

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 045212

(13) B1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2023.11.03

(21) Номер заявки  
202092213

(22) Дата подачи заявки  
2019.03.28

(51) Int. Cl. C09K 8/584 (2006.01)  
C09K 8/60 (2006.01)  
C09K 8/52 (2006.01)  
C11D 1/00 (2006.01)

## (54) ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

(31) P1800110; P1900094  
(32) 2018.03.29; 2019.03.27

(33) HU

(43) 2021.02.19

(86) PCT/HU2019/050014

(87) WO 2019/186219 2019.10.03

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
МОЛ МАДЬЯР ОЛАЙ- ЭШ  
ГАЗИПАРИ НЬИЛВАНОСАН  
МЮКЁДЁ РЕСВЕНЬТАРШАШАГ  
(HU)

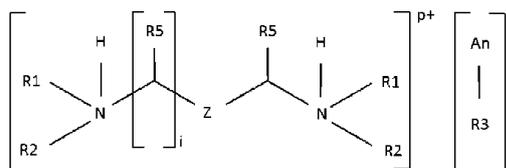
(72) Изобретатель:  
Дудаш Йожеф, Пушкаш Шандор, Вагё  
Арпад, Барта Ласло, Надь Роланд,  
Тёрё Мариа, Лакатош Иштван (HU)

(74) Представитель:  
Хмара М.В. (RU)

(56) US-A-3142662  
US-A-4303543  
US-A-4960526

KAMAL MUHAMMAD SHAHZAD: "A Review of Gemini Surfactants: Potential Application in Enhanced Oil Recovery", JOURNAL OF SURFACTANTS AND DETERGENTS, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 19, no. 2, 26 December 2015 (2015-12-26), pages 223-236, XP035947374, ISSN: 1097-3958, DOI: 10.1007/S11743-015-1776-5 [retrieved on 2015-12-26] cited in the application, page 223 - page 224; table 3, page 227 - page 231  
US-A-4292035

(57) В изобретении представлено противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество формулы (I) для способа повышения нефтеотдачи



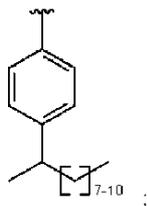
(I)

в котором каждый из R1 и R2 независимо выбран из атома водорода или линейной или разветвленной алкильной группы, содержащей от 1 до 18 атомов углерода, где указанная алкильная группа не замещена или замещена гидроксильной группой; каждый из R3 независимо выбран из линейной или разветвленной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 до 25 атомов углерода, где указанная алкильная или алкенильная группа не замещена или замещена межцепной амидной группой; ароматической группы, где указанная ароматическая группа не замещена или замещена линейной или разветвленной алкильной группой, содержащей от 1 до 25 атомов углерода, причем ароматическая группа выбрана из группы, состоящей из фенильной группы и простого дифенилового эфира; или линейной или разветвленной алкенильной, алкадиенильной или алкатриенильной групп, содержащих от 10 до 20 атомов углерода; Z является линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 18 атомов углерода, где указанная алкиленовая группа не замещена или замещена группой или группами, выбранными из следующих: одной или двух алкильных групп, содержащих от 1 до 6 атомов углерода, циклоалкильной группы, содержащей от 3 до 6 атомов углерода, и межцепных (EO)<sub>n</sub> и/или (PO)<sub>m</sub> групп, в которых EO является этиленоксидной группой, то есть -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, а (PO) является пропиленоксидной группой, то есть группой -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-, причем n и m независимо друг от друга являются целыми числами от 0 до 30, и сумма n+m является целым числом от 1 до 30; и/или [NH(R4)]<sup>+</sup> четвертичным аммонием, причем R4 является атомом водорода, алкильной группой,

045212 B1

045212 B1

содержащей от 1 до 6 атомов углерода; R5 является атомом водорода или алкильной группой, содержащей от 1 до 6 атомов углерода; An является одной или более группами, выбранными из группы, состоящей из SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> или CO<sub>2</sub><sup>-</sup>; i является целым числом, равным 0 или 1; p является целым числом, равным 2 или 3; j является целым числом, равным 2 или 3, при условии, что, если R1 и R2 оба являются H; и Z является (PO)<sub>m</sub>-CH<sub>2</sub>, где m является целым числом от 1 до 5, и i равно 0; и R5 является метильной группой; и An является SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; то R3 не является следующей группой:



или если Z является линейной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 18 атомов углерода, то по меньшей мере один из R5 не является водородом.

045212  
B1

045212  
B1

### Область техники

Изобретение относится к противоионно-связанным димерным (англ. "cocogem", от counterion-coupled gemini) поверхностно-активным веществам, проявляющим сниженную критическую концентрацию мицеллообразования и термическую стабильность в условиях, характерных для глубоких нефтеносных слоев (например, слоев с повышенной температурой, давлением и/или соленостью), по сравнению с предшествующим уровнем техники. Кроме того, эти противоионно-связанные димерные поверхностно-активные вещества обеспечивают сниженное межфазное поверхностное натяжение на границе раздела вода-нефть по сравнению с поверхностно-активными веществами согласно предшествующему уровню техники. Изобретение также относится к способу получения таких противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ.

### Предшествующий уровень техники

Димерные поверхностно-активные вещества (ПАВ-"близнецы", "gemini-ПАВ") -это молекулы, содержащие две гидрофильные и две гидрофобные группы. Два мономера поверхностно-активного вещества связаны между собой небольшой группой, так называемым "мостиком" ("спейсером"), посредством химических связей. Димерные поверхностно-активные вещества, как и обычные поверхностно-активные вещества, могут обладать анионными, катионными и неионогенными свойствами, но они имеют и свойства, очень отличающиеся от свойств обычных поверхностно-активных веществ. Наиболее важным отличием является то, что критическая концентрация мицеллообразования (далее обозначаемая как СМС; от англ.: critical micelle concentration) у димерных поверхностно-активных веществ на один или два порядка ниже, чем у мономерных поверхностно-активных веществ с соответствующим составом или структурой. Поэтому в данной области применения значительно меньшее количество димерных поверхностно-активных веществ может обеспечить такой же эффект, как аналогичное нормальное, то есть мономерное, поверхностно-активное вещество. Из-за различного способа присоединения гидрофильных групп значения СМС также отличаются. СМС может изменяться при увеличении числа атомов углерода в спейсере. Возможность применения классических димерных поверхностно-активных веществ в способах повышения нефтеотдачи (далее обозначаемых как EOR; от англ.: enhanced oil recovery) описана в публикации Muhammad Shahzad Kamal (A Review of Gemini Surfactants: Potential Application in Enhanced Oil Recovery, Journal of Surfactants and Detergents, March 2016, Volume 19, Issue 2, pp. 223-236).

Еще один обзор классических димерных поверхностно-активных веществ представлен в публикации Bogumil E. Brycki et al. (Multifunctional Gemini Surfactants: Structure, Synthesis, Properties and Applications, InTechOpen, Application and Characterization of Surfactants, editor: Reza Najjar, Chapter 4, (2017) pp. 97-155). В публикации, среди прочего, отмечено, что димерные поверхностно-активные вещества можно охарактеризовать более низкими (в десять раз) значениями СМС и коэффициента межфазного поверхностного натяжения по сравнению с соответствующими мономерными поверхностно-активными веществами. Публикация также относится к применению классических димерных поверхностно-активных веществ в EOR технологии, однако противоионно-связанные димерные поверхностно-активные вещества в публикации не отмечены.

В последние годы в литературе, посвященной поверхностно-активным веществам, описано очень небольшое число поверхностно-активных веществ нового типа, структура которых отличается от структуры классических димерных поверхностно-активных веществ (у которых димерная структура образована за счет ковалентных связей) тем, что желаемую димерную структуру создает очень сильная ионная связь пары противоионов. Поверхностно-активные вещества, названные противоионно-связанными димерными поверхностно-активными веществами, в водных растворах образуют выраженную однородную мицеллярную систему с очень низкой СМС и очень низкими значениями коэффициента межфазного поверхностного натяжения на границе раздела нефть-вода (IFT; от англ.: interfacial tension). Эти соединения на основе ионных пар, посредством которых могут быть присоединены две или более поверхностно-активных групп, имеют строго определенную симметричную геометрическую структуру. Как и в случае димерных поверхностно-активных веществ, можно выделить катионные и анионные поверхностно-активные вещества. В своем исследовании авторы изобретения фокусировались на анионных противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществах, поскольку физико-химические свойства этих соединений в наибольшей степени соответствуют требованиям EOR технологии (низкие значения СМС и IFT, гидростабильность и термическая стабильность при высоких температурах нефтеносного слоя и т.п.).

