

## Синтез і властивості поверхнево-активних речовин на базі вищих жирних кислот і продуктів їх хімічної трансформації

Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044) 559-60-59*

Огляд присвячено аналізу сировинних ресурсів вищих жирних кислот синтетичного і природного походження, шляхів і методів їх хімічної трансформації в олійнорозчинні поверхнево-активні речовини у поєднанні з комплексним підходом до створення, дослідження властивостей і використання інвертних дисперсних систем у нафтогазовидобувній галузі.

В утворенні дисперсних систем (емульсії, суспензії, піни, наноматеріали) основну роль відіграє емульгатор – поверхнево-активна речовина (ПАР), здатна знижувати міжфазний поверхневий натяг на межі поділу вуглеводнева рідина – водна фаза так, щоб під час перемішування водна фаза диспергувала у вуглеводневу середовищі до наночастинок. Адсорбуючись на їх поверхні, емульгатор виконує і другу важливу функцію – створює захисний бар'єр, що запобігає коалесценції новоутворених частинок і забезпечує стабільність дисперсних систем. Отже, ПАР – найвідповідальніша за тип, стійкість і структурно-механічні показники цих систем. Тому залежно від складу, призначення та умов використання дисперсних систем, підбору емульгатора-стабілізатора, його хімічної природі, розчинності, агрегативній і термічній стійкості, розподілу й взаємодії в адсорбційному шарі приділяється головна увага.

За прийнятими уявленнями, оскільки роль дифільних речовин зводиться до об'єднання взаємонерозчинних рідин у квазіоднорідну систему, окремі чи кілька композиційно взаємодоповнювальних речовин, мусять мати:

- дифільну структуру;
- добру емульгувальну здатність, яку під час вибору виявляють за зниженням міжфазового натягу на межі водної та олійної (вуглеводневої) фаз: до 5 мН/м за умов інтенсивного диспергування, 0,5 мН/м при слабкому механічному перемішуванні,  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мН/м у процесі самовільного утворення мікроемульсій;
- значну здатність швидко утворювати міцний стабілізуючий адсорбційний шар як на мікрогетерогенних поверхнях у процесі емульгування, так і на макротілах у процесі гідрофобізації для утримання твердої фази в об'ємі суспензій. При цьому важливими є як енергія взаємодії з примежовими поверхнями, головню з дисперсною фазою, так і динаміка формування стабілізуючого шару;
- екологічно прийнятні властивості за комплексно-

го поєднання низьких токсичності й канцерогенності, відсутності біоаккумуляції, включно з продуктами їх деструкції в живих організмах, пожежо- й вибухобезпечності, швидкого і повного розкладання в навколишньому середовищі мікроорганізмами;

– належні економічні показники в ряду якостей – ефективність – екологічність.

Нині відома і використовується під час створення інвертних технологічних систем – емульсій, суспензій, пін та їх сумішей – велика кількість олійнорозчинних емульгаторів-стабілізаторів. Із них найширше застосовують ПАР, основним компонентом яких є вищі жирні кислоти та їх численні азотовмісні похідні, що зумовлено як доступністю сировинних ресурсів, так і розробленістю синтетичних методів їх отримання, низькою вартістю. Узагальненню робіт щодо використання вищих жирних кислот (ВЖК), шляхів і методів їх хімічної трансформації у поєднанні з комплексним підходом до створення, стабілізації і застосування інвертних дисперсних систем і присвячена ця праця.

За джерелами походження кислоти, а відповідно і ПАР на їх основі, поділяють на три великі групи.

У першу з них входять синтетичні жирні кислоти (СЖК) – продукти каталітичного окиснення 101–105 °С нафтових або синтетичних парафінових вуглеводнів із температурою кипіння 320–450 °С за мінімальної кількості домішок олій і нафтенів киснем повітря з наступним розкладанням натрових миль кислотами і фракційною дистиляцією з виділенням фракцій СЖК: C<sub>5-6</sub>, C<sub>7-9</sub>, C<sub>10-13</sub>, C<sub>14-16</sub>, C<sub>17-20</sub>, C<sub>17-22</sub> та кубового залишку C<sub>22</sub> і вище (КЗСЖК). Згідно з ТУ 38.1071231-89, виділені фракції є плавкими пластичними продуктами від сніжнобілого до світло-коричневого кольору, КЗСЖК – твердий продукт від коричневого до темно-коричневого кольору з масовою часткою жирних кислот не менш як 77 % і кислотним числом (к.ч.) 70–100 мг КОН/г.

За іншим, менш поширеним способом СЖК отримують окисненням суміші парафінових, нафтових і

високомолекулярних ароматичних вуглеводнів киснем повітря за 140–160 °С і наявності перманганату калію. Добута суміш кислот після розчинення у дизельному паливі (ДП) у співвідношенні 1 : 1 (для забезпечення текучості) стала основою одного з перших у колишньому Радянському Союзі промислових емульгаторів-стабілізаторів гідрофобно-емульсійних бурових розчинів СМАД-1 (ТУ 38-30196-83) [1]. Процес окиснення з труднощами піддається належному контролю і супроводжується термічною полімеризацією, тому утворений продукт характеризується неоднорідним складом і зумовлює нестабільність властивостей різних партій СМАД-1. Оскільки міжфазовий натяг 1%-го розчину СМАД-1 у ДП на межі поділу з водою становить усього 20 мН/м, то зрозуміло, що емульгуючі властивості його вкрай низькі, а стійкість інвертної дисперсії (ІД) визначається виключно високими структурно-реологічними властивостями. Змінні концентрація і склад утвореної суміші кислот негативно позначаються на емульгуючій та стабілізаційній здатності миль, а отже приготування ІД потребує значних енергетичних затрат, а стабілізовані ними зворотні емульсії недостатньо стійкі.

Згодом у зв'язку з доступністю почали ширше використовувати емульгатори на основі фракцій кислот  $C_{17-20}$ ;  $C_{17-22}$  та КЗСЖК [2]. Самі по собі високомолекулярні кислоти в розчині практично не дисоціюють і належать до нейногенних ПАВ, тому, як правило, використовують їх солі ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ), які утворюються безпосередньо в процесі приготування ІД за загальноновизнаною схемою: СЖК розчиняють в олійній фазі, в яку за інтенсивного перемішування вносять заздалегіть приготовлену водну фазу заданого складу з вмістом розчиненого гідроксиду кальцію. Кальцієві мила СЖК, що утворюються, стабілізують емульсію і надають їй необхідних структурно-реологічних і фільтраційних властивостей.

Вибір вказаних фракцій ґрунтується на численних дослідженнях, у яких встановлено, що зі збільшенням числа атомів вуглецю в молекулі СЖК посилюються структуроутворювальні властивості миль на їх основі. Оптимальний діапазон за числом атомів вуглецю для солей  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  знаходиться в межах  $C_{17-25}$ . При цьому СЖК мають високе число омилення (ч.о., частка неомилювальних становить всього 3–4 % – достатню для структуроутворення довжину молекул. Так звані м'які кислоти фракції  $C_{17-20}$ , як і солі  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , не забезпечують належної термостійкості емульсії і вже при 80–90 °С повністю руйнуються, а в СЖК з довгими вуглеводневими радикалами ( $C_{25}$  і більше) число неомилюваних стрімко зростає до 30 % і структуротворні властивості миль на їх основі також погіршуються.

Надати емульгаторам комплексної дії з підвищенням термостабільності інвертних емульсій і зм'яшувальних властивостей в'язкопластичних рідин для бу-

ріння вдається конденсацією СЖК і триетаноламіном (ТЕА) при 150–170 °С [3, 4]. При цьому утворюється продукт, активною основою якого є естери кислот і ТЕА. З'ясовано, що з подовженням вуглеводневого радикала від  $C_{7-9}$  до  $C_{21}$  і більше стабілізуюча дія емульгатора і термостійкість емульсії зростають, а фільтраційні втрати дещо знижуються. Проте навіть за концентрації синтезованого естеру 10–15 % показники фільтрації емульсії, їх стійкість і реологічні властивості залишаються незадовільними.

