

УДК 66.063.612, 66.095.115, 66.095.132

В.А. Яновский, Р.А. Чуркин, М.О. Андронов, Н.И. Косова

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭМУЛЬГАТОРОВ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КИСЛОТ ДИСТИЛЛЯТА ТАЛЛОВОГО МАСЛА И ЭТАНОЛАМИНОВ

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 14.В37.21.1199).

В работе описан синтез ряда эмульгаторов обратных эмульсий на основе производных дистиллята таллового масла и различных этаноламинов, а именно этаноламидов, амидоэфиров и эфиров. Синтез проводится методом азеотропной отгонки воды в присутствии кислотного катализатора. Определены такие характеристики продуктов, как кислотное и гидроксильное числа. Исследована эмульгирующая способность полученных эмульгаторов, для чего были проведены испытания на стабильность обратных эмульсий при 25°C. На примере диэтаноламида дистиллята таллового масла были получены: 1) зависимость стабильности обратных эмульсий от содержания в них углеводородной фазы; 2) зависимость стабильности обратных эмульсий от содержания в них эмульгатора.

**Ключевые слова:** обратные эмульсии; эмульгаторы; стабильность эмульсий; дистиллят таллового масла; этаноламиды.

Обратными (инвертными) называют такие эмульсии, в которых дисперсионная среда представлена неполярной или малополярной жидкостью, например углеводородом, а дисперсной фазой является полярная жидкость, чаще всего вода. В настоящее время существуют два основных направления использования обратных эмульсий: приготовление буровых растворов на углеводородной основе [1–3] и создание эмульсионных взрывчатых веществ [4–6].

Применение буровых растворов на углеводородной основе позволяет обеспечить успешную проводку скважин в сложных геологических условиях, а именно при высоких температурах и неустойчивых породах и при первичном вскрытии продуктивных пластов с целью сохранения их естественной проницаемости и пористости [1, 2].

Эмульсионные взрывчатые вещества обладают рядом преимуществ в сравнении с взрывчатыми веществами других типов, а именно водоустойчивостью и низкой чувствительностью к механическим и тепловым воздействиям [4]. Кроме того, их перспективность обусловлена доступностью и дешевизной сырья, а также высокой безопасностью производства [4, 5].

В настоящее время в России среди эмульгаторов обратных эмульсий распространены как зарубежные реагенты, широко представленные на рынке, так и отечественные разработки [7]. В качестве эмульгаторов обратных эмульсий используются неионогенные ПАВ, хорошо растворимые в углеводородах: синтетические жирные кислоты (C<sub>17</sub>–C<sub>24</sub>), эфиры триэтаноламина и кислот таллового масла (эмульта), окисленные тяжелые нефтяные углеводороды (окисленный петролатум, высокоокисленный битум), алкилоламиды жирных кислот, оксиэтилалкилимидазолины, полиизобутиленянтраный ангидрид и др. [2].

Учитывая постоянно ужесточающиеся требования к технологическим характеристикам обратных эмульсий, разработка принципиально новых и качественное улучшение свойств уже существующих эмульгаторов являются весьма актуальной научно-технической задачей. На наш взгляд, одним из перспективных направлений в этой области является совершенствование методов получения эмульгаторов на основе жирных и смоляных кислот таллового масла (других жирных и нефтяных кислот) и различных этаноламинов с получением более высококачественных продуктов.

Цели нашего исследования: 1) синтез различных производных кислот таллового масла и этаноламинов, а именно амидов, амидоэфиров и эфиров, методом азеотропной отгонки воды; 2) исследование эмульгирующей способности полученных эмульгаторов методом измерения стабильности обратных эмульсий.

**Экспериментальная часть.** Для работы использовалось следующее сырье и реактивы.

Дистиллят таллового масла (ДТМ) производства ОАО «Селенгинский ЦКК» по ТУ 13-00281074-26-95, первый сорт. Кислотное число 177 мг КОН/г, число омыления 189 мг КОН/г, массовая доля смоляных кислот 20%.

