

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202092211** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.02.19

(51) Int. Cl. *C09K 8/584* (2006.01)
C09K 8/588 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2019.03.28

(54) КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ СПОСОБА ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

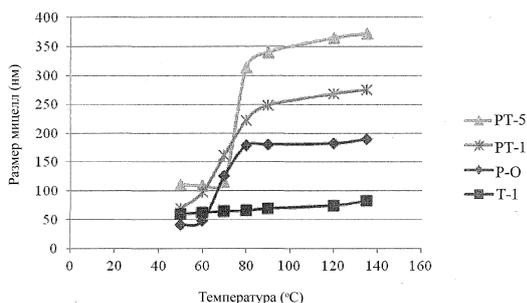
(31) P1800111; P1900096
(32) 2018.03.29; 2019.03.27
(33) HU
(86) PСТ/HU2019/050013
(87) WO 2019/186218 2019.10.03

(72) Изобретатель:
**Барта Ласо, Пушкаш Шандор, Дудаш
Йожеф, Надь Роланд, Вагё Арпад,
Лакатос Иштван Янош, Тёрё Мариа
(HU)**

(71) Заявитель:
**МОЛ МАДЬЯР ОЛАЙ- ЭШ
ГАЗИПАРИ НЬИЛЬВАНОСАН
МЮКЁДЁ РЕСВЕНЬТАРШАШАГ
(HU)**

(74) Представитель:
Хмара М.В. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к композиции для способа повышения нефтеотдачи, которая содержит (a) одно или более анионных противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ; (b) одно или более неионогенных поверхностно-активных веществ на основе растительных жирных кислот (или их синтетических аналогов); (c) необязательно один или более косурфактантов, предпочтительно коммерчески доступных; (d) необязательно один или более агентов со свойством фазового переноса, предпочтительно спирт; и (e) полиакриламид в качестве модификатора текучести.



A1

202092211

202092211

A1

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ СПОСОБА ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к композиции для использования в
5 способе повышения нефтеотдачи, которая содержит:

(a) одно или более анионных противоионно-связанных димерных (англ.
"cocogem" от counterion-coupled gemini) поверхностно-активных веществ
(сурфактантов);

(b) одно или более неионогенных поверхностно-активных веществ
10 (сурфактантов) на основе растительных жирных кислот (или их синтетических
аналогов);

(c) необязательно – один или более косурфактантов, предпочтительно
коммерчески доступных, таких как, в частности, продукт реакции жирных кислот или
растительных масел, содержащих от 16 до 20 атомов углерода, например –
15 олеиновой кислоты или смешанных жирных кислот рапса и подсолнечника, и
полиэтиленгликоля (со средней молекулярной массой в диапазоне от 200 до 600),
предпочтительно – сложный эфир олеиновой кислоты и PEG-300;

(d) необязательно – один или более агентов фазового переноса,
предпочтительно – спирт;

20 (e) полиакриламид в качестве модификатора текучести.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Перспективные варианты химических способов повышения нефтеотдачи
(далее обозначенных как EOR; от англ.: enhanced oil recovery), основанных на
инfiltrации нефтяных пластов текучей средой (флюидом), отличаются тем, что
25 после применения стандартных способов нефть, оставшаяся в нефтяном пласте,
вытесняют из породы-коллектора в нефтяную скважину посредством инъекции
водных растворов поверхностно-активных веществ, которые снижают межфазное
натяжение на границе между нефтью и водой. Во время извлечения нефти водные
растворы (полимер-сурфактантные растворы), содержащие поверхностно-активные
30 вещества и полимер, регулирующий текучесть, высвобождают и растворяют с
поверхности и пор нефтесодержащей породы остаточную сырую нефть, которую

доставляют на поверхность через эксплуатационные скважины в форме нефти (из нефтяной основы) или эмульсии.

Одним из важных условий успешного осуществления этих способов является то, что растворы полимеров и поверхностно-активных веществ должны эффективно эмульгироваться и вытеснять нефть с поверхности пор нефтесодержащей породы. Другим важным условием превосходной эффективности способов является то, что раствор полимера и поверхностно-активного вещества должен иметь относительно высокую вязкость и вязкоупругие реологические свойства, то есть с реологической точки зрения необходимо, чтобы он относился к типу растворов, разжижающихся при сдвиге. Третьим важным условием получения высокоэффективных полимер-сурфактантных растворов является высокая биологическая, химическая и термическая стабильность вытесняющего раствора. В результате увеличения глубины бурения и, вследствие этого, повышения значений температур до 100°C все более важной среди этих условий становится роль высокотемпературной химической и термической стабильности вытесняющих текучих сред (флюидов).

Из-за постоянного ужесточения требований к качеству в течение двух последних десятилетий было разработано много новых поверхностно-активных веществ и композиций для дальнейшего усовершенствования полимер-сурфактантных композиций и отдельных компонентов полимер-сурфактантных способов. Основными целями разработки были дальнейшее повышение эффективности, температуры и термической стабильности и снижение удельной стоимости использования. Из-за отсутствия композиций с достаточно высокой термической стабильностью до сих пор не было описано экономически выгодных решений для повышения нефтеотдачи из нефтяных пластов с температурой выше 100°C, которые находятся в более глубоких слоях, чем разрабатываемые в настоящее время месторождения. Большинство композиций на основе поверхностно-активных веществ, которые были разработаны для полимер-сурфактантных способов, отличались использованием по меньшей мере одного неионогенного поверхностно-активного вещества, одного или более ионогенных поверхностно-активных веществ и полимера, модифицирующего текучесть, а также комбинации вспомогательных агентов, таких как антиоксидантные агенты, агенты, поглощающие кислород, и растворители.

В недавно разработанных композициях для способов повышения нефтеотдачи, основанных на инфильтрации текучей средой, обычно используют

следующие анионные или катионные поверхностно-активные вещества. Среди давно используемых алкиларилсульфонатов и алкилбензолсульфонатов наиболее предпочтительными типами являются содержащие линейные, преимущественно насыщенные алкильные группы, содержащие от 10 до 14 атомов углерода, с использованием которых при низкой критической концентрации мицеллообразования (далее обозначенной как СМС; от англ.: critical micelle-forming concentration; в характерном случае – от 1 г/л до 150 г/л) можно получить значения коэффициента межфазного натяжения (далее обозначенного как IFT; от англ.: interfacial tension), лежащие в диапазоне от 10^{-1} мН/м до 10^{-2} мН/м, на границе раздела нефть/вода. Обзор наиболее распространенных поверхностно-активных веществ, используемых в технологии химического повышения нефтеотдачи, приведен в публикации С. Negin et al., "Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery". (Petroleum (2017) vol. 3, no. 2, pp. 197-211). Также широко используют N-этоксисульфонаты, альфа-олефинсульфонаты и алкилполиалкоксиалкилсульфонаты, например – раскрытые в патентной публикации US 5110487.

В составе новых композиций поверхностно-активных веществ появились анионные димерные поверхностно-активные вещества, которые способны значительно снизить IFT до значений, лежащих в диапазоне от 10^{-2} мН/м до 10^{-3} мН/м, даже при использовании в низких концентрациях (в характерном случае – от 0,5 г/л до 10 г/л). Их термическая стабильность характеризуется тем фактом, что было показано, что их предыдущие версии являлись стабильными при использовании при температуре пласта, лежавшей в диапазоне от 75°C до 100°C.

На практике ионогенные поверхностно-активные вещества обычно используют в комбинации с неионогенным поверхностно-активным веществом и другими известными добавками, дающими дополнительный эффект, то есть их используют в форме композиций. Например, согласно заявке на патент США US 20090107681, за счет использования композиции, содержащей стандартный неионогенный эмульгатор алкилфенолэтоксилатного типа, была повышена устойчивость модифицирующих текучесть полиакрилатов к солям в водных растворах.

Согласно патенту US 5110487, композицию, содержащую простые алкилфенолполиоловые эфиры и альфа-олефинсульфонаты, использовали для снижения вязкости эмульсий типа нефть/вода и повышения подвижности

мультифазной текучей среды, образующейся в процессе вытеснения. Недостатком этих конечных продуктов является то, что допустимые пределы были достигнуты лишь для немногих из многочисленных требуемых свойств, что является лишь частичным решением, которое само по себе остается недостаточным для обеспечения экономичности способа.

Для повышения эффективности композиций поверхностно-активных веществ с водным вытесняющим раствором поверхностно-активного вещества часто смешивают компонент, повышающий pH. Например, согласно патенту US 6022834, для увеличения добычи сырой нефти, содержащей кислотные функциональные группы природного происхождения, к вытесняющему раствору, содержащему натриевые соли бензолсульфонатов, алкилбензолэтоксилаты и регулирующий вязкость полиакрилатный полимер, примешивали от 0,6 масс. % до 1,5 масс. % NaOH. При таком избытке щелочи pH раствора поверхностно-активных веществ повышался до уровня, лежавшего выше 10, что во время инфильтрации приводило к реакции сильнощелочного раствора с природными карбоновыми кислотами, содержащимися в нефти, с образованием поверхностно-активных органических солей натрия, которые были способны к образованию вытесняющей текучей среды с ультранизким межфазным натяжением. Недостатком этого способа является то, что использование сильной неорганической щелочи может привести к выраженной структурной деструкции материала горной породы в нефтеносном слое, что может помешать извлечению остаточной нефти.

Согласно патентам US 7556098 и US 7998911, при использовании вместо обычных неионогенных поверхностно-активных веществ комбинации поверхностно-активных веществ типа обладающих низкой термической стабильностью амфотерных соединений растительных жирных кислот и бетаина и алкилбензолсульфонатной натриевой соли было достигнуто ультранизкое межфазное натяжение на границе раздела нефть/пластовая вода, которое лежало ниже указанного диапазона от 10^{-2} мН/м до 10^{-3} мН/м. Согласно цитируемым патентам, было показано, что композиция поверхностно-активных веществ с низкой концентрацией поверхностно-активных веществ и высоким содержанием соли была пригодной для вытеснения сырой нефти из мелких пор нефтеносных пород. Недостатком таких композиций поверхностно-активных веществ является то, что их невозможно использовать при гетерогенных размерах пор и в высокотемпературных пластах-коллекторах с температурой выше 100°C.

В характерном случае в качестве неионогенных поверхностно-активных веществ используют специфические соединения, которые уже давно известны в промышленности, производящей детергенты, или в косметической промышленности, или которые использовали при производстве смазочных средств, или их усовершенствованные варианты. Особенно часто использовали простые алкилфеноловые эфиры, простые эфиры жирных спиртов и полиалкиленгликолей и сложные полиоловые эфиры жирных кислот с конкретной молекулярной структурой. Возможность их использования ограничена разложением при температурах, лежащих в диапазоне от более чем 60°C до 90°C, и, соответственно, снижением их растворимости в воде.

В заявка на патент US 20140096967 описаны композиция и способ извлечения остаточных углеводородов из слоев-коллекторов. В описанном решении снижение межфазного натяжения (IFP) и повышение эффективности добычи углеводородов достигнуто за счет использования анионных димерных поверхностно-активных веществ, необязательно – в комбинации с другими известными поверхностно-активными веществами или полимерами. Это решение в нескольких аспектах отличается от настоящего изобретения. В цитируемом документе указаны димерные поверхностно-активные вещества, в которых поверхностно-активные элементы ковалентно связаны с концевой группой, тогда как в противоположно-связанных димерных поверхностно-активных веществах по настоящему изобретению два или более ионных мономерных поверхностно-активных веществ соединены не ковалентным, а скорее ионным «разделительным» элементом (то есть, соединительный элемент (линкер) содержит противоположные части, несущие заряды, противоположные головным группам мономерных поверхностно-активных веществ). Кроме того, в цитируемом документе предложено повышение эффективности выбранного способа повышения нефтеотдачи за счет использования композиции, содержащей поверхностно-активное вещество анионного типа, выбранное только по таким свойствам, как устойчивость к солям, поверхностная активность и вязкость при определенных условиях, и любое другое известное поверхностно-активное вещество и полимер. Практический опыт показал, что успешные полимер-сурфактантные композиции должны соответствовать требованиям ко многим другим свойствам, таким как достаточно высокая эмульгирующая способность, значительный эффект вытеснения нефти из реальных горных пород или растворимость в пластовой воде и углеводородах. В противоположность этому, композиция по настоящему изобретению содержит

анионное противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество, химически новую смесь неионогенных поверхностно-активных веществ и полимер, повышающий вязкость, для повышения эффективности добычи углеводородов, при этом выгодно используются возникающие синергические взаимодействия.

5 Благодаря положительным и отрицательным взаимодействиям в этой мультикомпонентной композиции авторы изобретения смогли использовать более широкий диапазон свойств, которые можно оценивать при анализе пригодности для использования при оптимизации композиции. Другим недостатком решения согласно цитируемому документу является отсутствие измеренных доказательств

10 совместимости анионной димерной композиции с другими типами поверхностно-активных веществ. Еще одним важным различием между процитированным документом и настоящим изобретением является то, что в процитированном документе отмечен только синергический эффект взаимодействия между использованным анионным димерным поверхностно-активным веществом и

15 недимерным поверхностно-активным веществом, тогда как важным признаком настоящего изобретения является наличие синергического эффекта между противоионно-связанным димерным поверхностно-активным веществом и использованным полимером и неионогенным поверхностно-активным веществом; этот признак не указан в процитированном документе.

20 Согласно Международной патентной публикации WO 2008/052015, сополимеры, содержащие водорастворимые диспергирующие и эмульгирующие продукты реакции, преимущественно – на основе полиакриловой кислоты, можно использовать для инфильтрации в EOR способе. Полимерные структуры, содержащие гидрофильные и гидрофобные группы, в различных молярных

25 соотношениях получали во время функционализации сополимера. Таким образом можно создать молекулярную структуру, содержащую функциональные группы, способные формировать анионные, катионные, неионогенные или амфотерные ионные пары. Показано, что полученный при этом мультифункциональный полимер, кроме того, что он является модификатором вязкости, то есть выполняет функцию

30 регулирования подвижности, также пригоден для мобилизации остаточной нефти в слое-коллекторе и, соответственно, для повышения коэффициента нефтеотдачи при добыче нефти. Однако композиция, содержащая описанный сополимер, фундаментально отличается от композиции и идеи настоящего изобретения. Недостатком композиции согласно процитированному документу является то, что

35 она может снижать межфазное поверхностное натяжение на границе раздела нефти

и воды только до значений IFT, лежащих в диапазоне от 0,1 мН/м до 15 мН/м, тогда как согласно обширному практическому опыту для обеспечения адекватного коэффициента нефтеотдачи необходимы значения, лежащие по меньшей мере ниже $IFT = 0,01$ мН/м.

5 Roland Nagy et al. [„Harmadlagos kőolaj-kitermelésre alkalmas tenzidek kiválasztási módszerei” (Methods of Selection of Surfactants for Tertiary Oil Recovery), Műszaki Szemle (Technical Review), 63 (2014) 26-33] описали использование предпочтительной комбинации способов для оценки влияния EOR. Однако в процитированном документе не раскрыта полимер-сурфактантная композиция по
10 настоящему изобретению, содержащая анионные противоионно-связанные димерные поверхностно-активные вещества, и, соответственно, нет указания на синергическое взаимодействие между анионным противоионно-связанным димерным поверхностно-активным веществом и полимером.

 В заявке на патент US 20160200963 посредством термически
15 инициированной радикальной сополимеризации смесей, состоявших из 20-30 мол. % N,N-диалкил-N,N-диаллиламмониевой соли, 20-40 мол. % анионного мономера и 35-40 мол. % неиногенного мономера и других сходных мономеров, была получена водная полимерная композиция дисперсионного типа, которая была применена в концентрации, лежавшей в диапазоне от 0,01 масс. % до 5,0 масс. %, в пластовой
20 воде или синтетической морской воде с температурой, лежавшей в диапазоне от 120°C до 190°C, в способе третичной инфильтрационной экстракции. Полимерную композицию, способную одновременно диспергировать сырую нефть и улучшать свойства текучести, при необходимости дополняли другими известными вспомогательными веществами, выполнявшими различные функции, и было
25 показано, что ее устойчивость против термического и оксидативного разложения была удовлетворительной. Вследствие указанного различия в составе композиция, раскрытая в процитированном документе, также фундаментально отличается от настоящего изобретения. Кроме того, в качестве недостатка описанного решения следует отметить, что предложенный раствор является слишком дорогим из-за
30 сочетанной концентрации мультифункциональной полимерной композиции и рекомендованных дополнительных вспомогательных веществ. Кроме того, не было продемонстрировано выгодное взаимодействие между компонентами композиции, повышающее эффективность. Другим недостатком является то, что при использовании водной дисперсии диспергированные частицы полимера могут
35 отфильтровываться в поры нефтеносной породы, что повышает сопротивление

нефтеносной породы потоку жидкости и, соответственно, увеличивает затраты энергии на выкачивание при добыче нефти.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

5 Фиг. 1: Распределение по размеру частиц композиции и основных компонентов полимер-сурфактантных композиций РТ-1 и РТ-5 по настоящему изобретению, растворенных в пластовой воде из месторождения Alguo при 80°C. На рисунке Р-0 – это чистый раствор полимера, а Т-1 – раствор поверхностно-активного вещества без полимера.

10 Фиг. 2: Изменение размера мицелл как функция повышения температуры в водных растворах, содержащих только полимер, только поверхностно-активное вещество и полимер-сурфактантную композицию по настоящему изобретению. На рисунке Р-0 иллюстрирует изменение размера мицелл в чистом растворе полимера, в растворах РТ-1 и РТ-5, которые являются полимер-сурфактантными композициями по настоящему изобретению, и в растворе Т-1, который является
15 раствором поверхностно-активного вещества, не содержащим полимера.

Фиг. 3: Состав полимер-сурфактантных композиций, содержащих различные массовые доли композиций на основе анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества и неионное поверхностно-активное
20 вещество Т-1 и корреляция с эффективностью вытеснения нефти в лабораторных условиях, которая доказывает синергическое взаимодействие между компонентами.

ПРОБЛЕМА, КОТОРАЯ ДОЛЖНА БЫТЬ РЕШЕНА БЛАГОДАРЯ НАСТОЯЩЕМУ ИЗОБРЕТЕНИЮ

Способ повышения нефтеотдачи, также называемый третичным способом добычи нефти, требует использования химических веществ, более конкретно –
25 полимер-сурфактантных растворов, которые соответствуют некоторым техническим условиям:

1. Полимер-сурфактантные композиции должны оказывать высокий эмульгирующий эффект и эффект вытеснения нефти с поверхности пор горных пород; для достижения этого предпочтительно, чтобы образующиеся мицеллы
30 имели относительно большой размер.

Также в данной публикации отмечено, что высокий нефтевытесняющий эффект значительно повышается за счет синергического эффекта, показанного на Фиг. 3.

2. Полимер-сурфактантные композиции должны иметь относительно высокую вязкость и, неожиданно, вязкоупругие реологические свойства, то есть они должны с реологической точки зрения быть разжижающимися при сдвиге.

3. Необходима высокая физическая и химическая стабильность вытесняющего раствора (в частности, устойчивость в отношении нефти, пластовой воды, газоустойчивость, солеустойчивость).

4. Необходимо обеспечить термическую стабильность полимер-сурфактантных композиций: до сих пор из-за отсутствия композиций с достаточно высокой термической стабильностью не описано экономически выгодных решений для повышения нефтеотдачи из нефтяных пластов с температурой, превышающей 100°C, которые лежат в более глубоких слоях, чем пласты, разрабатываемые в настоящее время.

5. Из экологических и технологических соображений следует снижать количество поверхностно-активных веществ, используемых в нефтяных пластах-коллекторах (в случае использования слишком большого количества поверхностно-активных веществ возможность их отделения от нефти снижается, становится трудной или экономически невозможной); для этого следует снижать величину критической концентрации мицеллообразования (это необходимо для снижения общего количества используемых поверхностно-активных веществ).

6. Для того чтобы иметь возможность деформировать поверхность раздела вода-нефть с использованием низких концентраций для облегчения проникновения в поры нефтеносной породы, поверхностное натяжение на границе раздела вода-нефть (IFT) необходимо снизить до целевого значения, лежащего в диапазоне от примерно 10^{-2} мН/м до примерно 10^{-3} мН/м.

7. Для того чтобы снизить количество адсорбированного на поверхности нефтеносной породы материала и иметь высокий потенциал десорбции (для получения так называемого обратимого поверхностно-активного вещества), необходимо соответствующее регулирование свойств адсорбции/десорбции.

8. Еще одним критерием соответствия является стабильность при температуре слоя коллектора - по меньшей мере при 100°C в течение по меньшей мере одного года.

ОТКРЫТИЕ СОГЛАСНО НАСТОЯЩЕМУ ИЗОБРЕТЕНИЮ

5 Для достижения указанных выше целей авторы изобретения провели систематическую экспериментальную работу, которая привела к настоящему изобретению. Неожиданно в ходе этой экспериментальной работы было обнаружено, что при использовании комбинации особой композиции поверхностно-активных веществ и водорастворимого полимера, предпочтительно –
10 полиакриламидного полимера, можно достичь исключительного дополнительного нефтевытеснения (25 ± 5 об. %), а полученная полимер-сурфактантная композиция также обладает неожиданно высокой термической стабильностью.

Это неожиданное дополнительное нефтевытеснение можно объяснить синергическим взаимодействием использованной композиции поверхностно-активных веществ и водорастворимого полиакриламида, которое приводит к
15 образованию экстракрупных смешанных мицелл (то есть мицелл, содержащих два или более поверхностно-активных веществ).