Взаємодією КЗСЖК (масова частка СЖК 77–85 %, к.ч.  $\geq 90$  мг КОН/г) з побічним продуктом виробництва левоміцетину – 1-*n*-нітрофеніл-2-амінопропандіолом-1,3, відомим під назвою „декстрамін” (ТУ 64-6-184-81), за співвідношення реагентів 2 : 1 і температури реакції 130 °С синтезовано широковживаний у нафтодобувній галузі комплексний реагент із товарною назвою емульгатор-стабілізатор ЕС-2 (ТУ 38201351-81), активна частина якого складена амідами кислот загальної будови  $RCO-NH-CH(CH_2OH)-CH(OH)-C_6H_5-NO_2$  [5]. Реакцію проводять упродовж 5,5–6,0 год до досягнення к.ч. = 45–50 мг КОН/г, міжфазового натягу  $\sigma \leq 9$  мН/м (тут і далі на межі поділу 1%-го розчину ДП з дистильованою водою) та електростабільності  $E > 120$  В за концентрації емульгатора 1 %. Встановлено, що симбатне зменшення к.ч. і  $\sigma$  емульгатора з одночасним лінійним зростанням  $E$  стабілізованих ним емульсій вказує на перебіг основної реакції з утворенням поверхнево-активних алкілоламідів. Хроматографічними дослідженнями підтверджено, що за вказаних оптимальних умов концентрація ПАВ у продукті реакції становить близько 75 %, решта – 15 % естерів і 10 % так званих дегідратованих алкілоламідів (етери, утворені дегідратацією ОН-груп) є побічними продуктами. Саме зростання  $\sigma$  з одночасним різким зменшенням  $E$ , на думку авторів праці [5], вказує на початок інтенсивного утворення побічних продуктів. Це підтверджує також погіршення розчинності продукту у вуглеводнях за тривалішого витримування реакційної суміші, активування процесу полімеризації з утворенням нерозчинних у вуглеводнях етероамідів, що виділяються в окрему фазу при 140–150 °С.

З метою підвищення адсорбційної активності відносно твердих обважнюючих і структуротворних добавок ці ж автори отримали ЕС-4 [6]. Для синтезу його замість декстраміну використано кубові залишки виробництва гексаметилендіаміну (КЗГМД), які за ТУ 113-03-20-71-83 містять близько 85 % власне ГМД і характеризуються:  $T_{пл}$  40–41 °С,  $T_{кпл}$  202–204 °С, аміне число (а.ч.) не менш як 500 мг НСІ/г. Реакцію проводили за співвідношення КЗСЖК : КЗГМД = 2 : 1 при 140 °С протягом 4–5 год. Як і в синтезі ЕС-2, процес контролювали за змінами к.ч. та  $\sigma$ . За зазначених оптимальних умов вони досягали мінімальних значень: к.ч. = 35–40 мг КОН/г,  $\sigma = 6,4$ – $7,2$  мН/м. Заміна води на розчини електролітів впливала на міжфазовий натяг, проте визнача-

льним залишається рН середовища. Так, 1–2 % розчин ЕС-4 в ДП на межі поділу з концентрованими розчинами  $\text{CaCl}_2$  (3 М) і  $\text{NaCl}$  (5 М) за зміни рН від 5,4 до 7,2–7,6, а міжфазовий натяг  $\sigma$  збільшувався до 17–23 мН/м, тоді як за рН 9,5–10,5 був мінімальним – 2,4–0,3 мН/м. Поліпшені поверхнево-активні й адсорбційні властивості полегшували приготування і підвищували стабільність ІД, а висока тиксотропність (статичне напруження зсуву через 1 і 10 хв ( $\text{CHZ}_{1/10}$ ) становила 16/26 дПа, тоді як для ЕС-2 – 1/1 дПа) забезпечувала утримування у завислому стані тонко- і грубодисперсної твердої фази в процесі зберігання й використання технологічних систем.

У патенті [7] обґрунтовано, чому синтез емульгаторів бажано проводити за нижчих температур. Зокрема встановлено, що перемішуванням КЗСЖК з ТЕА за атмосферного тиску і співвідношення інгредієнтів 4 – 5 : 1 протягом 4 – 8 годин у розчині дизельного палива чи гасу, найвищий вихід естеру досягався за 120–150 °С, про що свідчить низьке к.ч. (< 8 мг КОН/г) і поліпшені технологічні властивості емульгатора – термостабільність бурового розчину з його використанням становила 125–145 °С,  $\text{CHZ}_{1/10}$  – 0,4–7,5/7,5 – 9,2 дПа, фільтрація ( $\Phi$ ) – 29  $\text{cm}^3/30$  хв. За температур нижчих від 120 °С подовжувався процес утворення триетаноламінових моноестерів СЖК, за більш вищих температур – погіршувались фізико-хімічні характеристики продукту. Кількість вуглеводневого розчинника впливала не на саму реакцію, а на температуру застигання розчину. Оскільки для синтезованого естеру вона становила 1–10 °С, оптимальний вміст розчинника визначено на межі 15–42 % за масою. Готувати більш розбавлені розчини недоцільно через зростання витрат на її транспортування, використання більш концентрованих – пов'язане з технологічними труднощами, необхідністю розігрівання реагенту й приготування емульсії за підвищених температур.

Поліпшено витривалість бурових доліг у результаті облагороджування бурових розчинів розробленими реагентами СМАД-1М (ТУ 245801-50780546-2001) і СЕТ-1 (ТУ 2458-005-57014766-2002) [8, 9], що є продуктами конденсації КЗСЖК з етаноламінами чи напівпродуктами хімічних виробництв ВАТ “Салаватнафтооргсинтез” у вуглеводневному розчиннику. Дослідженням основних закономірностей перебігу реакції встановлено, що оптимальним температурним діапазоном синтезу є 65–95 °С, вище якого колоїдно-хімічні характеристики ПАР погіршуються. Добута за оптимальних умов ПАР виявляє комплексні властивості, що використано для поліпшення структуроутворення у соленасичених розчинах і стабілізації зворотних емульсій з високим вмістом водної фази, а також для гідрофобізації твердої фази в глинистих бурових розчинах.

Для отримання термозагущуваних інвертних емульсій, які збільшують свою в'язкість із підвищенням

температури і тому бажані для використання як бурові промивальні рідини, рідини глушіння і гідророзриву в свердловинах з високими вибійними температурами, автори праць [10, 11] рекомендували до продукту взаємодії КЗСЖК і ТЕА за масового співвідношення 4–5 : 1 (31,4–35,4 %) у вуглеводневному розчиннику (до 100 %) додатково добавляти естер, добутий змішуванням оксипропілованого гліцерину (ОПГ) загальної формули  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_{3-y}[\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_x\text{H}]_y$ , із середньостатистичною довжиною поліпропіленоксидних ланцюгів  $x$ , ступенем оксипропілювання  $n = xy = 5–8$  і числом пропіленоксидних ланцюгів  $y = 1, 2$  чи  $3$ , з продуктом взаємодії КЗСЖК/ТЕА за масового співвідношення ОПГ : КЗСЖК/ТЕА, що дорівнює 1 : (4,56–12,18) з масовою часткою 14,6–18,6 %. Синтез ПАР проводили нагріванням при перемішуванні КЗСЖК з ТЕА, подальшим змішуванням отриманого продукту з ОПГ за зазначеного співвідношення реагентів і температури 115–120 °С, з подальшим розчиненням добутої суміші за співвідношення 1 : 1 в гасі чи дизельному паливі.

Запропонований емульгатор-стабілізатор густиною 920–930  $\text{kg/m}^3$  підвищує якість інвертної емульсії. У разі добавлення ОПГ знижуються к.ч. і  $\sigma$  продукту КЗСЖК/ТЕА відповідно з 15 до 5,6–1,7 мг КОН/г та з 21,2 до 3,5–1,6 мН/м за співвідношення СЖК/ТЕА: ОПГ (4,56–12,18) : 1. При зміні співвідношення КОСЖК/ТЕА : ОПГ до 12,18 : 1 міжфазовий натяг, ефективна в'язкість і тиксотропність зростають, коефіцієнти температурного розрідження і фільтратовіддачі інвертної емульсії зменшуються, а її термостійкість проходить через максимум, що пов'язано зі збільшенням ступеня заміщення й молекулярної маси утворених естерів ОПГ. За подальшого зростання співвідношення зменшується вихід естерів.

У Російському державному університеті нафти і газу ім. І.М. Губкіна (ЗАТ “Хімеко-ГАНГ”) розроблена й набула широкого різнопланового використання серія оливоорозчинних ПАР типу нафтенол. Це стосується зокрема, емульгатора інвертних емульсій нафтенолу НЗ6 (ТУ 2458-057-17197708-01) [12], що є розчином оливоорозчинних солей СЖК фракції  $\text{C}_{8-24}$  та алкілполіамінів, які утворюються приєднанням до вищих амінів акрилонітрилу з наступним гідруванням алкіламініонітрилів загальної формули  $R-[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3]_n\text{NH}_3^+[\text{R}_1\text{COO}]_n^-$  у вуглеводневному розчиннику, де  $R$  і  $R_1$  – вуглеводневі радикали,  $n = 2 – 3$ .