Диэтаноламин (ДЭА) производства ОАО «Казаньоргсинтез» по ТУ 2423-151-002-0335-2003, марка А, с содержанием основного компонента 99%.

Триэтаноламин (ТЭА) «осветленный» производства ОАО «Казаньоргсинтез» по ТУ 2423-168-00203335-2007, содержит не менее 90% основного вещества, не более 1% воды. Содержание моноэтаноламина и диэтаноламина не нормируется.

Дизельное топливо марки «Л» по ГОСТ 305-82.

Остальные реагенты реактивные, квалификации не ниже «ч».

Кислотное число (к.ч.) определяли согласно ГОСТ 22386-77, гидроксильное число (г.ч.) – согласно ГОСТ 23018-90.

**Синтез эмульгаторов (типовая методика).** В круглодонную двухгорлую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, снабженную калиброванной насадкой Дина – Старка на 10 см<sup>3</sup>, обратным холодильником и погружным термометром, загружали расчетное количество ДТМ и соответствующего этаноламина. Толуол загружали в количестве примерно 30% от общего объема ДТМ и этаноламина. Добавляли 3–4 капли концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Реакционную смесь нагревали до кипения. Выделяющаяся в ходе реакции вода непрерывно удалялась из реакционной массы в составе азеотропной смеси с толуолом, конденсат паров поступал в насадку Дина – Старка, где происходило разделение водной и органической фаз. Водная фаза (нижняя) оставалась в насадке, органическая фаза непрерывно самотеком возвращалась в реакцию. Реакцию продолжали до прекращения выделения воды из конденсата паров. В среднем реакция заканчивалась за 2–3 ч. После за-

вершения реакции смесь помещали в роторный испаритель, где под вакуумом отгоняли толуол (вакуум 20–40 мм рт. ст., температура бани 100°C).

Расчет количества моль ДТМ проводили по количеству содержащихся в нем карбоксильных групп, для чего использовали значение кислотного числа.

*Приготовление обратных эмульсий и испытания на стабильность (типовая методика).* Эмульсии готовились при температуре окружающей среды (22–25°C). С помощью мерного цилиндра в стакан отмеряли расчетное количество углеводородной фазы – дизельного топлива. Стакан помещали на весы и добавляли необходимое количество эмульгатора. Перемешивая, растворяли эмульгатор в дизельном топливе. С помощью мерного цилиндра отмеряли необходимое количество водной фазы – воды водопроводной средней жесткости. Эмульгирование проводили при непрерывном перемешивании эмульсии верхнеприводной пропеллерной мешалкой, частота вращения вала 950–1050 об./мин. Водную фазу сначала добавляли небольшими порциями по 1–5 см<sup>3</sup>, каждый раз добиваясь получения однородной эмульсии. После того как был добавлен объем водной фазы, примерно равный объему углеводородной фазы, порции водной фазы увеличивали до 5–15 см<sup>3</sup>, которые при непрерывном перемешивании добавляли в течение примерно 10–15 мин.

Стаканы с эмульсией накрывали крышкой и ставили в термостат при температуре 25°C. Момент разрушения эмульсии определяли визуально. Считали, что эмульсия разрушена, когда из нее выделилось более половины водной фазы. Такая эмульсия, как правило, уже не может быть эмульгирована обратно. Стабильность эмульсии оценивали по времени, прошедшему с момента приготовления эмульсии до момента ее разрушения. Испытания проводили на трех параллельных образцах. За окончательный результат принимали среднее значение стабильности трех образцов.

**Обсуждение результатов.** Существует две основные группы методов получения этаноламов жирных кислот и сложных эфиров. Первая группа методов представлена реакциями свободных жирных кислот с этаноламидами при повышенных температурах.

Например, широко известный эмульгатор Эмультал получают путем простого нагревания смеси ДТМ с ТЭА, взятых в соотношении по массе 2:1, при температуре 155–165°C [2].

Главный недостаток данных методов синтеза состоит в том, что они не обеспечивают полной конверсии исходных реагентов. В таких условиях проведения реакции возможно лишь образование равновесной смеси продуктов и исходных веществ. Например, Эмультал только на 80% состоит из сложных эфиров кислот и

триэтаноламина, остальное – неэтерифицированные жирные кислоты, их амиды, вода и др.