M. Antonietti et al. (Adv. Mater. (1996) vol. 8, no. 10, pp. 840-844) раскрыли систему поверхностно-активных материалов, которая обеспечивает возможность образования полимеризуемых микроэмульсий. Важным свойством этого решения является то, что геометрию и полярность конкретного поверхностно-активного вещества можно модифицировать посредством электростатического связывания его с соответствующим органическим противоионом. Сходным образом, M. Antonietti et al. (Adv. Mater. 15 (2003) vol. 15, no. 9, pp. 673-683) описали способ, основанный на ионной самоорганизации, который основан на создании новых химических структурных образований - наноструктур - из структурно различных конструктивных элементов за счет электростатических взаимодействий.

Sahar Noori et al. в двух публикациях (J Surfact Deterg (2014) vol. 17 pp. 409-417 и J Surfact Deterg (2015) vol. 18, pp. 55-66) раскрыли три вида различных противоионно-связанных димерных поверхност-

но-активных веществ и их физико-химические свойства (например, данные о межфазном поверхностном натяжении, значения СМС) среди 1,6-бис-(N,N-алкилдиметиламмоний)адипатных соединений. Соединения, раскрытые в этих публикациях, структурно отличаются от противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению, поскольку две мономерные молекулы поверхностно-активного вещества связаны не с диаминами или триаминами в качестве противоионов, а два аммониевых производных объединены с молекулой дикарбоновой кислоты, которая является адипиновой кислотой. В публикациях не упомянуто применение этих соединений в EOR технологии.

Chegenizadeh Negin et al. [Petroleum (2017) vol. 3, no. 2, pp. 197-211] опубликовали обзор поверхностно-активных веществ, чаще всего используемых в технологии химического повышения нефтеотдачи (EOR). В цитируемом документе указано, что использование поверхностно-активных веществ для этой прикладной задачи направлено на изменение характеристик смачивания и снижение межфазного поверхностного натяжения. EOR технологию можно сделать более эффективной за счет применения подходящих поверхностно-активных веществ с учетом переменных условий в нефтеносном пласте-коллекторе (например, давления, температуры, солености). В публикации среди прочих материалов также раскрыты димерные поверхностно-активные вещества, которые, однако, не являются противоионно-связанными димерными поверхностно-активными веществами (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405656116300621>).

Публикация James J. Sheng [Petroleum (2015) vol. 1, no. 2, pp. 97-105] также является обзором поверхностно-активных веществ, используемых в EOR технологии. В цитируемой документации также определены требования к поверхностно-активным веществам, которые можно использовать в EOR технологии (например, снижение межфазного поверхностного натяжения, изменение свойств смачивания) и отмечена важность переменных характеристик нефтеносных слоев-коллекторов. В цитируемой публикации не раскрыты противоионно-связанные димерные поверхностно-активные вещества (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405656115000334>).

В следующей публикации (MOL Miner Newsletter), Sándor Puskás описал исследования применимости в нефтедобывающей промышленности различных структурных типов димерных и нового типа ("смарт" или "супер") поверхностно-активных веществ и их смесей с неионогенными поверхностно-активными веществами, но не раскрыл структуру нового типа поверхностно-активных веществ.

Barbara Annamaria Páhi et al. (J. Phys. Chem. B (2008) vol. 112, no. 48, pp. 15320-15326) раскрыли противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество - соль бис-(4-(2-додецил)бензолсульфонат)-джеффамина (DBSJ), полученную посредством реакции в стехиометрическом соотношении 2:1 4-(2-додецил)бензолсульфоновой кислоты и простого поли(пропиленгликоль)-бис-(2-аминопропилового) эфира (Jeffamine D230). В статье отсутствует информация о практическом испытании соединения согласно публикации. Соединения согласно предшествующему уровню техники и соединения по настоящему изобретению, имевшие различные структуры, были испытаны, и было продемонстрировано, что противоионно-связанные димерные поверхностно-активные вещества с основным скелетом, сходным с соединениями согласно предшествующему уровню техники, но со значительно отличающейся структурой можно эффективно использовать. Известное соединение исключено из объема охраны настоящего изобретения.

Sándor Puskás et al. в нескольких публикациях (19<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery, Stavanger, Norway, April 24-27, 2017; International Oil and Gas Conference and Exhibition, Siófok, 5-6 October, 2017) обобщили требования к поверхностно-активным веществам, которые можно использовать в третичных способах добычи нефти (а именно, термическая стабильность и эффективность в низкой концентрации в условиях нефтеносного слоя-коллектора (от 95°C до 100°C); низкое значение СМС, способность значительно снижать межфазное поверхностное натяжение между фазами нефть-вода). Кроме того, дана ссылка на способы выбора поверхностно-активных веществ, соответствующих указанным требованиям (например, испытание на растворимость в воде, межфазное поверхностное натяжение, значения СМС и IFT, определение адсорбционной способности, взаимодействие, синергистический эффект поверхностно-активных веществ и котензидов, другие эффекты) (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405656115000334>).

#### **Задача, решаемая изобретением**

Техническая задача, которая должна быть решена благодаря настоящему изобретению, состоит в обеспечении противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ для третичных способов добычи нефти, которые должны:

- a) иметь критическую концентрацию мицеллообразования ниже, чем у поверхностно-активных веществ согласно предшествующему уровню техники;
- b) демонстрировать термическую стабильность; и
- c) обеспечивать сниженное межфазное поверхностное натяжение на границе раздела вода-нефть в условиях, характерных для глубоких нефтеносных слоев-коллекторов (например, повышенные значения температуры, давления и/или содержания солей).

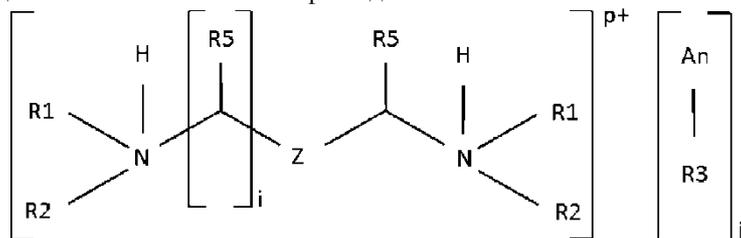
#### **Открытие согласно изобретению**

Для достижения указанных выше целей авторы изобретения провели систематическую экспериментальную работу, которая привела к настоящему изобретению. Настоящее изобретение основано на открытии, состоящем в том, что достижение указанных технических целей можно обеспечить за счет про-

тивоинонно-связанных димерных поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению.

### Сущность изобретения

1. Противоионно-связанное димерное (сосогеи) поверхностно-активное вещество (сурфактант) общей формулы (I) для способа повышения нефтеотдачи



(I)

в котором 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, где указанная алкильная группа не замещена или замещена гидроксильной группой;

каждый из радикалов R3 независимо выбран из линейной или разветвленной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 25 атомов углерода, где указанная алкильная или алкенильная группа не замещена или замещена межцепной амидной группой; ароматической группы, где указанная ароматическая группа не замещена или замещена линейной или разветвленной алкильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 25 атомов углерода, предпочтительно - от 5 атомов углерода до 20 атомов углерода, более предпочтительно - от 5 атомов углерода до 15 атомов углерода, причем ароматическая группа предпочтительно выбрана из группы, состоящей из фенильной группы и простого 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 от 1 атома углерода до 18 атомов углерода, где указанная алкиленовая группа не замещена или замещена группой или группами, выбранными из следующих: одной или двух алкильных групп, содержащих от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, циклоалкильной группы, содержащей от 3 атомов углерода до 6 атомов углерода, и межцепных (EO)<sub>n</sub> и/или (PO)<sub>m</sub> групп, в которых EO является этиленоксидом, то есть -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, а (PO) является пропиленоксидом, то есть группой -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-,

причем n и m независимо друг от друга являются целыми числами, лежащими в диапазоне от 0 до 30, и сумма n+m является целым числом, лежащим в диапазоне от 1 до 30; и/или [NH(R4)]<sup>+</sup> четвертичным аммонием, причем R4 является атомом водорода, алкильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, предпочтительно - метильной или этильной группой;

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

An является одной или более группами, выбранными из группы, состоящей из SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> или CO<sub>2</sub><sup>-</sup>;

i является целым числом, равным 0 или 1;

p является целым числом, равным 2 или 3;

j является целым числом, равным 2 или 3,

при условии, что, если

R1 и R2 оба являются H; и

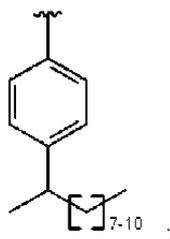
Z является (PO)<sub>m</sub>-CH<sub>2</sub>, где m является целым числом от 1 до 5, и

i равно 0; и

R5 является метильной группой; и

An является SO<sub>3</sub><sup>-</sup>;

то R3 не является следующей группой



или если Z является линейной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 18 атомов углерода, то по меньшей мере один из R5 не является водородом.

2. Противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество формулы (I) по п.1, отличающееся тем, что каждый из радикалов R1 и R2 независимо выбран из атома водорода; или линейной или разветвленной алкильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 8 атомов углерода; или ли-

нейной алкильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 3 атомов углерода, замещенной гидроксильной группой.

3. Противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество формулы (I) по п.1 или п.2, отличающееся тем, что каждый из радикалов 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. Противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество формулы (I) по любому из пунктов с 1 по 3, отличающееся тем, что каждый из радикалов R1 и R2 является атомом водорода;

i равно 0;

R5 является метильной группой;

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; предпочтительно он является разветвленной алкильной или алкенильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 18 атомов углерода; более предпочтительно он является разветвленной алкильной группой, содержащей от 10 атомов углерода до 17 атомов углерода, более предпочтительно - 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;

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, замещенной межцепными (PO)<sub>m</sub> группами, в которых PO является пропиленоксидной группой, то есть группой -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-, причем m является целым числом, лежащим в диапазоне от 1 до 5, предпочтительно - от 2 до 4, более предпочтительно - от 2 до 3.

5. Противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество формулы (I) по п.1 или п.2, отличающееся тем, что каждый из радикалов 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, более предпочтительно - от 2 атомов углерода 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 атома углерода до 18 атомов углерода; предпочтительно разветвленные алкильные или алкенильные группы, содержащие от 1 атома углерода до 18 атомов углерода; более предпочтительна разветвленная алкильная группа, содержащая от 10 атомов углерода до 17 атомов углерода; еще более предпочтительна вторичная алкильная группа, содержащая от 14 атомов углерода до 17 атомов углерода;

i равно 1; и

R5 является атомом водорода.

6. Способ получения противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ по любому из пунктов с 1 по 5, отличающийся тем, что реакцию исходных материалов А, В и С проводят при соотношении 2А+В или 3А+В в присутствии С при удалении выделяющегося при нейтрализации тепла, причем

реагент А является соединением формулы An-R3, как определено в формуле (I), или его солью щелочного металла;

реагент В является диамином или триамином или их солью формулы [R1R2NHR5zR5NHR1R2]<sup>p+</sup>, как определено в формуле (I), причем R1, R2, R5, Z и p являются такими, как определено в п.1; и

С является протонным растворителем, необходимым для реакции нейтрализации,

при этом получают маточный раствор противоионно-связанного димерного поверхностно-активного продукта по п.1.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что реагент А выбран из группы, состоящей из сульфоновых кислот, карбоновых кислот, предпочтительно -алкилбензолсульфоновых кислот, вторалкилсульфоновых кислот, альфа-олефинсульфоновых кислот, алкилкарбоновых кислот, более предпочтительна олеиновая кислота, или их солей со щелочными металлами; а растворитель С выбран из группы, состоящей из спиртов, содержащих от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, простых эфиров и диолов, таких как бутоксиэтанол, бутиловый эфир, изобутанол, диэтиленгликоль, простых моноэфиров пропиленгликоля или воды.

8. Применение противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества по любому из пунктов с 1 по 5 в способе повышения нефтеотдачи.

9. Применение маточного раствора, полученного способом по п.6, в способе повышения нефтеотдачи.

### Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "мономерный сурфактант", "мономер тензида" или "мономер поверхностно-активного вещества" означает молекулу, содержащую гидрофобную и гидрофильную части, которую называют ионогенным или 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 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 термины "димерное поверхностно-активное вещество" и "классическое димерное поверхностно-активное вещество" используют как взаимозаменяемые.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество" ("socosgem-ПАВ") означает молекулу, в которой два или более ионных мономерных поверхностно-активных веществ ионным/электростатическим способом связаны между собой "спейсером", несущим заряды, противоположные зарядам их головных групп.

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.

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

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.

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

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.

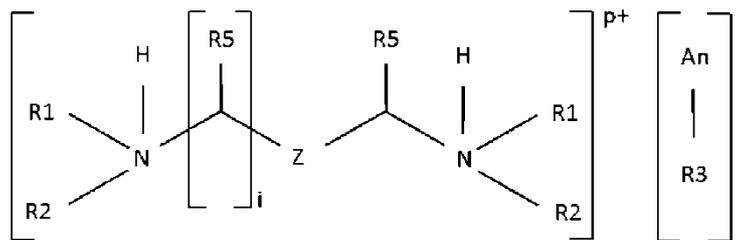
При использовании в контексте настоящего изобретения термин "сульфоновая кислота" охватывает: насыщенные или ненасыщенные, линейные или вторалкилсульфоновые или алкенилбензолсульфоновые кислоты, альфа-олефинсульфоновые кислоты, содержащие от 1 атома углерода до 20 атомов углерода, предпочтительно - содержащие от 1 атома углерода до 17 атомов углерода, более предпочтительно - содержащие от 1 атома углерода до 12 атомов углерода или содержащие от 14 атомов углерода до 17 атомов углерода, но не ограниченные этим.

Соответственно, специалист в данной области техники сможет определить сульфоновые кислоты, которые можно использовать в пределах объема настоящего изобретения, без излишнего экспериментирования.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "карбоновая кислота" включает, но не ограничивается этим, насыщенные или ненасыщенные, линейные или вторалкилкарбоновые кислоты, содержащие от 1 атома углерода до 20 атомов углерода, такие как, в частности, олеиновая кислота.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин "соль щелочного металла" означает соль органической кислоты, такой как карбоновая кислота или сульфоновая кислота, с элементом, входящим в главную группу I периодической таблицы, предпочтительно - с натрием или калием.

Настоящее изобретение относится к следующему противоионно-связанному димерному поверхностно-активному веществу формулы (I)



(I)

в котором в формуле

каждый из радикалов R1 и R2 независимо выбран из атома водорода или линейной или разветвлен-

ной алкильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 18 атомов углерода, где указанная алкильная группа не замещена или замещена гидроксильной группой;

каждый из радикалов R3 независимо выбран из линейной или разветвленной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 атома углерода до 25 атомов углерода, где указанная алкильная или алкенильная группа не замещена или замещена межцепной амидной группой; ароматической группы, где указанная ароматическая группа не замещена или замещена линейной или разветвленной алкильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 25 атомов углерода, предпочтительно - от 5 атомов углерода до 20 атомов углерода, более предпочтительно - от 5 атомов углерода до 15 атомов углерода, предпочтительно выбранной из группы, состоящей из фенильной группы и простого 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 от 1 атома углерода до 18 атомов углерода, где указанная алкиленовая группа не замещена или замещена группой или группами, выбранными из следующих: одной или двух алкильных групп, содержащих от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, циклоалкильной группы, содержащей от 3 атомов углерода до 6 атомов углерода, и межцепных (EO)<sub>n</sub> и/или (PO)<sub>m</sub> групп, в которых EO является этиленоксидом, то есть -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, а PO является пропиленоксидом, то есть группой -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-,

причем n и m независимо друг от друга являются целыми числами, лежащими в диапазоне от 0 до 30 (предпочтительно - от 0 до 25, от 0 до 20, от 0 до 15, от 0 до 10, от 1 до 25, от 1 до 20, от 1 до 15, от 1 до 10, от 2 до 25, от 2 до 20, от 2 до 15, от 2 до 10), и сумма n+m является целым числом, лежащим в диапазоне от 1 до 30 (предпочтительно - от 1 до 25, от 1 до 20, от 1 до 15, от 1 до 10, от 2 до 25, от 2 до 20, от 2 до 15, от 2 до 10, от 3 до 25, от 3 до 20, от 3 до 15, от 3 до 10); и/или [NH(R4)]<sup>+</sup> четвертичным аммонием, причем R4 является атомом водорода, алкильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, предпочтительно - метильной или этильной группой;

R5 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<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> или CO<sub>2</sub><sup>-</sup>;

i является целым числом, равным 0 или 1;

r является целым числом, равным 2 или 3;

j является целым числом, равным 2 или 3,

при условии, что, если

R1 и R2 оба являются H; и

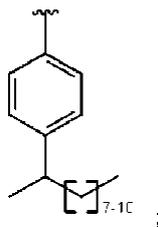
Z является (PO)<sub>m</sub>-CH<sub>2</sub>, где m является целым числом от 1 до 5, и

i равно 0; и

R5 является метильной группой; и

An является SO<sub>3</sub><sup>-</sup>;

то R3 не является следующей группой:



или если Z является линейной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 18 атомов углерода, то по меньшей мере один из R5 не является водородом.