Для підвищення поверхневої активності до нафтенолу НЗ6 додатково додають, як співПАР жирні спирти  $\text{C}_{5-8}$  або побічні продукти виробництва бутанолу й етанолу (сивушні масла) з концентрацією 4–6 %. Для збереження текучості за низьких температур як розчинник використовують низькозастигаючі фракції й товарні середньодистильтані палива. Отриманий продукт – оліїста рідина темного кольору із вмістом оли-

ворозчинних солей алкілполіамінів і жирних кислот 10–30 %, випускається під товарною назвою нафтенол НЗт [13].

Подальшого поліпшення термостабільності, агрегативної стійкості та (при температурах понад 100 °С) реологічних властивостей інвертних систем на основі емульталу та нафтенолу досягають додатковим введенням до їхнього складу твердої фази, що представлена органобентонітом (3,6–10,8 %) чи модифікованою четвертинними амонійними солями (ЧАС –1,2–4,3 %) загальної формули  $[R_4N]^+Cl^-$  бентонітовою глиною (2,4–7,2 %) [14]. Вміст ПАР у композиціях становить 20–40 %. Органічними модифікаторами слугують алкілбензилдиметиламонійхлорид (АБДМАХ) або гідрофобізатор нафтенол-ГФ (ТУ 2484-035-17197708-97) на його основі. Структура й розмір молекул ЧАС відповідають розмірам міжпакетних шарів ґратки глинистого мінералу, що сприяє проникненню й закріпленню їх у матеріалі та набрухання останнього. В результаті адсорбційної та розклинувальної дії катіонні ПАР витісняють із міжпакетного простору шаруватого алюмосилікату обмінні катіони лужних металів. Закріплюючись на вивільненій поверхні, вони розпушують кристалічну ґратку, збільшують загальну пористість мінералу, тому внутрішня поверхня стає доступною для проникнення неполярних вуглеводнів, що зумовлює диспергування бентоніту, збільшення числа структуроформуючих елементів в одиниці об'єму з подальшим формуванням органогеля. Найефективнішими модифікаторами виявилися ЧАС з одним або двома радикалами з числом вуглецевих атомів  $C_{12-18}$ , або із сумарним вмістом атомів вуглецю близько 40 (для алкіларилпохідних). Якщо органічні радикали займають понад 50 % поверхні мінералу, то сусідні шари глинозему неспроможні зближуватись на відстань, меншу за два діаметри  $n$  – алкільного ланцюга. Чим більша можливість роз'єднання й віддалення шарів глини, тим вища загущувальна здатність їхніх органопохідних у вуглеводнях. Із цих міркувань підбирають довжину вуглеводневого радикала. Обмеження його довжини поза  $C_{18}$  зумовлене погіршенням розчинності ЧАС.

При 230–260 °С перебіг реакції дещо інший і замість солей та амідів унаслідок циклоконденсації СЖК фракції  $C_{17-20}$  із поліетиленполіаміном  $NH_2(CH_2CH_2NH)_nCH_2CH_2NH_2$  (ПЕПА) утворюється суміш імідозолінів із домішками амідів, відома під технічною назвою пеназолін [15]. Останній є воскоподібним продуктом від світло-жовтого до світло-коричневого кольору із температурою плавлення 50–55 °С, розчинний у вуглеводнях і у воді за  $pH < 7$ . Це катіоноактивна ПАР, добрий емульгатор-гідрофобізатор вуглеводневих емульсійних розчинів. Його критична концентрація міцелоутворення (ККМ) дорівнює 0,125 %, поверхневий натяг за цієї концентрації – 3,5–4 мН/м. Пеназоліну, як і іншим емульгаторам імідозолінової будови, властиві низькі концентрації для

стабілізації інвертних емульсій, висока термостабільність, сумісність із катіонними й аніонними ПАР, інгібіторні властивості щодо чорних металів. Унаслідок гідролізу імідозолінів у лужному середовищі утворюються аміноаміди, тому ефективність ПАР-стабілізатора зворотних емульсій не погіршується. Разом з тим імідозоліни використовують в обмежених кількостях, оскільки алкілполіаміни на даний час ні Україна, ні Росія не виробляють, а їх експорт із-за кордону значно підвищує вартість кінцевого продукту. Крім того, хоча за ступенем впливу на організм людини описані ПАР за класифікацією ГОСТ 12.1.007-76 належать до речовин IV класу безпечності, вони токсичні, бо як самі алкілполіаміни, так і їх солі мають виражену канцерогенну і шкірно-резорбтивну дію.

У ВАТ НВО „Буріння” (м. Краснодар, Росія) доданням до нафтенолу НЗ кальцієвих мил високомолекулярних СЖК розроблено ІД для буріння свердловин, відомі під технічними назвами емультон та емульгар із фільтрацією 1,5–3,0  $cm^3/30$  хв за 20 °С і граничною термостійкістю 140 і 200 °С відповідно [16].

При розбурюванні продуктивних пластів з ознаками наявності сірководню до складу емультону додають вапно з активністю  $> 60$  % (2–4 %), за потреби обважнення – барит до густини 1600–2250  $kg/m^3$ , попередньо оброблений гідрофобізатором. Для нейтралізації  $H_2S$  до складу емульгару додають тонкодисперсний оксид заліза ЖС-7.

Для проведення технологічних робіт на родовищах з помірними температурами й тисками в ролі робочих рідин рекомендують використовувати ІД емульсин з густиною 960–1400  $kg/m^3$  і  $\Phi = 1,5–3,0$   $cm^3/30$  хв. Основною ПАР слугують кальцієві мила, які утворюються взаємодією КЗСЖК і побічного продукту від виробництва себацінової кислоти з оксидом кальцію безпосередньо на межі олійної і водної фаз у процесі приготування емульсії, що значно підвищує ефективність емульгатора.

До другої обширної групи емульгаторів-стабілізаторів ІД належать ПАР, синтезовані на базі ВЖК, що містяться в побічних продуктах сульфатного варіння целюлози деревини хвойних порід. Серед останніх найширше використання знаходять:

– талова олія (ТО) – темнозабарвлена в'язка рідина густиною 960–990  $kg/m^3$ , що є сумішшю 30–60 % насичених і ненасичених жирних кислот та 60–30 % смоляних кислот (ізомерні циклічні карбонові кислоти загальної формули  $C_{19}H_{29}COOH$ ), 8–20 % нейтральних речовин, 4–10 % нерозчинних у петролейному етері окиснених речовин, до 8 % вологи і невеликої кількості інших домішок;

– дистильована талова олія (ДТО, ТУ 13-00281074-26-95), яка містить близько 95 % кислот, а з використанням вакуум-ректифікації на багатоколонних апаратах – до 99 %, у тому числі 30–45 % смоляних і 50–65 % жирних кислот, головним чином пальмітинової,

олеїнової, лінолевої та ліноленової кислот; К.ч.= 165–170 мг КОН/г, Ч.о.= 170–175 мг КОН/г, масова частка неоміляємих речовин – 6–9 %, масова частка води – до 1 %.

– легка талова олія (ЛТО, ТУ 38201463-86) із вмістом понад 50 % ВЖК, переважно лінолевої, олеїнової, ліноленової та деяких інших кислот, К.ч.  $\geq$  120 мг КОН/г.

– таловий пек з середньою молекулярною масою 550 (ТУ 13-4000177-184-84) – плавкий, темного кольору, малорухливий кубовий залишок від ректифікації талової олії з температурою розм'якшення 25–43 °С, К.ч.= 30–40 мг КОН/г, Ч.о.= 90–120 мг КОН/г. До складу його входить: до 15 % смоляних і жирних кислот, до 50 % естерів, 10–15 % дитерпенових спиртів (бегеновий, лігноцеріловий, церіловий та ін.), 6–8 % стеринів і окиснені речовини.

Серед цієї групи, завдяки простоті виготовлення, доступності та дешевизні одним із перших емульгаторів інвертних емульсій був 60 %-ний розчин талового пеку в гасі чи каталізаті риформінгу нафти – тарін [17]. Активною основою його є окиснені й полімеризовані жирні та смоляні кислоти, які через недостатні стабілізуючі властивості приводять до утворення нестійкої до температурної дії коагуляційної структури і вже при температурі понад 60 °С емульсії руйнуються. Він непридатний і до створення технологічних рідин з дрібнодисперсними наповнювачами, оскільки не забезпечує седиментаційної стійкості суспензій, а через кислотну природу не може використовуватися на родовищах з підвищеним вмістом сірководню.