Другая группа методов заключается в аммонолизе этаноламидами триглицеридов жирных кислот. Из полученной смеси, как правило, глицерин не выделяют. Такие методы используются главным образом для получения эмульгаторов для косметических средств.

В отличие от упомянутых выше методов для синтеза этаноламов в данной работе нами было использовано амидирование жирных кислот этаноламидами в условиях азеотропной отгонки воды и в присутствии кислотного катализатора. Для удаления воды из реакционной смеси использовался азеотропообразующий агент – толуол. После отделения воды из конденсата паров толуол возвращался обратно в реакционную смесь. Непрерывное удаление воды из зоны реакции позволило достичь практически полной конверсии исходных веществ. Еще одним достоинством данного метода является то, что использование азеотропообразующего агента позволило проводить реакцию при более низких температурах – 95–100°C. В качестве кислотного катализатора использовалась концентрированная серная кислота.

Таким образом, на первом этапе настоящей работы нам предстояло осуществить синтез различных производных кислот таллового масла и этаноламинов, а именно амидов, амидоэфиров и эфиров, методом азеотропной отгонки воды.

*Синтез эмульгаторов.* Для данной работы нами был выбран ДТМ производства ОАО «Селенгинский ЦКК», основной отличительной особенностью которого является пониженное содержание смоляных кислот, примерно 20%, тогда как у других производителей этот показатель находится на уровне 30%.

Нами были синтезированы практически все возможные варианты ацилирования NH- и OH-групп трех этаноламов (МЭА, ДЭА и ТЭА) жирными (и смоляными) кислотами ДТМ.

Реакцией ДТМ и МЭА в среде толуола в условиях азеотропной отгонки воды были получены моноэтаноламид (**DcM**) при эквимолярных соотношениях реагентов и амидоэфир (**2DcM**) при мольном соотношении ДТМ : МЭА – 2 : 1 (рис. 1).

Реакциями ДТМ и ДЭА в тех же условиях были получены: диэтаноламид (**DcD**), амидомоноэфир (**2DcD**) и амидодиэфир (**3DcD**) при мольных соотношениях ДТМ : ДЭА – 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 соответственно (рис. 2).

Аналогично из ДТМ и ТЭА были получены: моноэфир (**DcT**), диэфир (**2DcT**) и триэфир (**3DcT**) при соответствующих мольных соотношениях реагентов (рис. 3).

Для полученных образцов эмульгаторов были определены значения к.ч. и г.ч., результаты приведены в табл. 1.

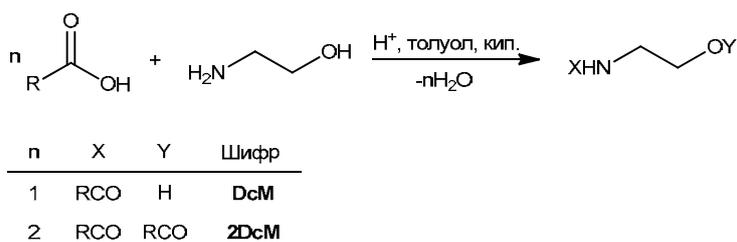
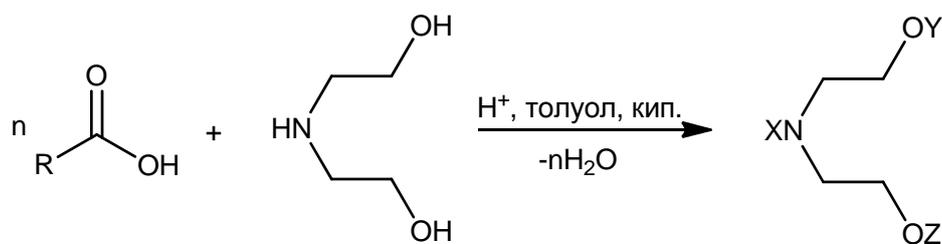
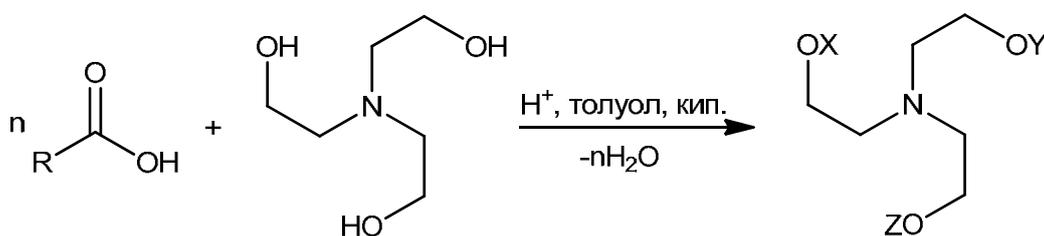