Предпочтительные варианты указанных заместителей приведены в разделе "Сущность изобретения" выше. Другие предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, включают соединения, в которых в формуле (I) R1 и R2 независимо друг от друга являются атомами водорода, метильной или линейной алкильной группой, замещенной гидроксильной группой, содержащей от 1 атома углерода до 3 атомов углерода.

Другие предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, включают соединения, в которых в формуле (I)

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, более предпочтительно - от 2 атомов углерода до 4 атомов углерода или 3 атома углерода;

оба числа r 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.

Другие предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, включают соединения, в которых в формуле (I)

оба радикала R1 и R2 являются атомами водорода;

i равно 0;

R5 является метильной группой;

оба числа p и j равны 2;

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, замещенной межцепными (PO)<sub>m</sub> группами, причем m является целым числом от 2 до 3.

Другие предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, включают соединения, в которых в формуле (I)

R1 и R2 являются атомами водорода или метильными группами;

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

оба числа p и j равны 2 или 3;

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

i равно 1; и

R5 является атомом водорода.

Конкретные свойства противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению обусловлены их специфической структурой. Противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество по настоящему изобретению способно снижать межфазное поверхностное натяжение на границе раздела вода-нефть в низких концентрациях до более низких значений, нежели известные анионные поверхностно-активные вещества, даже до значений, лежащих в диапазоне от  $10^{-3}$  мН/м до  $10^{-2}$  мН/м. Низкое межфазное поверхностное натяжение существенно не возрастает даже в том случае, если концентрацию поверхностно-активного вещества увеличивают до 1,5 мас.%, или в случае значительного содержания растворенных солей.

Концентрация поверхностно-активного вещества, необходимая для образования противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества по настоящему изобретению, предпочтительно является очень низкой и лежит в диапазоне от 0,1 мас.% до 0,5 мас.%.

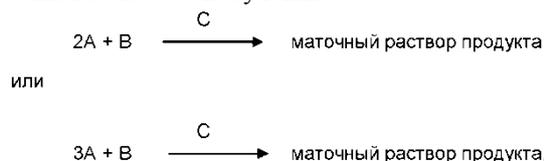
Авторы изобретения обнаружили, что в случае, если структурные свойства молекул мономерных поверхностно-активных веществ, используемых для получения противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества по настоящему изобретению, выбирать, руководствуясь приведенными ниже правилами, то можно получить высокостабильную термически и сбалансированную высокоэффективную комбинацию свойств действия в водных растворах, которую ранее невозможно было получить с использованием известных поверхностно-активных веществ:

а) олеофильная, алкильная или алкиларильная группа мономера поверхностно-активного вещества, используемого для получения противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению, предпочтительно содержит примерно 18 атомов углерода и предпочтительно является линейной структурой, которая обеспечивает благоприятные структурные условия для образования более регулярной структуры мицелл;

б) в мономерном поверхностно-активном веществе, используемом для получения противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества по настоящему изобретению, олеофильная углеводородная группа, содержит от 1 С=С двойной связи до 3 С=С двойных связей, что обеспечивает возникновение связующих сил между олеофильными цепями во внутренней структуре мицелл, образующихся в водном растворе.

Настоящее изобретение также относится к способу получения противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению.

Основные варианты указанного способа получения



где реагент А является сульфоновой кислотой или карбоновой кислотой, определенной в формуле (I), и сульфоновыми кислотами и карбоновыми кислотами, более конкретно описанными в не ограничивающих данное изобретение примерах; реагент В является диамином или триамином, определенным в формуле (I); и С является протонным растворителем, необходимым для реакции нейтрализации. Следует понимать, что, если реагент В имеет диаминную структуру (то есть Z не является  $[\text{NH}(\text{R}4)]^+$  четвертичной аммониевой группой), то для получения следует использовать соотношение 2A+B, а если реагент В имеет триаминную структуру (то есть Z является  $[\text{NH}(\text{R}4)]^+$  четвертичной аммониевой группой), то для

получения следует использовать соотношение 3А+В.

Реагент А, указанный в способе получения, предпочтительно выбран из коммерчески доступных сульфоновых кислот, карбоновых кислот, более предпочтительно - алкилбензолсульфоновых кислот, вторалкилсульфоновых кислот, альфа-олефинсульфоновых кислот, алкилкарбоновых кислот, более предпочтительной является олеиновая кислота, или их солей с щелочными металлами.

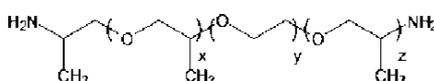
Реагент В, указанный в способе получения, предпочтительно выбран из коммерчески доступных диаминов или триаминов.

Растворитель С, указанный в способе получения, предпочтительно выбран из группы, состоящей из спиртов, содержащих от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, диолов, содержащих от 1 атома углерода до 6 атомов углерода, их производных, таких как диэтиленгликоль или пропиленгликоль, или воды.

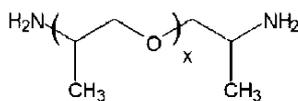
Примеры указанных диаминов включают, но не ограничиваются этим, следующие диаминные производные производства компании Huntsman:



JEFFAMINE®	x	MW
EDR-148 (XTJ-504)	2.0	148
EDR-176 (XTJ-590)	3.0	176



JEFFAMINE®	y	x + z	MW*
HK-511	2.0	~1.2	220
ED-600 (XTJ-500)	~9.0	~3.6	600
ED-900 (XTJ-501)	~12.5	~6.0	900
FD-2003 (XTJ-502)	~39	~6.0	2,000



JEFFAMINE®	x	MW*
D-230	~2.5	230
D-400	~6.1	430
D-2000	~33	2,000
D-4000 (XTJ-510)	~68	4,000

Способ получения включает одну из следующих стадий:

а) реакция нейтрализации (образование соли): объединение соответствующей сульфоновой кислоты или карбоновой кислоты с диамином или триамином в присутствии протонного растворителя;

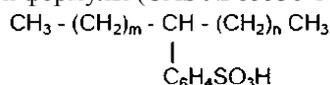
б) смешивание соли сульфоновой кислоты или карбоновой кислоты с щелочным металлом в присутствии оптимального растворителя и соли (такой как соль хлористоводородной кислоты) диамина или триамина.

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

В приведенных ниже примерах осуществляется получение смеси противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ. Если же необходимо разделение смеси противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ, полученной в конкретных примерах, на ее компоненты, то в каждом из примеров разделение можно осуществить способом или более чем одним способом разделения, известным специалистам в данной области техники.

В приведенных ниже примерах использовали следующие материалы: Solfodac AC-3-H (производства компании SASOL)

Согласно спецификации производителя, указанное вещество является смесью вторалкилбензолсульфоновых кислот следующей общей формулы (CAS № 85536-14-7, ЕС № 287-494-3):



в которой m и n независимо друг от друга являются целыми числами от 0 до 10, а сумма m+n является целым числом от 7 до 10.

Более подробно.

Внешний вид при 25°C: жидкость.

Содержание анионного активного ингредиента (MM=320): ≥ 96,5 мас. %.

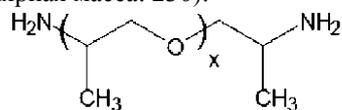
Содержание несурфонируемого материала: ≤ 2,5 мас. %.

Содержание воды (определенное способом Karl Fischer):  $\leq 0,50$  мас. %.

Содержание серной кислоты:  $\leq 1,2\%$ .

JEFFAMINE D-230 полиэфирамин (производства компании: HUNTSMAN).

Согласно спецификации производителя, указанное вещество является смесью диаминов следующей общей формулы (средняя молекулярная масса: 230):



$x \approx 2.5$

Более подробно: внешний вид: жидкость.

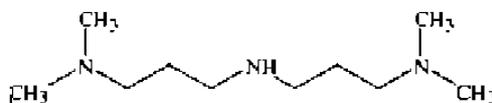
Содержание первичных аминов относительно общего содержания аминов: мин. 97%.

Общее содержание аминов: от 8,1 мэкв/г до 8,7 мэкв/г.

Содержание воды: макс. 0,20 мас. %.

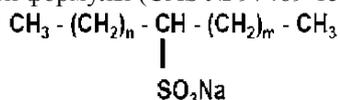
JEFFCAT Z-130 (производства компании HUNTSMAN).