Невдалими виявилися також спроби використання талового пеку у вигляді мідно-аміачних солей [18] чи омилених розчином кальцінованої соди натрієвих солей [19]. Хоча вони підвищували термостійкість, стабільність і поліпшували реологічні властивості інвертних бурових розчинів на їх основі, однак були занадто чутливими до солей твердості. В зв'язку з цим, за наявності кальцію і магнію у водній фазі для приготування емульсій чи в обводнених пластах залежно від мінералізації, зв'язування карбонових кислот емульгатора з утворенням солей лужноземельних металів може змінюватись у широких межах, що призводить до втрати стабільності емульсії та непрогнозованої зміни в'язкості. Це зумовлено тим, що смоляні кислоти погано утворюють мила і важче окиснюються киснем повітря, ніж вільні жирні кислоти, тому для поліпшення робочих характеристик емульгаторів необхідна хімічна модифікація кислот талової олії.

Зокрема, для посилення стабілізійних властивостей талового пеку його поступово обробляють за 160–170 °С ТЕА за масового співвідношення пек: ТЕА = 1 : (0,1–0,25), моноетаноламіном (МЕА) і діетаноламіном (ДЕА) за масового співвідношення пек: МЕА(ДЕА) = 1 : (0,01–0,025) і нагрівають суміш за 180 °С протягом 6 год [20]. Добуту масу охолоджують до 80–60 °С, роз-

чиняють у вуглеводневому розчиннику, який містить до 50 % нижчих ароматичних сполук, і отримують товарний продукт із масовою часткою 20–80 % активної основи – амідів й моноестерів триетаноламіну жирних і смоляних кислот. Останні надають ПАР високої емульгуювальної здатності, усувають їх чутливість до солей магнію, кальцію і сірководню, а значна кількість (58,6–81,6 %) більшої поверхневої активності алкілоламідів МЕА, ДЕА забезпечує високу стабільність інвертних емульсій за зменшення мінімального вмісту ПАР у них з 0,8–0,6 % до 0,2–0,3 %.

Серед багатотонажних емульгаторів гідрофобних емульсій на основі кислот ТО найширше застосовують естеро- й амідопохідні ДТО. Зокрема, естерифікацією кислот ДТО триетаноламіном за оптимального співвідношення ДТО : ТЕА = 1 : 2, температури 155–165 °С, постійного перемішування впродовж 16 год з відгонкою реакційної води, добувають суміш естерів вищезначених кислот і ТЕА із середньою молекулярною масою 413,5 та к.ч. не більш як 10 мг КОН/г [21]. Продукт, що отримав назву „емультал”, має загальну формулу:



де  $n = 15-17$ ,  $m = 1,2$ . Крім естерів до складу емульталу входять невеликі кількості амідів – продуктів взаємодії кислот із домішками моно- та діетаноламінів, а також непрореаговані кислоти. Замість ДТО в реакції можна використовувати продукти естерифікації ТО низькомолекулярними спиртами, наприклад метанолом, з наступною конденсацією метилових естерів жирних кислот з аміноетанолом. При цьому зменшується кількість побічних продуктів, поліпшується технологічні характеристики процесу.

Відповідно до ТУ 6-14-1035-79, емультал – масляниста рідина від світло-коричневого до чорного кольору, густиною 980 кг/м<sup>3</sup>, з  $T_{\text{квп}}$  понад 200 °С,  $T_{\text{пл}}$  -25 °С, температурою спалаху у відкритому тиглі 201 °С, температурою займання 221 °С, міжфазним натягом  $\sigma$  на межі поділу вуглеводневий розчин – вода 3,5–0,9 мН/м. Це малотоксична речовина, погано розчинна у воді, добре розчинна в оліях і органічних розчинниках. Вона погано гідролізується, практично не окиснюється на повітрі, з кислотами утворює соли.

Перевагами наведеного способу отримання емульгатора є заміна олеїнової кислоти у відомому продукті емульфор [22] на дешевші й доступніші кислоти ТО, а також значне спрощення технологічного процесу: реакційна маса не спінюється, тому зникає потреба в обережному ступінчастому нагріванні з витримуванням за заданих температур для запобігання викиду реакційної маси.

Порівняльними дослідженнями інвертних систем на основі ДП і розчину CaCl<sub>2</sub> густиною 1200 кг/м<sup>3</sup> за однакового співвідношення олійної й водної фаз встановлено, що стабільність емульсій зростає пропорційно концентрації емульгаторів у ряду

емультал > СМАД-1М > Са-КЗСЖК > КЗСЖК. За фільтраційними втратами ці емульгатори розміщуються в іншому порядку:

Са-КЗСЖК < СМАД-1М < КЗСЖК < емультал [23]. Як впливає з аналізу технологічних властивостей, емультал характеризується слабкою стабілізуючою дією в інтервалі практично прийнятних (1–2 %) концентрацій, має незадовільну емульгувальну здатність відносно вуглеводневого середовища з низьким вмістом ароматичних вуглеводнів, що призводить до збільшення експлуатаційних витрат емульгатора, не забезпечує належної стійкості коагуляційної структури емульсії при температурах понад 90 °С, що супроводжується фільтраційними втратами більш ніж 40 см<sup>3</sup>/30 хв. Він непридатний і для створення технологічних рідин із дрібнодисперсними наповнювачами, оскільки не забезпечує седиментаційної стійкості суспензій, його не можна використовувати на родовищах із підвищеним вмістом сірководню, а через порівняно високу температуру застигання проблематичним є застосування у північних районах із низькими цілорічними температурами.

Аналогом емульталу є нафтенол НЗ – маслянистий вуглеводневий розчин естерів ТЕА і кислот ТО (40–60 %) від світло-коричневого до коричневого кольору з густиною при 20 °С 900–930 кг/м<sup>3</sup> [24], що виробляється і постачається уже згадуваним ЗАТ „Хімеко-ГАНГ”, відповідно до ТУ 2483-007-17197708-97. Його відмінною особливістю крім вихідної сировини є використання арктичного дизельного палива або авіаційного гасу ТС-1 (40–60 %), що знижує температуру застигання продукту до –40 °С.

Іншим прикладом емульгатора-стабілізатора ІД, що випускається за ТУ 2483-022-17197708-94 під назвою гідрофобізатор нафтохімеко-1, є поліетиленполіамід кислот ТО, який утворюється шляхом високотемпературної конденсації ДТО і ПЕПА. Продукт є однорідною рідиною темно-коричневого кольору з температурою застигання –21 °С і густиною при 20 °С  $\geq$  822 кг/м<sup>3</sup>. Масова частка загального азоту в ньому становить не менш як 2 %, а к.ч. – в межах 8–24 мг КОН/г. Міжфазовий натяг на межі поділу 1%-го розчину емульгатора в дизельному паливі з водою дорівнює 3,2–3,6 мН/м. Крім доброї емульгувальної здатності нафтохімеко-1 виявляє високі захисні властивості від вуглекислотної і кисневої корозії нафтогазопромислового обладнання, сталевих комунікацій.

За м'якших умов взаємодії попередньо зневодненої ЛТО з ПЕПА (а.ч. = 509,1 мг КОН/г) за їх мольного співвідношення 1 : 1, температури 120–130 °С і постійної відгонки реакційної води отримують реагент комплексної дії (емульгатор-стабілізатор, інгібітор корозії) нафтохім-1 (ТУ 2415-001-0015816-94), що має загальну формулу  $RCONH(C_2H_4NH)_{1-5}C_2H_4NH_2$  [25]. За зазначених умов уже через 2 год реакції реагент характеризується к.ч. = 38,8 мг КОН/г,  $\sigma \leq$  1,4 мН/м на межі 1%-го

розчину в ДП, а в емульсійних системах на межі поділу з мінералізованою водою – до 10<sup>-1</sup> мН/м. Згідно з результатами досліджень властивостей ІД в широкому діапазоні зміни рН середовища, високої стабільності за мінімальних енергетичних витрат досягають у разі використання нейтральної чи слабколужної високомінералізованої водної фази при температурі до 90 °С. У кислих розчинах нафтохім-1 як активний нуклеофіл утворює полярніші солі, що, з одного боку, полегшує диспергування емульгатора в мінералізованих пластових водах, зокрема за умов сірководневої чи вуглекислотної агресії, а з іншого він адсорбуючись на поверхні сталевого обладнання, забезпечує останнього захист від корозії. Проте структурно-механічні властивості і термостабільність ІД на основі нафтохіму-1 в усьому діапазоні зміни концентрації ПАР і співвідношення олійної й водної фаз залишаються незадовільними.