Рис. 1. Схема синтеза моноэтаноламида и амидоэфира ДТМ



n	X	Y	Z	Шифр
1	RCO	H	H	<b>DcD</b>
2	RCO	RCO	H	<b>2DcD</b>
3	RCO	RCO	RCO	<b>3DcD</b>

Рис. 2. Схема синтеза диэтаноламида, амидомоноэфира и амидодиэфира ДТМ



n	X	Y	Z	Шифр
1	RCO	H	H	<b>DcT</b>
2	RCO	RCO	H	<b>2DcT</b>
3	RCO	RCO	RCO	<b>3DcT</b>

Рис. 3. Схема синтеза моно-, ди- и триэфиров ТЭА

Таблица 1

**Кислотное и гидроксильное число полученных эмульгаторов**

Шифр	Кол-во воды, мл/г продукта		К.ч., мг КОН/г продукта	Г.ч., мг КОН/г продукта
	Получено	Расчетное		
<b>DcM</b>	0,0474	0,0501	5	155
<b>2DcM</b>	0,0540	0,0548	8	3
<b>DcD</b>	0,0452	0,0447	7	261
<b>2DcD</b>	0,0491	0,0514	6	81
<b>3DcD</b>	0,0517	0,0541	5	2
<b>DcT</b>	0,0437	0,0403	5	264
<b>2DcT</b>	0,0491	0,0483	9	81
<b>3DcT</b>	0,0536	0,0518	8	6
<b>DcMor</b>	0,0460	0,0468	7	1

Из табл. 2 видно, что для всех случаев наблюдалось выделение количеств воды, очень близких к расчетным. Также можно обратить внимание на низкие значения к.ч. продуктов (5–9 мг КОН/г). Низкие значения г.ч. амидоэфиров (**2DcM**, **3DcD**) и триэфира ТЭА (**3DcT**) говорят о том, что практически все гидроксильные группы исходных этаноламинов вступили в реакцию. Все это свидетельствует о высокой конверсии исходных жирных кислот и этаноламинов. Незначительная кислотность продуктов обусловлена прежде всего остатками кислотного катализатора.

Как было указано выше, реакцию амидирования и/или этерификации проводили до прекращения выде-

ления из реакционной смеси воды, количество которой, как правило, совпадало с расчетными значениями. Прекращение выделения воды служило верным признаком окончания реакции. Однако при синтезе диэтаноламида (**DcD**) нами было обнаружено, что после выделения расчетного количества воды, если процесс не останавливать, вода продолжает выделяться, но уже менее интенсивно. Мы считаем, что объяснить данный факт можно тем, что помимо реакции образования диэтаноламида (**DcD**) (см. рис. 2) протекает также побочная реакция – циклизация диэтаноламинного фрагмента в морфолиновый, которая также сопровождается отщеплением молекулы воды, как показано на рис. 4.