Синергизм подтверждается Фиг. 2, где можно видеть, что размеры мицелл неожиданно увеличились в случае полимер-сурфактантной композиции по
20 настоящему изобретению по сравнению с исходными компонентами. Специалист в данной области техники может ожидать, например, что, если при 80°C для одного компонента размер мицелл равен 60 нм (см. T1, чистая смесь поверхностно-активных веществ), а для другого компонента он равен 180 нм (см. P-0, чистый полимер), то в случае их смешивания среднее значение будет лежать в диапазоне
25 от 60 нм до 180 нм. В противоположность этому авторы изобретения обнаружили увеличение размеров мицелл, обусловленное образованием смешанных мицелл. Кроме того, специалист в данной области техники может ожидать уменьшения размеров мицелл с повышением температуры, приводящего к сниженной термической стабильности; в нашем случае для смешанных мицелл был обнаружен
30 обратный феномен, то есть размер мицелл увеличивался с повышением температуры, а из-за увеличенного размера мицелл также повышалась эффективность нефтевытеснения (см. Таблицу 7).

Кроме того, исключительную термическую стабильность полимер-сурфактантной комбинации по настоящему изобретению можно объяснить образованием экстракрупных и химически стабильных высокорастворимых мицелл, которые в воде при высоких температурах имели средний размер частиц до 1000 нм.

Синергия, приводящая к высокой эффективности и термической стабильности, которую можно было обнаружить в присутствии использованной комбинации полимера и поверхностно-активного вещества, была абсолютно неожиданной, исходя из состава материала и общего опыта.

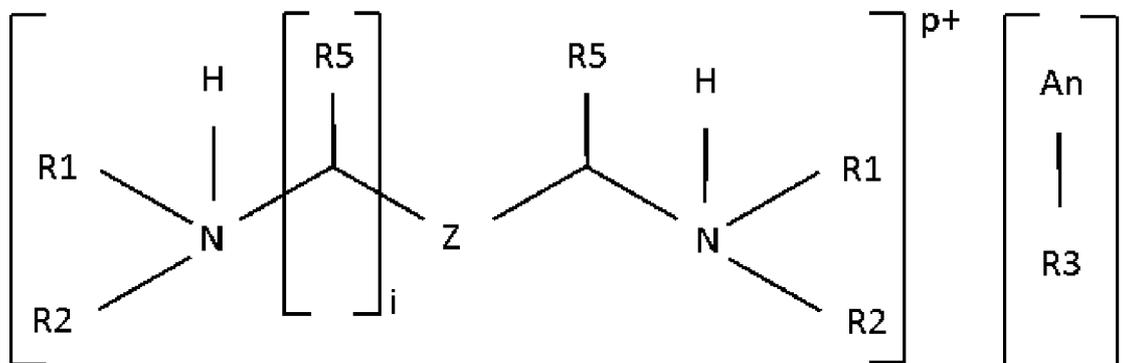
Аторы также обнаружили превосходные вязкоупругие свойства композиции, которые являются выгодными, поскольку такой инфильтрирующий агент «вытягивает» капельки нефти из капилляров (см. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13202-013-0087-5>).

Поэтому настоящее изобретение основано на открытии, состоящем в том, что достижение поставленных технических целей можно обеспечить за счет композиции, содержащей одно или более противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ (сурфактантов); одно или более неионогенных поверхностно-активных веществ (сурфактантов) на основе окисленных растительных жирных кислот (или их синтетических аналогов); необязательно – один или более коммерчески доступных косурфактантов, таких как, в частности, продукт реакции жирной кислоты, содержащей от 16 до 20 атомов углерода, предпочтительно – олеиновой кислоты, или смешанных жирных кислот рапса и подсолнечника, или различных растительных масел и полиэтиленгликоля (со средней молекулярной массой, лежащей в диапазоне от 200 до 600), предпочтительно – сложный эфир олеиновой кислоты и PEG-300 (elain PEG-300; elain – это коммерческое наименование олеиновой кислоты); один или более агентов фазового переноса, предпочтительно – спирт; и водорастворимый полимер, предпочтительно – полиакриламид, в качестве модификатора текучести.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция для способа повышения нефтеотдачи, которая содержит следующие ингредиенты:

а) одно или более анионных противоположно-связанных димерных (cosogem) поверхностно-активных веществ (сурфактантов), выбранных из следующих соединений формулы (I):



5 при этом в формуле

каждый из радикалов R1 и R2 независимо выбран из атома водорода или линейной или разветвленной алкильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 18 атомов углерода, необязательно замещенной гидроксигруппой;

каждый из радикалов R3 независимо выбран из атома водорода; линейной
 10 или разветвленной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 25 атомов углерода, необязательно содержащей межцепную амидную группу; ароматической группы, необязательно замещенной линейной или разветвленной алкильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 25 атомов углерода, предпочтительно – от 5 атомов углерода до 20 атомов углерода, более
 15 предпочтительно – от 5 атомов углерода до 15 атомов углерода, предпочтительно выбранной из группы, состоящей из фенильной группы и дифенилового эфира; или линейной или разветвленной алкенильной, алкадиенильной или алкатриенильной группы, содержащей от 10 атомов углерода до 20 атомов углерода;

Z является линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей
 20 от 1 атома углерода до 18 атомов углерода, необязательно замещенной одной или двумя алкильными группами, содержащими от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, или предпочтительно замещенной циклоалкильной группой, содержащей от 3 атомов углерода до 6 атомов углерода, причем алкиленовая группа необязательно содержит (EO)_n и/или (PO)_m группы, в которых EO является
 25 этиленоксидом, то есть –CH₂CH₂O-, а (PO) является пропиленоксидом, то есть группой –CH(CH₃)CH₂O-, причем n и m независимо являются целыми числами от 0

до 30, и сумма $n + m$ является целым числом от 1 до 30; и/или $[\text{NH}(\text{R}_4)]^+$ четвертичным аммонием, причем R_4 является атомом водорода, алкильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, предпочтительно – метильной или этильной группой;

- 5 R_5 является атомом водорода или алкильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, предпочтительно – метильной или этильной группой;

An выбран из одной или более групп, выбранных из группы, состоящей из SO_3^- , Cl^- или CO_2^- ;

- 10 i является целым числом от 0 до 1;

r является целым числом, равным 2 или 3;

j является целым числом, равным 2 или 3;

- b) одно или более неионогенных поверхностно-активных веществ, которые являются продуктом реакции известного неионогенного поверхностно-активного компонента и одного или более окисленных масел глицеридного типа и/или одного или более C_1 - C_5 -алкиловых сложных эфиров окисленной жирной кислоты, причем окисленное масло глицеридного типа имеет кислотное число, лежащее в диапазоне от 0,7 мг $\text{KOH}/\text{г}$ до 3,0 мг $\text{KOH}/\text{г}$, предпочтительно - от 1,1 мг $\text{KOH}/\text{г}$ до 2,0 мг $\text{KOH}/\text{г}$; а кислотное число C_1 - C_5 -алкилового сложного эфира окисленной жирной кислоты
15
20 лежит в диапазоне от 0,3 мг $\text{KOH}/\text{г}$ до 0,9 мг $\text{KOH}/\text{г}$;

- c) необязательно – один или более косурфактантов, в частности – продукт реакции жирной кислоты, содержащей от 16 до 20 атомов углерода, например – олеиновой кислоты, или смешанных жирных кислот рапса и подсолнечника, или растительных масел и полиэтиленгликоля, имеющего среднюю молекулярную
25 массу, лежащую в диапазоне от 200 до 600), предпочтительно – сложный эфир олеиновой кислоты и PEG-300;

- (d) необязательно – один или более материалов, обладающих свойствами фазового переноса, предпочтительно – спирт, предпочтительно – линейный или разветвленный спирт, содержащий от 1 атома углерода до 12 атомов углерода,
30 предпочтительно – изобутанол или 2-бутоксиэтанол;

(е) в качестве модификатора текучести – полиакриламид, имеющий среднюю молекулярную массу, лежащую в диапазоне от 100000 до 20000000, и гидродинамический размер молекулы, лежащий в диапазоне от 100 нм до 50000 нм, предпочтительно – от 100 нм до 10000 нм, более предпочтительно – от 100 нм до 5000 нм, более предпочтительно – от 100 нм до 1000 нм.

Композиция необязательно может содержать другие известные коммерчески доступные вспомогательные вещества, такие как поглотители свободных радикалов, и/или агенты, препятствующие образованию твердых отложений, и/или комплексообразующие вспомогательные вещества, например, такие как ЭДТА; кроме того, композиция может также содержать другие стабилизирующие агенты, оказывающие эффект повышения растворимости различных вспомогательных средств в воде или нефти, например – сульфат простого эфира жирного спирта или алкилфенолэтоксилат.

2. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества каждый из R1 и R2 независимо выбран из атома водорода, и/или линейной или разветвленной алкильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 8 атомов углерода, или линейной гидроксизамещенной алкильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 3 атомов углерода.

3. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества каждый из R1 и R2 является атомом водорода или алкильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 4 атомов углерода, предпочтительно – метильной группой;

Z является линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, предпочтительно – от 1 атома углерода до 4 атомов углерода;

оба числа p и j равны 2 или 3;

R3 является фенильной группой, замещенной линейной или разветвленной алкильной группой, содержащей от 7 атомов углерода до 10 атомов углерода.

4. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по любому из пунктов с 1 по 3, отличающаяся тем, что в

формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества каждый из R1 и R2 является атомом водорода;

i равно 0;

R5 является метильной группой;

5 оба числа p и j равны 2;

R3 выбран из группы, состоящей из линейной или разветвленной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 18 атомов углерода; предпочтительна разветвленная алкильная или алкенильная группа, содержащая от 1 атома углерода до 18 атомов углерода; более предпочтительна разветвленная алкильная группа, содержащая от 10 атомов углерода до 17 атомов углерода, более предпочтительно – содержащая от 14 атомов углерода до 17 атомов углерода, или вторичная алкильная группа, содержащая от 14 атомов углерода до 17 атомов углерода, или алкенильная группа, содержащая от 14 атомов углерода до 17 атомов углерода;

15 Z является линейной или разветвленной, предпочтительно – разветвленной, алкиленовой группой, содержащей от 1 атома углерода до 10 атомов углерода, предпочтительно – от 1 атома углерода до 7 атомов углерода, содержащей $(PO)_m$ группы, в которых PO является пропиленоксидной группой, то есть группой $-CH(CH_3)CH_2O-$, а m является целым числом от 1 до 5, предпочтительно – от 2 до 4, более предпочтительно – от 2 до 3.

5. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества каждый из R1 и R2 является атомом водорода или алкильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 4 атомов углерода, предпочтительно – метильной группой;

Z является линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 атома углерода до 7 атомов углерода, предпочтительно – от 1 атома углерода до 4 атомов углерода, более предпочтительно – от 2 атомов углерода до 4 атомов углерода или 3 атома углерода;

30 оба числа p и j равны 2 или 3;

R3 выбран из группы, состоящей из линейной или разветвленной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 18 атомов углерода; предпочтительна разветвленная алкильная или алкенильная группа, содержащая от 1 атома углерода до 18 атомов углерода; более предпочтительна разветвленная алкильная группа, содержащая от 10 атомов углерода до 17 атомов углерода, более

предпочтительна вторичная алкильная группа, содержащая от 14 атомов углерода до 17 атомов углерода;

i равно 1; и

R5 является атомом водорода.

5 6. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества R1 и R2 независимо друг от друга выбраны из атома водорода, метильной группы или линейной алкильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 3 атомов
10 углерода, замещенной гидроксильной группой.

7. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества Z является
15 линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, предпочтительно – от 1 атома углерода до 4 атомов углерода, более предпочтительно – от 2 атомов углерода до 4 атомов углерода или 3 атома углерода;

оба числа p и j равны 2 или 3;

20 R3 является фенильной группой, замещенной линейной или разветвленной алкильной группой, содержащей от 7 атомов углерода до 10 атомов углерода.

8. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества R1 и R2 являются атомами водорода;

25 i равно 0;

R5 является метильной группой;

оба числа p и j равны 2;

30 R3 является разветвленной алкильной группой, содержащей от 14 атомов углерода до 17 атомов углерода, или вторичной алкильной группой, содержащей от 14 атомов углерода до 17 атомов углерода, или алкенильной группой, содержащей от 14 атомов углерода до 17 атомов углерода; и

Z является разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 атома углерода до 7 атомов углерода, содержащей $(PO)_m$ группы, а M является целым числом от 2 до 3.

9. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества R1 и R2 являются атомами водорода или метильными группами;

5 Z является линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 атома углерода до 4 атомов углерода, более предпочтительно - от 2 атомов углерода до 4 атомов углерода или 3 атома углерода;

оба числа p и j равны 2 или 3;

10 R3 является вторичной алкильной группой, содержащей от 14 атомов углерода до 17 атомов углерода;

i равно 1; и

R5 является атомом водорода.

15 Предпочтительным вариантом осуществления высокостабильной имеющей мицеллярную структуру полимер-сурфактантной композиции по любому из пунктов с 1 по 9 является такая композиция, в которой анионное противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество

i) состоит из соли 4-(C₁₀-C₁₃-втор-алкил)бензолсульфоновой кислоты, в которой предпочтительно 90% составляет C₁₂-алкил, и диамина или триамина в соотношении, равном 2:1 или 3:1, соответственно, или

20 ii) состоит из соли (C₁₄-C₁₇-втор-алкил)сульфоновой кислоты и диамина или триамина в соотношении, равном 2:1 или 3:1, соответственно, или

iii) состоит из соли (C₁₄-C₁₆-альфа-олефин)сульфоновой кислоты и диамина или триамина в соотношении, равном 2:1 или 3:1, соответственно, или

25 iv) состоит из соли цис-9-октадекановой кислоты и диамина или триамина в соотношении, равном 2:1 или 3:1, соответственно.

30 Следующим предпочтительным вариантом осуществления высокостабильной имеющей мицеллярную структуру полимер-сурфактантной композиции по любому из пунктов с 1 по 9 является такая композиция, в которой анионное противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из следующих материалов или комбинации двух или более из следующих материалов:

- i) анионное противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество в форме соли бис(4-(2-алкил)бензол-сульфонат)-поли(пропиленгликоль)-бис(2-аммоний-пропил)-эфира (DBSJ);
- ii) 2-метилпентан-1,5-диаммоний-бис(4-(втор-алкил)бензолсульфонат);
- 5 iii) 3,3'-имино-бис(N,N-диметилпропиламмоний)-трис(4-(втор-алкил)бензолсульфонат);
- iv) O,O'-бис(2-аминопропил)-полипропиленгликоль-бис(C₁₄-C₁₇-втор-алкансульфонат);
- v) соль бис(C₁₄-C₁₇-втор-алкил)сульфонат)поли(пропиленгликоль)-бис(2-аммоний-пропил)эфира;
- 10 vi) 2-метилпентан-1,5-диаммоний-бис(C₁₄-C₁₇-втор-алкилсульфонат);
- vii) O,O'-бис(2-аминопропил)-полипропиленгликоль-бис(альфа-олефинсульфонат);
- viii) O,O'-бис(2-аминопропил)-полипропиленгликоль-бис(цис-9-октадеканоат).

15 10. Полимер-сурфактантная композиция по любому из пунктов с 1 по 9, отличающаяся тем, что неионогенное поверхностно-активное вещество является продуктом реакции одного или более окисленных растительных масел, или их синтетических аналогов, и/или одного или более сложных (C1-C5)-алкиловых эфиров окисленных жирных кислот, предпочтительно – сложных метиловых эфиров,

20 или их синтетических аналогов, и алканоламина, содержащего от 1 атома углерода до 12 атомов углерода, более предпочтительно – этаноламина, диэтанололамина, триэтанололамина или их комбинации, наиболее предпочтительно – диэтанололамина.

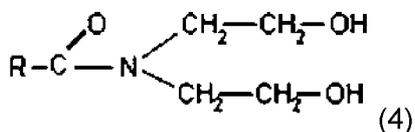
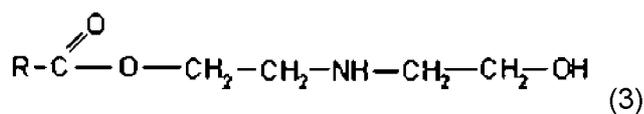
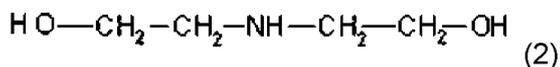
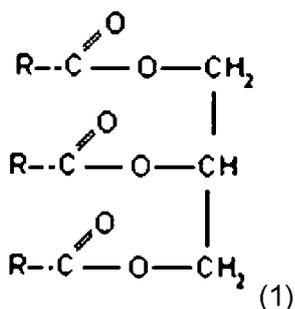
25 11. Полимер-сурфактантная композиция по п. 10, отличающаяся тем, что неионогенное поверхностно-активное вещество, основанное на одном или более растительных маслах, или их синтетических аналогах, и/или на сложном метиловом эфире растительных жирных кислот или их синтетических аналогов, имеет следующий состав:

по меньшей мере 70 масс. % сложного моноэфира (3) жирной кислоты и амида (4) жирной кислоты;

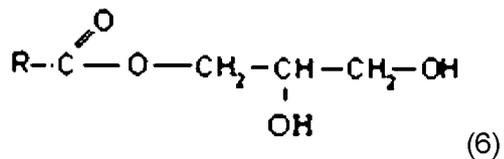
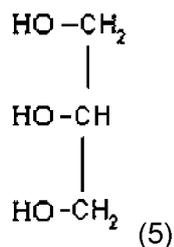
30 до 20 масс. % других продуктов реакции;

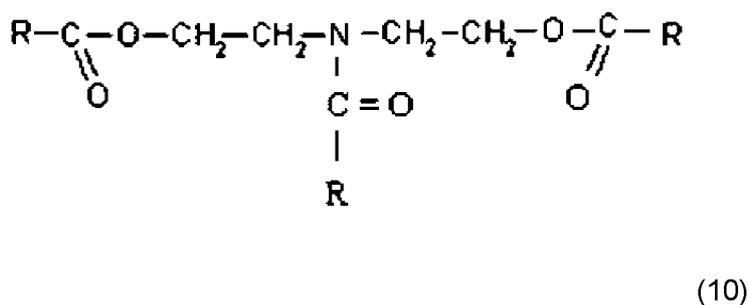
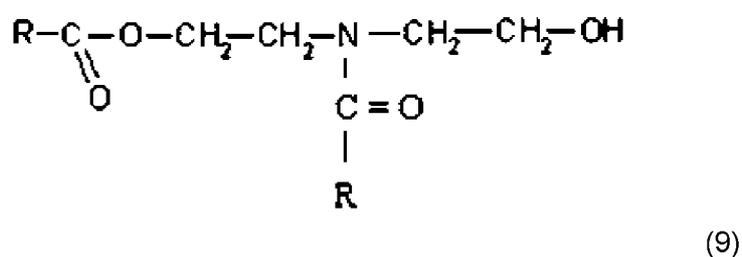
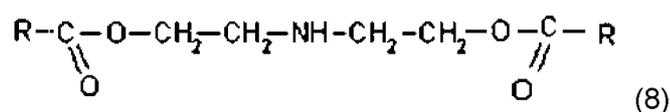
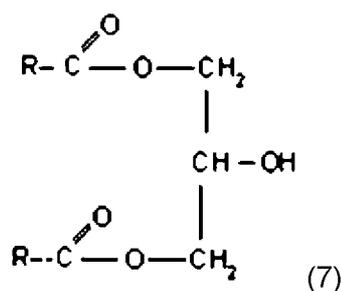
до 25 масс. %, предпочтительно – до 15 масс. %, не вступившего в реакцию исходного материала и побочных продуктов катализатора и других побочных продуктов.

5 Неионогенное поверхностно-активное вещество по п. 11 может дополнительно отличаться тем, что оно основано на окисленном растительном масле или его синтетическом аналоге и содержит материалы, выбранные из следующих компонентов:

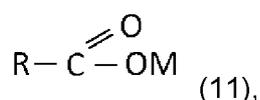


10





5 и

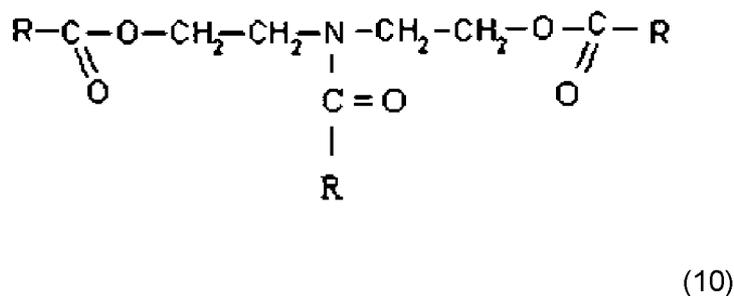
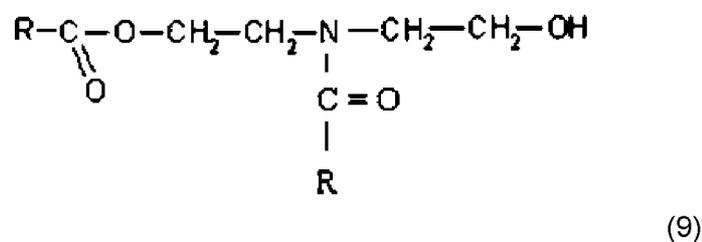
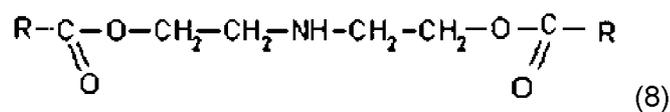
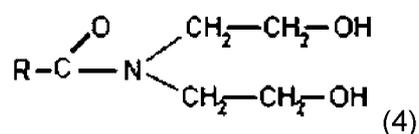
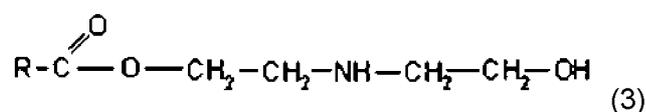
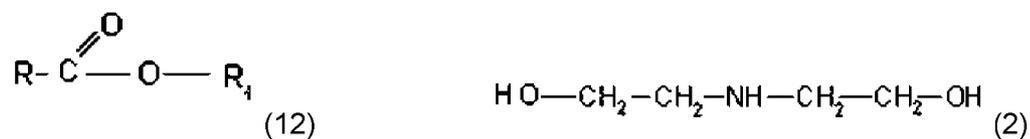


в которых R является линейной насыщенной или ненасыщенной углеводородной цепью, содержащей от 12 атомов углерода до 24 атомов углерода, предпочтительно – содержащей от 16 атомов углерода до 20 атомов углерода, причем ненасыщенная углеводородная цепь является моно- или полиненасыщенной и содержит от 1 группы до 3 групп, содержащих кислород (карбоксильная группа, гидроксильная группа, эпоксигруппа, гидропероксигруппа), предпочтительно – карбоксильную группу, присоединенных к углеводородной цепи вследствие оксидативного расщепления части исходных двойных связей; а M является ионом щелочного металла, предпочтительно – натрия или калия.

