейного эфира.

5

10

15

20

25

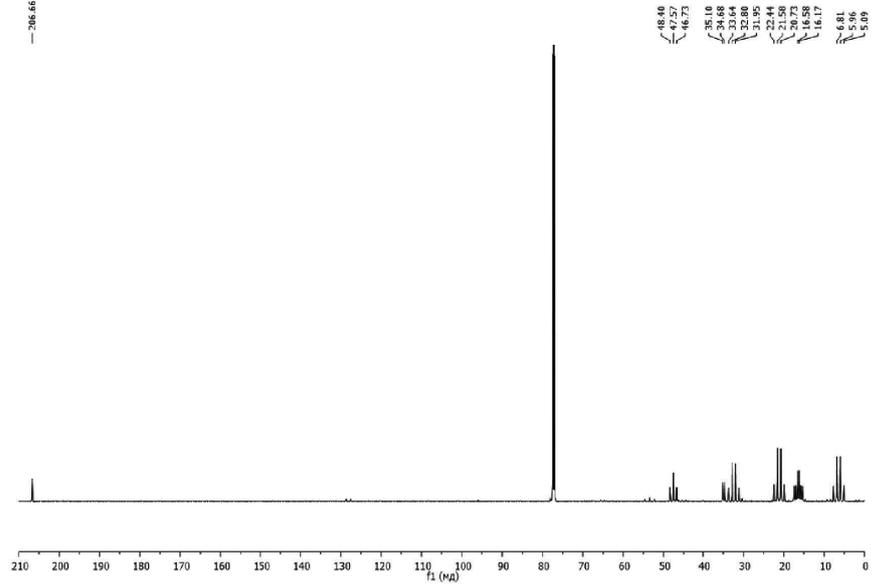
30

35

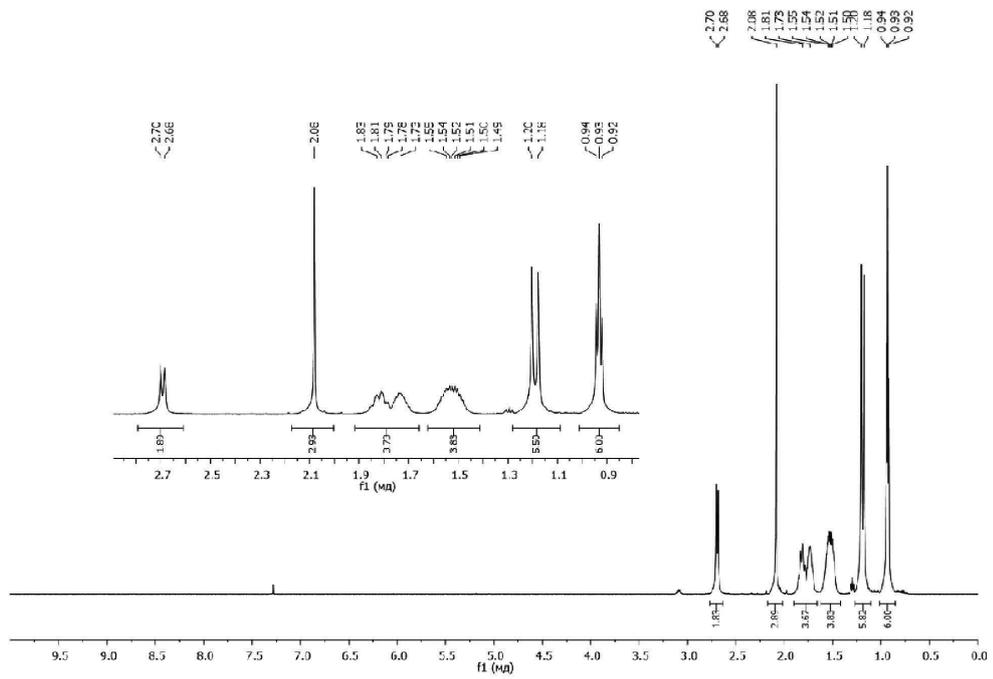
40

45

1

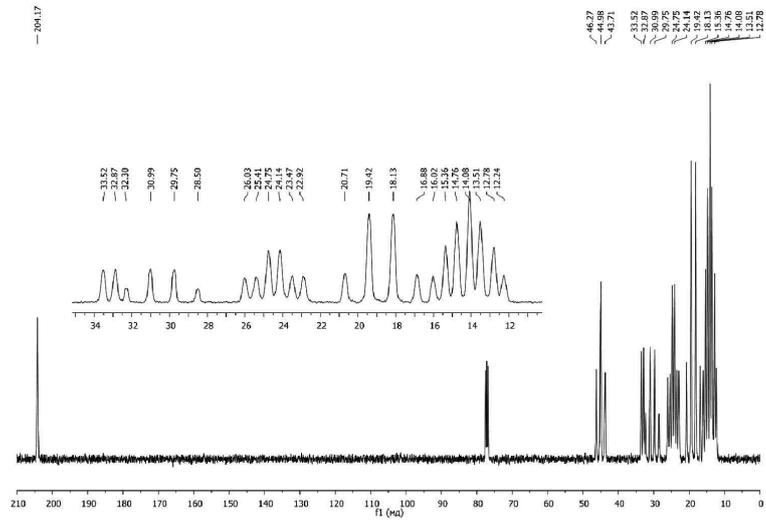


Фиг. 1

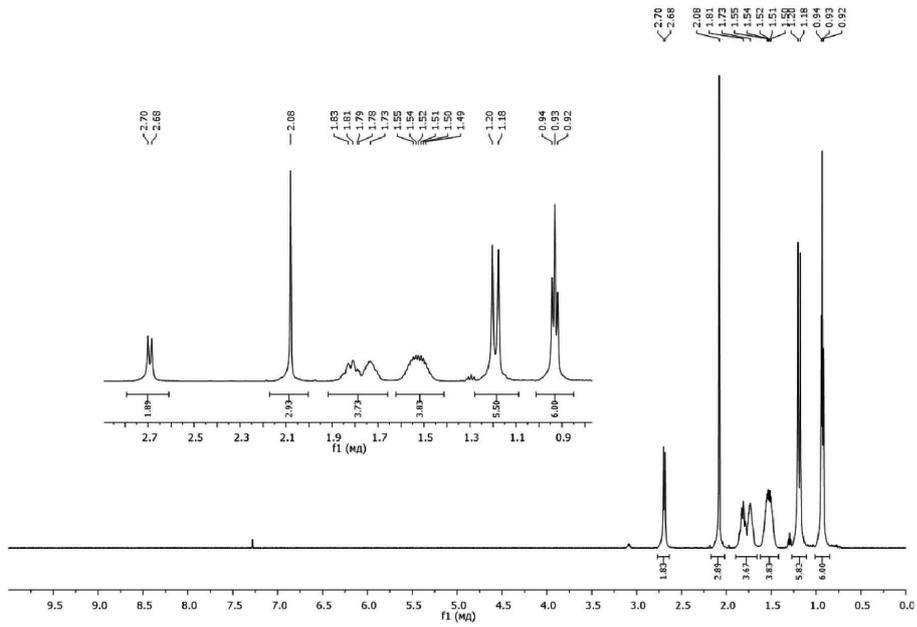