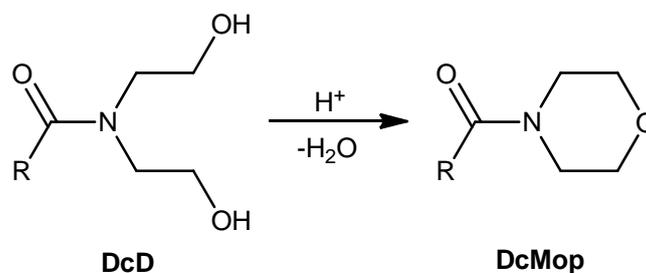


Рис. 4. Схема циклизации DcD

Подтверждением этой гипотезы служит тот факт, что г.ч. продукта при продолжении реакции уменьшается. Например, если реакцию синтеза диэтананомида (**DcD**) не остановить сразу после отгона расчетного количества воды, а продолжать еще в течение 9 ч, то г.ч. продукта снижается с 261 до 174 мг КОН/г, при этом выделяется дополнительно примерно 0,015 мл воды в пересчете на 1 г продукта.

Скорость реакции циклизации заметно ниже скорости амидирования, поэтому на момент окончания реакции амидирования лишь незначительное количество диэтананомида (**DcD**) оказывается превращенным в морфолиламид (**DcMor**). Об этом ясно свидетельствует то, что г.ч. получаемого диэтананомида (**DcD**)

261 мг КОН/г (см. табл. 1) лишь ненамного ниже его расчетного значения, которое составляет 278 мг КОН/г.

Для того чтобы оценить, как влияет на эмульгирующую способность конечного продукта вышеупомянутая побочная реакция, нами из ДТМ и морфолина по типовой методике был специально получен морфолиламид (**DcMor**).

*Исследование эмульгирующей способности эмульгаторов.* Нами были проведены испытания на стабильность эмульсий, полученных с применением синтезированных эмульгаторов. В качестве углеводородной фазы использовали дизельное топливо, в качестве водной фазы – обычную водопроводную воду. Испытания проводили при 25°C. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Стабильность эмульсий, полученных с применением синтезированных эмульгаторов

Эмульгатор	Стабильность, ч
<b>DcM</b>	171
<b>2DcM</b>	0,6
<b>DcD</b>	117
<b>2DcD</b>	0,3
<b>3DcD</b>	0,08
<b>DcT</b>	105
<b>2DcT</b>	51
<b>3DcT</b>	1,5
<b>DcMor</b>	0,05

*Примечание.* Содержание углеводородной фазы 10% (об.), содержание эмульгатора 0,7%.

Как видно из данных табл. 2, при прочих равных условиях наиболее стабильные эмульсии (время жизни более 100 ч) образуют эмульгаторы, содержащие свободные гидроксильные группы, например такие, как амиды моно- (**DcM**) и диэтананоламина (**DcD**), а также моноэфир триэтананоламина (**DcT**). Очевидно, что наличие гидроксильных групп в данном случае является обязательным условием для эффективной адсорбции молекул ПАВ на границе раздела фаз. Так, у полностью замещенных амидоэфиров моно- (**2DcM**) и диэтананоламина (**3DcD**), а также у триэфира ТЭА (**3DcT**) практически отсутствует эмульгирующая способность. Кроме этого, наблюдается прямая зависимость между количеством свободных гидроксильных групп в молекуле ПАВ и стабильностью эмульсий. В ряду производных ди- и триэтананоламина стабильность эмульсий уменьшается по мере замещения водородов NH- и OH-групп остатками жирных кислот. Представленные в табл. 2 результаты вполне согласуются с теоретическими представлениями о влиянии химического строения на эмульгирующие способности ПАВ [8].

Полученные данные позволяют сделать еще один важный вывод. Учитывая тот факт, что морфолиламид (**DcMor**) обладает очень низкой эмульгирующей спо-

собностью, при синтезе диэтананомида (**DcD**) следует избегать его образования; для этого реакцию необходимо прекращать сразу же после выделения расчетного количества воды.

Далее мы исследовали влияние содержания углеводородной фазы на стабильность получаемых эмульсий. Полученная зависимость приведена на рис. 5.

Кривая «время – содержание углеводородной фазы» имеет максимум в области 10–15%, с увеличением содержания углеводородной фазы стабильность эмульсий плавно снижается.