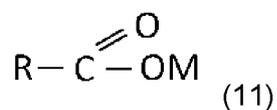
10

15

В дополнение к вышесказанному, неионогенное поверхностное вещество по п. 11 может дополнительно отличаться тем, что неионогенное поверхностно-активное вещество основано на сложном алкиловом эфире окисленной растительной жирной кислоты или на его синтетическом аналоге, который содержит материалы, выбранные из следующих компонентов:



и



- 5 в которых R является линейной насыщенной или ненасыщенной углеводородной цепью, содержащей от 12 атомов углерода до 24 атомов углерода, предпочтительно – содержащей от 16 атомов углерода до 20 атомов углерода, причем ненасыщенная углеводородная цепь является моно- или полиненасыщенной и содержит от 1 группы до 3 групп, содержащих кислород (карбоксовая группа, гидроксильная группа, эпоксигруппа, гидропероксигруппа), предпочтительно – карбоксовую группу, присоединенных к углеводородной цепи вследствие окислительного расщепления части исходных двойных связей; а M является ионом щелочного металла, предпочтительно – натрия или калия,
- 10 и R1 является алкильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 5 атомов углерода, предпочтительно – метильной группой.

Следует отметить, что неионогенные поверхностно-активные вещества, которые можно использовать в композиции по настоящему изобретению, имеют водное число, лежащее в диапазоне от 5 до 20, предпочтительно – от 8 до 16, более
15 предпочтительно – от 10 до 14 (это значение отражает гидрофильно-липофильную природу поверхностно-активного вещества).

12. Полимер-сурфактантная композиция по любому из пунктов с 1 по 11, в которой косурфактант является продуктом реакции жирной кислоты, содержащей от 16 атомов углерода до 20 атомов углерода, предпочтительно – содержащей 18
20 атомов углерода, предпочтительно – олеиновой кислоты или смешанных жирных кислот рапса и подсолнечника, или растительного масла и полиэтиленгликоля, предпочтительно имеющего среднюю молекулярную массу, лежащую в диапазоне от 200 до 600, в частности – сложным эфиром олеиновой кислоты и PEG-300.

13. Полимер-сурфактантная композиция по любому из пунктов с 1 по 12,
25 содержащая:

а) от 10 масс. % до 70 масс. % противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества;

б) от 10 масс. % до 65 масс. % поверхностно-активного вещества на основе сложного метилового эфира растительного масла и диэтаноламина или
30 поверхностно-активного вещества на основе растительного масла и диэтаноламина или комбинацию от 5 масс. % до 25 масс. % поверхностно-активного вещества на основе сложного метилового эфира растительного масла и диэтаноламина и от 5 масс. % до 40 масс. % поверхностно-активного вещества на основе растительного

масла и диэтаноламина, причем растительное масло предпочтительно является рапсовым маслом и/или подсолнечным маслом;

5 с) необязательно – от 10 масс. % до 40 масс. % косурфактанта, который является жирной кислотой, или смесью жирных кислот, или продуктом реакции триглицерида жирных кислот и полиалкиленгликоля, имеющего среднюю молекулярную массу, лежащую в диапазоне от 200 до 600, предпочтительно – сложным эфиром олеиновой кислоты и PEG-300;

 d) от 0 масс. % до 40 масс. % бутоксиэтанола или изо-бутанола;

 е) от 10 масс. % до 25 масс. % полиакриламида.

10 14. Способ получения полимер-сурфактантной композиции по любому из пунктов с 1 по 13, включающий смешивание неионогенного поверхностно-активного вещества на основе одного или более окисленных растительных масел или их синтетических аналогов и/или сложного алкилового эфира окисленной растительной жирной кислоты или его синтетического аналога с анионным противоионно-
15 связанным димерным поверхностно-активным веществом и с полиакриламидом в качестве агента, модифицирующего текучесть, необязательно – с косурфактантом; необязательно – с материалом фазового переноса, в любом порядке, и гомогенизацию продукта.

 15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что окисленное растительное масло
20 или его синтетический аналог получают посредством нагревания растительного масла или его синтетического аналога в присутствии кислорода, а сложный алкиловый эфир окисленной растительной жирной кислоты или его синтетический аналог получают посредством перэтерификации окисленного растительного масла или его синтетического аналога, полученного посредством окисления.

25 16. Применение полимер-сурфактантной композиции по любому из пунктов с 1 по 13 или продукта, полученного способом по п. 14 или п. 15, в способе повышения нефтеотдачи.

 17. Применение по п. 16, отличающееся тем, что полимер-сурфактантную композицию используют в форме водного раствора с концентрацией, лежащей в
30 диапазоне от 0,3 масс. % до 3,0 масс. %, в способе повышения нефтеотдачи.

 18. Способ повышения эффективности добычи нефти, в котором перед началом или во время начала добычи нефти

а) в нефтеносный слой вводят полимер-сурфактантную композицию по любому из пунктов с 1 по 3 или продукт, полученный способом по п. 14 или п. 15; или

5 б) в нефтеносный слой вначале вводят сурфактантную композицию, полученную из компонентов а) и б) полимер-сурфактантной композиции по любому из пунктов с 1 по 13, или продукт, полученный способом по п. 14 или п. 15, необязательно – совместно с компонентом с), с добавленным компонентом д), после чего вводят полиакриламидный компонент согласно пункту е).

10 СВЕДЕНИЯ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

При использовании в контексте настоящего изобретения термин «мономерный сурфактант», «мономерное поверхностно-активное вещество» или «мономер поверхностно-активного вещества» означает молекулу, содержащую гидрофобную и гидрофильную части, которую называют ионогенным или
15 неионогенным поверхностно-активным веществом (сурфактантом) в зависимости от природы гидрофильной части. Ионогенное поверхностно-активное вещество называют анионным или катионным поверхностно-активным веществом в зависимости от заряда гидрофильной части, то есть головной группы.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин «димерное
20 поверхностно-активное вещество» (ПАВ-«близнецы», «gemini-ПАВ») означает молекулу, в которой два мономерных поверхностно-активных вещества связаны между собой небольшой группой, называемой «мостиком» («спейсером»), посредством ковалентных связей.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин
25 «противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество» («sosogem-ПАВ») означает молекулу, в которой два или более ионных мономерных поверхностно-активных веществ электростатически (то есть посредством нековалентных связей) связаны между собой спейсером (или противоионом), несущим заряды, противоположные зарядам их головных групп. Например, такой
30 противоион включает, но не ограничивается этим, молекулу, содержащую две или три четвертичные аммониевые группы. Противоионно-связанные димерные поверхностно-активные вещества по настоящему изобретению включают соединения, подробно описанные ниже.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин «критическая концентрация мицеллообразования» означает минимальную концентрацию поверхностно-активного вещества в растворе, при которой происходит спонтанная агрегация, то есть начинается образование мицелл.

5 При использовании в контексте настоящего изобретения термин «дифениловый эфир» означает группу, в которой две фенильные группы связаны между собой атомом кислорода.

10 При использовании в контексте настоящего изобретения термин «алкенильная группа» означает углеводородную группу, содержащую одну двойную связь.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин «алкадиенильная группа» означает углеводородную группу, содержащую две двойные связи.

15 При использовании в контексте настоящего изобретения термин «алкатриенильная группа» означает углеводородную группу, содержащую три двойные связи.

20 При использовании в контексте настоящего изобретения термин «ароматическая группа» означает ненасыщенное кольцо, содержащее от 6 атомов углерода до 10 атомов углерода, содержащее формально устойчиво сопряженную систему двойных связей, содержащую одно или два кольца, причем два кольца могут быть конденсированными или изолированными.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин «гидродинамический размер молекулы» означает наибольший геометрический размер пространственной формы, образующейся в водном растворе.

25 При использовании в контексте настоящего изобретения термин «масло глицеридного типа» означает масло на основе триглицеридов (или кратко: глицеридов) или смесь таких масел, причем масло или масла предпочтительно имеют природное происхождение, то есть животное или растительное происхождение, причем жирнокислотные группы содержат одну или более
30 (например, от 1 до 3) ненасыщенных связей. Однако указанное масло или смесь масел могут также содержать синтетическое масло на основе триглицеридов (предпочтительно один или более синтетических аналогов, соответствующих

компонентам растительного масла) или могут быть чисто синтетическим маслом на основе триглицеридов. С практической точки зрения растительные масла имеют первостепенное значение, поскольку они содержат необходимые ненасыщенные связи в жирнокислотных группах и доступны в больших количествах.

5 Известно, что растительные масла обычно содержат разнообразные триглицериды, и растительные масла обычно относят к основным ингредиентам. Примерами растительных масел, указанных выше, являются рапсовое масло, подсолнечное масло, оливковое масло, пальмовое масло, соевое масло, кокосовое
10 масло и т.п., а также их смеси, причем предпочтительными являются рапсовое масло и подсолнечное масло и их смеси, и особо предпочтительным является рапсовое масло.

Как указано выше, термин «масло глицеридного типа», предпочтительно – растительное масло, охватывает синтетические аналоги природных, предпочтительно, растительных масел. Далее описано понимание
15 предпочтительных растительных масел в данном контексте, с условием, что они могут также быть интерпретированы как животные масла, содержащие одну или более (например, от 1 до 3) ненасыщенных связей в своих жирнокислотных группах, то есть масла такого происхождения также охватываются термином «масло глицеридного типа».

20 Термин «синтетический аналог растительного масла» относится к полученному посредством химического синтеза аналогу любого триглицеридного компонента растительного масла или к любой смеси таких синтетических аналогов. За счет такого определения авторы изобретения хотят избежать неправильной ситуации, состоящей в том, что если в объем патентной охраны включить только
25 растительные масла, то открывается простой путь обхода настоящего изобретения, если один или более основных компонентов соответствующего растительного масла будет получен синтетически, и этот материал, аналогичный в практике осуществления настоящего изобретения, не будет считаться растительным маслом в строгой интерпретации термина. Другими словами, при использовании в контексте
30 настоящего изобретения термин «растительное масло» означает природное растительное масло или его синтетический аналог, причем, как указано выше, синтетический аналог может быть любым синтетическим аналогом любого растительного компонента или любой смесью синтетических соединений-аналогов. Указанные критерии применимы также к растительным жирам и

перезэтерифицированным производным (в этом случае также могут быть получены синтетические варианты, которые можно использовать способом, эквивалентным использованию растительных эквивалентов, для решения задач настоящего изобретения).

5 В описании настоящего изобретения наиболее важные растительные масла и жиры указаны с условием, что они могут быть заменены синтетическими аналогами, подробно описанными выше. Более того, если указаны только растительные масла или сложные алкиловые эфиры растительных жирных кислот, то термин включает синтетические аналоги.

10 При использовании в контексте настоящего изобретения термин «жирная кислота подсолнечника» означает любую жирную кислоту или любую смесь жирных кислот, полученную из подсолнечного масла.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин «жирная кислота рапса» означает любую жирную кислоту или любую смесь жирных кислот, полученную из рапсового масла.

15 В контексте настоящего изобретения неионогенное поверхностно-активное вещество является одним или более неионогенными поверхностно-активными веществами на основе одного или более окисленных растительных масел и/или одного или более сложных (C1-C5)-алкиловых эфиров окисленных жирных кислот, содержащими от 1 группы до 3 групп, происходящих от одного или более окисленных растительных масел глицеридного типа и/или одного или более сложных (C1-C5)-алкиловых эфиров окисленных жирных кислот, причем указанная группа или группы присоединены к стандартной неионогенной группе, входящей в состав поверхностно-активного вещества.

25 Группа, входящая в состав неионогенного поверхностно-активного вещества, которая не является критичной для предпочтительных свойств по настоящему изобретению, поскольку эти предпочтительные свойства в основном определяются группами, происходящими от окисленного масла или его окисленного перезэтерифицированного производного, происходит от стандартного соединения, входящего в состав неионогенного поверхностно-активного вещества. Соединение, входящее в состав неионогенного поверхностно-активного вещества, предпочтительно содержит азотистое основание и одну или более гидроксильных групп. В этом случае группа поверхностно-активного вещества предпочтительно

происходит от алканоламина, содержащего от 2 атомов углерода до 12 атомов углерода, предпочтительно – от 2 атомов углерода до 6 атомов углерода, более предпочтительно – от 2 атомов углерода до 4 атомов углерода, предпочтительно – от диалканоламина, причем алканоламин предпочтительно является этаноламином, диэтанололамином, триэтанололамином или их комбинацией, особо предпочтительно он является диэтанололамином. Неионогенное поверхностно-активное вещество также может быть соединением полиэфираминного типа (предпочтительно – полиэфирамином, содержащим от 10 атомов углерода до 30 атомов углерода), которые в характерном случае относятся к семейству соединений джеффаминов (Jeffamine). Соединения, входящие в состав неионогенного поверхностно-активного вещества, своими гидроксильными группами и аминогруппами (которые могут быть первичными или вторичными аминогруппами) реагируют с другими компонентами неионогенных поверхностно-активных соединений по настоящему изобретению – с растительным маслом (или его синтетическим аналогом) и/или сложным метиловым эфиром растительной жирной кислоты (или его синтетическим аналогом), и таким образом образуется неионогенное поверхностно-активное вещество, используемое в композиции по настоящему изобретению.

В предварительной серии экспериментов с неионогенными поверхностно-активными веществами на основе растительного масла и/или сложного метилового эфира жирной кислоты по настоящему изобретению авторы изобретения начали с материала на основе растительного масла (рапсового масла или подсолнечного масла, в характерном случае – рапсового масла), полученного для других целей и известного как недостаточно термически стабильное, этот материал содержал от 5 масс. % до 35 масс. % окисленного растительного масла, предпочтительно использовали кулинарное растительное масло. Также в качестве исходного материала использовали сложный метиловый эфир жирной кислоты, являющийся производным от того же масла и полученный посредством промышленной переэтерификации. Проводили реакцию этих материалов с алканоламином (неограничивающими примерами которого являются этаноламин, диэтанололамин (DEA; от англ.: diethanolamine), триэтанололамин или их комбинация) и исследовали свойства и применения продуктов реакции.

В контексте настоящего изобретения термины «кулинарное масло» и «пищевое масло» используют как взаимозаменяемые, исходя из их общего смысла. Термин «использованное кулинарное масло» относится к кулинарному маслу, ранее использованному для повседневного приготовления пищи. Такое масло в формуле

изобретения также считается окисленным растительным маслом, полученным соответствующим способом, то есть посредством нагревания растительного масла в присутствии кислорода.

Из относящейся к данному вопросу литературы (например, Ian Anderson et al., «Performance of Waste Vegetable Oil as a Fuel in Diesel Engines», Worcester Polytechnic Institute, March 10, 2008), специалисту в данной области техники известно, что, например, в индустрии общественного питания в случае использования кулинарных масел их многократно нагревают, прежде чем уничтожают в качестве отходов. При нагревании кулинарных масел водяной пар, выделяющийся из пищевых продуктов, реагирует с маслом (эту реакцию называют гидролизом), при этом небольшая доля триглицеридов разлагается до глицерина и свободных жирных кислот. Соответственно, содержание свободных жирных кислот в образце масла является индикатором того, сколько раз использовали масло. Кроме того, в присутствии воздуха и при небольшой конверсии двойные связи растительных масел могут разрушаться и в результате последовательных реакций в окислительной среде преимущественно образуются производные соединений, содержащие эпоксигруппы, гидроксильные группы, гидропероксигруппы и карбоксильные группы. Содержание свободных жирных кислот в отработанном масле в характерном случае лежит в диапазоне от 10% до 15% (M. Canakci et al., American Society of Agricultural Engineers, vol. 44 (6): 1429-1436).

Следует отметить, что показателем, используемым для оценки содержания свободных жирных кислот в кулинарных маслах (например, в подсолнечном масле) является кислотное число, которое равно количеству КОН в мг, необходимому для нейтрализации свободных жирных кислот в 1 г жира. Согласно Директиве 2-4211 Венгерского пищевого кодекса максимальное значение кислотного числа для рафинированного подсолнечного масла не может превышать 0,6 мг КОН/г (отчет Национальной организации по защите прав потребителей о сравнительном анализе кулинарных масел

http://fogyasztovedelem.kormany.hu/sites/default/files/etolajok_osszehuntito_vizsgalatarol_20120802_honlapra.pdf).

На основании вышеизложенного, кулинарное масло, использованное для получения неионогенных поверхностно-активных веществ, синтезированных в наших экспериментах, можно считать окисленным (и поэтому имеющим повышенное кислотное число) растительным масляным сырьевым материалом. С учетом вышесказанного, техническое содержание термина «использованное

кулинарное масло» должно быть понятно специалисту в данной области техники и является для специалиста в данной области техники признаком, по которому он без излишних экспериментов сможет выбрать подходящее кулинарное масло, пригодное для настоящего изобретения, на основе кислотного числа, 5 определенного в настоящем изобретении.

Другим способом получения исходного материала является обработка растительного масляного сырьевого материала (например, воздухом или кислородом посредством пропускания пузырьков во время нагревания) для превращения его в «искусственно использованное», обеспечивая при этом 10 желаемое кислотное число. Однако, поскольку уничтожение использованного кулинарного масла является дорогостоящим и по существу вредным для окружающей среды процессом, преимуществом настоящего изобретения является то, что использованное кулинарное масло можно повторно использовать в способе по настоящему изобретению. Здесь авторы изобретения отмечают, что 15 растительные масла также окисляются при длительном воздействии воздуха. Хотя масла, окисленные таким образом, не считаются эффективными, их также можно использовать для повышения эффекта по сравнению с композициями, содержащими неионогенные поверхностно-активные вещества на основе неокисленного масла.

В экспериментах авторов настоящего изобретения было обнаружено, что во 20 время получения соответствующего неионогенного поверхностно-активного вещества на основе окисленного растительного масла и/или сложного алкилового эфира окисленной растительной жирной кислоты (предпочтительно – метилового эфира) кислотное число используемого материала на основе окисленного 25 растительного масла лежит в диапазоне от 0,7 мг КОН/г до 3,0 мг КОН/г, предпочтительно - от 1,1 мг КОН/г до 2,0 мг КОН/г, тогда как кислотное число метилового эфира окисленной растительной жирной кислоты лежит в диапазоне от 0,3 мг КОН/г до 0,9 мг КОН/г, предпочтительно - от 0,6 мг КОН/г до 0,8 мг КОН/г.

Предпочтительная нижняя граница указанных диапазонов кислотного числа 30 не достигается при использовании материалов на основе неокисленного растительного масла и/или алкилового эфира неокисленных растительных жирных кислот. Отмечено, что по сравнению с неионогенными поверхностно-активными веществами на основе неокисленного растительного масла и/или алкилового эфира неокисленной растительной жирной кислоты лучший эффект может быть достигнут

при использовании в качестве исходного материала окисленного растительного масла и/или алкилового эфира окисленной растительной жирной кислоты.

5 Характеристическим значением неионогенного поверхностно-активного компонента является его водное число, поскольку оно связано с гидрофильно-липофильной природой поверхностно-активного вещества. Согласно измерениям авторов изобретения водное число неионогенного поверхностно-активного вещества приемлемого качества лежит в диапазоне от 5 до 20, более предпочтительно водное число лежит в диапазоне от 8 до 16, еще более предпочтительно – от 10 до 14.

10 Использованные авторами растительные масла, содержавшие триглицериды, являются продуктами, полученными посредством отжима рапсового семени, производимого в больших количествах в Венгрии, и в меньшей степени – семян подсолнечника, которые содержат, среди прочего, пальмитиновую кислоту, содержащую 16 атомов углерода, входящую в состав рапсового масла, и олеиновую
15 кислоту, содержащую одну ненасыщенную связь и 18 атомов углерода, α -линоленовую кислоту, содержащую три двойные связи, и линолевую кислоту, содержащую две двойные связи. Кроме основных компонентов, эти растительные масла могут содержать производные омега-3, омега-6 и омега-9 жирных кислот, а также липиды на основе фосфорной кислоты и свободные жирные кислоты.
20 Средний состав рапсового масла является следующим: 18:1 олеиновая кислота: 62 масс. %, 18:2 линолевая кислота: 20 масс. %, 18:3 α -линоленовая кислота: от 9 масс. % до 10 масс. %, 16:0 пальмитиновая кислота: от 3 масс. % до 4 масс. %, 18:0 стеариновая кислота: 2 масс. %, другие ненасыщенные транс-жирные кислоты: 4
25 масс. %. Обозначение, использованное в приведенном выше списке, показывает число двойных связей, присутствующих в цепи, имеющей конкретное углеродное число.

30 Полимер-сурфактантная композиция по настоящему изобретению необязательно содержит один или более коммерчески доступных косурфактантов для повышения эффективности композиции; эти косурфактанты в характерном случае являются продуктом реакции одного или более коммерчески доступных косурфактантов, таких как, в частности, жирные кислоты, содержащие от 16 атомов углерода до 20 атомов углерода, например – олеиновая кислота или смешанные жирные кислоты рапса и подсолнечника, их триглицериды, и полиалкиленгликоля со средней молекулярной массой, лежащей в диапазоне от 200 до 600), в частности –

сложным эфиром олеиновой кислоты и PEG-300. С учетом вышесказанного, выбор подходящих косурфактантов лежит в пределах знаний специалиста в данной области техники и не требует излишнего экспериментирования.