Фиг. 2

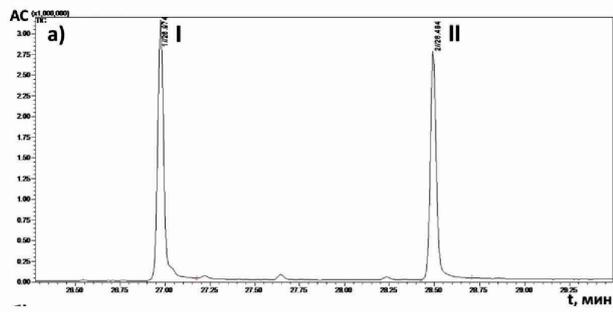
2



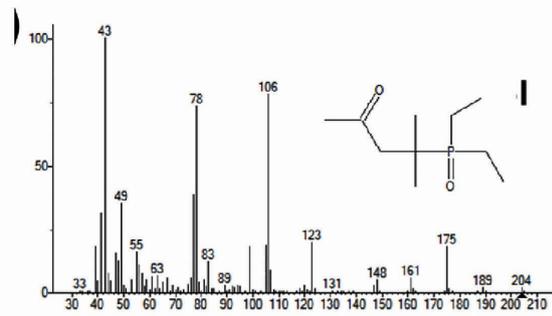
Фиг. 3



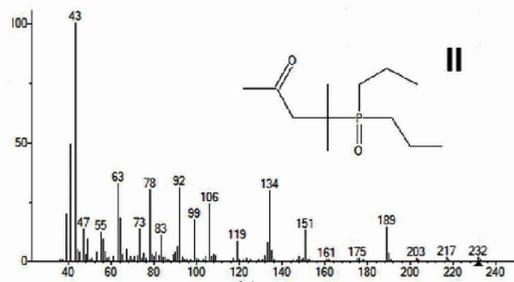
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7