Нами была отмечена следующая закономерность: обратные эмульсии, содержащие 20% и более углеводородной фазы, при хранении первоначально выделяют углеводороды в виде пленки на поверхности эмульсии. При этом сама эмульсия остается однородной и ее дальнейшее разрушение происходит обычным образом, через укрупнение капель воды и их коалесценцию, т.е., наоборот, через вытеснение воды из эмульсии. Нами было установлено, что чем больше объемная доля УВ в эмульсии, тем больше УВ она выделяет при хранении. Было замечено, что при 20%-ном содержании углеводородной фазы на поверхности эмульсии появляется лишь тонкая пленка

углеводородов. Эмульсия с объемной долей углеводородной фазы 30% к моменту разрушения вытесняет до 70% первоначально содержащихся в ней углеводородов. Процесс выделения углеводородов, в отличие от процесса выделения воды, обратим, так как дисперсная фаза при этом не подвергается изменениям; поэтому образцы с вытесненным слоем углеводородов

могут быть легко эмульгированы заново. Для эмульсий с содержанием углеводородной фазы 15% и ниже выделения углеводородов не наблюдалось вплоть до момента их разрушения.

Также нами было проведено исследование влияния содержания эмульгатора на стабильность эмульсий. Полученные данные представлены на рис. 6.

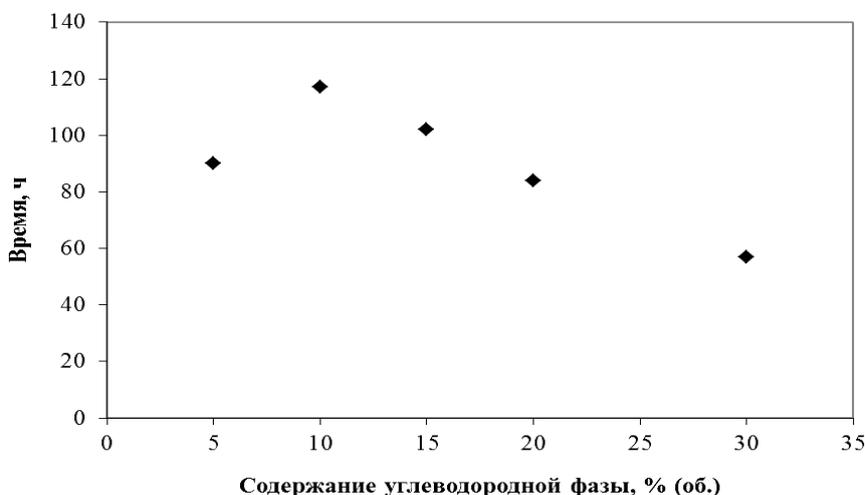


Рис. 5. Зависимость стабильности обратных эмульсий от содержания углеводородной фазы. Эмульгатор – **DcD**, объемная доля углеводородной фазы 10%, содержание эмульгатора 0,7%

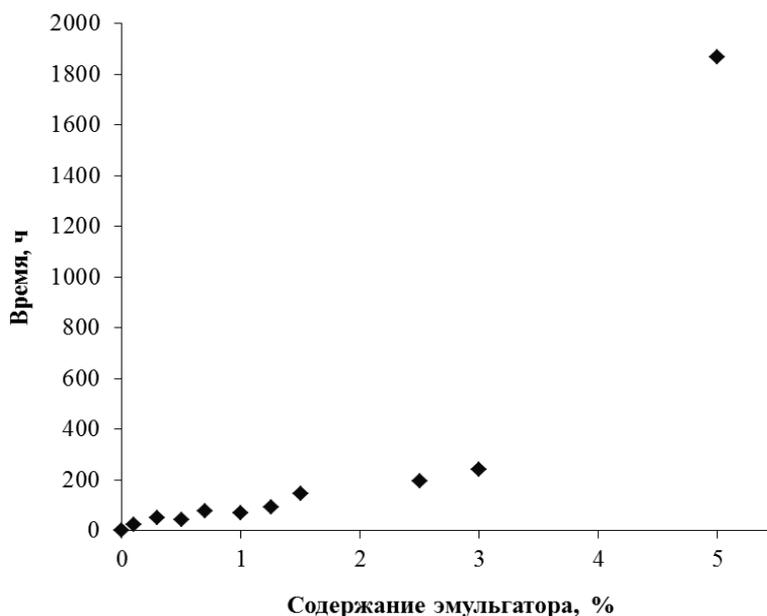


Рис. 6. Зависимость стабильности обратных эмульсий от содержания эмульгатора. Эмульгатор – **DcD**, объемная доля углеводородной фазы 10%