У Санкт-Петербурзькому державному гірничому інституті імені Г.В. Плеханова з використанням продукту взаємодії ЛТО і ПЕПА, власне нафтохіму-1 [25] (хоча в працях [26, 27] це подано як новосинтезовані ПАР), розроблено емульсії, які за низького вмісту водної фази застосовані як гідрофобізатори порового середовища породи-колектора, що виражається в збереженні коефіцієнта проникності вуглеводневої фази ( $K_{ВП} = 80–100$  %), збільшенні опору фільтрації водної фази ( $K_{П} \sim 50$  %). За вмісту дисперсної фази 78–80 % високоструктурована ІДС вже практично не фільтрується крізь зразок гірської породи і тим самим зберігаються її фільтраційні властивості. Технологію приготування й використання таких БС для глушіння нафтових свердловин перед підземним ремонтом спільно з ТОВ “ОТО” (Ойл Технолоджи Оверсиз) впроваджено на нафтових родовищах Західного Сибіру. Згідно з результатами промислових випробувань, проведених на 290 свердловинах Покачівського, Північно- й Південно-покачівського, Ур'євського та Нівагальського родовищ, їх продуктивність збільшилась у середньому на 5–10 м<sup>3</sup>/добу, терміни виходу свердловин на робочий режим скоротились до 1–3 діб, обводнення продукції зменшилось на 20–30 %.

Для нафтодобувних підприємств із пластовою температурою 80 °С автори праці [27] із використанням продукту конденсації кислот ріпакової олії й триетаноламіну розробили ІДС, які виявилися не лише агрегативно й термічно стійкішими, а й ефективними як кислотні емульсії для відновлення і поліпшення фільтраційних характеристик ПЗП. На родовищах із розкритими середньо- і високопроникними карбонатними колекторами продемонстровано можливість поєднання операцій глушіння свердловин із дією на ПЗП інвертними кислотно-емульсійними композиціями, що дає можливість не лише зберегти, а й поліпшити фільтраційні характеристики ПЗП з високим ступенем охоплення продуктивного колектора. Враховуючи

частоту проведення підземних ремонтів (частіше як 1 раз у рік), перспективність використання такої технології очевидна.

Властивості ПАР поліпшують не лише зміною їх хімічної будови, а й композиційним добром різних функціональних присадок, що спрямовано впливають на досягнення бажаних показників. Наприклад, до нафтохіму-1 у промислових умовах рекомендують додавати стабілізуючі та структуротворні суміші, зокрема на основі високоокисненого бітуму [28], а до емульталу (4–5 %) – додавати естери кислот ТО і кубового залишку виробництва алкілетаноламінів, що містить 85–95 % оксиетілованих алкіламінів (1–5 %), оксиетілованого алкілфенолу з алкільним ланцюгом завдовжки  $C_{8-9}$  і ступенем оксиетилування 4–10 (1–10 %), а також ароматизовану вуглеводневу фракцію із вмістом ароматичних вуглеводнів 25–50 % і температурою кипіння 170–320 °С (до 100 %) [2]. Естери ДТО і кубового залишку виробництва диметилетаноламіну з масовим співвідношенням 1,5 : 1,0 отримують нагріванням суміші за 160–180 °С протягом 6 год. Утворений продукт – в'язка рідина темно-коричневого кольору з густиною 940 кг/м<sup>3</sup>, температурою застигання -20 °С, міжфазним натягом 1%-го розчину у дизпаливі на межі поділу з дистильованою водою – 2,8 мН/м. Отриману активну основу вносять у попередньо підігріту до 60 °С суміш емульталу й вуглеводневого розчинника, перемішують до утворення гомогенного продукту, що має густину 914 кг/м<sup>3</sup>, температуру застигання -40 °С і міжфазний натяг 1,7 мН/м. Такий емульгатор порівняно з емульталом має не лише низьку температуру застигання, а й вищу емульгуючу здатність. Проте термостабільність інвертних систем на його основі залишається низькою.

Стійкість до дії температури частково вдається підвищити застосуванням алкілполіамінів – мастилоподібних речовин від світло коричневого до коричневого кольору з густиною при 20 °С 935–950 кг/м<sup>3</sup> [29]. Для утворення однорідної суміші й забезпечення високих споживчих характеристик до складу вуглеводневої емульсійної композиції додатково вводять полярний співрозчинник 4–6 % за молекулярною масою жирних спиртів  $C_{5-8}$  (сивушні оливи), що є кубовим залишком виробництва бутанолу й етанолу. Отриманий емульгатор має низьку температуру застигання, високу емульгуючу здатність при температурі понад 100 °С.

ПАР на основі ТО і талового пеку, хоча й належить до речовин IV класу токсичності шкідливі для навколишнього середовища й людини, бо дуже повільно піддаються біологічному розкладанню. Жорстке екологічне законодавство розвинених країн, яке суворо регламентує межі токсичності й канцерогенності нових реагентів, здатність до біоаккумуляції ПАР нафтохімічного походження, продуктів їх деструкції в живих організмах, небезпека залучення їх у колообіг речовин у природі, оскільки біорозщепленню мікроорганізмами в

навколишньому середовищі піддається всього 30–40 %, зобов'язало численних дослідників із позицій сьогодення – поглиблених знань і технологічних можливостей – із використанням напрацьовань минулого повернутись до розробки нових ПАР і технологічних систем на основі відтвореної біосировини.

З метою зменшення техногенного навантаження на ґрунти, поверхневі водойми, підземні води в останні роки значну увагу приділяють використанню тваринних жирів, олій та побічних продуктів їх виробництва. Саме ці продукти є третьою численною групою джерел ВЖК для синтезу ПАР. Здебільшого їх отримують гідролізом чи омиленням гліцеридів, які утворюють олії і жири. Насичені кислоти ( $C_nH_{2n+1}COOH$ ) представлені в них в основному фрагментами лауринової, міристинової, пальмітинової, стеаринової та арахінової кислот, ненасичені (з одним чи кількома подвійними зв'язками в молекулі – від  $C_nH_{2n-1}COOH$  до  $C_nH_{2n-g}COOH$ ) – фрагментами олеїнової, лінолевої, арахідонової й лінолевої. Склад кислотних фрагментів і їх співвідношення різняться залежно від походження і природи тригліцериду, умов його отримання і можуть змінюватись під час зберігання. Ацильні залишки визначають гідрофобні властивості синтезованих ПАР, а карбоксильна група і подвійні зв'язки – гідрофільні.

ПАР на основі тригліцеридів отримують у результаті зв'язування кислот з йонами металів чи органічними основами з утворенням солей, які здатні до дисоціації і зумовлюють гідрофільність продуктів, одночасно добувають функціональні похідні жирних кислот і побічного продукту – гліцерину.

Історично першими ПАР були речовини, отримані омиленням жирів поташем (золою) чи содою. Калієві й натрієві солі карбонових кислот, загальновідомі як мила, широко використовують досі у різноманітних галузях народного господарства [30].

Для технологічних цілей під час розроблення систем на вуглеводневій основі як основні ПАР використовують солі полівалентних металів. Додатковими ПАР, які слугують не лише емульгаторами-стабілізаторами, а й структуроутворювачами і регуляторами реологічних властивостей ІД, є переважно продукти взаємодії індивідуальних та сумішей ВЖК, їх естерів або безпосередньо олій і жирів з моно-, ди-, три-, тетра- й поліамінами, спиртами, аміноспиртами, а також їх численні оксиетіловані похідні.

Оскільки склад і технологія отримання цих продуктів є власністю фірм-розробників, інформація щодо їх синтезу і фізико-хімічних властивостей в опублікованій літературі майже відсутня. В окремих повідомленнях [31] наведено загальні відомості про нові емульгатори. Технологічні властивості їх подано під шифрами, не зв'язаними з хімічною будовою, а розроблені зарубіжними фірмами зворотні системи охарактеризовані в довіднику [32] і композит-каталозі [33] в рамках комерційної інформації. Хоча ці відомості не містять конк-



ретних даних щодо методів отримання ПАР і створення технологічних композицій, у них чітко проглядається екологічна спрямованість досліджень і створення технологічних систем переважно на основі відтворюваної сировини.

Серед синтетичних емульгаторів-стабілізаторів ІД на базі природної сировини для різних технологічних процесів при будівництві, експлуатації і ремонті нафтових, газових, газоконденсатних свердловин одними з перших були продукти конденсації олеїнової кислоти з пентаеритритом – емульфор і пентол [22], потім олеїнової кислоти з триетаноламіном – оленол [33]. Відповідно до ТУ 2458-008-18947160-2001, оленол відноситься до важкогорючих речовин і являє собою в'язку рідину від коричневого до темно-коричневого кольору, з к.ч. не більш як 10 мг КОН/г, а.ч. – не менш від 30 мг НСІ/г, температурою спалаху – понад 200 °С. За токсичністю він належить до IV-го класу – малонебезпечна речовина. Для приготування 1 м<sup>3</sup> ІД реагенту потрібно від 10 до 40 кг залежно від складу емульсійного розчину, виду і складності технологічного процесу.