Композиция по настоящему изобретению предпочтительно содержит полиакриламид в качестве регулятора текучести; этот полиакриламид имеет среднюю молекулярную массу, лежащую в диапазоне от 1000000 до 20000000, и гидродинамический размер молекулы, лежащий в диапазоне от 100 нм до 50000 нм, предпочтительно – от 100 нм до 10000 нм, более предпочтительно – от 100 нм до 5000 нм, еще более предпочтительно – от 100 нм до 1000 нм. Гидродинамический размер молекулы полиакриламидов в растворе зависит от пространственной структуры полимера, размера лигандов, ветвления, степени растворимости в выбранном растворителе и обычно может лежать в диапазоне от 100 нм до десятков тысяч нм.

Основными типами полимеров, используемыми для повышения нефтеотдачи (EOR), являются полиакриламиды (PAMs, от англ.: polyacrylamides), имеющие молекулярную массу, лежащую в диапазоне от 10^6 г/моль до 10^7 г/моль, и являющиеся стабильными при температуре, лежащей в диапазоне от 60°C до 90°C. Продуктами, которые уже являются стабильными при температурах до 100°C, являются сополимеры гидролизованных акриламидов (HPAM) и сополимеризованные производные частично сульфатированных вариантов сложного акрилового эфира или Na-соли акриловой кислоты (HPAM+MAMPS), которые также можно использовать при более высоких температурах (от 100°C до 140°C). Кроме того, в низкотемпературных нефтяных пластах можно использовать ксантановую камедь (только до диапазона от 70°C до 90°C).

В течение последних 10 лет водорастворимые сополимеры, образованные акриловой кислотой или α -олефинами с другими полярными компонентами, такими как винилацетат и стирол, малеиновый ангидрид, винилпирролидон, были описаны в литературе, посвященной получению полиакриловой кислоты и производных сходной структуры. Однако пока не обнаружено данных о промышленных применениях этих новых типов сополимеров.

На основании вышесказанного, большая часть опубликованных сведений относительно применения относится к полиакриламидным производным, содержащим азотистое основание, в частности – к частично гидролизованным производным полиакриламидов (Raffa, Patrizio; Broekhuis, Antonius A.; Picchioni,

Francesco: Polymeric surfactants for enhanced oil recovery, Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, DOI: 10.1016/j.petrol.2016.07.007).

Полимер-сурфактантная композиция по настоящему изобретению содержит только частично гидролизованные полимеры, модифицирующие текучесть, полиакриламидного типа различного состава. Несмотря на различия между свойствами конкретных полимеров, во всех применениях была обнаружена повышающая эффективность синергия между сурфактантной композицией по настоящему изобретению и испытанными полимерами. Согласно соответствующей литературе, в настоящее время 99% применений полимеров для повышения нефтеотдачи основаны на применении щелочных производных полиакриламидов. Однако можно предположить, что обнаруженную синергию между полимером и сурфактантом, основанную на повышенной полярности неионогенных поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению, можно использовать для увеличения добычи остаточной нефти за счет использования большинства существующих и будущих типов полимеров, обладающих сходными свойствами полярности.

В свете настоящего изобретения, выбор подходящего полиакриламида лежит в пределах знаний специалиста в данной области техники. Например, можно использовать коммерчески доступные полиакриламиды (PAMs), в характерном случае имеющие среднюю молекулярную массу более 2000000, в характерном случае имеющие среднюю молекулярную массу менее 20000000, или их частично гидролизованные варианты (HPAM), или сополимеризованные варианты мономеров амидов акриловой кислоты с мономерами, содержащими олефиновую двойную связь, которые имеют различные полярные молекулярные структуры, такие как винилацетат, винилпирролидон или малеиновый ангидрид. Из-за различных условий в нефтеносных пластах, в частности – из-за широкого диапазона температур в пластах (от 25°C до 140°C) и широкого диапазона концентраций солей в пластовой воде (от 2 г/дм³ до 250 г/дм³) и состава нефтеносного пласта разработаны различные типы модифицирующих текучесть полиакриламидов, адаптированные к условиям текучести. Термическая стабильность обеспечена за счет сложноэфирных групп сульфоновой кислоты, привитых на полимерную цепь, а растворимость в воде обеспечена за счет повышения степени гидратации функциональных групп. Поэтому за выбор типа модифицирующего текучесть полиакриламида для использования на практике ответственен специалист в данной области техники, опирающийся на сведения о конкретных условиях применения.

Обширные исследования применимости продуктов на основе растительных масел, полученных по настоящему изобретению, показали, что благодаря их превосходным свойствам поверхностной активности ими можно, в частности, успешно заменить 100% синтетических неионогенных поверхностно-активных веществ и содержащие их композиции со сходным гидрофильно-липофильным балансом (HLB), используемые в настоящее время в способах повышения нефтеотдачи или в качестве смазочно-охлаждающих материалов и других очищающих, обезжиривающих и эмульгирующих композиций поверхностно-активных веществ. В настоящем изобретении окисленное растительное масло или его перэтерифицированное производное, используемое в качестве исходного материала для неионогенного поверхностно-активного вещества, является более сложным по составу вследствие окисления жирнокислотного фрагмента, но оно является преимущественно возобновляемым ресурсом, имеет природное происхождение и обеспечило неожиданное и удивительное увеличение вытеснения сырой нефти при практическом применении.

В приведенных ниже пунктах с I по IV более подробно описаны наиболее важные компоненты, которые можно использовать при осуществлении настоящего изобретения.

I. Анионные противоионно-связанные димерные поверхностно-активные вещества (сурфактанты), которые можно использовать в настоящем изобретении, включают, но не ограничиваются этим, следующие соединения и смеси противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ, содержащие одно или более веществ из следующих:

i) соль 4-(C₁₀-C₁₃-втор-алкил)бензолсульфоновой кислоты, в которой в характерном случае 90% составляет C₁₂-алкил (CAS № 85536-14-7, идентификационный номер ЕС: 287-494-3), и различных диаминов в соотношении 2:1 или соль 4-(C₁₀-C₁₃-втор-алкил)бензолсульфоновой кислоты, в которой в характерном случае 90% составляет C₁₂-алкил (CAS № 85536-14-7, идентификационный номер ЕС: 287-494-3), и различных триаминов в соотношении 3:1, или

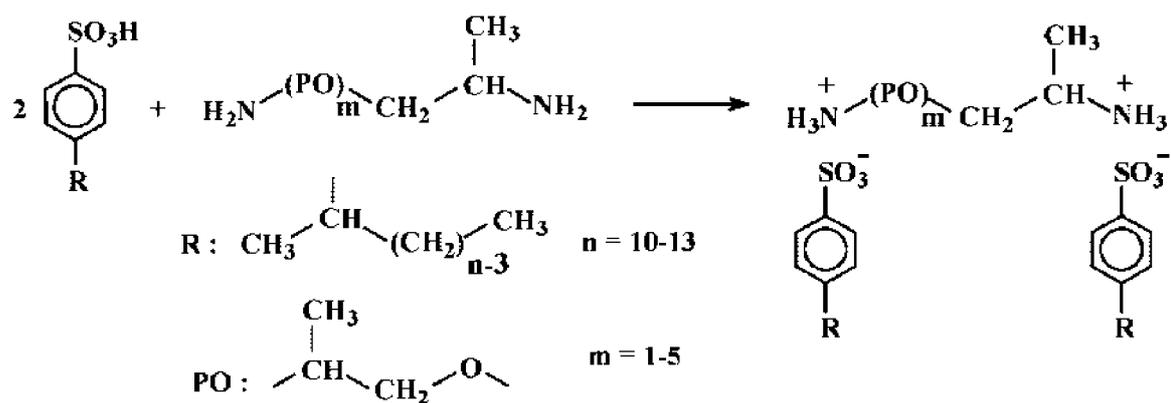
ii) соль 4-(C₁₄-C₁₆-втор-алкил)сульфоновой кислоты (CAS № 97489-15-1) и различных диаминов в соотношении 2:1 или соль 4-(C₁₄-C₁₆-втор-алкил)сульфоновой кислоты (CAS № 97489-15-1) и различных триаминов в соотношении 3:1, или

iii) соль 4-(C₁₄-C₁₆-альфа-олефин)сульфоновой кислоты (CAS № 68439-57-6) и различных диаминов в соотношении 2:1 или соль 4-(C₁₄-C₁₆-альфа-олефин)сульфоновой кислоты (CAS № 68439-57-6) и различных триаминов в соотношении 3:1, или

5 iv) соль олеиновой кислоты (цис-9-октадеценовой кислоты, CAS № 112-80-1) и различных диаминов в соотношении 2:1 или соль олеиновой кислоты (цис-9-октадеценовой кислоты, CAS № 112-80-1) и различных триаминов в соотношении 3:1.

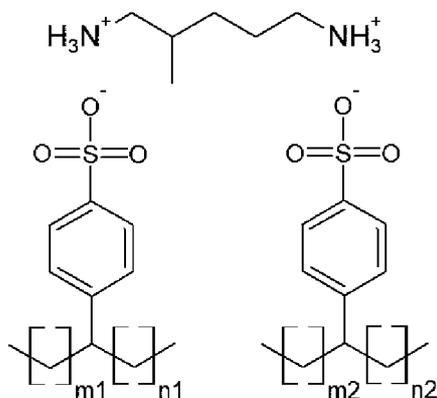
10 Более конкретные примеры предпочтительных анионных противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ включают:

а) анионное противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество в форме соли бис(4-(2-алкил)бензол-сульфонат)-поли(пропиленгликоль)-бис(2-аммоний-пропилового)эфира (DBSJ);



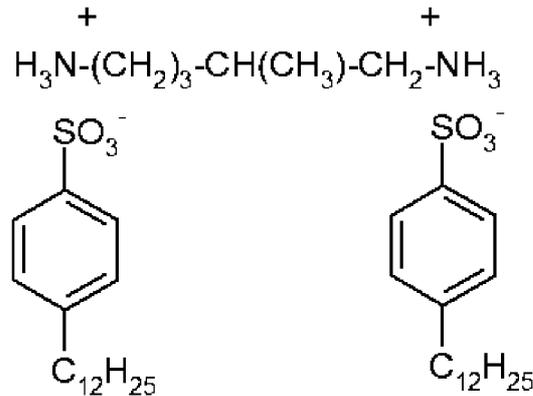
15

b) 2-метилпентан-1,5-диаммоний-бис(4-(втор-алкил)бензолсульфонат)



в котором $m_1+n_1 = 7-10$, $m_2+n_2 = 7-10$, и m_1 , m_2 , n_1 и n_2 независимо друг от друга являются целыми числами, лежащими в диапазоне от 0 до 10.

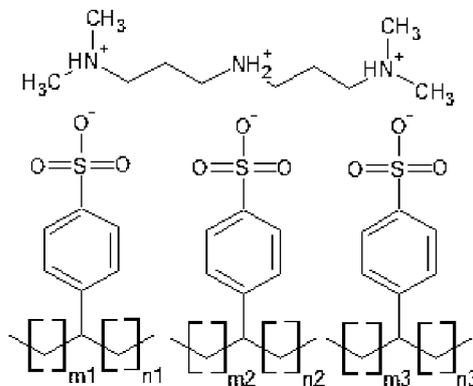
10. Репрезентативным представителем указанной выше смеси продуктов является следующее соединение:



5

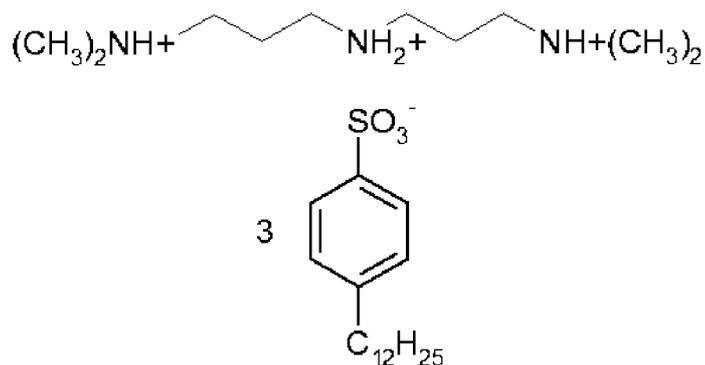
в котором $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ является n-додецилом.

с) 3,3'-имино-бис(N,N-диметилпропил-аммоний)-трис-4-(втор-алкил)бензолсульфонат



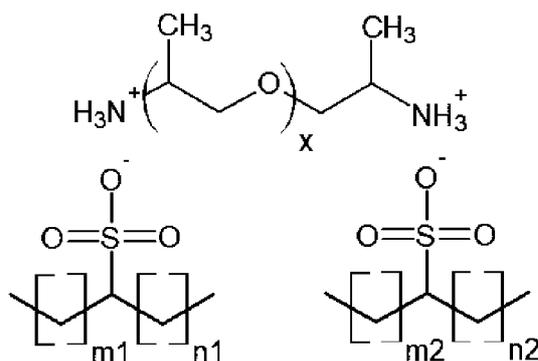
10 в котором $m_1+n_1 = 7-10$, $m_2+n_2 = 7-10$, $m_3+n_3 = 7-10$, и m_1 , m_2 , m_3 , n_1 , n_2 и n_3 независимо друг от друга являются целыми числами, лежащими в диапазоне от 0 до 10. Репрезентативным примером смеси продуктов является следующее соединение:

37



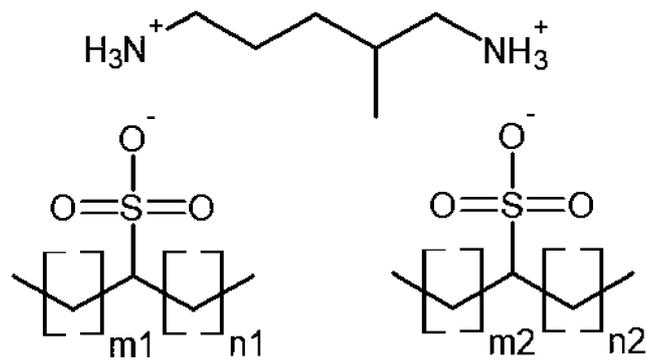
в котором $C_{12}H_{25}$ является н-додецилом;

- d) соль бис(C_{14} - C_{17} -втор-алкил)сульфонат-поли(пропиленгликоль)-бис(2-аммонийпропилового)эфира [IUPAC: O,O'-бис(2-аминопропил)полипропиленгликоль)-бис(C_{14} - C_{17} .втор-алкан-сульфонат)]



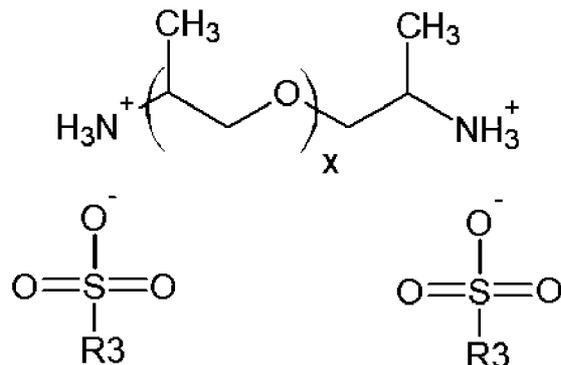
в котором x равен примерно 2,5, m_1 , n_1 , m_2 и n_2 независимо друг от друга являются целыми числами, лежащими в диапазоне от 0 до 14, и $m_1+n_1 = 11-14$ и $m_2+n_2 = 11-14$.

- 10 e) соль бис(C_{14} - C_{17} -втор-алкилсульфонат)-поли(пропиленгликоль)-бис(2-аммонийпропилового)эфира;
f) 2-метилпентан-1,5-диаммоний-бис-(C_{14} - C_{17} -втор-алкилсульфонат)



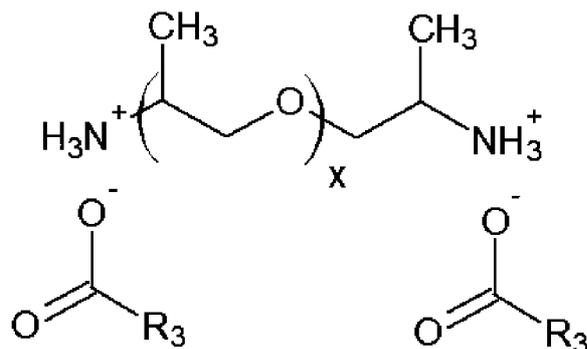
в котором m_1 , n_1 , m_2 и n_2 независимо друг от друга являются целыми числами, лежащими в диапазоне от 0 до 14, и $m_1+n_1 = 11-14$, и $m_2+n_2 = 11-14$;

- 5 г) соль бис(C_{14} - C_{16} -альфа-олефин)сульфонат-поли(пропиленгликоль)-бис(2-аммонийпропилового)эфира [IUPAC: O,O'-бис(2-аминопропил)поли(пропиленгликоль)-бис(альфа-олефин-сульфонат)]



в которой x равен примерно 2,5, а R_3 является C_{14} - C_{16} -альфа-олефином;

- 10 h) соль бис(олеат)-поли(пропиленгликоль)-бис(2-аммонийпропилового)эфира [IUPAC: O,O'-бис(2-аминопропил)-полипропиленгликоль-бис(цис-9-октадеcanoат)]



в которой x равен примерно 2,5, а R3 является цис-8-гептадеценилом.

i) Примеры дополнительных анионных противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ с исходными материалами, использованными для их получения, являются следующими:

5

Таблица 1А

Исходные материалы, использованные для получения дополнительных анионных противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ

Исходный диамин/триамин (A)	Исходная сульфоновая кислота (S)	A:S	Молярная масса или средняя молярная масса
Jeffamine D400	DB	1:2	1053
Jeffamine D400	TPB	1:2	1044
Jeffamine D230	TPB	1:2	874
Jeffamine D400	K	1:2	1044
2-метил-1,5-диаминопентан	DB	1:2	769
Jeffamine D230	альфа-олефин	1:2	846
Jeffamine D230	K	1:2	874
2-метил-1,5-диаминопентан	K	1:2	760
2-метил-1,5-диаминопентан	TPB	1:2	760
2-метил-1,5-диаминопентан	Втор-алкан	1:2	728
1,6-гександиамин	DB	1:2	769
ц-гексил	DB	1:2	795
1,4-бутан-диамин	DB	1:2	741
4,9-диокса-1,12-додекандиамин	DB	1:2	857
(PO) _{xyz} -N	DB	1:3	1419,5
(PO) _{xyz} -N	2DB+HCl	1:3	1129,5
(PO) _{xyz} -N	TPB	1:3	1406
(PO) _{xyz} -N	Втор-алкан	1:3	1358
TMDPT	DB	1:3	1167
TMDPT	2DB+HCl	1:3	877

Аббревиатуры, использованные в таблице:

DB: н-додecilбензолсульфоновая кислота (Lutensit A-LBS, производства компании BASF AG)

TPB: втор-алкилбензолсульфоновая кислота (Ufacid TPB, производства компании Unger A.S.)

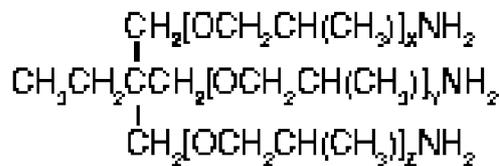
5 К: линейная алкилбензолсульфоновая кислота (Ufacid K, производства компании Unger A.S.)

Втор-алкан: (C₁₄-C₁₇-втор-алкил)сульфоновая кислота (Hostapur SAS 60, производства компании Clariant GmbH)

10 Альфа-олефин: (C₁₂-C₁₄-альфа-олефин)сульфоновая кислота (Hostapur OS жидкий, производства компании Clariant GmbH)

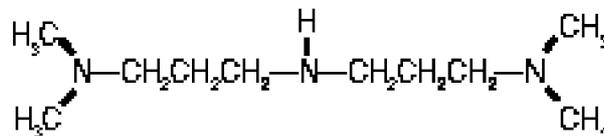
ц-гексил: циклогексил-бис-метиленамин

(PO)_{xyz}-N: Jeffamine-полиоксиалкил-триамин (Т-403, производства компании Huntsman Corp.) со следующей структурой:



15 в которой $x+y+z = 5$ (средняя молекулярная масса: 440).

TMDPT: тетраметилдипропилентриамин (Z-130, производства компании Huntsman Corp.) со следующей структурой:



20 II. Нерафинированное растительное масло, содержащее от 5 масс. % до 35 масс. % использованного кулинарного масла, которое предпочтительно использовали для получения неионогенного поверхностно-активного вещества по настоящему изобретению, в характерном случае основано на рапсовом масле, необязательно оно содержит различные количества подсолнечного масла, причем концентрация производных жирных кислот, содержащих более двух двойных
25 связей, в нерафинированном растительном масле может превышать 65 масс. %. В

таких частично окисленных соединениях эпоксигруппы, гидроксильные группы, гидропероксигруппы и карбоксильные группы также участвуют в реакциях с алканоламином, например, в указанном конкретном случае – с диэтанололамином, что приводит к очень разнообразному составу полученного продукта. Поэтому исходный материал на основе окисленного растительного масла по настоящему изобретению и его переэтерифицированные алкиловым спиртом производные, то есть сложные С1-С5-алкиловые эфиры жирных кислот, предпочтительно – их сложные метиловые эфиры, содержат, кроме основных компонентов, подробно описанных ниже – множество компонентов в низких концентрациях, у этих компонентов сложно идентифицировать структуру, и их трудно отделить даже с использованием очень точных аналитических методов.

В реакции таких мультикомпонентных материалов с алканоламином, таким как диэтанололамин, жирные кислоты и их частично окисленные производные в реакционной смеси, преимущественно образуют производные в форме сложных моноэфиров, моноамидов, эфирамидов, сложных диэфиров, моноглицеридов и солей щелочных металлов жирных кислот; также присутствуют не вступившие в реакцию исходные материалы, такие как алканоламин, например – диэтанололамин и растительное масло, или – в случае переэтерификации – можно обнаружить в качестве побочных продуктов сложные алкиловые эфиры жирных кислот рапса и глицерин.