На участке 0–3% эмульгатора наблюдается плавное увеличение стабильности обратной эмульсии, связанное, в первую очередь, с насыщением границы раздела фаз молекулами эмульгатора. Затем стабильность эмульсии резко возрастает, при переходе от 3% эмульгатора к 5% стабильность возрастает почти в 10 раз. Одним из объяснений резкого возрастания стабильности эмульсий при высоких концентрациях эмульгатора является увеличение вязкости дисперсионной среды за счет растворенного в ней избыточного количества эмульгатора. Вероятно также, что при таких количе-

ствах эмульгатора в системе происходят изменения, связанные с образованием новых фаз [8].

Для эмульсий с содержанием эмульгатора 5% также было отмечено предварительное вытеснение углеводородов, аналогично описанному выше.

#### **Выводы:**

1. Методом азеотропной отгонки воды в присутствии кислотного катализатора из ДТМ и различных этаноламинов был синтезирован ряд эмульгаторов обратных эмульсий, представляющих собой амиды, амидоэфиры или эфиры жирных и смоляных кислот таллового масла.

2. Для полученных продуктов были определены значения относительного количества выделившейся в ходе реакции воды, к.ч. и г.ч., которые свидетельствуют о высоких степенях конверсии исходных веществ.

3. При получении диэтаноламида ДТМ была обнаружена побочная реакция его внутримолекулярной циклизации в морфолиламид. Данная реакция приводит к снижению г.ч. продукта, следовательно, к уменьшению в нем числа гидроксильных групп. Было показано, что побочное образование морфолиламида значительно снижает эмульгирующую способность получаемого продукта, так как морфолиламид ДТМ практически не способен стабилизировать обратные эмульсии.

4. Была исследована эмульгирующая способность полученных эмульгаторов, для чего были проведены испытания на стабильность обратных эмульсий при

25°C. Было показано, что наиболее стабильные эмульсии образуют эмульгаторы, содержащие свободные гидроксильные группы, например такие, как амиды моно- и диэтаноламина, а также моноэфир триэтаноламина. У полностью замещенных амидоэфиров моно- и диэтаноламина, а также у триэфира ТЭА эмульгирующая способность практически отсутствует.

5. На примере диэтаноламида ДТМ была получена зависимость стабильности обратных эмульсий от содержания в них углеводородной фазы. Показано, что эта зависимость имеет максимум в области 10–15% углеводородной фазы.

6. Для диэтаноламида ДТМ была получена зависимость стабильности обратных эмульсий от содержания в них эмульгатора. Зависимость является непрерывно возрастающей, однако имеет два участка с разной крутизной наклона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глуценко В.Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. М. : Недра, 1991. 224 с.
2. Токунов В.И., Хейфец И.Б. Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы. М. : Недра, 1983. 167 с.
3. Глуценко В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. М. : Интерконтакт Наука, 2008. 785 с.
4. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. М. : Недра, 1988. 358 с.
5. Шеметов П.А. Проблемы увеличения выпуска золота и урана и пути их решения // Горный журнал. 2007. № 5. С. 8–10.
6. Кутузов Б.Н. Перспективы замены тротилсодержащих промышленных ВВ на бестротилового для горных предприятий // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. № 10. С. 63–68.
7. *Drilling, completion and workover fluids* : справочник по буровым растворам, 2008 // Нефтегазовые технологии. 2008. № 11 (Приложение). 63 с.
8. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах : пер. с англ. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 13 марта 2013 г.