Согласно спецификации производителя, указанное вещество является триамином следующей формулы:



N'-3-(Диметиламино)пропил)-N,N-диметил-1,3-пропандиамин Hostapur SAS 60 (производства компании Clariant).

Согласно спецификации производителя, указанное вещество является смесью натриевых солей вторалкилсульфоновых кислот следующей формулы (CAS № 97489-15-1):



в которой m и n независимо друг от друга являются целыми числами от 0 до 14, а сумма m+n является целым числом от 11 до 14.

Более подробно.

Внешний вид при 25°C: мягкая паста.

Средняя молекулярная масса: 328 г/моль.

Среднее углеродное число: 15,5.

Содержание активных ингредиентов:  $60 \pm 0,5\%$ .

Содержание сульфата натрия: макс. 4,0%.

Содержание парафинов: 0,5%.

Hostapur OS жидкий (производства компании Clariant).

Согласно спецификации производителя, указанное вещество является смесью натриевых солей альфа-олефинсульфонатов, содержащих от 14 атомов углерода до 16 атомов углерода (CAS № 068439-57-6).

Более подробно.

Внешний вид при 25°C: жидкость.

Содержание сухих веществ: примерно 42% в воде.

Содержание сульфата натрия: макс. 3%.

Измерение растворимости в воде в приведенных ниже примерах: Исследуемое вещество растворяли в концентрации, равной 1%, в модельной воде, регулировали pH и затем измеряли мутность спектрофотометром. Для испытания подготовленные образцы раствора поверхностно-активного вещества наливали в чистую сухую кювету и затем измеряли рассеяние в спектрофотометре при длине волны, равной 500 нм, и температуре окружающей среды с использованием нефелометрической приставки. Мутность исследуемого образца сравнивали со светорассеянием чистой воды (0%) и эталонного матового стекла (100%).

Измерение растворимости в нефти в приведенных ниже примерах: Исследуемое вещество растворяли в концентрации, равной 1%, в модельной нефти (MOL Rt. Refinery SN-350/A) и затем измеряли на спектрофотометре для определения мутности нефти. В ходе испытания 0,2 г поверхностно-активного вещества отвешивали в 20 г модельной нефти и затем растворяли в течение 1 часа при 60°C при энергичном перемешивании. После охлаждения образцы наливали в чистую сухую кювету и затем измеряли рассеяние в спектрофотометре при длине волны, равной 500 нм, и температуре окружающей среды. В качестве стандарта использовали светорассеяние чистой нефти (0%) и стандартного матового стекла (100%).

Измерение эмульгирующей способности в приведенных ниже примерах: Испытание основано на смешивании определенного количества сырой нефти, подлежащей испытанию, и водного раствора с от-

регулируемым рН, содержащего вспомогательное вещество, встряхивания фаз и последующего измерения объема образовавшихся фаз, а также определения термической стабильности полученной эмульсии с использованием термической обработки. Во время процедуры испытания 10 см<sup>3</sup> водного раствора, содержавшего 1% эмульгатора, и 10 см<sup>3</sup> сырой нефти последовательно добавляли в измерительный цилиндр. Встряхивали при комнатной температуре в течение 7 полных циклов, затем по истечении 30 минут и 60 минут определяли объем водной фазы и промежуточной фазы (эмульсии). Цилиндр герметично закрывали пробкой, помещали в термостат при 80°C, снова встряхивали и повторно определяли количество фаз через 60 минут. Результаты измерения выражали в об.% водной фазы и фазы эмульсии от общего объема жидкости.

Измерение посредством тонкослойной хроматографии эффекта вытеснения нефти, показанного в приведенных ниже примерах: Во время измерения заданное количество сырой нефти, подлежащей испытанию, по каплям наносили на предварительно подготовленный тонкий слой и затем помещали в модельную воду, содержащую 1% эмульгатора, с заданным значением рН, равным 8,0 и 8,5, состав которой соответствовал составу воды в нефтяном пласте, сырая нефть начинала двигаться. Смещение верхнего края нефтяного пятна от центра капли определяли в мм. При подготовке к процедуре анализа вначале подготавливали тонкий слой. Чистую сухую стеклянную пластинку погружали в суспензию на основе хлороформа, содержащую белый кварцевый песок Csurgo или праймер Alguo, образец интенсивно встряхивали в течение 4-5 минут (от 60 см<sup>3</sup> до 65 см<sup>3</sup> хлороформа добавляли к 100 г слоеобразующего материала) и оставляли слой для просушивания в течение 20 минут. Затем 4 мкл сырой нефти капали на расстоянии, равном 2 см, от нижней стороны стеклянной пластинки. После размазывания нефтяного пятна и сушки в течение 30 минут измеряли радиус пятна в мм в направлении пробеге. 15 см<sup>3</sup> модельной воды, содержавшей 1% вспомогательного вещества, наливали в цилиндрическую пробирку для анализа, помещали в нее стеклянную пластинку и герметично закрывали пробирку алюминиевой фольгой. После прогона в течение 3 часов пластинку вынимали из пробирки и измеряли расстояние между центром капли и краем нефтяного пятна. Расстояние повторно измеряли после 24 часов хранения при комнатной температуре на воздухе. В обоих случаях результат получали посредством вычитания из значений, полученных через 3 часа или через 24 часа, значения, измеренного перед началом элюции. Измеренные смещения выражали в мм.

Способ определения межфазного поверхностного натяжения в приведенных ниже примерах основан на принципе, состоящем в том, что жидкость образует капли, размер которых зависит от межфазного поверхностного натяжения и плотности жидкости, когда она по каплям вытекает из стеклянной трубки, оборудованной капиллярной конструкцией особой формы, известной как сталагмометр Траубе. Падение капли происходит в момент, когда вес увеличивающейся капли становится равным силе поверхностного натяжения, измеренной на нижнем диске сталагмометра. Межфазное поверхностное натяжение можно рассчитать, зная плотность, объем, число капель жидкости и размер диска сталагмометра.

Способ, использованный для сталагмометрического определения значения СМС в приведенных ниже примерах: после сталагмометрического измерения межфазного поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ с различными концентрациями определенные значения коэффициента межфазного поверхностного натяжения представляли графически в виде функции концентрации раствора поверхностно-активного вещества. При повышении концентрации раствора поверхностно-активного вещества резкое снижение межфазного поверхностного натяжения прекращается в точке, соответствующей СМС, поскольку при концентрациях, превышающих СМС, концентрация отдельных молекул поверхностно-активного вещества остается постоянной. Сталагмометрическое определение СМС осуществляли посредством определения точки перегиба графика зависимости коэффициента межфазного поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного вещества.

Для микрокалориметрического измерения значений СМС согласно приведенным ниже примерам использовали титрационный микрокалориметр VP-ITC (производства компании Microcal, США), содержащий кюветы сравнения и измерительные кюветы. Во время термического исследования мицеллообразования жидкость такого же состава, что и у растворителя раствора для титрования, загружали в измерительную кювету в микролитровом объеме с использованием микротитровального устройства, управляемого компьютером. Инъекционная игла микротитровального устройства представляет собой металлический капилляр с лопастью мешалки, через которую раствор для титрования поступает в измерительную кювету. Если в измерительной кювете происходит экзотермический или эндотермический процесс, то изменяются параметры нагревательной/охлаждающей системы для выравнивания температур в измерительной кювете и кювете сравнения. Данные по энтальпии рассчитывают по кривой титрования, полученной при измерении, и представляют в виде графика зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества, загруженного в измерительную кювету. Полученные точки аппроксимируют S-образной кривой и рассчитывают СМС, исходя из полученных параметров аппроксимации.

Коэффициент межфазного поверхностного натяжения (IFT) в приведенных ниже примерах измеряли тензиометром, работающим по принципу вращающейся капли, при 4500 об/мин и температуре, равной 40°C. Капилляр для испытаний заполняли растворами поверхностно-активного вещества различной концентрации, в которые шприцем вводили каплю нефти типа нефти Alguo. В стационарном состоянии

коэффициент межфазного поверхностного натяжения на поверхности раздела между раствором поверхностно-активного вещества и сырой нефтью можно рассчитать, исходя из геометрических размеров капли, определенных у капли нефти.