Для определения свойств и регулирования качества этих мультикомпонентных сырьевых материалов и конечных продуктов, полученных в ходе их химического преобразования, на практике используют определение их легко измеряемых физических и химических свойств. С учетом этого, кроме физических свойств, использованные исходные материалы по настоящему изобретению и полученные из них поверхностно-активные продукты можно характеризовать кислотным числом смеси сырьевых материалов и промежуточного продукта и водным числом конечного продукта, которое характеризует гидрофильно-липофильную природу поверхностно-активных соединений.

Гель-хроматографию используют для идентификации основных групп молекулярной структуры с целью анализа состава. Согласно нашему опыту, в случае поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению, которые основаны на растительном масле и сложных алкиловых эфирах растительных жирных кислот, после реакции с алканоламином, таким как диэтанололамин, основные

типы соединений, присутствующих в продукте (которые можно разделить по их средней молекулярной массе), можно классифицировать на следующие четыре структурные группы:

1. сложные моноэфиры жирных кислот и амиды жирных кислот;
- 5 2a. сложные диэфиры жирных кислот и амиды сложных моноэфиров жирных кислот;
- 2b. амиды сложных диэфиров жирных кислот;
- 2c. другие компоненты, являющиеся побочными продуктами;
3. не вступивший в реакцию низкомолекулярный исходный материал и
10 компоненты, являющиеся побочными продуктами катализаторов.

Другие алканоламины, подходящие сложные эфиры жирных кислот, амиды жирных кислот, эфирамиды жирных кислот и т.п. и не вступившие в реакцию исходные материалы можно определить аналогично, выбор способа лежит в пределах знаний специалистов в данной области техники.

- 15 Относительную концентрацию основных компонентов, относящихся к указанным выше структурным группам, можно рассчитать посредством сравнения площадей хроматографических пиков компонентов со сходными молекулярными массами (необязательно – отличающихся по молекулярной массе только за счет окисления) с общей площадью пиков для всех соединений с целью качественной
- 20 сопоставимости, если хроматограммы получены посредством гель-хроматографии высокого давления. Исходные молярные соотношения исходных материалов для синтеза и параметры реакции (температуру, время реакции, способ добавления реагентов) можно использовать для регулирования пропорций компонентов. На основании этих данных предпочтительные с точки зрения эффективности составы
- 25 композиций неионогенных поверхностно-активных веществ при использовании предпочтительного алканоламина, такого как диэтаноламин, являются следующими:

Группа 1: по меньшей мере 70 масс. % сложного моноэфира жирной кислоты и амида жирной кислоты,

- Группа 2a: до 15 масс. %, предпочтительно – до 10 масс. % сложного
30 диэфира жирной кислоты и/или моноэфирамида жирной кислоты,

Группа 2b: до 10 масс. %, предпочтительно – до 5 масс. % сложного диэфира жирной кислоты,

5 Группы 2c: до 10 масс. %, предпочтительно – до 5 масс. % других низкоконцентрированных компонентов, являющихся побочными продуктами, таких как исходный материал в форме растительного масла, глицерин и его моно- и диэфирные производные;

10 Группы 3: до 20 масс. %, предпочтительно – до 15 масс. % не вступившего в реакцию исходного материала (например, диэтанолamina, растительного масла или сложного метилового эфира, полученного посредством переэтерификации) и компонентов, являющихся побочными продуктами катализатора.

15 Тем не менее, следует подчеркнуть, что практическую применимость исходного растительного масла и/или неионогенного поверхностно-активного вещества на основе сложного алкилового эфира растительной жирной кислоты легче всего оценить по кислотному числу исходной смеси, поскольку оно четко коррелирует с положительными свойствами исходного материала, так как наши наблюдения показывают, что свободные карбоксильные группы играют решающую роль в приобретении превосходных свойств конечным продуктом.

20 В частности, компонент, являющийся неионогенным поверхностно-активным веществом на основе одного или более растительных масел и/или сложных алкиловых эфиров (предпочтительно – метиловых эфиров) растительных жирных кислот по настоящему изобретению, является продуктом реакции следующих материалов:

25 а) исходного материала в форме окисленного растительного масла, имеющего кислотное число, лежащее в диапазоне от 0,7 мг КОН/г до 3,0 мг КОН/г, предпочтительно – от 1,1 мг КОН/г до 2,0 мг КОН/г, и/или исходного материала в форме сложного метилового эфира растительной жирной кислоты, имеющего кислотное число, лежащее в диапазоне от 0,3 мг КОН/г до 0,9 мг КОН/г, и

30 б) алканолamina, предпочтительно – алканолamina, содержащего от 2 атомов углерода до 6 атомов углерода или от 2 атомов углерода до 4 атомов углерода, такого как этанолamin, диэтанолamin, триэтанолamin или их комбинация, более предпочтителен диэтанолamin.

Реакцию проводят при температуре, лежащей в диапазоне от 140°C до 170°C, в течение времени реакции, лежащего в диапазоне от 1 часа до 12 часов, предпочтительно – от 2 часов до 8 часов, в присутствии от 0,2% до 1,0% неорганического щелочного катализатора, предпочтительно – KOH или NaOH.

5 Предпочтительны продукты реакции согласно приведенным ниже пунктам с (i) по (vi) и их комбинации:

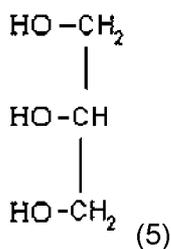
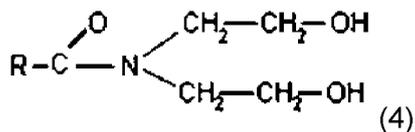
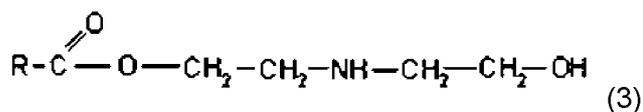
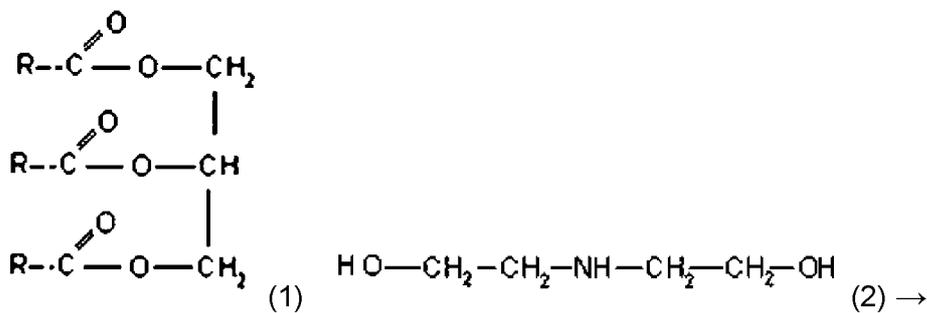
i) Исходный материал на основе растительного масла содержит растительное масло, в молекулярной структуре которого по меньшей мере 90 масс. % жирнокислотных фрагментов содержат от 16 атомов углерода до 20 атомов
10 углерода, в частности – рапсовое масло и/или подсолнечное масло, смешанное с использованным кулинарным маслом в количестве, лежащем в диапазоне от 5 масс. % до 35 масс. %, с кислотным числом, лежащим в диапазоне от 2,0 мг KOH/г до 4,0 мг KOH/г, в пересчете на общую массу растительного масла.

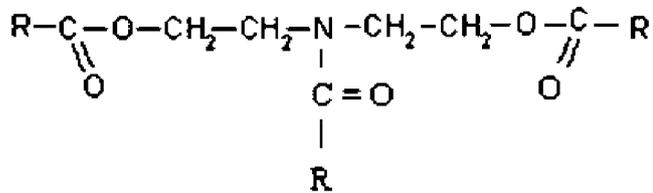
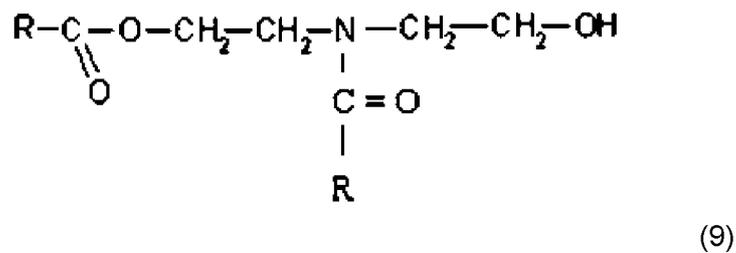
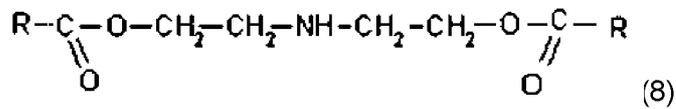
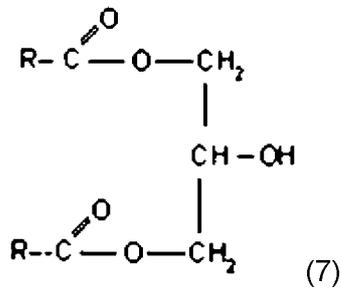
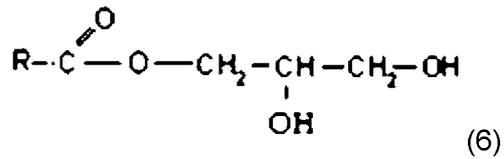
ii) Исходный материал на основе растительного масла может содержать
15 синтетически окисленное производное растительного масла, в молекулярной структуре которого по меньшей мере 90 масс. % жирнокислотных фрагментов содержат от 16 атомов углерода до 20 атомов углерода, в частности – производное рапсового масла и/или подсолнечного масла, причем исходное нерафинированное растительное масло в характерном случае окислено при температуре, лежащей в
20 диапазоне от 20°C до 200°C, предпочтительно – при 170°C, предпочтительно – в течение периода времени от 1 часа до 8 часов, при пропускании потока пузырьков воздуха с объемной скоростью, лежащей в диапазоне от 10 дм³/ч до 30 дм³/ч, предпочтительно – с объемной скоростью, равной 20 дм³/ч, для прямого получения желаемого интермедиата окисленного растительного масла, имеющего кислотное
25 число, лежащее в диапазоне от 0,7 мг KOH/г до 3,0 мг KOH/г, предпочтительно – от 1,1 мг KOH/г до 2,0 мг KOH/г, и вязкость до 100 мПа·с при 25°C. Если при окислении достигнуто более высокое кислотное число, то такое окисленное масло смешивают с неокисленным маслом с получением окисленной масляной основы с желаемым кислотным числом.

30 Затем проводят реакцию исходного материала на основе растительного масла согласно i) или ii) с алканоломином, предпочтительно – с диэтаноломином (DEA, от англ. diethanolamine), с получением конечного продукта.

Если в качестве исходных материалов используют окисленное масло по пункту ii) и предпочтительный диэтаноламин (см. материалы (1) и (2) ниже), то конечный продукт в характерном случае содержит материалы, выбранные из группы, состоящей из моноэфира диэтанолamina и жирной кислоты (3),
 5 диэтаноламида жирной кислоты (4), глицерина (5), моноэфира жирной кислоты и глицерина (6), диэфира жирной кислоты и глицерина (7), диэфира жирной кислоты и диэтанолamina (8), моноэфирамида жирной кислоты и диэтанолamina (9) и диэфирамида жирной кислоты и диэтанолamina (10). Кроме того, смесь содержит небольшие количества таких компонентов, как не вступившее в реакцию масло (1) и
 10 не вступивший в реакцию диэтаноламин (2), и другие побочные продукты, такие как соли щелочных металлов жирных кислот, образующиеся в реакции жирных кислот со щелочным материалом (предпочтительно – NaOH или KOH), используемым в качестве катализатора, предпочтительно – Na-соль жирной кислоты или K-соль жирной кислоты (11). Формулы указанных выше компонентов являются
 15 следующими:

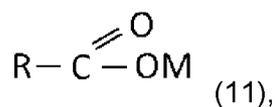
Схема 1





5 (10)

и



10 в которых R является линейной насыщенной или ненасыщенной углеводородной цепью, содержащей от 12 атомов углерода до 24 атомов углерода, предпочтительно – содержащей от 16 атомов углерода до 20 атомов углерода, причем ненасыщенная углеводородная цепь является моно- или полиненасыщенной, и которая содержит от 1 до 3 кислородсодержащих групп (карбоксильных, гидроксильных, эпоксидных,

гидропероксидных), предпочтительно – карбоксильных групп, присоединенных к углеводородной цепи вследствие оксидативного расщепления части исходных двойных связей; а М является ионом щелочного металла, предпочтительно – натрия или калия.

5 iii) Продукт реакции согласно пункту ii) является предпочтительным, если суммарная концентрация моноэфира жирной кислоты (3) и амида жирной кислоты (4) составляет по меньшей мере 70 масс. %. Суммарная концентрация побочных продуктов, таких как моно- (6) и диэфиры (7) глицерина (которые присутствуют из-за триглицеридной структуры растительного масла) и другие диэфиры (8), эфирамидов 10 (9) и диэфирамида (10), составляет до 20 масс. %, предпочтительно – менее 15 масс. %. Не вступившие в реакцию диэтаноламин, растительное масло и другие низкоконцентрированные материалы имеют суммарную концентрацию, составляющую до 20 масс. %, предпочтительно – менее 15 масс. %. В частности, концентрация соли щелочного металла жирной кислоты, предпочтительно – Na- 15 соли или K-соли жирной кислоты, образовавшейся в реакции неорганической щелочи, предпочтительно – NaOH или KOH, использованной в качестве катализатора, с растительными жирными кислотами, предпочтительно составляет менее 5 масс. %.

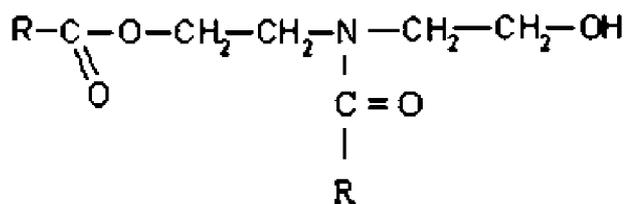
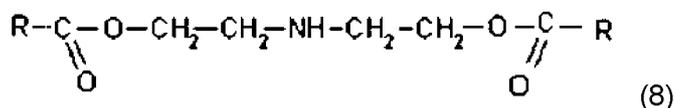
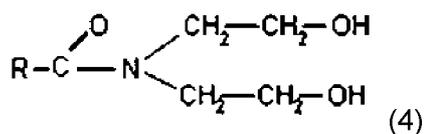
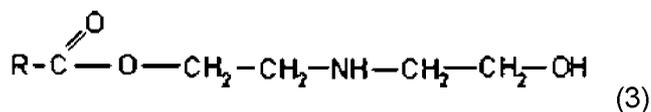
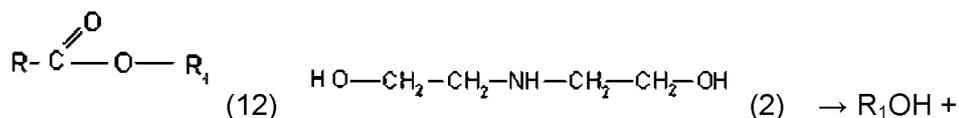
iv) Кроме того, предпочтителен продукт реакции по пункту i), в которой 20 используют растительное масло, являющееся продуктом, полученным посредством прессования по меньшей мере 60 масс. % рапсовых семян и не более 40 масс. % семян подсолнечника, который содержит пальмитиновую кислоту, олеиновую кислоту, α -линоленовую кислоту и линолевую кислоту и, необязательно, производные омега-3, омега-6 и омега-9 жирных кислот, а также фосфолипиды и 25 свободные жирные кислоты, в частности – такие как стеариновая кислота и ненасыщенные транс-жирные кислоты.

v) В другом варианте осуществления настоящего изобретения также используют материал на основе растительного масла по пункту i) или пункту ii) (который может быть смесью растительного масла и использованного масла или 30 может быть получен из растительного масла посредством окисления), который вначале переэтерифицируют (предпочтительно посредством стандартной промышленной переэтерификации, см., например, способы получения биодизельного топлива) с получением материала, содержащего метиловые эфиры растительных жирных кислот (если переэтерификацию проводят с использованием

метилового спирта, но, конечно же, можно использовать и другие спирты, содержащие от 1 атома углерода до 5 атомов углерода, например – этанол).

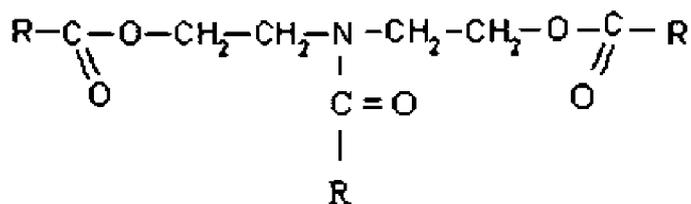
В случае использования в качестве исходных материалов переэтерифицированных жирных кислот и этаноламина конечный продукт в характерном случае содержит материалы согласно Схеме 2: моноэфир жирной кислоты и диэтанолamina (3), диэтаноламид жирной кислоты (4), диэфир жирной кислоты и диэтанолamina (8), моноэфирамид жирной кислоты и диэтанолamina (9), диэфирамид жирной кислоты и диэтанолamina (10). Кроме того, смесь содержит небольшое количество невступивших в реакцию алкилового эфира жирной кислоты (12) и диэтанолamina (2) и другие побочные продукты, такие как соль щелочного металла жирной кислоты, образовавшаяся в реакции щелочного материала (предпочтительно – NaOH или KOH), использованного в качестве катализатора, с жирными кислотами, предпочтительно – Na-соль жирной кислоты или K-соль жирной кислоты (11).

15

Схема 2

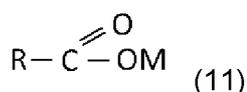
20

(9)



(10)

и



в которых R является линейной насыщенной или ненасыщенной углеводородной
 5 цепью, содержащей от 12 атомов углерода до 24 атомов углерода, предпочтительно
 – содержащей от 16 атомов углерода до 20 атомов углерода, причем ненасыщенная
 углеводородная цепь является моно- или полиненасыщенной, и которая содержит
 от 1 до 3 кислородсодержащих групп (карбокисильных, гидроксильных, эпоксидных,
 гидропероксидных), предпочтительно – карбокисильных групп, присоединенных к
 10 углеводородной цепи вследствие оксидативного расщепления части исходных
 двойных связей; а M является ионом щелочного металла, предпочтительно –
 натрия или калия.

vi) В продукте реакции согласно пункту v) соотношения компонентов
 предпочтительно являются следующими: суммарная концентрация моноэфира (3) и
 15 амида (4) равна по меньшей мере 70 масс. %; количество других компонентов
 продукта составляет до 20 масс. %, предпочтительно – менее 15 масс. %; в
 частности, суммарная концентрация диэфира (8) и моноэфирамида (9) составляет
 менее 15 масс. %, а концентрация диэфирамида (10) составляет не более 5%. Не
 вступившие в реакцию алкиловый эфир жирной кислоты (12) и диэтаноламин (2)
 20 совместно с другими низкоконцентрированными материалами имеют суммарную
 концентрацию до 20 масс. %, предпочтительно – от 5 масс. % до 15 масс. %. В
 рамках этого диапазона концентрация соли щелочного металла (11),
 образовавшейся в реакции с щелочным катализатором, предпочтительно – Na-соль
 жирной кислоты или K-соль жирной кислоты, составляет менее 5 масс. %, а
 25 концентрация метанола, образовавшегося в реакции, в продукте реакции
 составляет менее 1 масс. %.

На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что суммарная концентрация моноэфира (3) и амида (4) в неионогенном поверхностно-активном веществе на основе одного или более окисленных масел глицеридного типа и/или в неионогенном поверхностно-активном веществе на основе окисленных C1-C5 алкиловых эфиров жирных кислот равна по меньшей мере 70 масс. %. Поэтому композиция неионогенного поверхностно-активного вещества состоит из следующих компонентов:

Группа 1: по меньшей мере 70 масс. % моноэфира жирной кислоты (3) и амида жирной кислоты (4);

10 Группа 2: до 20 масс. % других продуктов реакции;

Группа 3: до 25 масс. %, предпочтительно – до 15 масс. %, не вступивших в реакцию исходных материалов и побочных продуктов катализатора и других побочных продуктов.

Более предпочтительно композиция является следующей:

15 Группа 1: по меньшей мере 70 масс. % моноэфира жирной кислоты (3) и амида жирной кислоты (4);

Группа 2a: до 15 масс. %, предпочтительно – до 10 масс. %, диэфира сложной кислоты (8) и/или моноэфирамида жирной кислоты (9);

Группа 2b: до 5 масс. % диэфирамида жирной кислоты (10);

20 Группа 2c: до 5 масс. % других низкоконцентрированных побочных продуктов, таких как, в случае исходного материала на основе растительного масла, глицерин (5) и его моно- и диэфирные производные (6 и 7), см. Схему 1;

Группа 3: до 20 масс. %, предпочтительно – до 15 масс. %, не вступивших в реакцию исходных материалов, таких как диэтанолламин (2), растительное масло (1) или алкиловый эфир жирной кислоты (12), и побочных продуктов катализатора (11).

ПОДРОБНОСТИ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ

Способ получения 1

30 Подробности относительно получения неионогенного поверхностно-активного вещества на основе растительной жирной кислоты в реакции растительного масла и диэтанолламина (DEA) приведены ниже.

Масло, используемое для синтеза, предпочтительно содержит растительное масло, содержащее по меньшей мере 90 масс. % жирнокислотных фрагментов, содержащих в молекулярной структуре 18 атомов углерода, в частности – рапсового масла и/или подсолнечного масла, смешанное с окисленным растительным маслом в количестве, лежащем в диапазоне от 5 масс. % до 35 масс. % в пересчете на общую массу исходного растительного масла, это окисленное растительное масло имеет кислотное число, составляющее не более 4,0 мг КОН/г; и/или смешанное растительное кулинарное масло, полученное из пищевой промышленности.

