УДК: 547.47. 661.185.76

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭМУЛЬГАТОРОВ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ МОНОЭТАНОЛАМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

В. П. Овчинников[1], И. А. Таланов[1], И. Г. Яковлев[1, 2], Д. С. Герасимов[1], О. В. Рожкова[1]

[1]Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, Россия
[2]ООО «НПП Инновации ТЭК»

Аннотация. Цель работы — осуществить синтез различных производных карбоновых кислот и этаноламина, а именно моноэтаноламидов стеариновой и тридекановой кислот, методом азеотропной отгонки воды, а также оценить их применимость в качестве эмульгаторов обратных эмульсий.

Ключевые слова: обратные эмульсии; моноэтаноламид; синтез

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF EMULSIFIERS OF INVERT EMULSIONS BASED ON FATTY ACID MONOETHANOLAMIDES

V. P. Ovchinnikov[1], I. A. Talanov[1], I. G. Yakovlev[1, 2], D. S. Gerasimov[1], O. V. Rozhkova[1]

[1]Industrial University of Tyumen, Tyumen, Russia
[2]LLC «NPP Innovations TEK»

Abstract. The article discusses the results of synthesis of various derivatives of carboxylic acids and ethanolamine, namely monoethanolamides of stearic and tridecanoic acids. We used azeotropic distillation method for the synthesis. This research allows to value applicability of monoethanolamides as emulsifier invert emulsion.

Key words: invert emulsion; monoethanolamide; synthesis

Задачи обеспечения сохранности естественных фильтрационных свойств коллекторов нефти показывают перспективность и целесообразность применения в процессе их вскрытия растворов на основе обратных эмульсий [1, 2]. Основными реагентами при компоновке такого рода систем выступают эмульгаторы обратных эмульсий [3, 4]. Так, актуальным представляется применение эмульгаторов на основе этаноламидов жирных кислот. В этой связи были рассмотрены следующие вопросы:

- синтез, очистка и идентификация моноэтаноламидов (МЭА), являющихся разновидностью жирных кислот;
- возможность их использования в приготовлении эмульсионных промывочных жидкостей для сооружения нефтяных и газовых скважин.

Исследованиям эмульгирующей способности эмульгаторов на основе моноэтаноламидов жирных кислот посвящены работы Е. И. Черных, А. С. Шестакова, Т. Н. Поярковой, К. В. Илюшиной, А. В. Фалалеева.

Объектами исследования (табл. 1) выступают синтезированные образцы МЭА для сравнения влияния различных карбоновых кислот и эмульгатор алкилфосфат ФЭС-1, полученный ранее [5–7].

Таблица 1

Объекты исследования

Продукты синтеза и опытные образцы	
Моноэтаноламид стеариновой кислоты (МЭАС18)	$C_{17}H_{35}CO–NH–C_2H_4OH$
Моноэтаноламид тридекановой кислоты (МЭАС13)	$C_{12}H_{25}CO–NH–C_2H_4OH$
Смесь алкилфосфатов различной длины УВ радикала (ФЭС-1)	$RPO_2(OH)_2$ RPO_3OH

Для реализации изложенного предпринята попытка возможности получения различных продуктов взаимодействия карбоновых кислот и этаноламина с моноэтаноламидом стеариновой и тридекановой кислот, путем отгонки части воды в азеотропных условиях [5, 6]. При этом был использован азеотропообразующий агент — толуол — для удаления воды из реакционной смеси. При помощи насадки Дина — Старка толуол возвращался обратно в реакционную емкость, пройдя этап отделения воды из конденсата паров. Такой прием из-за непрерывного удаления воды позволяет достичь почти полной конверсии исходных веществ из зоны реакции. Кроме того, возможно протекание реакции осуществлять при более низких температурах — 95–100 ^{0}C. В качестве кислотного катализатора предлагается использовать концентрированную серную кислоту. Реагенты брались в эквимолярном соотношении [8, 9]. Эксперименты проводились на установках, представленных на рисунке 1.