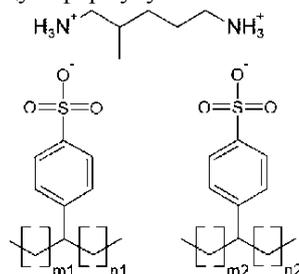
#### Описание примеров осуществления изобретения

В приведенных ниже примерах 1 и 2 описано получение смесей противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ, которые состоят из соли 4-(C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-вторалкил)бензолсульфоновой кислоты, в характерном случае содержащей 90% C<sub>12</sub>-алкила (CAS № 85536-14-7, ЕС №: 287-494-3) и различных диаминов в соотношении 2:1 или из соли 4-(C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-вторалкил)бензолсульфоновой кислоты, в характерном случае содержащей 90% C<sub>12</sub>-алкила (CAS № 85536-14-7, ЕС №: 287-494-3) и различных триаминов в соотношении 3:1.

Пример 1. Получение раствора 2-метилпентан-1,5-диаммоний-бис-(4-(вторалкил)бензолсульфоната в 70%-ном растворе изобутанола.

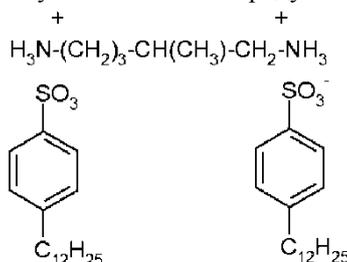
163,3 г (0,5 моль) 4-(вторалкил)бензолсульфоновой кислоты (Solfodac AC-3-H производства компании SASOL) загрузили в бутылку объемом 500 мл, оборудованную магнитной мешалкой, обратным холодильником и питающей воронкой, и добавили 82,0 г изобутанола (i-BuOH). Смесь перемешивали в течение 20 минут, при этом температура повысилась до 40°C. Затем в течение 10 минут добавили 29,0 г (0,25 моль) 1,5-диамино-2-метилпентана (производства компании Aldrich), при этом температура повысилась от 40°C до 60°C. Смесь перемешивали в течение дополнительных двух часов, при этом pH довели до 7 посредством добавления еще 3,0 г амина. Таким образом получили 277,0 г 70%-ного маточного раствора.

Соединения по настоящему изобретению, образующие смесь продуктов, полученную описанным выше способом, имеют следующую общую формулу:



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

Репрезентативным представителем указанной смеси продуктов является следующее соединение:



в котором C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> означает n-додецил.

Характеристики этого репрезентативного соединения.

Молекулярная масса: 769,2.

Степень чистоты: 94%.

Термическая стабильность (90°C, 3 часа): 100%, молочно-белый раствор.

Растворимость в воде: 100%, молочно-белый раствор.

Растворимость в нефти: 5%, частичная.

Эмульгирующий эффект (% эмульсионной фазы).

При температуре окружающей среды через 1 час: 0.

При 80°C через 24 часа: 20.

Эффект вытеснения нефти.

A - измеренный посредством хроматографии на бумаге (мм): 15.

B - измеренный посредством тонкослойной хроматографии (мм): через 03 часа: 13,5.

Через 24 часа: 15,5.

Результаты инструментальных измерений: СМС (г/л): 0,164.

Поверхностное натяжение (с=1%) (мН/м): 26,5.

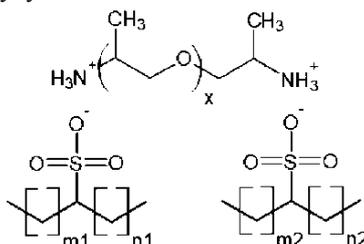
Межфазное поверхностное натяжение (с=1 г/л) (мН/м): 0,008.

Пример 2. Получение 3,3'-имино-бис-(N,N-диметилпропиламмоний)-трис-(4-(вторалкил)бензолсульфоната в 70%-ном изобутаноле.



маточного раствора.

Соединения по настоящему изобретению, образующие смесь продуктов, полученную описанным выше способом, имеют общую формулу:



в которой  $x$  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,  $m_1+n_1=11-14$  и  $m_2+n_2=11-14$ .

Характеристики полученной смеси продуктов.

Средняя молекулярная масса: 842.

Степень чистоты: 95%.

Термическая стабильность (90°C, 3 часа): 4% (светлый раствор).

Растворимость в воде: 4%.

Растворимость в нефти: нерастворимо.

Эмульгирующий эффект: (% эмульсионной фазы).

На холоде через 24 часа: 5 (микроэмульсия).

При 80°C через 24 часа: 2 (микроэмульсия).

Эффект вытеснения нефти.

A - измеренный посредством хроматографии на бумаге (мм): 12.

B - измеренный посредством тонкослойной хроматографии (мм): через 03 часа: 0.

Через 24 часа: 3.

Результаты инструментальных измерений: СМС (г/л): 0,018.

Поверхностное натяжение ( $c=1\%$ ) (мН/м): 29,0 Межфазное поверхностное натяжение ( $c=0,1$  г/л) (мН/м): 0,011.

Пример 4.

Получение 56%-ного водного раствора соли бис-(C<sub>14</sub>-C<sub>17</sub>-вторалкил)сульфонат-поли(пропиленгликоль)-бис-(2-аммоний-пропилового) эфира.

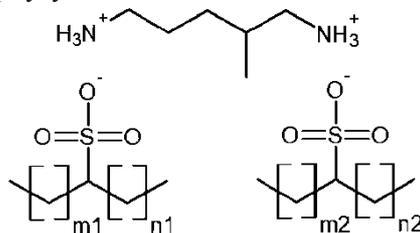
546,5 г (1,0 моль) Hostapur SAS-60 (60%-ный раствор натриевой соли (C<sub>14</sub>-C<sub>17</sub>-вторалкил)сульфоновой кислоты) (328,0 г активного ингредиента, 218,6 г воды) и воду загрузили в бутылку объемом 1000 мл, оборудованную магнитной мешалкой, обратным холодильником и питающей воронкой. После растворения по каплям в течение 10 минут добавили 121,5 г (1,0 моль) 30,0%-ного раствора HCl (36,5 г, 85,0 г воды), после чего порциями добавили 123,0 г (0,535 моль) Jeffamine D-230. Реакционную смесь слегка подогрели и перемешивали в течение 30 минут. Это дало 791,0 г (95,0%) водного маточного раствора, в котором содержалось примерно 56,0% поверхностно-активного вещества по настоящему изобретению, 7,4% NaCl и 36,6% воды.

Соединения по настоящему изобретению, образующие смесь продуктов, полученную описанным выше способом, являются такими же, как полученные в предыдущем примере.

Пример 5. Получение раствора 2-метилпентан-1,5-диаммоний-бис-(C<sub>14</sub>-C<sub>17</sub>-вторалкил)сульфоната в водном растворе изобутанола.

В бутылку объемом 500 мл, оборудованную магнитной мешалкой, обратным холодильником и питающей воронкой, загрузили 273,25 г (0,5 моль) Hostapur SAS-60 - Na соли (C<sub>14</sub>-C<sub>17</sub>-вторалкил)сульфоновой кислоты - и добавили 82,0 г изобутанола. Смесь перемешивали в течение 20 минут, при этом температура повысилась до 40°C. Затем в течение 10 минут добавили 29,0 г (0,25 моль) 1,5-диамино-2-метилпентана (производства компании Aldrich), при этом температура повысилась от 40°C до 60°C. Смесь перемешивали в течение дополнительного часа. Таким образом получили 384,25 г маточного раствора.

Соединения по настоящему изобретению, образующие смесь продуктов, полученную описанным выше способом, имеют общую формулу:



в которой  $m_1$ ,  $n_1$ ,  $m_2$  и  $n_2$  независимо друг от друга являются целыми числами, лежащими в диапа-

зоне от 0 до 14,  $m_1+n_1=11-14$  и  $m_2+n_2=11-14$ .

Характеристики полученной смеси продуктов.

Средняя молекулярная масса: 728.

Степень чистоты: 90%.

Термическая стабильность (90°C, 3 часа): 80,0.

Растворимость в воде: 100%.

Растворимость в нефти: нерастворимо.

Эмульгирующий эффект: (% эмульсионной фазы).

При температуре окружающей среды через 1 час: 100.

При 80°C через 24 часа: 60.

Эффект вытеснения нефти.

А - измеренный посредством хроматографии на бумаге (мм): 12.

В - измеренный посредством тонкослойной хроматографии (мм): через 03 часа: 7,0.

Через 24 часа: 7,5.

Результаты инструментальных измерений.

СМС (г/л): 0,12.

Поверхностное натяжение ( $c=1,0$  г/л) (мН/м): 22,5.

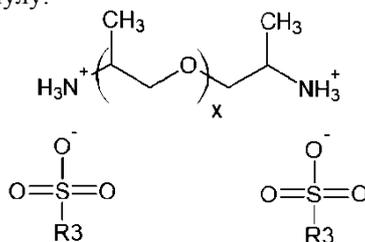
Межфазное поверхностное натяжение ( $c=1,0$  г/л) (мН/м): 0,170.