Численні емульсійні системи з ГЛБ 1,8–4,7 розроблено з використанням емульгаторів “Span”, що є продуктами естерифікації шестиатомного спирту сорбітолу олеїновою чи стеариновою кислотами [34]: Span-60, Span-65 – моно- і тристеарат сорбітану, Span-80, Span-85 – моно- і триолеат сорбітану. Оксетилюванням цих ПАР отримано етоксилати естерів сорбітану з вищими ГЛБ, відомі під торговою назвою Tween [34]. Ці емульгатори забезпечують високу стійкість ІД за концентрації водної фази до 90 %.

Систематичними дослідженнями естерів як сорбітану, так і пентаеритриту встановлено, що естери олеїнової кислоти мають вищу поверхневу активність (на межі розчин ПАР у ксилолі – вода  $\sigma = 6,7$  мН/м) і забезпечують утворення більш тонкодисперсних емульсій ніж аналогічні естери стеаринової кислоти ( $\sigma = 8,0$ – $9,3$  мН/м). Проте останній виявляє вищу стабілізаційну здатність і за менших концентрацій. Так, діаметр крапель води  $d$ , утворених діолеатом пентаеритриту у вазеліні дорівнює  $2,2 \cdot 10^{-6}$  м, період піврозпаду ІД – 3 доби, тоді як емульсія, стабілізована аналогічним дістеаратом за  $d = 31,8 \cdot 10^{-6}$  м, стійка довше року. Прикметно, що добавляння до діолеату пентаеритриту естерів насичених кислот приводить до стрімкого підвищення як стійкості емульсій, так і дисперсності внутрішньої фази, й досягає за 40 %-го вмісту глобул з  $d = 1,1 \cdot 10^{-6}$  м.

З метою здешевлення ПАР ВЖК виділяють лужним гідролізом жирів чи олій, чи їх трансестерифікацією метанолом чи етанолом [35, 36] з наступною взаємодією з МЕА при 120–130 °С чи з амінами за наявності в системі СаО як каталізатора й підтримування мольного відношення ВЖК (естер) : амін = 1 : 1,1–1,3. Згідно з промисловим способом [37], процес проводять у три стадії, на першій з яких температуру підтримують у межах 25–90 °С, на другій – 90–160 і на третій

– 140–260 °С протягом 6–8 год. Синтезовані амідні насичених і ненасичених ВЖК належать до НПАР і є вихідними сполуками для отримання солей сульфостерів алкілоламідів жирних кислот – одного з найважливіших класів аніонних ПАР.

Звісно, що попереднє отримання метилових чи етилових естерів ВЖК як і необхідність відділення від продуктів реакції низькомолекулярних спиртів, особливо пожежонебезпечного і отруйного метанолу, ускладнюють технологію. Ці недоліки усунули автори праць [38], які піддали взаємодії олію (соняшникову, ріпакову), яловичий жир й аміни (етилендіамін, діетилентріамін, триетилентетраамін, поліетиленполіамін) в одну стадію за мольного співвідношення триацилглицерини : аміни рівному 1 : 1 – 1 : 3 при 50–160 °С протягом 30–150 хв зі ступенем перетворення вихідних речовин 90–98 %.

За подібних умов синтезовано низку катіонних ПАР – комплексних сполук кислот олій із МЕА та  $\alpha$ -алкілетилендіамінами (алкіл = фракції C<sub>8–20</sub> та C<sub>11–15</sub>), які за концентрації 100 мг/л виявляють високу бактеріцидну активність щодо сульфатвідновлювальних бактерій пластових вод та інгібіторний захист (до 91,5 %) Ст.3 від корозії у фоновому 0,05 М розчині НСІ внаслідок протонування амінів СГ-йонами, перезарядження поверхні сталі й посилення адсорбції амінів [39].

За твердженням авторів патенту [40], добрі емульгувальні властивості мають і продукти кислотного гідролізу жирів чи олій, піддані наступній конденсації жирних кислот (ЖК) з вуглеводневим радикалом C<sub>8–24</sub> і діетаноламіну за мольного співвідношення компонентів 1 : 1–3 при 90–180 °С протягом 4–5 год. Під час взаємодії вихідних компонентів спочатку утворюється триборатдіетаноламін, який із жирними кислотами дає амідоестери, що є активною основою емульгатора. Триборатдіетаноламін одночасно слугує каталізатором для розщеплення тригліцеридів жирних кислот із вивільненням глицерину з об'ємною часткою 0,5–2,5 %. Отримана таким чином активна основа емульгатора при розчиненні у вуглеводневих розчинниках (нефрас, дизельне паливо тощо) набуває товарної форми такого складу, масова частка %: оливозчинний ПАР – 10–30, вуглеводневий розчинник – до 100 або олієрозчинний ПАР – 10–30, глицерин – 0,5–2,5, вуглеводневий розчинник – до 100. Вміст ПАР 10–30 % є оптимальним, оскільки за концентрації < 10 % властивості емульсій погіршуються, а > 30 % – змінюються дуже мало. Отриманий емульгатор характеризується низькою температурою застигання, високими емульгуючою здатністю і термостабільністю.

Німецькі дослідники [41] довели, що методом прямого амідкування тригліцеридів з ацильними залишками C<sub>6–22</sub> моно- й діалканоламінами в присутності наявності кислотного каталізатора можна отримати алканоламідні жирних кислот із більш високим виходом



порівняно з тим який одержується методом, коли вихідною сировиною слугували метилові естери відповідних карбонових кислот. За цим методом на базі ріпакової олії синтезовано широкий спектр всіх видів ПАР [42, 43].

Естери й аміносолі кислот шерстного жиру і ТЕА (еком) концентрацією 2–5 % ефективні в технологічних системах для підвищення продуктивності нафтових і газових свердловин [44], а в поєднанні з нафтенатом натрію (15–18 %) перевершують аналогічні ПАР на основі СЖК у рідинах для глушіння і консервації свердловин ускладнених обводненням [45].

Сировиною для отримання різних видів ПАР можуть слугувати не лише базові продукти, а й відходи виробництва. Так, суміш гудронів рослинних і тваринних жирів (СГ), що утворюються в результаті дистиляції жирних кислот із соапстоків олій (бавовняної, соняшникової) чи тваринних жирів, які переважно складаються з високомолекулярних ненасичених і насичених кислот, стеаринів, естерів, госиполу, інших високомолекулярних сполук, використовують як природний емульгатор чи як допоміжні речовини у поєднанні зі СМАД-1, бітумом, емульталом, іншими ПАР у розроблених композиціях різного призначення або як вуглеводневий розчинник [44]. За фізико-хімічними характеристиками СГ – однорідна в'язка маса від темно коричневого до чорного кольору, йодне число – 60–85 мг КОН/г, естерне число – 50–165 мг КОН/г, к.ч. – 50–60 мг КОН/г, ч.о. – 160–220 мг КОН/г, температура застигання – не вища 40 °С, густина – 930–970 кг/м<sup>3</sup>, вміст води – до 5 %. Загальний вміст органічних речовин в СГ досягає 99 %, неорганічних небагато – 0,5–2,5 %. Більша частина продукту розчиняється у вуглеводнях (від 80 до 100 %) і майже не містить водорозчинних компонентів (0,40–0,65 %). Відносна молекулярна маса СГ – в межах 475–520. Реагент має слабо виражені емульгуючі, стабілізуючі і гідрофобізуючі властивості, ефективний лише за концентрації близько 30 %.

У результаті трансформації гудронів рослинних і тваринних жирів моноетаноламіном утворюється суміш складних алкілоламідів, відома під товарною назвою Украмін [46, 47], це паста темно коричневого кольору з температурою плавлення 45 °С, густиною 950 кг/м<sup>3</sup>, добре розчинна у вуглеводнях, майже нерозчинною у воді. Емульгатор-стабілізатор інвертних емульсій Украмін теж не позбавлений недоліків, основними з яких є:

– низька емульгуюча здатність, що призводить до збільшення як його витрат до 3–4 %, так і часу на приготування емульсії;

– слабка стабілізуюча здатність, що відобивається у швидкій фільтрації – понад 16 см<sup>3</sup>/30 хв, низьких ефективній в'язкості й структурній міцності ІД, тому їх не можна використовувати у процесах капітального ремонту свердловин;

– необхідність добавляння активного твердого дрібнозернистого наповнювача типу крейди у кількості 100–200 г/л для сповільнення фільтрації;

– утворення в результаті взаємодії моноетаноламіну з альдегідною групою госиполу, які містяться в гудронах, колоїдно набрякають у вуглеводнях сполук й разом із фосфатидами й жирними кислотами, які не прореагували, знижують емульгуючу здатність украміну.