Исходный материал, являющийся растительным маслом, также может быть нерафинированным растительным маслом, предпочтительно – рапсовым маслом и/или подсолнечным маслом, которое в характерном случае окисляют при 170°C в течение периода, лежащего в диапазоне от 1 часа до 8 часов, при пропускании пузырьков воздуха с объемной скоростью, равной 20 дм³/ч, с получением желаемого промежуточного продукта с кислотным числом, лежащим в диапазоне от 0,7 мг КОН/г до 3,0 мг КОН/г, предпочтительно – от 1,1 мг КОН/г до 2,0 мг КОН/г, и с вязкостью при 25°C, равной 100 мПа·с.

Реакцию описанной выше растительной масляной основы с диэтаноломином проводили в молярном соотношении, лежащем в диапазоне от 1:1 до 1:8 в пересчете на общее содержание свободных карбоксильных групп и карбоксильных групп в сложноэфирных связях, с получением основных продуктов реакции, показанных на Схеме 1 выше. Соответственно, R является углеводородной группой, производной от рапсового и/или подсолнечного масла, которая в результате окислительного расщепления некоторых ее ненасыщенных двойных связей содержит от 1 до 3 групп, присоединенных к углеводородной цепи (-COOH, -OH, -OON, эпоксидных групп), предпочтительно – карбоксильных групп. M является ионом калия.

Способами регулирования соотношений в продукте являются: температура (от 140°C до 190°C), время реакции (от 1 часа до 12 часов, предпочтительно – от 4 часов до 8 часов), молярные соотношения исходных реагентов (масло/DEA = от 1:1 до 1:1,8) и массовая доля катализатора (от 0,2 масс. % до 2,0 масс. %).

Способ получения 2

Согласно другому конкретному способу по настоящему изобретению неионогенное поверхностно-активное вещество на основе растительной жирной

кислоты (RME-DEA) получают в реакции метилового эфира рапсовой жирной кислоты (RME) и диэтаноламина (DEA); этот способ описан ниже.

Получение предпочтительной поверхностно-активной композиции на основе метилового эфира рапсового масла (RME) по настоящему изобретению (соответствующее стандартному промышленному получению RME): при температуре, лежащей в диапазоне от 20°C до 30°C, исходный материал в форме метилового эфира жирных кислот рапса (RME, от англ. rapeseed oil methyl ester), имеющий кислотное число, равное 0,6 мг KOH/г, в диэтанолаmine в молярном соотношении от 1:1 до 1:1,8 смешивают с NaOH в форме твердых гранул в количестве, лежащем в диапазоне от 1 масс. % до 2 масс. % в пересчете на массу реакционной смеси, и нагревают реакционную смесь при температуре, лежащей в диапазоне от 150°C до 190°C, при непрерывном перемешивании, а метанол, образующийся во время переэтерификации, выпаривают и собирают в конденсационном баке, пригодном для этой цели, затем, после прекращения образования метанола, его выпаривают из реакционной смеси и охлаждают продукт реакции до комнатной температуры.

Продукты реакции между RME и диэтаноламином (DEA), полученные посредством переэтерификации из указанных смесей, показаны на Схеме 2.

Логично, что R является группой, происходящей от растительного масла, которая вследствие оксидативного расщепления части двойных связей в ненасыщенном углеводородном фрагменте содержит от 1 до 3 групп (-COOH, -OH, эпоксидных групп), предпочтительно – карбоксильных групп, присоединенных к углеводородной цепи; R₁ является -CH₃, M является ионом калия.

Способами регулирования соотношений в продукте являются: температура (от 140°C до 190°C), время реакции (от 1 часа до 12 часов), молярные соотношения исходных реагентов (алкиловый эфир жирной кислоты/DEA = от 1:1 до 1:1,8) и массовая доля катализатора (от 0,2 масс. % до 2,0 масс. %).

Общий пример 3

В целом, что касается окисленных исходных материалов, используемых для получения неионогенных поверхностно-активных веществ на основе растительных жирных кислот, то следует отметить, что их можно получить посредством пропускания горячего (предпочтительно – с температурой, лежащей в диапазоне от 120°C до 200°C, более предпочтительно – от 170°C до 180°C) воздуха через

- нерафинированное (промышленное) растительное (рапсовое, подсолнечное и т.п.) масло до тех пор, пока кислотное число окисленного масла не достигнет соответствующего диапазона, то есть от 0,7 мг КОН/г до 4,0 мг КОН/г, предпочтительно – от 1,1 мг КОН/г до 2,0 мг КОН/г. В альтернативном способе
- 5 получения исходного материала в форме окисленного растительного масла, имеющего желаемое кислотное число, промышленное растительное масло с низким кислотным числом смешивают с подходящим количеством использованного кулинарного масла для достижения предпочтительного диапазона кислотного числа – от 1,1 мг КОН/г до 2,0 мг КОН/г.
- 10 Из этих ингредиентов с использованием способа получения 1 получают неионогенное поверхностно-активное вещество по настоящему изобретению.

Исходные материалы, использованные в примерах осуществления настоящего изобретения

- Приведенная ниже таблица демонстрирует типичные характеристики сырьевых материалов, использованных для получения неионогенных поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению.
- 15

Таблица 1

Типичные характеристики сырьевых материалов, использованных для получения неионогенных поверхностно-активных веществ

Исходные материалы	RME*	Смесь растительных масел**	DEA
Плотность d_4^{20} (кг/м ³)	875-900	917,0-917,5	1090,0-1097,0
Кинематическая вязкость при 40°C (мм ² /с)	3,5-5,0	7,5-9,0	10,1-10,3
Температура воспламенения (°C)	110-162	Мин. 305	138-176
Кислотное число (мг КОН/г)	0,3-0,5	1,2-1,7	-
Число омыления (мг КОН/г)	-	185-193	-
Иодное число (г I ₂ /100 г исходного материала)	107,5-108,5	100,0-126,0	-

- 20 * Исходный материал: рапсовое масло, содержащее до 35% использованного кулинарного масла местного производства, имеющего кислотное число не более 4 мг КОН/г,

** Смесь окисленных растительных масел.

В случае растительного масла, описанного в Таблице 1, было обнаружено, что, в дополнение к характерным данным для этого типа материала, его кислотное число было существенно выше, чем верхняя граница кислотного числа, равная 0,6
5 мг КОН/г, для нерафинированных, профильтрованных, с удаленным слизистым слоем растительных масел. Кислотное число метилэфирного производного RME также было близким к пределу качества. Измеренные значения кислотного числа, превышающие нормальные значения кислотного числа, можно объяснить содержанием свободных жирных кислот использованных кулинарных масел,
10 смешанных с рапсовым маслом, которое не превышало 15 масс. %.

В следующей таблице показаны типичные характеристики неионогенных поверхностно-активных веществ, полученных по настоящему изобретению, и поверхностно-активных веществ, использованных в качестве косурфактантов в настоящем изобретении.

Таблица 2

Характеристики неионогенных поверхностно-активных веществ, полученных по настоящему изобретению, и коммерческих поверхностно-активных веществ, использованных в качестве косурфактантов, согласно отчету производителя

Характеристики продуктов реакции	Окисленные RME-DEA	Смесь окисленных растительных масел-DEA	Сложный эфир олеиновой кислоты и PEG-300*	Способ испытания
d_4^{20} (кг/м ³)	980-985	1015-1020	990-1120	ASTM D974
Кинематическая вязкость при 100°C (мм ² /с)	14,0-18,0	23,4-24,1	7,9	ISO 3679:2004
Температура воспламенения (°C)	Мин. 180 (нижний допустимый предел)	Мин. 175	Мин. 200	ASTM D445-06
Водное число (см ³ /г)	12,0-14,6	11,0-14,5	7,5-9,6	Способ 1
Число омыления (мг КОН/г)	102,1-119,0	93,0-95,0	-	ASTM D2024-09
Растворимость в нефти	Полная	Полная	Полная	Визуальный
Растворимость в воде	Частичная	Частичная	Частичная	Визуальный
Общее содержание моноэфиров и амидов** (масс. %)	81,0-95,0	70-90	-	Способ 2
Общее содержание диэфиров и эфирамидов** (масс. %)	Менее 5%	Менее 5%	-	Способ 2
Эмульгирующий эффект при 20°C (объем средней фазы в %)	80-100	80-100	0-20	Способ 3
Эффект вытеснения нефти при 80°C (мм)	15-35	15-35	15-25	Способ 4

* Продукт под коммерческим наименованием KOMAD-704; коммерчески доступное поверхностно-активное вещество, производимое компанией MOL Lub Kft., которое является сложным эфиром олеиновой кислоты и PEG-300.

5 ** Состав компонентов неионогенных поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению был определен посредством гель-хроматографии с использованием прибора Cecil HPLC.

Способ 1: Анализ для определения гидрофильно-липофильной природы поверхностно-активных веществ, разработанный Greenwald, Brown and Fineman (P. Becher: Emulsions, MK Bp., 1965). 1 г исследуемого вещества отвешивали на
10 аналитических весах и затем растворяли в 30 см³ ранее приготовленной смеси циклогексана и диоксана (4% циклогексана). Затем полученный таким образом образец титровали дистиллированной водой до появления остаточной мутности. Количество кубических сантиметров дистиллированной воды, необходимое для
15 появления мутности, свидетельствующей о конечной точке титрования, дает водное число исследуемого вещества. В многокомпонентных системах это значение можно использовать вместо числа ГЛБ (гидрофильно-липофильного баланса) в качестве характеристики гидрофильно-липофильного характера, который является важным свойством поверхностно-активных веществ.

Способ 2: Определение состава посредством гель-проникающей
20 хроматографии (GPC; от англ.: gel permeation chromatography). Условия анализа: растворитель (элюент): тетрагидрофуран; объемная скорость потока растворителя: 1 мл/мин; температура: 35°C; колонки, использованные для разделения: колонки Ultrastyrigel с диаметром пор 10000 Å, 1000 Å, 100Å, детектор показателя преломления (RI; от англ.: refraction index).

25 Способ 3: Анализ основан на взвешивании определенного количества минерального масла и водного раствора поверхностно-активного вещества в пластовой воде, содержащей исследуемую поверхностно-активную композицию, затем фазы встряхивают, после чего измеряют объемное соотношение образовавшихся фаз и определяют термическую стабильность образовавшейся
30 эмульсии с использованием термической обработки. Во время процедуры испытания в мерный цилиндр последовательно добавили 10 см³ водного 1%-ного раствора эмульгатора в пластовой воде и 10 см³ минерального масла. После встряхивания при комнатной температуре в течение 7 полных циклов через 30 минут и 60 минут определили количества водной фазы и промежуточной фазы

(эмульсии). Пробирку герметично закрыли пробкой и поместили в термостат при 80°C, снова встряхивали и повторно определили число фаз через 60 минут. Результаты измерения выразили в об. % водной фазы и фазы эмульсии в пересчете на общий объем жидкости (P. Becher: Emulsions. МК Вр., 1965).

- 5 Способ 4: Во время измерения заданное количество минерального масла, подлежащего исследованию, капнули на предварительно подготовленную основу и затем обработали пластовой водой, состав которой соответствовал составу пластовой воды из месторождения, содержащей 1% эмульгатора. Определили смещение верхнего края масляного пятна от центра капли в миллиметрах. Во время
- 10 подготовки процедуры анализа вначале подготовили тонкий слой. 15 см³ пластовой воды, содержащей 1% поверхностно-активного вещества, налили в цилиндрическую пробирку для испытаний, погрузили стеклянную пластинку и герметично закрыли пробирку алюминиевой фольгой. Через 24 часа пластинку вынули из пробирки и измерили расстояние между положением капли и краем
- 15 масляного пятна. Измеренные смещения выражали в мм.

В таблице, приведенной ниже, показаны предпочтительные составы полимер-сурфактантных композиций по настоящему изобретению.

Таблица 3.

Предпочтительные диапазоны состава и применение полимер-сурфактантных композиций по настоящему изобретению

Состав сурфактантной композиции по настоящему изобретению (масс. %)	Тип содержащего RME-DEA сурфактанта (масс. %)	Тип содержащего растительное масло-DEA сурфактанта (масс.%)	Тип содержащего комбинацию RME-DEA сурфактанта и растительное масло-DEA сурфактанта (масс. %)
RME-DEA сурфактант	10-65		5-25
Растительное масло-DEA сурфактант		10-65	5-40
Косурфактант – сложный эфир олеиновой кислоты и PEG-300	0-40	0-40	0-40
Противоионно-связанный димерный (cocogem) сурфактант 1*	20-70	20-70	20-70
Бутоксизтанол	0-40	0-40	0-40
Изобутанол	0-40	0-40	0-40
Полиакриламид	10-25	10-25	10-25
Содержание полимер-сурфактантной композиции в водном вытесняющем растворе	0,2-2,5	0,2-2,5	0,2-2,5
Необязательные другие известные коммерческие вспомогательные вещества	0-1,0	0-1,0	0-1,0
Общее содержание вспомогательных веществ в водном растворе	0,3-3,5	0,3-3,5	0,3-3,5

5 * Противоионно-связанный димерный (cocogem) сурфактант 1: Соль бис-4-С₁₀₋₁₃ 2-втор-бензолсульфоновой кислоты-Jeffamine D400

Далее настоящее изобретение будет проиллюстрировано с помощью примеров вариантов его осуществления, которые, тем не менее, не следует считать ограничивающими настоящее изобретение.

ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5

Пример 1

В Таблице 4 сведены характеристические данные по исходным растительным материалам для неионогенных сурфактантов по настоящему изобретению и исходным материалам для сравнительных примеров [это исходные материалы для получения сурфактанта в дополнение к диэтаноламину (DEA), использованному в примерах].

Переэтерифицированное производное смеси нерафинированного (неочищенного) рапсового масла, полученного для промышленных целей, и кулинарного масла на основе нерафинированного рапсового масла (смесь термически обработанных, окисленных растительных масел) (RMEcrude+ox) сравнили с метиловым эфиром, полученным посредством переэтерификации пищевого рафинированного рапсового масла (RMErefin). Данные четко показали, что продукт в форме метилового эфира рапсового масла, полученного из окисленного масла и смеси нерафинированного (неочищенного) рапсового масла (RMEcrude+ox), имел более высокое кислотное число и более высокую вязкость, то есть содержал относительно больше кислотных полярных групп, способных к взаимодействию, чем продукт в форме метилового эфира, полученный из рафинированного рапсового масла (RMErefin). Поскольку такие кислотные полярные группы в характерном случае являются карбоксильными группами, далее авторы изобретения обычно ссылаются на карбоксильные группы, не исключая, однако, присутствия полярных групп, содержащих другие атомы кислорода.

Сходное различие можно обнаружить между характеристиками нерафинированного (неочищенного) промышленного рапсового масла (REOcrude) и промежуточных соединений, полученных посредством окисления в течение различного времени, которые обозначены как REO crude ox1 и REO crude ox2, и промышленного рафинированного рапсового масла (REOrefin). Среди них значительно большее содержание карбоксильных групп было обнаружено в промежуточных продуктах, полученных посредством окисления нерафинированного (неочищенного) масла, чем в случае рафинированного рапсового масла (см. более

высокое кислотное число). Важные характеристики всех веществ приведены в Таблице 4. У одного и того же типа материала более высокое общее кислотное число (TAN; от англ.: total acid number) указывает на то, что исходные материалы, которые можно использовать в настоящем изобретении, содержат больше функциональных групп, способных к полярно-полярным взаимодействиям, в характерном случае – карбоксильных групп, так что полученные из них сурфактанты имеют лучшие свойства (см. таблицы, приведенные ниже).

Таблица 4

Свойства исходных материалов для получения неионогенных сурфактантов

Характеристики	TAN (мг KOH/г)	Число омыления (мг KOH/г)	Иодо-бромное число (г I ₂ /100 г)	Кинематическая вязкость при 40°C (мм ² /с)
RMEcrude + ox	0,74	196,7	102,2	6,31
RMErefin	0,29	187,0	106,2	4,75
REOcrude	0,67	183,3	100,9	41,0
REOcrude ox1	1,72	163,9	99,5	57,3
REOcrude ox2	3,75	184,4	96,5	123,3
REOrefin	0,3	143,4	113	43
Способ испытания	ASTM D974	ISO 3657	MSZ EN 14111:2004	ASTM D445-06

10 В таблице:

- REOcrude ox1: стандартное (IP 157/ASTM D 7462) окисленное в лабораторных условиях (170°C, 8 часов, 20 дм³/ч, количество окисленного масла: 20 см³) рапсовое масло.
- REOcrude ox2: стандартное (IP 157/ASTM D 7462) окисленное в лабораторных условиях (170°C, 16 часов, 20 дм³/ч, количество окисленного масла: 20 см³) рапсовое масло.
- TAN: общее кислотное число.

Пример 2

20 В Таблице 5 произведено сравнение результатов анализа и данных по эффективности сурфактантов, полученных в реакции промежуточных соединений и диэтаноламина согласно приведенному выше примеру. Оценки эффективности

были выполнены с использованием минерального масла O-1 Algyo (его характеристики приведены в Таблице 7).

Из результатов измерения было обнаружено, что сурфактанты (Т-1, Т-5), полученные из метилового эфира рапсового масла (RMEcrude + ox) с повышенным кислотным числом с добавлением использованного кулинарного масла, и сурфактанты, полученные из предварительно окисленного нерафинированного рапсового масла (REOcrude ox1), имели более высокие значения кислотного числа и вязкости, чем сурфактанты, синтезированные из сырьевых материалов, которые отличались от сырьевых материалов по настоящему изобретению, то есть из пищевого рафинированного рапсового масла (REOrefin, Т-3) или его метилового эфира (RMErefin, Т-2) или нерафинированного промышленного рапсового масла (REOcrude, Т-4). Соответственно, в молекулярной структуре исходных материалов по настоящему изобретению больше свободных карбоксильных групп, способных взаимодействовать. Согласно нашему опыту минимальный эмульгирующий эффект, равный 80 об. %, и эффект вытеснения нефти, равный 15 мм, необходимые для эффективных сурфактантов, были достигнуты только в случае сурфактантов по настоящему изобретению. Было обнаружено, что данные по поверхностному натяжению на границе раздела фаз (IFT), приведенные в предпоследней строке Таблицы 5, лежали в диапазоне нормальных значений для неионогенных сурфактантов, то есть в диапазоне от 0,30 мН/м до 0,41 мН/м. Также было показано, что чрезмерное окисление (REOcrude ox2, Т-6), приводившее к повышению кислотного числа растительного масла до 3,75 мг КОН/г, оказывало негативный эффект на исходную вязкость растительного масла, превышавшую 100 мм²/с (см. Таблицу 4), а также вызывало мутность из-за снижения растворимости сурфактанта в воде. Кроме того, использование материалов с таким высоким кислотным числом выявило, что изменение состава и физических свойств также было неблагоприятным, поскольку становилось труднее перерабатывать масло с высокой вязкостью и происходило снижение эффективности конечного поверхностно-активного продукта.

Таблица 5

Данные по эффективности неионогенных поверхностно-активных компонентов в композициях из рабочих примеров и сравнительных примеров по настоящему изобретению

Характеристики	Обозначение неионогенного сурфактанта						Способ испытания
	Пример Т-1	Сравнительный пример Т-2	Сравнительный пример Т-3	Сравнительный пример Т-4	Пример Т-5	Сравнительный пример Т-6	
Исходный материал	RMEcrude+ox	RMErefin	REOrefin	REOcrude	REOcrude ox1*	REOcrude ox2**	-
Другой реагент	DEA	DEA	DEA	DEA	DEA	DEA	
Кислотное число исходного материала	0,74	0,29	0,30	0,67	1,72	3,75	
Характеристики сурфактанта							
Водное число (см ³ /г) (от 10 до 17***)	12,3	10,9	10,2	9,8	14,2	15,1	Способ 1
Температура воспламенения (°C)	174	173	170	171	170	170	ISO 3679:2004
Кинематическая вязкость при 100°C (мм ² /с)	15,5	17,5	35,7	37,0	39,3	44,8	ASTM D445-06
d ₄ ²⁰ (г/см ³)	0,9827	0,9798	0,9821	0,9847	0,9878	0,9905	MSZ EN ISO 12185
Температура потери текучести (°C)	-21	-21	-19	-19	-19	-18	ASTM D2024-09

Общее содержание моноэфиров и моноамидов (мин. 80%***)	88,9	92,7	78,8	77	82,3	89,7	Способ 2
Общее содержание диэфиров и диамидов	2,1	4,9	14	12	11,3	9,2	Способ 2
Эмульгирующий эффект 1 час, 80°C (об. %) (фаза эмульсии мин. 80% объема***)	80	12	5	60	85	70	Способ 3
Эффект вытеснения нефти, мм* (мин. 15 мм***)	29	17	15	9	19	20	Способ 4
IFT (мН/м)	0,33	0,40	0,41	0,35	0,34	0,32	Способ 5
Свойства после 1 года хранения при 100°C Внешний вид – не должно быть мутности, осадка	Прозрачный	Опалесцирующий	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Мутный, с осадком	Способ 6

8

* REOcrude ox1: окисленное в лабораторных условиях (170°C, 8 часов, 20 дм³/ч) рапсовое масло (согласно способу, определенному в соответствующем стандарте).

** REOcrude ox2: окисленное в лабораторных условиях (170°C, 16 часов, 20 дм³/ч) рапсовое масло (согласно способу, определенному в соответствующем стандарте).

*** Допустимое значение на практике.

Способ 5: IFT определяли с использованием устройства DataPhysics, работающего по принципу вращающейся капли, при концентрации сурфактанта, равной 1 г/л, и при температуре, равной 40°C.

- Способ 5: Состав модельного солевого раствора, использованного для измерения устойчивости сурфактантов к солям: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50 мг/дм³) + $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (50 мг/дм³) + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50 мг/дм³) + $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (50 мг/дм³) + NaCl (50 мг/дм³) + Ca(OH)_2 (50 мг/дм³). Поэтому общее содержание солей в водном растворе сурфактанта было равно 300 мг/дм³, и его мутность определили посредством спектрофотометрии после 3 часов термической обработки при 80°C.
- 10 Уровень мутности есть выраженная в % разность между светопропусканием прозрачной модельной пластовой воды и светопропусканием непроницаемой для света мутной воды в диапазоне интенсивностей от 0% до 100% при длине волны, равной 410 нм.