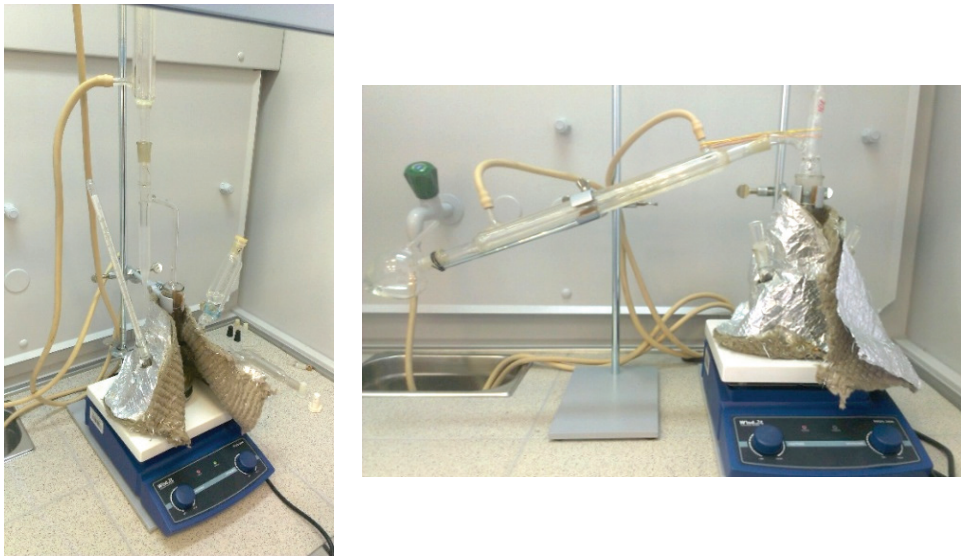

Рис. 1. ***Установки по приготовлению эмульгаторов***

Согласно таблице 2, полученные продукты соответствуют по основным физико-химическим свойствам требуемым, что подтверждается совпадением литературных данных с данными, полученными опытным путем [10, 11].

Потери продукта в ходе очистки методом перекристаллизации объясняют то, что выход реакции оказался меньше расчетного.

Таблица 2

Идентификация и выход продуктов реакции

Наименование	Температура плавления, °С		Выход, %
	Данные литературных источников [2,15–17]	Данные эксперимента	
Моноэтаноламид стеариновой кислоты	98,5	97,6–99,0	45,55 %
Моноэтаноламид тридекановой кислоты	96,0	95,7–96,4	56,80 %

Эмульсионные системы готовились из смесей с разным содержанием водной и углеводородной фазы. В качестве углеводородного компонента использовалось дизельное топливо, а в состав водной фазы входил раствор $CaCl_2$ (ρ = 1 180 кг/м3). Полученные в ходе синтеза эмульгаторы вводились в состав смеси в соотношении углеводородной фазы к водной — 70:30. Диспергирование системы осуществлялось с использованием высокооборотной лабораторной мешалки [12, 13]. Время диспергирования (наиболее оптимальное) для данной системы определялось по получении стабильных свойств системы, которые замерялись по истечении каждого часа.

Электростабильность систем определяли прибором ПЭС-1000, она соответствовала электростабильности систем [14, 15].

На ротационном вискозиметре модели OFITE 900 задавали необходимую скорость сдвига в диапазоне от 3 до 600 rpm и требуемую температуру смеси. Таким образом получали реологические параметры обратной эмульсии, такие как статическое напряжение сдвига и вязкость.

По результатам исследований было установлено, что синтезированный в лаборатории эмульгатор — МЭА тридекановой кислоты — образует эмульсии недостаточной стабильности. Напряжение электропробоя для данной эмульсии составляет 20–30 В, что не позволяет считать полученную систему стабильной [16, 17]. Эти результаты являются косвенными признаками «прямого» вида. Такое несоответствие показаний прибора определения электростабильности и экспрессных методов определения типа эмульсии свидетельствует об образовании в данных условиях так называемой множественной эмульсии. Крупные мицеллы, состоящие из водной фазы ($CaCl_2$), объясняют низкое напряжение электропробоя [18–21].

В частности, сведения, представленные на рисунке 3, показывают, что электростабильность эмульсии, содержащей эмульгатор МЭА стеариновой кислоты, в 4 раза выше, чем аналогичная система, но с алкилфосфатом ФЭС-1.

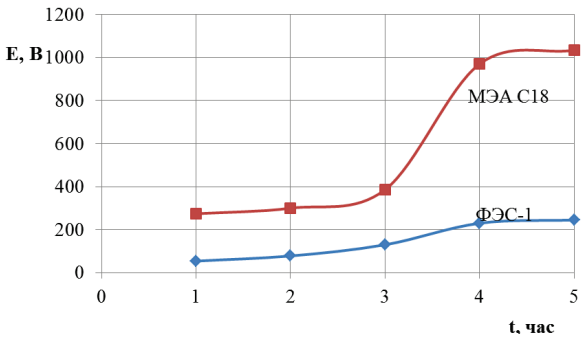

Рис. 3. ***Значения электростабильности во времени диспергирования обратных эмульсий (ВФ:ОФ = 30:70)***

Вязкость эмульсии (рис. 4) зависит от скоростей сдвига. При низких скоростях различие имеет значительные величины, при более высоких — они почти одинаковы и независимы от скорости сдвига.