Іншим прикладом побічних продуктів виробництва олій, які вдало використовують у технологічних процесах добування вуглеводнів, є фосфатидний концентрат (ФК) [48]. Це – естери гліцерину з вищими насиченими (пальмітинова, стеаринова) і ненасиченими кислотами (олеїнова, лінолева, ліноленова), холіном –  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_3$ , коламіном –  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , серином –  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  чи шестиатомним циклічним спиртом інозитом. Відповідно до ДСТУ 4526 (ТУ 9146-203-00334534-97), ФК – в'язкий продукт темно-коричневого кольору з густиною 950–1090 кг/м<sup>3</sup>, добре розчиняється у вуглеводнях, а з водою та водно-оливними сумішами утворює емульсії. Складається із суміші фосфатидів (40–60 %), ефіронерозчинних речовин (1–5 %) і олії (39–59 %) із залишковою вологістю 0,5–3,0 %. Незважаючи на високий вміст поверхнево-активних фосфатидів, ФК досі не знайшов кваліфікованого використання.

Спроби приготування на основі ФК інвертних емульсій для глушіння і ремонту свердловин показали, що він має низьку емульгуючу здатність, тому подовжується час приготування емульсії за значних витрат реагенту – 3–10 % за масою [49]. Низька ефективна в'язкість і слабка структурованість інвертних емульсій на основі ФК спричинюють швидке розділення фаз, у зв'язку з чим безпосередньо використовувати ці емульсії у тривалих технологічних процесах, зокрема, для глушіння свердловин та як бурові промивні рідини за умов нестійких колекторів, не можна.

Змішуванням гідратованої емульсії ФК з концентрованим розчином аміаку отримують водну емульсію з масовою часткою амонійно-фосфатидних солей 5,5–33,25 %, яку запропоновано для глушіння і завершення будівництва свердловин [50, 51]. Згідно з результатами досліджень, через водну основу й пришвидчену фільтрацію (понад 4 см<sup>3</sup>/30 хв) водний розчин солей проникає у привибійну зону свердловин, незворотно погіршує фільтраційні характеристики порового середовища, що істотно ускладнює післяремонтне освоєння свердловин та їх подальшу експлуатацію. Це особливо важливо для високопроникних колекторів із низьким пластивим тиском, з яких після проведення ремонтних робіт часто припиняється надходження флюїду до експлуатаційного вибою, і робочі свердловини виявляються непродуктивними.

Аналогічні недоліки має також розчин для глушіння свердловин [52], в який для поліпшення технологіч-

них властивостей ФК додатково вносять гашене вапно в кількості, достатній для нейтралізації кислот (масова частка 1,5–3,0 %), а також крейду і/або барит (масова частка 1,5–4,2 %) для підвищення густини емульсійно-суспензійних систем. Вміст ФК не має перевищувати 10 %, інакше зростає кислотність, збільшується корозійна активність, а отже, погіршуються експлуатаційні властивості систем. За концентрації ФК < 7 % погіршуються фільтраційні властивості. Незважаючи на зменшення піноутворення й підвищення структурованості, отримані інвертні дисперсії придатні лише для короткотривалих робіт, бо ФК не забезпечує достатньої агрегативної стійкості і вже через 7–10 діб системи розділяються на окремі фази, які відфільтровуються в пласт з усіма негативними наслідками післяремонтного освоєння й необхідністю проведення робіт із декільмататції привибійної зони пласта і відновлення продуктивності свердловин.

Підвищення активності й комплексного поліпшення емульгуючої і стабілізуючої здатності, термостабільності за одночасного зниження енергетичних і матеріальних витрат добиваються хімічною трансформацією ФК, зокрема етаноламінами. Отримана складна суміш ПАР, переважно з алкілоламідів і аміноестерів із вмістом активної основи від 63 до 90 %, названа фосфатидином, насправді виявилася ефективною [48, 53]. Проте утворення в процесі синтезу 10–37 % за масою нерозчинних у вуглеводнях гідрофільних гліцерину, гліцеролфосфатидів та їх амінних солей з неприємним запахом, які не змішуються з основною масою фосфатидину і потрапляють у відходи, зумовило пошук методів його усунення. Виходили з того, що в процесі обробки кофосу гашеним вапном чи оксидом кальцію (1,5–3,0 %) авторам праці [52] вдалося досягти підвищення агрегативної стійкості інвертних систем без виділення активної частини. Ймовірно, за дії лужного каталізатора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  полегшується гідроліз гліцеридів. Утворені кальцієві мила разом із залишками гідратованих фосфатидів, які сорбуються на наповнювачах-обважнювачах ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ) і краплях гідрофільної фази (вода, гліцерин), формують органогелеві захисні шари. Проте за підвищеної температури захисна структура ослаблюється і вже при 45 °С через 7–10 діб, а при > 80 °С – упродовж доби системи розділяються на окремі фази. Малорозчинні дегідратовані фосфатиди не лише перестають виконувати стабілізаційну функцію, а й істотно погіршують проникність порового середовища привибійної зони в разі тривалого знаходження рідини у свердловині.

Цих недоліків вдається уникнути трансамідуванням кофосу етаноламінами за наявності оксиду кальцію як комплексоутворювача, молярного співвідношення кофос : етаноламін : оксид кальцію = 1 : (2–3) : (0,4–1,0) в температурному діапазоні 90–110 °С протягом 3–3,5 годин [48, 54]. Внесення в реакційну суміш дрібнодисперсного  $\text{CaO}$ , який утворює із залишковою водою

гідроксид кальцію, з одного боку, сприяє лужному гідролізу гліцеридів і тим самим пришвидчує реакцію, з іншого – дає змогу перевести гліцериди фосфорної кислоти в кальцієву форму. В свою чергу, це сприяє розчиненню гліцерофосфатидів кальцію в алкілоламідах жирних кислот (основному продукті) й утворенню стійкого гомогенного продукту жовто-коричневого кольору, названого Са-фосфатидином [54, 55]. Висока поверхнева активність суміші алканоламідів і амідоестерів пришвидшує утворення тонкодисперсних емульсій, а підвищена стабільність – забезпечує формування Са-гліцерофосфатидами змішаного структурованого адсорбційно-сольватного шару, що запобігає коалесценції крапель води чи високодисперсних твердих матеріалів – карбонату кальцію, сульфату барію, алюмосилікатних, скляних чи полімерних мікрокульок.

Подібного практичного результату досягнуто конденсацією вищих жирних кислот, їх метилових естерів, олій, кофосу з аліфатичними амінами [56], етилендіаміном [57] чи  $N,N'$ -*bis*(оксіетил)-етилендіаміном [58]. Вперше встановлено оптимальні умови перетворення олій і фосфатидів та отримання з високими виходами як окремих алкіламідів [56] або моноацилгліцеринів-емульгаторів у процесі виробництва маргаринів [57], так і складної суміші аміоетиленамідів, етилендіамідів, моноацил- і діацилгліцеринів, гліцерол- і моноацилгліцеролфосфатидів, гліцерину, залишкової кількості вихідних реагентів – емульгаторів-стабілізаторів, інгібіторів корозії у складі технічних систем [57, 58].

Доведено, що утворення гомогенної суміші речовин, названої фосфолідином [58], зумовлене системою водневих зв'язків між гідроксидними групами ПАР і гліцеролфосфатидами. Гідрофільні поліспиртові групи разом із малополярними С–О–С-залишками гліцеридів у вуглеводневому розчині формують міцели незвичайної еліпсоїдальної чи циліндричної форми, які надійно екрановані довгими вуглеводневими ланцюгами насичених і ненасичених кислот. Останні взаємодіють з вуглеводневою фазою і утворюють сольватований гідрофобний шар. У концентрованих розчинах міцели трансформуються у в'язкі високоструктуровані рідиннокристалічні мезофази з почерговими прошарками гідрофільної і гідрофобної (вуглеводневої) фаз, які і визначають їх специфічні властивості як ПАР комплексної дії.

Синтезовані на основі рослинної сировини нові ПАР практично повністю розчиняються або диспергуються в рідких аліфатичних і ароматичних вуглеводнях, легких нафтах, нафтопродуктах, газоліні, газовому конденсаті, мінеральних і рослинних оліях. Дослідженням їхніх властивостей вперше встановлено, що в результаті утворення незвичайної міцелярної структури в розчині й гелеподібної – в адсорбційному шарі вони посилюють стабілізуючу дію в емульсіях і емульсійно-суспензійних системах, тобто заважають

коагуляції і флокуляції глобул дисперсної фази.