Пример 3

- 15 Согласно данным, приведенным в Таблице 6, можно сравнить физические, химические свойства и эффективность композиций, содержащих отдельные сурфактанты и другие компоненты, использованные в массовых соотношениях по настоящему изобретению. Согласно данным, использованные типы сурфактантов и использованные массовые соотношения заметно влияли на эмульгирующий
- 20 эффект, эффект снижения межфазного поверхностного натяжения и эффект вытеснения нефти.

Таблица 6

Данные по эффективности полимер-сурфактантных композиций по настоящему изобретению и из сравнительных примеров

Номер композиции	PT-x	PT-1	PT-2	PT-5	PT-7	PT-4	PT-6	PT-3
Неионогенный сурфактант	Обозначение компонентов	Концентрация (масс. %)						
	T-1	40	-	15	45	-	-	-
	T-3	-	-	-	-	-	-	25
	T-5	-	-	25	-	-	-	-
	T-2	-	40	-	-	-	-	-
	T-4	-	-	-	-	-	40	-
	T-6	-	-	-	-	-	-	40
Сложный эфир олеиновой кислоты и PEG-300, KOMAD-704	-	-	-	-	15	-	-	20
Сурфактант сосоget-1 ⁶	56	36	36	15	36	36	36	33
Бутоксизтанол	-	24	24	25	24	24	24	-
1-бутанол	-	-	-	-	-	-	-	22
Содержание поверхностно-активной композиции в водном растворе в масс. %	1,5	1,0	0,7	1,2	0,5	1,8	1,8	2,2
Содержание полиакриламида в водном растворе, масс. %, SNF 900	0,1	0	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1
Другие вспомогательные вещества (поглотитель кислорода, комплексообразователь, ЭДТА), масс. %	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Физико-химические свойства							
d_4^{20} (г/см ³)	0,9830	0,9359	0,9963	0,9945	0,9923	0,9953	0,9856
Температура потери текучести (°C)	-3,9	-3,9	-3,0	-2,8	-3,8	-5,1	-2,2
Кинематическая вязкость при 40°C (мм ² /с)	88,1	87,9	117,2	90,1	138,6	98,7	89,2
Характеристики эффектов							
Эмульгирующий эффект ¹ (об. %) (мин. 50 об. %*)	95	80	60	75	39	45	64
Эмульгирующий эффект под пластовым газом ² (об. %) (мин. 5 об. %*)	5	3	10	10	0	0	0
Эффект вытеснения нефти, мм* (мин. 20 мм*)	25	12	20	24	18	17	16
Устойчивость к солям ³ , средняя фаза, об. %, 1 час, 80°C, мин. 10 об. % (0-100*)	13	30	16	17	20	18	25
Термическая стабильность ⁴ при 80°C, Т%, мин. 20% (0-100*)	72 опалесцирующий	63 опалесцирующий	20 блестящий	78 опалесцирующий	18 яркий	18 яркий	69 опалесцирующий
Размер мицелл, 80°C (нм) (мин. 200 нм)	314	248	272	214	193	209	224
Размер мицелл, 130°C (нм)	1316	782	2530	3400	4605	2305	1710
Динамическая вязкость смеси минерального масла/пластовой воды в соотношении 1:1 при 80°C (мПа·с) (макс. 100 мПа·с*)	12	15	13	30	35	32	18
IFT ⁵ (мН/м) (макс. 0,05 мН/м)	0,042	0,06	0,0023	0,022	0,670	0,590	0,053
Характеристики полимер-сурфактантного раствора после 1 года хранения при 100°C Внешний вид – не должно быть мутности, осадка	Прозрачный	Опалесцирующий	Прозрачный	Прозрачный	Прозрачный	Мутный, с осадком	Прозрачный

IFT определяли с использованием устройства DataPhysics, работающего по принципу вращающейся капли, при концентрации сурфактанта, равной 1 г/л, и при температуре, равной 40°C.

5 PT-х: Полимер-сурфактантные композиции по настоящему изобретению и из сравнительных примеров.

x^1 : Эмульгирующий эффект при атмосферном давлении и температуре, равной 90°C;

x^2 : Эмульгирующий эффект при давлении пластового газа, равном 10 бар, и температуре, равной 90°C;

10 x^5 : Результаты испытаний на эмульгирующий эффект с использованием пластовой воды с повышенным содержанием соли;

x^4 : Коэффициент пропускания водного раствора PT композиции (100-T%) после термической обработки (80°C);

15 x^5 : Коэффициент межфазного поверхностного натяжения между 0,5%-ным водным раствором PT композиции и минеральным маслом из месторождения Alguo (мН/м);

x^6 : Сосогет сурфактант 1: соль бис-4-С₁₀₋₁₃ 2-втор-бензолсульфоновой кислоты-Jeffamine D400.

*: Значение, приемлемое на практике.

20 Таким образом, показано, что сурфактантные композиции (PT-1, PT-5 и PT-7), полученные с использованием предпочтительных соотношений компонентов по настоящему изобретению, оказывают сбалансированный высокий эмульгирующий эффект, эффект вытеснения нефти и высокий эффект снижения IFT ($IFT = 10^{-3}$ - 10^{-2} мН/м). Однако важные с точки зрения химической третичной технологии повышения
25 нефтеотдачи (CEOR) характеристики были значительно ниже конкретных пределов лабораторного отбора (в случае сравнительных примеров PT-2, PT-3, PT-4, PT-6), если состав композиций, типы компонентов или массовые соотношения компонентов выходили за границы заданных пределов качества полимер-
30 сурфактантных композиций по настоящему изобретению. Следует отметить, что на основании характеристик эффективности композиции PT-2 можно сделать вывод о том, что комбинация, не содержащая полимера, но содержащая поверхностно-

активную композицию по настоящему изобретению, была способна обеспечить значительно более низкий эффект вытеснения нефти.

Пример 4

Согласно нашему опыту практического применения, полимер-сурфактантные композиции по настоящему изобретению обладают важным признаком, состоящим в том, что комбинации сурфактантов, использованные для их получения совместно с модифицирующими текучесть полимерами полиакриламидного типа, в результате их ассоциации с водным раствором образуют гомогенное распределение мицелл по размеру и смешанную мицеллярную структуру со значительно большим средним размером, чем средний гидродинамический размер компонентов. На основании полученных благоприятных результатов по вытеснению нефти можно предположить, что эти мицеллы, имеющие внутреннюю структуру, образованную неполярными группами поверхностно-активных компонентов, имеющих амфифильную молекулярную структуру, и стабильные даже при температурах выше 100°C, способны включать в свою внутреннюю структуру большую долю нефти, чем стандартные поверхностно-активные композиции с меньшим размером мицелл, и за счет этого лучше мобилизовать нефть из пор нефтяного пласта.

С использованием данных из Таблицы 7 авторы изобретения хотели проиллюстрировать то, что также происходит повышающее вязкость синергическое взаимодействие между композицией по настоящему изобретению и коммерческими полиакриламидами с различным уровнем гидратации (сульфонированные и частично гидратированные полимерные продукты Flopaam AN производства компании SNF Floerger), которые использовали в качестве модификаторов текучести. Выбор наиболее подходящего для практического применения типа можно считать рутинной задачей, однако рекомендуется учесть такие параметры зоны применения, как состав пластовой воды, температура нефтеносного пласта, состав нефти и физические и химические свойства нефтесодержащей породы. Согласно данным, приведенным в Таблице 7, динамическая вязкость водных растворов, содержащих поверхностно-активную композицию и определенный тип полиакриламидного полимера, модифицирующего текучесть, была примерно на 10-15% выше, чем простая сумма повышений вязкости, вызванных отдельными компонентами. Это приращение вязкости, очень важное с точки зрения применения, является результатом увеличивающего размер мицелл взаимодействия между компонентами полимер-сурфактантной композиции. Согласно данным, полученным

в исследованиях эффективности, можно добиться лишь небольшого прироста нефтеотдачи при использовании водного раствора поверхностно-активных веществ без полимера или водного раствора полимера без поверхностно-активных веществ, что также подтверждает предложенный ранее механизм действия полимер-сурфактантной композиции по настоящему изобретению.

Таблица 7

Исследование различных полимеров в полимер-сурфактантных растворах (общее содержание соли в реальной пластовой воде, общее содержание растворенных твердых веществ (TDS = 3,8 г/дм³), концентрация полимера: 1000 млн⁻¹, концентрация поверхностно-активной композиции 1,5 г/дм³)

	Коммерческий полиакриламид Марки А	Коммерческий полиакриламид Марки В	Коммерческий полиакриламид Марки С	Поверхностно-активная композиция согласно примеру РТ-1			
				Без полимера	Коммерческий полиакриламид Марки А	Коммерческий полиакриламид Марки В	Коммерческий полиакриламид Марки С
Молекулярная масса, Да	8 М	8 М	14-16 М	-	-	-	-
Степень сульфонизации, %	25	25	Не определена	-	-	-	-
Степень гидратации, %	25	Не определена	15	-	-	-	-
d ₄ ²⁰ (г/см ³)	0,9540	0,9670	0,9411	0,9340	0,9580	0,9830	0,9640
Эффект вытеснения нефти (мм) (мин. 20*)	17	15	14	16	30	30	36
IFT (мН/м) (макс. 0,05*)	10	12	12	0,039	0,042	0,05	0,06
DV _{250С} (МПа·с)•	(12)	(12)	(16)	(2)	16	17	20
ΔDV _{250С} (МПа·с)••	-	-	-	-	(2)	(3)	(2)
Дополнительный выход нефти, %	3	-	-	4	29,2	11,87	26,6

- Динамическая вязкость при 25°C растворов, содержащий только поверхностно-активное вещество, и растворов, содержащих только модификатор текучести, указана в скобках.

- (Синергическое) повышение вязкости в результате взаимодействия
5 поверхностно-активной композиции и полимера.

*: Практически приемлемое значение.

Торговое наименование использованного полиакриламида Марки А –
Flooram AN125 SH (производства компании SNF Floerger).

10 Торговое наименование использованного полиакриламида Марки В –
Flooram AN125 (производства компании SNF Floerger).

Торговое наименование использованного полиакриламида Марки С –
Flooram 5115 (производства компании SNF Floerger).

Пример 5

Таблица 8

Характеристики различных минеральных масел (О-1, О-2, О-3) и данные по лабораторной оценке влияния на EOR трех полимер-сурфактантных композиций (содержание полимера равно 0,1 масс. %) по настоящему изобретению

5

Характеристика	Обозначение минеральных масел			Способ испытания
	О-1	О-2	О-3	
Характеристики минеральных масел				
d_4^{20} (г/см ³)	0,8359	0,8797	0,897	MSZ EN ISO 12185
Начальная температура кипения (°C)	117,8	89,2	99	MSZ EN ISO 3405:2011
Температура кипения при 50% (°C)	264,6	270,2	371	MSZ EN ISO 3405:2011
Дистилляция кипячением до 350°C (об. %)	44	44	46	MSZ EN ISO 3405:2011
K_w , характеристический фактор Ватсона	12,8	12,9	10,3	
	Исследования эффективности			
Обозначение сурфактантной композиции:	PT-1	PT-5	PT-7	
Эмульгирующий эффект, 1 час, 80°C (об. %); мин. 50%	90	77	55	Способ 3
Эффект вытеснения нефти (мм); мин. 20 мм	29	22	26	Способ 4
Потенциал устойчивости к солям, средняя фаза (об. %), 1 час, 80°; мин. 10 об. %	60	22	20	Способ 6

Данные, приведенные в Таблице 8, подтверждают, что композиции с маркировкой PT-1, PT-5 и PT-7 по настоящему изобретению пригодны для извлечения широкого спектра композиций типа минеральных масел. Однако для различных типов минеральных масел следует подобрать оптимальный состав эффективной полимер-сурфактантной композиции в пределах диапазонов соотношений компонентов по настоящему изобретению на основании лабораторной оценки влияния.

10

Пример 6

В Таблице 9 приведены составы других полимер-сурфактантных композиций по настоящему изобретению, а также варианты композиций с различными составами, содержащие другие коммерческие сурфактанты, из которых были
5 выбраны композиции по настоящему изобретению на основании испытаний с использованием лабораторной модели повышенной нефтеотдачи.

Таблица 9

Составы примеров и сравнительных примеров композиций по настоящему изобретению

Обозначение композиции	Примеры по настоящему изобретению				Сравнительные примеры					
	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5	К-6	К-7	К-8	К-9	К-10
Компоненты сурфактанта, масс. %										
RME-DEA (Т-1, Пример 2)	40	-	25	-	5	65	20	-	-	-
Смесь растительных масел-DEA (Т-5, Пример 2)	-	36	-	25	5	-	-	-	-	-
Коммерческий эфир олеиновой кислоты и PEG-300	-	-	20	19	12	-	20	20	-	-
Сосодет сурфактант 1	36	63	-	33	-	-	-	-	-	-
Сосодет сурфактант 2	-	-	32	-	67	-	-	50	70	-
Бутоксизтанол	24	-	23	23	11	20	-	20	20	20
Содержание других коммерческих сурфактантов, масс. %	-	-	-	-	-	15	60	10	10	80
Общее содержание сурфактантов в водном растворе, масс. %	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Содержание полиакриламида в водном растворе, млн ⁻¹	1000	1000	1000	1000	1000	1000	-	1000	-	1000
Общее содержание вспомогательных веществ в водном растворе, масс. %	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,5	1,6	1,5	1,6

В таблице:

Cocogem сурфактант 1: соль бис-4-С₁₀₋₁₃ 2-втор-бензолсульфоновой кислоты-Jeffamine D400.

5 Cocogem сурфактант 2: соль бис-альфа-олефинсульфоновой кислоты-N,N'-Jeffamine D230.

Пример 7

В Таблице 10 содержатся результаты испытаний эффективности композиций согласно примерам, приведенным в Таблице 9. На основании этих данных можно четко продемонстрировать, что полимер-сурфактантные композиции по настоящему изобретению проявляют превосходные эмульгирующие свойства при 80°C, то есть примерно при температуре, имеющейся в слое-коллекторе; они также снижают поверхностное натяжение до значений, лежащих в диапазоне от 10⁻³ мН/м до 10⁻² мН/м; кроме того, они оказывают значительный эффект вытеснения нефти, а их устойчивость к действию солей значительно выше, чем у коммерческих стандартных композиций и сурфактантных композиций, отличающихся от композиций по настоящему изобретению. Кроме того, было обнаружено, что сурфактантные композиции по настоящему изобретению являются особенно стабильными в контрольных образцах, подвергнутых высокотемпературной термической обработке при 100°C в течение 12 месяцев, что является основным требованием к качеству в случае многогодичных операций инфильтрации высокотемпературных нефтеносных слоев.

Таблица 10

Эксплуатационные свойства полимер-сурфактантных композиций по настоящему изобретению и композиций из сравнительных примеров

Характеристики	Примеры по настоящему изобретению				Сравнительные примеры					
	К-1	К-2	К-3	К-4	К-5	К-6	К-7	К-8	К-9	К-10
Эмульгирующий эффект при 25°С, средняя фаза, об. %	99	90	75	65	90	95	97,5	92,5	40	90
Эмульгирующий эффект при 80°С, объем средней фазы, после оседания в течение 1 часа, об. %	95	100	95	95	82,5	80	85	82,5	5	82,5
Эффект вытеснения нефти при 80°С, мм	25	20	22	24	8,5	7,5	6,0	8,0	6,0	8,5
Дополнительный выход нефти из образца нефтеносной породы, масс. %	45,1	39,4	33,0	30,3	3,0	1,5	10,2	10,0	2,0	12,5
Устойчивость к солям, TDS = 300 мг/дм ³ (мутность в воде), %	6	5	8	8	21	27	25	29	-	21
Содержание солей в пластовой воде*, (TDS, г/дм ³)	5	15	30	250	5	15	30	-	-	-
Мутность, относящаяся к значениям TDS, указанным в предыдущей строке (0-100%)	7	9	12	16	34	43	67	-	-	-
Поверхностное натяжение на границе раздела нефть/вода, 1% раствор, мН/м	0,012	0,022	0,023	0,003	0,900	0,620	0,089	0,045	0,1	0,104

Измерение термической стабильности, после термической обработки при 100°C, на основании дополнительного вытеснения нефти из образца нефтеносной породы, масс. %										
Длительность термической обработки										
0 дней	6,7	12,5	26,3	28,3	28	3,1	4,3	3,2	-	-
3 месяца	16,8	13,5	15,4	33,1	27	4,3	3,1	4,3	-	-
6 месяцев	19,4	20,3	16,7	30,9	12	2,3	2,9	2,4	-	-
12 месяцев	20,8	17,5	18,3	30,6	4,5	3,5	2,3	3,6	-	-
Средний размер мицелл при содержании вспомогательных веществ, равном 15 г/дм ³ , после хранения в течение 72 часов, нм										
60°C	54	110	80	105	45	95	57	63	-	-
80°C	210	167	98	112	103	121	106	94	-	-
100°C	260	230	407	320	93	172	170	125	-	-
120°C	305	244	605	455	60	144	200	189	-	-
Динамическая вязкость эмульсии в растворе пластовой воды, содержащем 50 об. % 1,5%-ной сурфактантной композиции и 50 об. % минерального масла из месторождения Alguo, при 80°C, мПа·с	13,5	15,6	21,8	12,5	32,8	26,1	45,0	35,5	-	32,8

* Для целей исследования эффективности сурфактантные композиции растворяли в пластовых водах с различным содержанием солей.

Данные, приведенные в Таблице 10, демонстрируют высокие эмульгирующие свойства, свойства снижения IFT и вытеснения нефти, достаточную термическую стабильность и удовлетворительную растворимость в нефтеносных слоях с высоким содержанием солей полимер-сурфактантных композиций по настоящему изобретению.

На основании примеров, представленных в Таблицах с 6 по 10, авторы изобретения обнаружили, что при использовании модифицирующего текучесть полиакриламида и неионогенных и анионных противоионно-связанных димерных (сосогеи) сурфактантов, предположительно вследствие полярно-полярного взаимодействия между повышенным числом функциональных групп, свойства коллоидной текучей среды изменились в необычном объеме. На основании своих данных авторы изобретения определили следующее:

а) Динамическая вязкость водного раствора, содержавшего полимер и сурфактанты, повысилась более чем на 10-15% по сравнению с аддитивным эффектом повышения вязкости отдельными компонентами.

б) При повышении температуры более чем до 80°C вместо раствора, содержащего мицеллы полимерных и сурфактантных компонентов среднего размера, образовался водный коллоидный раствор, содержавший смешанные мицеллы однородной структуры и с однородным распределением по размеру, которые имели увеличенный средний размер мицелл. Кроме того, водные растворы становились абсолютно прозрачными параллельно с увеличением размеров мицелл в нанометровом диапазоне, то есть плохо растворимые и дезинтегрирующие неионогенные поверхностно-активные вещества при температурах выше 80°C были включены в растущие водорастворимые смешанные мицеллы (Фиг. 1). Фиг. 1 демонстрирует всесторонний анализ кривой распределения по размеру в нанометровом диапазоне молекул полиакриламида (P-0), растворенного в пластовой воде, и сурфактантной композиции (T-1), измеренной отдельно, и кривой распределения для растворов, содержащих одновременно полимер и сурфактантную композицию (PT-1 и PT-5). При сравнении этих кривых было четко обнаружено, что в этой многокомпонентной системе из-за межмолекулярных взаимодействий происходили изменения структуры раствора, так что после растворения компонентов более мелкие молекулы поверхностно-активных веществ нанометрового размера и более крупные молекулы полимера исчезали из раствора, поскольку образовывалась мицеллярная структура, имевшая

размер молекул примерно на порядок больше, чем у всех остальных компонентов, которая являлась однородной, то есть имевшей мономодальную кривую распределения, и которая была хорошо растворимой. Исключительным признаком этой мицеллярной структуры является то, что раствор не разрушался при
5 повышении температуры, а размер мицелл еще больше увеличивался в диапазоне рабочих температур от 60°C до 140°C. В дополнение к структурной стабильности полимер-сурфактантного раствора не происходило снижения эмульгирующего эффекта и эффекта вытеснения нефти.

с) При повышении температуры более чем до 100°C мелкие
10 микроассоциации, образовавшиеся за счет тепла между молекулами полимера и поверхностно-активных веществ, рассоединялись, что приводило к дальнейшему увеличению размеров мицелл и к повышению вязкости раствора (Фиг. 2).

d) Крупные мицеллы, в среднем имевшие размер более 1000 нм, были стабильными в течение 10 дней термической обработки при температуре, лежавшей
15 в диапазоне от 135°C до 140°C, и их растворы оставались яркими и чистыми. Предполагается, что увеличение числа карбоксильных групп, образующихся при окислении вследствие окисления неполярных цепей молекул поверхностно-активных веществ, повышает вероятность внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Повышение взаимодействий делает возможным образование
20 мицеллярной структуры с граничным слоем, который является более прочным и более устойчивым против спонтанного гидролиза поверхностно-активных веществ из водной фазы и против снижающего стабильность эффекта высокого содержания солей.

e) Согласно нашим измерениям, крупные мицеллы способны удерживать до
25 50 об. % минерального масла в эмульсии O/V типа с низкой вязкостью (менее 22 мПа·с), что является выгодным с точки зрения повышения нефтеотдачи.

Получение раствора полимера по настоящему изобретению

Во время приготовления композиции выполнили следующие стадии: а) растворение полиакриламида в извлеченной на поверхность пластовой воде; б)
30 добавление и смешивание поверхностно-активного вещества на основе метилового эфира растительной жирной кислоты, косурфактанта и соли бис(4-(2-алкил)бензолсульфонат)-поли(пропиленгликоль)-бис(2-аммонийпропилового) эфира в качестве анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного

вещества с использованием следующих диапазонов рабочих параметров: i) диапазон температур: от 30°C до 80°C; ii) диапазон давлений: от 0,9 бар до 1,2 бар; iii) диапазон времени выдержки: от 12 часов до 36 часов.