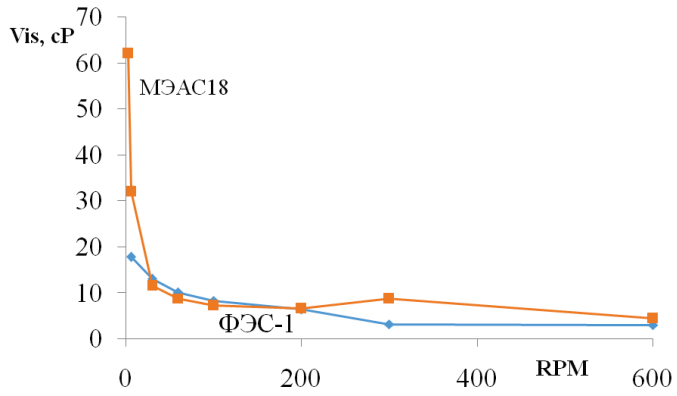

Рис. 4. ***Значения динамической вязкости от скорости сдвига обратных эмульсий (ВФ:ОФ = 30:70)***

Иной характер имеет изменение статического напряжения (СНС). В зависимости от скорости сдвига от 200 rpm темп изменения СНС почти одинаков (рис. 5). При более высоких значениях rpm и поведения кривых SS = f (rpm) различен.

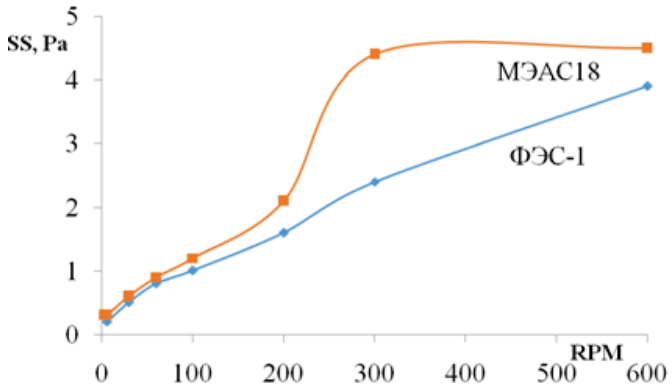

Рис. 5. ***Значения статистического напряжения от скорости сдвига обратных эмульсий (ВФ:ОФ = 30:70)***

Методами математической статистики установлены регрессионные зависимости ряда технологических параметров промывочной жидкости от представленных на рисунке 5 значений СНС (1) и эффективной вязкости (2).

$$Vэ = СНС_{600} – СНС_{300}\ , \quad (1)$$

$$ДНС = СНС_{300} – Vэ, \quad (2)$$

где Vэ — вязкость эффективная (пластическая); ДНС — динамическое напряжение сдвига. Полученные значения представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значения эффективной (пластической) вязкости и динамического напряжения сдвига

Образец	Т, ^{0}С	Статистическое напряжение сдвига (СНС)		Эффективная (пластическая) вязкость (Vэ)	Динамическое напряжение сдвига (ДНС)
		$СНС_{300}$	$СНС_{600}$		
ФЭС-1	25	6,4	10,6	4,2	2,2
	75	2,4	3,9	1,5	0,9
МЭАС18	25	17,7	22,6	4,9	12,8
	75	4,4	4,5	0,1	4,3

Таким образом, электростабильность эмульсионных растворов с использованием эмульгатора на основе МЭА стеариновой кислоты может составить порядка 1 000 f, их реологические значения выше аналогичных систем с добавкой ФЭС-1, как при температуре 25 ^{0}С, так и при 75 ^{0}С.

Выводы

- Установлено, что время диспергирования 5 часов для получения эмульсий из систем на основе дизельного топлива и раствора $CaCl_2$ с добавками опытных образцов эмульгаторов является оптимальным.
- Полученный эмульгатор не является базовым для получения эмульсионных растворов «прямого» вида, может быть использован для приготовления эмульсий обратного типа, оптимальное его содержание — порядка 1,5 %.
- Обратная эмульсия на основе дизельного топлива и раствора $CaCl_2$ при концентрации 1,5 % от массы вводимого образца МЭАС18 характеризуется высокой агрегативной устойчивостью (1 034 В) и удовлетворительными реологическими параметрами.
- Моноэтаноламид стеариновой кислоты может быть использован в качестве альтернативного эмульгатора обратных эмульсий при приготовлении буровых растворов на углеводородной основе.