Приведенный ниже пример 6 иллюстрирует получение смеси противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ, отличающихся тем, что они состоят из соли ( $C_{14}$ - $C_{16}$ -альфа-олефин)сульфоновой кислоты (CAS № 68439-57-6) и различных диаминов в соотношении, равном 2:1, или соли ( $C_{14}$ - $C_{16}$ -альфа-олефин)сульфоновой кислоты (CAS № 68439-57-6) и различных триаминов в соотношении, равном 3:1.

Пример 6. Получение 32,5%-ного водного раствора соли бис-( $C_{14}$ - $C_{16}$ -альфа-олефин)сульфонат-поли(пропиленгликоль)-бис-(2-аммоний-пропилового) эфира (наименование согласно IUPAC: О,О'-бис-(2-аминопропил)полипропиленгликоль)-бис-(альфа-олефинсульфонат).

В бутылку объемом 1000 мл, оборудованную магнитной мешалкой, обратным холодильником и питающей воронкой, загрузили 123,75 г (0,15 моль) 42%-ного водного раствора жидкого Hostapur OS-60 (52,0 г, 71,75 г воды) и добавили воду. После растворения в течение 10 минут по каплям добавили 18,15 г (0,15 моль) 30,0%-ной HCl (5,45 г активного ингредиента, 12,7 г воды), после чего порциями добавили 18,45 г (0,08 моль) Jeffamine D-230. Реакционную смесь слегка подогрели и перемешивали в течение 30 минут. Это дало 159,40 г водного маточного раствора, который содержал примерно 35,2% поверхностно-активного вещества по настоящему изобретению, 5,5% NaCl и 59,25% воды.

Соединения по настоящему изобретению, образующие смесь продуктов, полученную описанным выше способом, имеют общую формулу:



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

Характеристики полученной смеси продуктов: Средняя молекулярная масса: 846 Степень чистоты: 90%

Термическая стабильность (90°C, 3 часа): 3%.

Растворимость в воде: 3%.

Растворимость в нефти: 3%.

Эмульгирующий эффект: (% эмульсионной фазы).

При температуре окружающей среды через 1 час: 27,5.

При 80°C через 24 часа: 47,5.

Эффект вытеснения нефти.

А - измеренный посредством хроматографии на бумаге (мм): 11.

В - измеренный посредством тонкослойной хроматографии (мм): через 03 часа: 7,5.

Через 24 часа: 9.

Результаты инструментальных измерений.

СМС (г/л): 0,334.

Поверхностное натяжение ( $c=1\%$ ) (мН/м): 35,69.

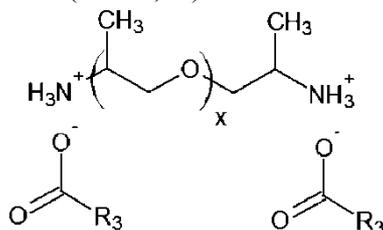
Межфазное поверхностное натяжение ( $c=1$  г/л) (мН/м): 0,180.

Приведенный ниже пример 7 иллюстрирует получение смесей противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ, отличающихся тем, что они состоят из соли олеиновой кислоты (дис-9-

октадекановая кислота, CAS № 112-80-1) и различных диаминов в соотношении, равном 2:1, или соли олеиновой кислоты (цис-9-октадекановая кислота, CAS № 112-80-1) и различных триаминов в соотношении, равном 3:1.

Пример 7. Получение соли бис-(олеат)-поли(пропиленгликоль)-бис-(2-аммоний-пропилового)эфира (наименование согласно IUPAC: димерное поверхностно-активное вещество O,O'-бис-(2-аминопропил)-полипропиленгликоль-бис-(иис-9-октадеканоат).

282,5 г (1,0 моль) олеиновой кислоты (производства компании Aldrich) загрузили в трехгорлую бутыл, оборудованную магнитной мешалкой, обратным холодильником и питающей воронкой, и порциями добавили 267,0 г буюксиэтанола (производства компании BASF) при перемешивании со скоростью 25 об/мин. Смесь перемешивали в течение 20 минут, за это время образовался светло-желтый однородный раствор, а температура повысилась с 20°C до 30°C. Скорость перемешивания увеличили до 75 об/мин и без внешнего охлаждения начали добавление 118,0 г (0,5 моль) Jeffamine D230 (производства компании HUNTSMANN) с такой скоростью, чтобы температура смеси не повышалась до 55°C. Период добавления был равен 20 минутам, и температура достигла 45°C. Смесь перемешивали в течение дополнительного часа, при этом температура снизилась до 25°C. Таким образом получили маточный раствор, содержащий 60% активного соединения (m=667,5 г).



где  $x$  равен примерно 2,5, а  $\text{R}_3$  является цис-8-гептадеценилом.

Ниже приведены дополнительные примеры противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ и их свойств по настоящему изобретению.

Пример 7А. Испытания с использованием модели вытеснения нефти.

Исследования, моделирующие вытеснение нефти, выполнили с использованием образца искусственного известняка длиной 30 см, изготовленного из строительного раствора на основе породы из месторождения Alguo, и водного раствора с концентрацией, равной 15 г/л, противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению, полученных согласно приведенным выше примерам, содержавшего в качестве вспомогательного вещества 1 г/л полимера, модифицирующего текучесть (полиакриламид: Floраам AN 125 SH, Floраам AN 125 или Floраам 5115). Согласно проведенным измерениям был достигнут дополнительный выход нефти, лежавший в диапазоне от 13% до 16% от исходного количества нефти.



Физические и химические характеристики примеров противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ из табл. 1

№ примера	Поверхностное натяжение (мН/м) сталагм.	СМС (г/л) сталагм. 25°С	СМС (г/л) микрокал. 25°С	СМС (г/л) микрокал. 40°С	IFT (мН/м)		
					0,1 г/л	1,0 г/л	5,0 г/л
8	27,10	0,172	0,043	0,190	0,100	0,160	0,130
9	26,10	0,169	0,164	0,141	0,044	0,120	0,094
10	33,93	0,175	0,279	0,170	0,015	0,012	
11	25,60	0,125	0,144	0,0735	0,074	0,100	0,055
1	26,50	0,164	--	--	0,1	0,008	
6	35,69	0,334	0,170	0,115	0,220	0,180	0,670
18					0,0064	0,0085	
19					0,0032	0,0027	
20					0,021	0,0056	
5	22,5	0,12			0,170	0,170	
21					0,019	0,015	
22					0,057	0,110	
23					0,120	0,170	
24					0,042	0,103	
33	--	--	--	--	0,056	0,083	0,23
34	--	--	--	--	0,14	0,21	
35	24,90	0,168	nd	nd	0,26	0,17	
37	25,80	0,107	nd	nd	0,14	0,039	0,08
2	28,6	0,23	--	--	0,049	0,21	0,09
38	--	--	--	--	0,15	0,16	

n.d.: Не обнаружено.

Сталагм.: сталагмометрическое определение СМС.

Микрокал.: микрокалориметрическое определение СМС.

Таблица 3

Данные по гидролитической стабильности примеров противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ из табл. 1, основанные на измерении светопропускания

№ примера	Растворимость в воде (%)	Термическая стабильность (90°C, 3 часа) (%)	Растворимость в нефти (%)
8	76, t.	100, t.	7, полная
9	100, m.	100, t.	9, полная
10	100, m.	100, op.	26, полная
11	100, m.	78, t.	8, полная
1	100, m.	100, m.	5, частичная
6	3, b.	3, b.	3, полная
18*	100, m.	100, m.	17, op. (п.о.)
19*	100, m.	100, m.	п.о.
20*	100, m.	100, m.	п.о.
5*	100, m.	80, op.	п.о.
21*	100, m.	100, m.	п.о.
22*	100, m.	100, m.	п.о.
23*	100, m.	20, b.	п.о.
24*	100, m.	100, op.	18, op. (п.о.)
33	100, op.	6, b.	18, op.
34	100, m.	59, op.	100, op.
35	100, op.	6, b.	2, op.
37	100, op.	16, b.	68, op. (п.о.)
2	100, m.	100, m.	14 b.
38	14, m.	31, op.	3, op.

Аббревиатуры, использованные в приведенной выше таблице:

m. = молочно-белый раствор;

t. = прозрачный раствор;

op. = опалесцирующий раствор;

b. = светлый раствор,

\* плохая растворимость,

п.о. = не растворимо.

Далее приведены значения IFT коммерчески доступных анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ в качестве сравнительных примеров.