Синергизм

5 С помощью описанных выше экспериментов авторы изобретения продемонстрировали, что

а) полимер-сурфактантная композиция, содержащая анионное противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество и неионогенное поверхностно-активное вещество в комбинации с полиакриламидом по настоящему изобретению является более устойчивой к неблагоприятным условиям окружающей среды в способах повышения нефтеотдачи, в частности – устойчивость к высокой температуре и высокому содержанию солей на глубине добычи нефти выше, чем в случае свойств отдельных компонентов; и композиция обладает лучшей термостабильностью, чем композиции согласно предшествующему уровню техники;

15 б) полимер-сурфактантная композиция, содержащая анионное противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество и неионогенное поверхностно-активное вещество в комбинации с полиакриламидом по настоящему изобретению обладает большей вязкостью, повышенным эффектом вытеснения нефти и потенциалом увеличения выхода нефти по сравнению с композициями согласно предшествующему уровню техники.

20 Указанные выгодные свойства обусловлены одновременным использованием компонентов, в противном случае технические преимущества невозможно обеспечить. Поэтому можно сделать вывод о том, что композиция по настоящему изобретению основана на неожиданных синергических взаимодействиях ее компонентов.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНЕНИЕ

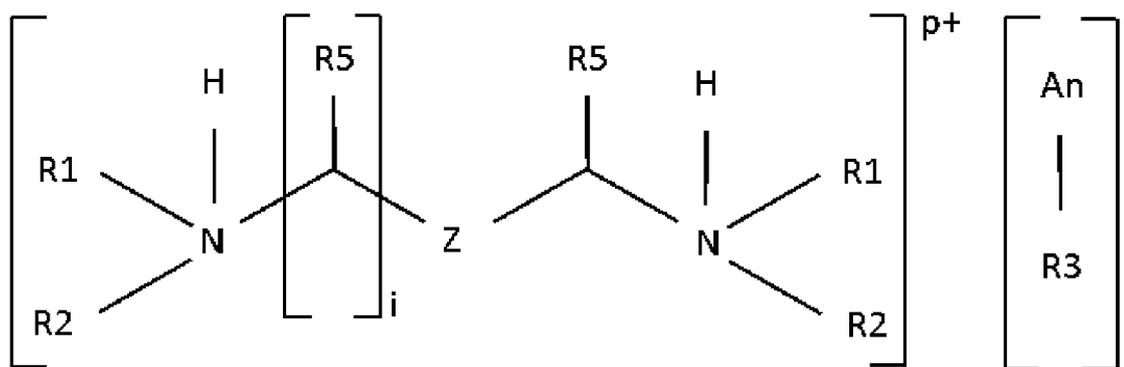
Настоящее изобретение обеспечивает полимер-сурфактантную композицию, которая содержит одно или более анионных противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ; одно или более неионогенных поверхностно-активных веществ на основе растительных жирных кислот (или их синтетических аналогов); водорастворимые полимеры, предпочтительно – полиакриламидные полимеры; один или более агентов со свойством фазового переноса,

предпочтительно – спирт; и необязательно – один или более коммерчески доступных косурфактантов, за счет использования которой можно обеспечить повышенное (на 25 ± 5 об. %) нефтевытеснение в способах повышения нефтеотдачи. Кроме того, полимер-сурфактантная композиция по настоящему изобретению также обладает таким уровнем термостабильности и устойчивости к действию солей, который позволяет CEOR добычу нефти из месторождений, имеющих температуру выше 100°C в глубоких нефтеносных пластах.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция для способа повышения нефтеотдачи, которая содержит следующие ингредиенты:

- 5 а) одно или более анионных противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ, выбранных из следующих соединений формулы (I):



при этом в формуле

- 10 каждый из R1 и R2 независимо выбран из атома водорода или линейной или разветвленной алкильной группы, содержащей от 1 до 18 атомов углерода, необязательно замещенной гидроксильной группой;

- каждый из R3 независимо выбран из атома водорода; линейной или разветвленной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 до 25 атомов углерода, необязательно содержащей межцепную амидную группу; ароматической группы, необязательно замещенной линейной или разветвленной алкильной группой, содержащей от 1 до 25 атомов углерода, предпочтительно – от 5 до 20 атомов углерода, более предпочтительно – от 5 до 15 атомов углерода, предпочтительно выбранной из группы, состоящей из фенильной группы и дифенилового эфира; или линейной или разветвленной алкенильной, алкадиенильной или алкатриенильной группы, содержащей от 10 до 20 атомов углерода;

- Z является линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 18 атомов углерода, необязательно замещенной одной или двумя алкильными группами, содержащими от 1 до 6 атомов углерода, или

предпочтительно замещенной циклоалкильной группой, содержащей от 3 до 6 атомов углерода, причем алкиленовая группа необязательно содержит $(EO)_n$ и/или $(PO)_m$ группы, в которых EO является этиленоксидом, то есть $-CH_2CH_2O-$, а (PO) является пропиленоксидом, то есть группой $-CH(CH_3)CH_2O-$, причем n и m независимо являются целыми числами от 0 до 30, и сумма n + m является целым числом от 1 до 30; и/или $[NH(R4)]^+$ четвертичным аммонием, причем R4 является атомом водорода или алкильной группой, содержащей от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно – метильной или этильной группой;

10 R5 является атомом водорода или алкильной группой, содержащей от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно – метильной или этильной группой;

An выбран из одной или более групп, выбранных из группы, состоящей из SO_3^- , Cl^- или CO_2^- ;

i является целым числом от 0 до 1;

r является целым числом, равным 2 или 3;

15 j является целым числом, равным 2 или 3;

b) одно или более неионогенных поверхностно-активных веществ, которые являются продуктом реакции известного неионогенного поверхностно-активного компонента и одного или более окисленных масел глицеридного типа и/или одного или более C1-C5-алкиловых сложных эфиров окисленных жирных кислот, причем окисленное масло глицеридного типа имеет кислотное число от 0,7 мг KOH/г до 3,0 мг KOH/г, предпочтительно - от 1,1 мг KOH/г до 2,0 мг KOH/г; а кислотное число C1-C5-алкилового сложного эфира окисленной жирной кислоты лежит в диапазоне от 0,3 мг KOH/г до 0,9 мг KOH/г;

25 c) необязательно – один или более косурфактантов, в частности – продукт реакции жирных кислот, содержащих от 16 до 20 атомов углерода, предпочтительно – олеиновой кислоты или смешанных жирных кислот рапса и подсолнечника, или растительных масел и полиэтиленгликоля, имеющего среднюю молекулярную массу от 200 до 600, предпочтительно – сложный эфир олеиновой кислоты и PEG-300;

30 (d) необязательно – один или более материалов, обладающих свойствами фазового переноса, предпочтительно – спирт, предпочтительно – линейный или разветвленный спирт, содержащий от 1 до 12 атомов углерода, предпочтительно – изобутанол или 2-бутоксиэтанол;

(е) в качестве модификатора текучести – полиакриламид, имеющий среднюю молекулярную массу от 100000 до 20000000, и гидродинамический размер молекулы от 100 нм до 50000 нм, предпочтительно – от 100 нм до 10000 нм, более предпочтительно – от 100 нм до 5000 нм, более предпочтительно – от 100 нм до 1000 нм;

причем указанная композиция необязательно может содержать другие известные коммерческие вспомогательные вещества, такие как такие как поглотители свободных радикалов, и/или агенты, препятствующие образованию твердых отложений, и/или комплексообразующие вспомогательные вещества, например, такие как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА); кроме того, композиция может также содержать другие стабилизирующие агенты, оказывающие эффект повышения растворимости различных вспомогательных средств в воде или нефти, например – сульфат простого эфира жирного спирта или алкилфенолэтоксилат.

2. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества каждый из R1 и R2 независимо выбран из атома водорода, или линейной или разветвленной алкильной группы, содержащей от 1 до 8 атомов углерода, или линейной гидроксизамещенной алкильной группы, содержащей от 1 до 3 атомов углерода.

3. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества каждый из R1 и R2 является атомом водорода или алкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительно – метильной группой;

Z является линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно – от 1 до 4 атомов углерода;

оба числа p и j равны 2 или 3;

R3 является фенильной группой, замещенной линейной или разветвленной алкильной группой, содержащей от 7 до 10 атомов углерода.

4. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по любому из пунктов с 1 по 3, отличающаяся тем, что в

формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества каждый из R1 и R2 является атомом водорода;

i равно 0;

R5 является метильной группой;

5 оба числа p и j равны 2;

R3 выбран из группы, состоящей из линейной или разветвленной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 до 18 атомов углерода; предпочтительна разветвленная алкильная или алкенильная группа, содержащая от 1 до 18 атомов углерода; более предпочтительна разветвленная алкильная группа, содержащая от 10 до 17 атомов углерода, более предпочтительно – от 14 до 17 атомов углерода, или вторичная алкильная группа, содержащая от 14 до 17 атомов углерода, или алкенильная группа, содержащая от 14 до 17 атомов углерода;

Z является линейной или разветвленной, предпочтительно – разветвленной, алкиленовой группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно – от 1 до 7 атомов углерода, содержащей (PO)_m группы, в которых PO является пропиленоксидной группой, то есть группой –CH(CH₃)CH₂O-, а m является целым числом от 1 до 5, предпочтительно – от 2 до 4, более предпочтительно – от 2 до 3.

5. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по п. 1 или п. 2, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества каждый из R1 и R2 является атомом водорода или алкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительно – метильной группой;

Z является линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 7 атомов углерода, предпочтительно – от 1 до 4 атомов углерода, более предпочтительно – от 2 до 4 атомов углерода или 3 атома углерода;

оба числа p и j равны 2 или 3;

R3 выбран из группы, состоящей из линейной или разветвленной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 до 18 атомов углерода; предпочтительна разветвленная алкильная или алкенильная группа, содержащая от 1 до 18 атомов углерода; более предпочтительна разветвленная алкильная группа, содержащая от

10 до 17 атомов углерода, более предпочтительна вторичная алкильная группа, содержащая от 14 до 17 атомов углерода;

i равно 1; и

R5 является атомом водорода.

5 6. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-
сурфактантная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного
противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества R1 и R2
независимо друг от друга выбраны из атома водорода, метильной группы или
линейной алкильной группы, содержащей от 1 до 3 атомов углерода, замещенной
10 гидроксигруппой.

7. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-
сурфактантная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного
противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества Z является
линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 6 атомов
15 углерода, предпочтительно – от 1 до 4 атомов углерода, более предпочтительно –
от 2 до 4 атомов углерода или 3 атома углерода;

оба числа p и j равны 2 или 3;

R3 является фенильной группой, замещенной линейной или разветвленной
алкильной группой, содержащей от 7 до 10 атомов углерода.

20 8. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-
сурфактантная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного
противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества R1 и R2
являются атомами водорода;

i равно 0;

25 R5 является метильной группой;

оба числа p и j равны 2;

R3 является разветвленной алкильной группой, содержащей от 14 до 17
атомов углерода, или вторичной алкильной группой, содержащей от 14 до 17 атомов
углерода, или алкенильной группой, содержащей от 14 до 17 атомов углерода; и

Z является разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 7 атомов углерода, содержащей $(PO)_m$ группы, а m является целым числом от 2 до 3.

9. Высокостабильная имеющая мицеллярную структуру полимер-сурфактантная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что в формуле (I) анионного
5 противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества R1 и R2 являются атомами водорода или метильными группами;

Z является линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 4 атомов углерода, более предпочтительно - от 2 до 4 атомов углерода или
3 атома углерода;

10 оба числа p и j равны 2 или 3;

R3 является вторичной алкильной группой, содержащей от 14 до 17 атомов углерода;

i равно 1; и

R5 является атомом водорода.

15 10. Полимер-сурфактантная композиция по любому из пунктов с 1 по 9, отличающаяся тем, что неионогенное поверхностно-активное вещество является продуктом реакции одного или более окисленных растительных масел, или их синтетических аналогов, и/или одного или более сложных (C1-C5)-алкиловых
20 метиловых эфиров окисленных растительных жирных кислот, предпочтительно – сложных метиловых эфиров, или их синтетических аналогов, и алканоламина, содержащего от 1 до 12 атомов углерода, предпочтительно - алканоламина, содержащего от 1 до 12 атомов углерода, более предпочтительно – этаноламина, диэтанолamina, триэтанолamina или их комбинации, наиболее предпочтительно – диэтанолamina.

25 11. Полимер-сурфактантная композиция по п. 10, отличающаяся тем, что неионогенное поверхностно-активное вещество на основе одного или более растительных масел или их синтетических аналогов и/или на основе сложного метилового эфира растительных жирных кислот или их синтетических аналогов, имеет следующий состав:

30 по меньшей мере 70 масс. % сложного моноэфира (3) жирной кислоты и амида (4) жирной кислоты;

до 20 масс. % других продуктов реакции;

до 25 масс. %, предпочтительно – до 15 масс. %, не вступившего в реакцию исходного материала, побочных продуктов катализатора и других побочных продуктов.

5 12. Полимер-сурфактантная композиция по любому из пунктов с 1 по 11, в которой косурфактант является продуктом реакции жирной кислоты, содержащей от 16 до 20 атомов углерода, предпочтительно – содержащей 18 атомов углерода, предпочтительно – олеиновой кислоты или смешанных жирных кислот рапса и подсолнечника, или растительного масла и полиэтиленгликоля, предпочтительно имеющего среднюю молекулярную массу от 200 до 600, в частности – сложным
10 эфиром олеиновой кислоты и PEG-300.

13. Полимер-сурфактантная композиция по любому из пунктов с 1 по 12, содержащая:

а) от 10 масс. % до 70 масс. % противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества;

15 б) от 10 масс. % до 65 масс. % поверхностно-активного вещества на основе сложного метилового эфира растительного масла и диэтаноламина, или поверхностно-активного вещества на основе растительного масла и диэтаноламина, или от 5 масс. % до 25 масс. % комбинации поверхностно-активного вещества на основе сложного метилового эфира растительного масла и диэтаноламина и от 5
20 масс. % до 40 масс. % поверхностно-активного вещества на основе растительного масла и диэтаноламина, причем растительное масло предпочтительно является рапсовым маслом и/или подсолнечным маслом;

25 в) необязательно – от 10 масс. % до 40 масс. % косурфактанта, который является жирной кислотой, или смесью жирных кислот, или продуктом реакции триглицерида жирных кислот и полиалкиленгликоля, имеющего среднюю молекулярную массу от 200 до 600, предпочтительно – сложного эфира олеиновой кислоты и PEG-300;

д) от 0 масс. % до 40 масс. % бутоксиэтанола или изобутанола;

е) от 10 масс. % до 25 масс. % полиакриламида.

30 14. Способ получения полимер-сурфактантной композиции по любому из пунктов с 1 по 13, включающий смешивание неионогенного поверхностно-активного вещества на основе одного или более окисленных растительных масел или их

синтетических аналогов, и/или сложного алкилового эфира окисленной растительной жирной кислоты или его синтетического аналога с анионным противоионно-связанным димерным поверхностно-активным веществом и с полиакриламидом в качестве агента, модифицирующего текучесть, необязательно – с косурфактантом; необязательно – с материалом фазового переноса, в любом порядке, и гомогенизацию продукта.

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что окисленное растительное масло или его синтетический аналог получен посредством нагревания растительного масла или его синтетического аналога в присутствии кислорода, а сложный алкиловый эфир окисленной растительной жирной кислоты или его синтетический аналог получен посредством переэтерификации окисленного растительного масла или его синтетического аналога, полученного посредством окисления.

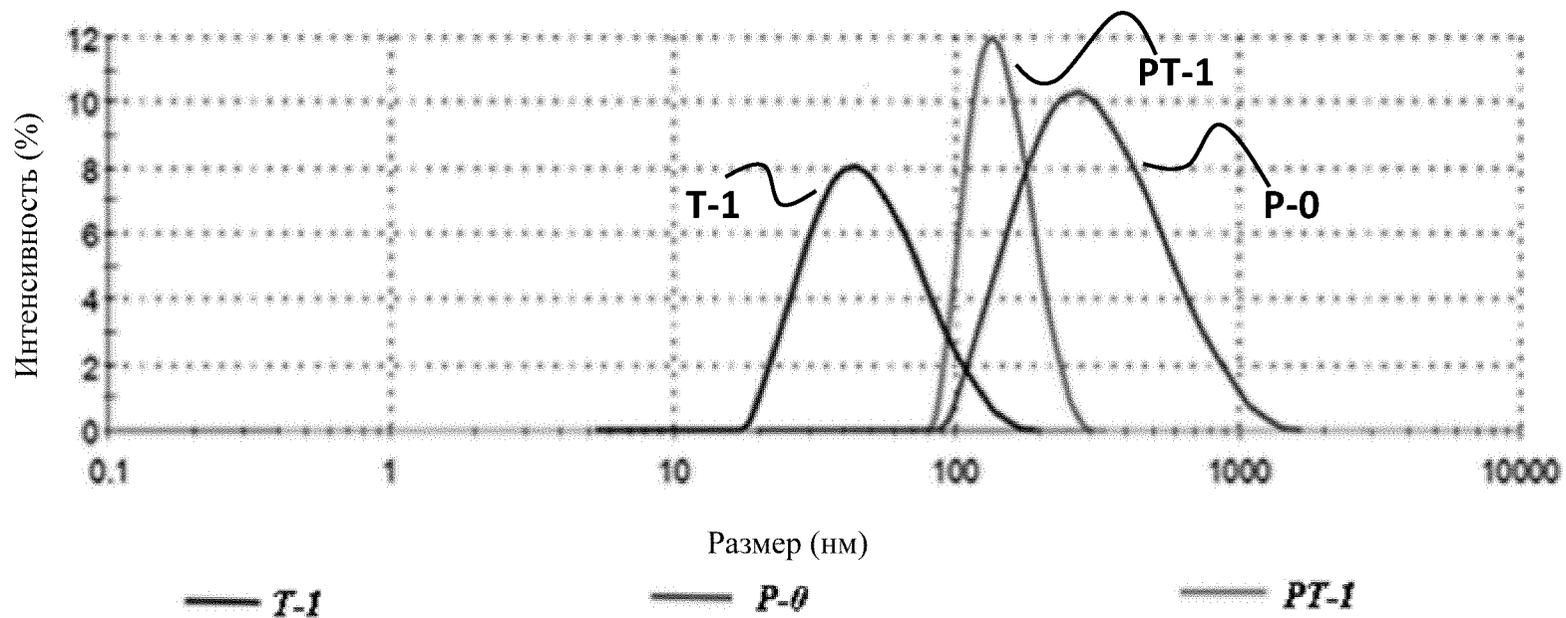
16. Применение полимер-сурфактантной композиции по любому из пунктов с 1 по 13 или продукта, полученного способом по п. 14 или п. 15, в способе повышения нефтеотдачи.

17. Применение по п. 16, отличающееся тем, что полимер-сурфактантную композицию применяют в форме водного раствора с концентрацией от 0,3 масс. % до 3,0 масс. %, в способе повышения нефтеотдачи.

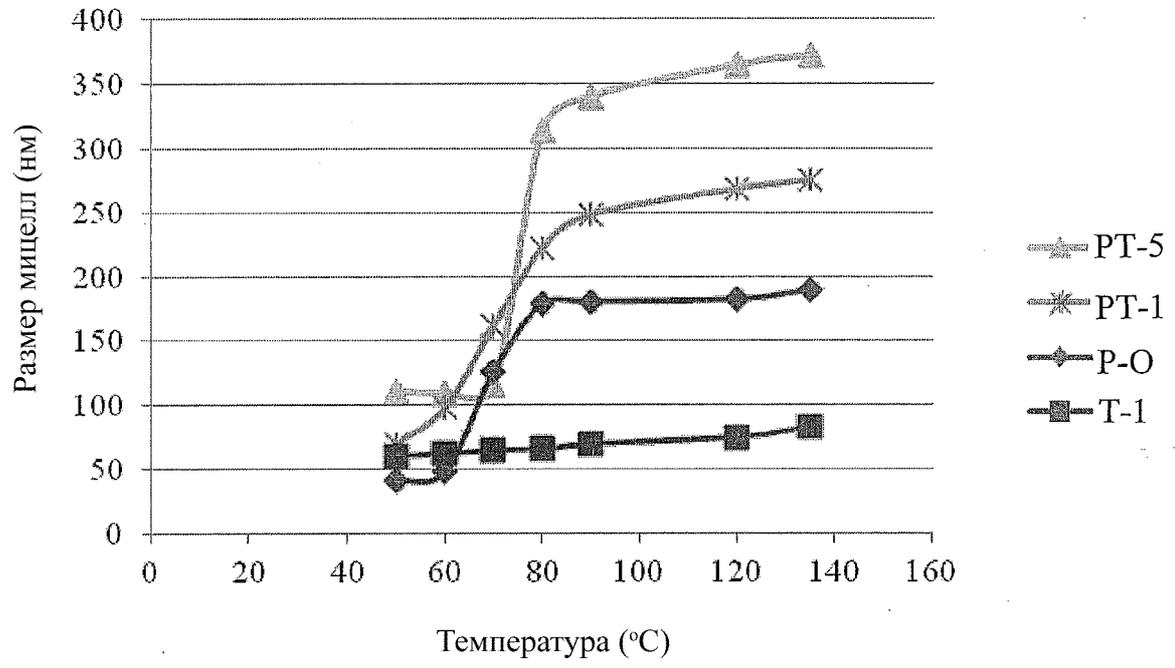
18. Способ повышения эффективности добычи нефти, в котором перед началом или во время начала добычи нефти

а) в нефтеносный слой вводят полимер-сурфактантную композицию по любому из пунктов с 1 по 13 или продукт, полученный способом по п. 14 или п. 15; или

б) в нефтеносный слой вначале вводят сурфактантную композицию, полученную из компонентов а) и б) полимер-сурфактантной композиции по любому из пунктов с 1 по 13, или из компонентов продукта, полученного способом по п. 14 или п. 15, необязательно – совместно с компонентом с), с добавленным компонентом d), после чего вводят полиакриламидный компонент согласно пункту е).



ФИГ. 1



ФИГ. 2