Библиографический список

1. Бродский Ю. А, Файнштейн И. З., Заворотный В. [Электронный ресурс] // Специальное приложение к журналу «Нефть и капитал». – Режим доступа: http://www. consit.ru/stati/st-organobentonit/burovye-rastvory-na-uglevodorodnoj-osnove (Дата обращения 30.09.2016).
2. Огородников С. К. Справочник нефтехимика. Л.: Химия, 1978. – 496 с.
3. Орлов Г. А., Кендис М. Ш., Глущенко В. Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. – М.: Недра, 1991. – 224 с.
4. Требин Г. Ф., Чарыгин Н. В., Обухова Т. Н. Нефти месторождений Советского Союза. – М.: Недра, 1974. – 423 с.
5. Bancroft W. D. The Theory of Emulsification // Physical Chemistry. – 1913. – Issue 17 (6). – P. 501–519.
6. Dense Cluster Formation during Aggregation and Gelation of Attractive Slippery Nanoemulsion Droplets / J. N. Wilking [et al.] // Physical Review Letters. – 2006.
7. Бабак В. Г. Эмульсии-гели, или двужидкостные пены: получение, свойства, применение // Общемосковский семинар «Новейшие достижения в области науки о полимерах». – М.: ИНЭОС РАН, 2002.
8. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. – М.: Мир, 1973.
9. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. – М.: Мир, 1986. – 487 с.
10. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / Под ред. Л. П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 240 с.
11. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории / Пер. с нем. – М.: Мир, 1999. – 704 с.

12. Евдокимов И. Н., Елисеев Н. Ю., Иктисанов В. А. Особенности формирования промежуточных слоев в водонефтяных эмульсиях // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 4. – С. 37–39.

13. Клейтон В. Эмульсии, их теория и технические применения. / Пер. с англ. – М., 1950.

14. Космачева Т. Ф., Губайдулин Ф. Р. Особенности механизма действия деэмульгаторов при разрушении эмульсий // Нефтяное хозяйство. – 2005. – № 12. – С. 114–118.

15. Лихтерова Н. М., Коваленко В. П., Лебедев В. В. Стабильность водных микроэмульсий в моторных топливах // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 4. – С. 24–28.

16. Позднышев Г. Н., Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий, М., 1982. – 221 с.

17. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем / Р. З. Сафиева [и др.]; под ред. В. Н. Кошелева. – М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2001. – 49 с.

18. Микроэмульсии: структура и динамика / Дж. Равви [и др.]; пер. с англ.; под ред. С. М. Фриберга и П. Ботореля. – М.: Мир, 1990. – 320 с.

19. Высокомолекулярные соединения / А. А. Тагер [и др.]. – 1979.

20. Тагер А. А., Шолохович Т. И., Целипоткина М. В. Оценка термодинамической устойчивости систем полимер-полимер // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1972. – Т. 14, № 6. – С. 1423–1424.

21. Эмульсии / Под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1972. – 448 с.

Сведения об авторах

Овчинников Василий Павлович, *д. т. н., профессор, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89199418359, e-mail: ovchinnikovvp@tyuiu.ru*

Таланов Иван Алексеевич, *студент, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89829223828, e-mail: talanov.ivanl l@gmail.com*

Яковлев Игорь Григорьевич, *к. т. н., доцент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин, Тюменский индустриальный университет, генеральный директор, ООО «НПП Инновации ТЭК», г. Тюмень, тел. 89526715102, e-mail: vakovleff@vandex.ru*

Герасимов Дмитрий Семенович, *к. т. н., доцент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89199355013, e-mail: 8904@mail.ru*

Рожкова Оксана Владимировна, *ассистент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, тел. 89129263213, e-mail: rozhkovaov@tyuiu.ru*

Information about the authors

Ovchinnikov V. P., *Doctor of Engineering, Professor, Industrial University of Tyumen, phone: 89199418359, e-mail: ovchinnikovvp@tyuiu.ru*

Talanov I. A., *Student, Industrial University of Tyumen, phone: 89829223828, e-mail: talanov.ivanl l@gmail.com*

Yakovlev I. G., *Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Drilling Oil and Gas Wells, Industrial University of Tyumen, General Director, LLC «NPP Innovations TEK», Tyumen, phone: 89526715102, e-mail: vakovleff@vandex.ru*

Gerasimov D. S., *Candidate of Engineering, Associate Professor at the Department of Drilling Oil and Gas Wells, Industrial University of Tyumen, phone: 89199355013, e-mail: 8904@mail.ru*

Rozhkova O. V., *Assistant at the Department of Drilling Oil and Gas Wells, Industrial University of Tyumen, phone: 89129263213, e-mail: rozhkovaov@tyuiu.ru*