Таблица 4

Значения IFT коммерчески доступных поверхностно-активных веществ

Наименование коммерческого поверхностно-активного вещества	IFT (мН/м)		
	Концентрация (г/л)		
	0,1	1	5
DBS Na-соль, 30%-ный раствор	0,34	0,63	0,88
Genapol LRO паста	1,5	1,55	1,45
Hostapur OS	2,20	1,10	1,24
Dowfax 3B2 45%-ный водный раствор	5,3	1,78	1,96
Emulsogen M	9,5	10,56	0,15
Lutensol XL-80	1,93	1,07	0,90
Lutensol ON 110	6,6	1,96	1,78
Пропиленгликоль	11,53	16,14	15,4

Анионные поверхностно-активные вещества, представленные в приведенной выше таблице:

DBS Na-соль: натриевая соль додецилбензолсульфоновой кислоты.

Genapol LRO паста: натриевая соль алкилэфирсульфата (производства компании Clariant).

Hostapur OS: смесь натриевых солей альфа-олефинсульфонатов (производства компании Clariant).

Dowfax 3B2: натриевая соль алкилдифенилоксида дисульфоната (производства компании DOW).

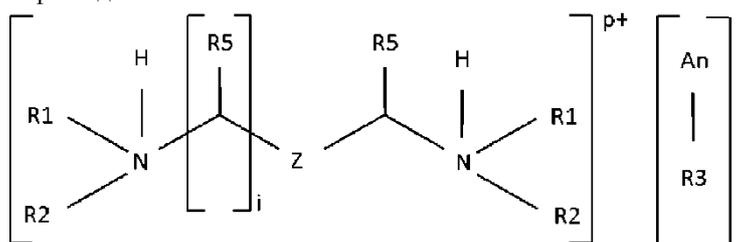
Неионогенные поверхностно-активные вещества, показанные в приведенной выше таблице:  
 Emulsogen M: олеилового спирта полигликолевый эфир (производства компании Clariant).  
 Lutensol XL-80: C10 спирта Гербе полигликолевый эфир (8) (производства компании BASF).  
 Lutensol ON 110: короткоцепочечных спиртов полиэтиленгликолевый эфир (производства компании BASF).

### Промышленная применимость

При использовании противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ по настоящему изобретению можно повысить нефтеотдачу в способах третичной добычи нефти (EOR); одновременно сниженная критическая концентрация мицеллообразования позволяет значительно снизить расход активных компонентов и расходы при использовании химических способов EOR.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество общей формулы (I) для способа повышения нефтеотдачи



(I)

в котором каждый из R1 и R2 независимо выбран из атома водорода или линейной или разветвленной алкильной группы, содержащей от 1 до 18 атомов углерода, где указанная алкильная группа не замещена или замещена гидроксильной группой;

каждый из R3 независимо выбран из линейной или разветвленной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 до 25 атомов углерода, где указанная алкильная или алкенильная группа не замещена или замещена межцепной амидной группой; ароматической группы, где указанная ароматическая группа не замещена или замещена линейной или разветвленной алкильной группой, содержащей от 1 до 25 атомов углерода, причем ароматическая группа выбрана из группы, состоящей из фенильной группы и простого дифенилового эфира; или линейной или разветвленной алкенильной, алкадиенильной или алкатриенильной групп, содержащих от 10 до 20 атомов углерода;

Z является линейной или разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 18 атомов углерода, где указанная алкиленовая группа не замещена или замещена группой или группами, выбранными из следующих: одной или двух алкильных групп, содержащих от 1 до 6 атомов углерода, циклоалкильной группы, содержащей от 3 до 6 атомов углерода, и межцепных (EO)<sub>n</sub> и/или (PO)<sub>m</sub> групп, в которых EO является этиленоксидной группой, то есть -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, а (PO) является пропиленоксидной группой, то есть группой -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-, причем n и m независимо друг от друга являются целыми числами от 0 до 30, и сумма n+m является целым числом от 1 до 30; и/или [NH(R4)]<sup>+</sup> четвертичным аммонием, причем R4 является атомом водорода, алкильной группой, содержащей от 1 до 6 атомов углерода;

R5 является атомом водорода или алкильной группой, содержащей от 1 до 6 атомов углерода;

An является одной или более группами, выбранными из группы, состоящей из SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> или CO<sub>2</sub><sup>-</sup>;

i является целым числом, равным 0 или 1;

r является целым числом, равным 2 или 3;

j является целым числом, равным 2 или 3,

при условии, что, если

R1 и R2 оба являются H; и

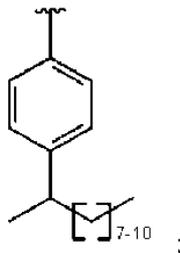
Z является (PO)<sub>m</sub>-CH<sub>2</sub>, где m является целым числом от 1 до 5; и

i равно 0; и

R5 является метильной группой; и

An является SO<sub>3</sub><sup>-</sup>;

то R3 не является следующей группой:



или если Z является линейной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 18 атомов углерода, то по меньшей мере один из R5 не является водородом.

2. Противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество формулы (I) по п.1, отличающееся тем, что R4 является метильной или этильной группой и/или R5 является метильной или этильной группой.

3. Противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество формулы (I) по п.1 или 2, отличающееся тем, что 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 алкильной группы, содержащей от 1 до 3 атомов углерода, замещенной гидроксильной группой.

4. Противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество формулы (I) по пп.1, 2 или 3, отличающееся тем, что 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 r и j равны 2 или 3;

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

5. Противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество формулы (I) по любому из пп.1-4, отличающееся тем, что каждый из R1 и R2 является атомом водорода;

i равно 0;

R5 является метильной группой;

оба числа r и j равны 2;

R3 выбран из группы, состоящей из линейной или разветвленной алкильной или алкенильной группы, содержащей от 1 до 18 атомов углерода; предпочтительно он является разветвленной алкильной или алкенильной группой, содержащей от 1 до 18 атомов углерода; более предпочтительно он является разветвленной алкильной группой, содержащей от 10 до 17 атомов углерода, более предпочтительно 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;

Z является линейной или разветвленной, предпочтительно разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 7 атомов углерода, замещенной межцепными  $(PO)_m$  группами, в которых PO является пропиленоксидной группой  $-CH(CH_3)CH_2O-$ , причем m является целым числом от 1 до 5, предпочтительно от 2 до 4, более предпочтительно от 2 до 3.

6. Противоионно-связанное димерное поверхностно-активное вещество формулы (I) по пп.1, 2 или 3, отличающееся тем, что каждый из R1 и R2 является атомом водорода или алкильной группой, содержащей от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительно метильной группой;

Z является разветвленной алкиленовой группой, содержащей от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода, более предпочтительно от 2 до 4 атомов углерода или 3 атома углерода;

оба числа r 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; предпочтительно он является разветвленной алкильной или алкенильной группой, содержащей от 1 до 18 атомов углерода; более предпочтительна разветвленная алкильная группа, содержащая от 10 до 17 атомов углерода; еще более предпочтительна вторичная алкильная группа, содержащая от 14 до 17 атомов углерода;

i равно 1 и

R5 является атомом водорода.

7. Способ получения противоионно-связанных димерных поверхностно-активных веществ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что реакцию исходных материалов A, B и C проводят при соотношении  $2A+B$  или  $3A+B$  в присутствии C при удалении выделяющегося при нейтрализации тепла, причем реагент A является соединением формулы  $An-R3$ , как определено в формуле (I), или его солью щелочного металла;

реагент B является диамином или триамином или их солью формулы  $[R1R2NHR5ZR5NHR1R2]^{p+}$ , как определено в формуле (I), причем R1, R2, R5, Z и p являются такими, как определено в п.1; и

С является протонным растворителем, необходимым для реакции нейтрализации, при этом получают маточный раствор противоионно-связанного димерного поверхностно-активного продукта по п.1.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что реагент А выбран из группы, состоящей из сульфоновых кислот, карбоновых кислот, предпочтительно алкилбензолсульфоновых кислот, вторалкилсульфоновых кислот, альфа-олефинсульфоновых кислот, алкилкарбоновых кислот, более предпочтительна олеиновая кислота, или их солей со щелочными металлами; а растворитель С выбран из группы, состоящей из спиртов, содержащих от 1 до 6 атомов углерода, простых эфиров и диолов, таких как бутоксиэтанол, бутиловый эфир, изобутанол, диэтиленгликоль, простых моноэфиров пропиленгликоля или воды.

9. Применение противоионно-связанного димерного поверхностно-активного вещества по любому из пп.1-6 в способе повышения нефтеотдачи.

10. Применение маточного раствора, полученного способом по п.7, в способе повышения нефтеотдачи.