Оптимізацію дисперсних систем за складом багатокомпонентних композицій так численими властивостями проводили методом математичного моделювання причинно-наслідкових залежностей між багатозначними вхідними  $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  і вихідними  $Y = (y_1, y_2, \dots, y_m)$  параметрами. Сумарний результат багатокритеріально оптимізованих систем визначався індексом ефективності [62]:

$$I(X, Y) = \max_v \max_w \frac{v^T Y / w^T X}{\chi},$$

$$\chi = \max_{k=1,180} (v^T Y^k / w^T X^k),$$

де  $v^T$  – вектор вагових коефіцієнтів  $v$  для покомпонентного зважування кількісних характеристик системи,  $Y^k$  – числові значення якісних характеристик  $k$ -ої системи,  $w^T$  – вектор вагових коефіцієнтів  $w$  для покомпонентного зважування характеристик якості системи,  $X^k$  – значення кількісних характеристик  $k$ -ої системи.

Множина близьких до Парето-оптимальних систем здійснювалася за агрегованим критерієм

$$J(Y) = \min_{\|v\|=1} \max_{k=1,180} (v^T (Y^k - Y)).$$

Знайдений критерій дає кількісну оцінку ефективності  $j$ -ї системи  $x^j = (x_1^j, x_2^j, \dots, x_m^j)$  по всій множині  $x^1, x^2, \dots, x^k$  параметрів, тобто в усьому діапазоні концентрацій чисельних інгредієнтів технологічних систем для ефективного розкриття продуктивних пластів, запобігання виникненню і ліквідації флюїдопроявів, стимуляції припливу вуглеводнів, тимчасового закриття, освоєння, консервації свердловин, екологічного моніторингу, очищення довкілля від техногенних забруднень у процесі видобутку, підготовки й транспортування вуглеводневої сировини.

Одже, проведено всебічні дослідження й виявлено особливості хімічної будови колоїдної структури синтезованих ПАР, зміну властивостей дисперсних систем, встановлено важелі їх спрямованого регулювання у поєднанні з математичним моделюванням складних технологічних процесів, умов використання, розроблено низку емульсійно-суспензійних систем, прямих і зворотних емульсій з регульованими густиною, стійкістю, структурно-механічними та іншими важливими практичними властивостями [59–61].

1. Кистер Э.Г., *Химическая обработка буровых растворов*, Москва, Недра, 1972.

2. Рябоконт С.А., Герцева Н.К., Бурдило Р.Я. и др., *Пат.* 2201498 РФ, Опубл. 27.03.2003.

3. Кадырова Л.Г., Греков А.Н., Хабибуллина А.Ф., *Молодые ученые Волго-Уральского региона на рубеже веков, Тез. докл. юбил. науч. конф. молодых ученых*, Уфа, 2001, 184–185.

4. Соловьев А.Я., *Дис. ... канд. техн. наук*, Москва, 1985.

5. Глущенко В.Н., Кендис М.Ш., Вакуленко Т.Е., Бондаренко А.И., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1986, (30), 44–49.

6. Глущенко В.Н., Кендис М.Ш., Вакуленко Т.Е., Бондаренко А.И., *Там же*, 1988, (34), 44–48.

7. Докичев В.А., Конесев Г.В., Мулюков Р.А. и др., *Пат.* 2201950 РФ, Опубл. 10.04.2003.

8. Истомин Н.Н., Ферлюдин Ю.П., Машков В.И. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2003, (10), 53–54.

9. Конесев В.Г., Докичев В.А., Мулюков Р.А. и др., *Пат.* 2199570 РФ, Опубл. 27.02.2003.

10. Янгиров Ф.А., Конесев Г.В., Соловьев А.Я. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2003, (55), 195.

11. Соловьев А.Я., Благовещенский В.А., Докичев В.А. и др., *Пат.* 2236286 РФ, Опубл. 20.09.2004.

12. Акционерное общество “Химеко-Ганг”, *Пат.* 2062142 РФ, Опубл. 20.06.1996.

13. Гаевой Е.Г., Крянев Д.Ю., Магаданов Р.С. и др., *Пат.* 2140815 РФ, Опубл. 10.11.1999.

14. Истомин Н.Н., Ферлюдин Ю.П., Машков В.И. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2003, (10), 53–54.

15. Розенгафт А.Г., Гинковская З.Ю., Титаренко Н.Х., *Вопросы повышения скоростей бурения скважин на нефть и газ*, Львов, 1980, 56–59.

16. Шишков С.Н., Купман А.В., Лузин С.Н. и др., *Новые технологии, технические средства и материалы в области промывки при бурении и ремонте нефтяных и газовых скважин, Сб. науч. тр. ОАО НПО „Бурение”*, Краснодар, 2001, (6), 29–40.

17. Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глущенко В.Н., *Применение обратных эмульсий в нефтедобыче*, Москва, Недра, 1991.

18. А.с. СССР 1177327, 1984 г.

19. А.с. СССР 1134594, 1983 г.

20. Миков А.И., Шипилов А.И., Чабина Т.В., Казакова Л.В., *Пат.* 2269375 РФ, Опубл. 02.10.2006.

21. Файнштейн И.З., *Хим. пром.-сть*, 1990, 2 (77), 13–14.

22. Кистер Э.Г., Файнштейн И.З., Шумилова Е.П., *Химическая обработка буровых и цементных растворов*, Москва, Недра, 1971, 163–170.

23. Соловьев А.Я., *Дис. ... канд. техн. наук*, Москва, 1985.

24. Сахраи Эгбаль, *Дис. ... канд. техн. наук*, Москва, 2005.

25. Глущенко В.Н., Бойко В.В., Вакуленко Т.Е., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1989, (36), 11–16.

26. Рогачев М.К., Рогачев М.К., Мардашов Д.В., Стрижнев К.В., Зейгман Ю.В., *Нефтегаз. дело*, 2007, 5 (2), 55–58.

27. Мардашов Д.В., Рогачев М.К., Стрижнев К.В., *Зап. Гор. ин-та*, 2008, 20–22.

28. Токунов В.И., Саушин А.З., Круглов Ю.И. и др., *Нефтяное хоз-во*, 2000, (7), 19–21.
29. Силин М.А., Магадов Р.С., Гаевой Е.Г. и др., *Пат.* 2200056 РФ, Опубл. 10.03.2003.
30. Тютюнников Б.Н., *Химия жиров*, Москва, Пищ. технология, 1974.
31. Клаппер Д.К., Соллсбери Д., *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*, 1984, (11), 34–38.
32. Drilling, completion and workover fluids, *Нефтегазовые технологии*, 2007, (1), 1–48.
33. *Композит-каталог нефтегазового оборудования и услуг*, Москва, Топливо и энергетика, 2006, (1).
34. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др., *Поверхностно-активные вещества*, Львов, Химия, 1979.
35. Файнгольд С., Кууск Ф., Кийк Х., *Химия анионных и амфолитных поверхностно-активных веществ*, Таллин, Валгус, 1984.
36. Ковальов В.М., Шкваренина С., Кралик М. и др., *Хім. пром-сть України*, 2007, (3), 10–13.
37. Бухшгаб З.И., Мельник А.П., Ковалев В.М., *Технология синтетических моющих средств*, Москва, Лебгипромиздат, 1988.
38. Мельник А.П., Сенишин Я.И., Слесар П.Ф., *Пат.* 38027 Україна, Опубл. 15. 05.2001.
39. Аббасов В.М., Самедов А.М., Гусейнова Н.М., *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*, 2001, 4 (7), 6–10.
40. Селезнев А.Г., Крянев Д.Ю., Макарашин С.В., *Пат.* 2203130 РФ, Опубл. 27.04.2003.
41. Marten Oskar, Sato Setsuo, Filho Arnaldo Ferreira, *Пат.* 19827304 Німеччина, Опубл. 25.05.1998.
42. Corma A., Iborra S., Velty A., *Chem. Rev.*, 2007, (107), 2411–2502.
43. Пунегова Л.Н., Шитова Т.С., Курбанова И.М., Альфонсов В.А., *2-я Всерос. конф. „Химия и технология растительных веществ”*, Сб. материалов конф., Казань, 2002, 80–81.
44. Токунов В.И., Саушин А.З., *Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин*, Москва, ООО “Недра” Бизнесцентр, 2004.
45. Рябоконт С.А., Герцева Н.К., Бурдило Р.Я. и др., *Пат.* 2201498 РФ, Опубл. 27.03.2003.
46. Токунова В.В., Токунов В.И., Хейфец И.Б. и др., *Тр. УкрГПИПРОНИИнефть*, 1979, (24), 78–82.
47. Токунов В.И., Хейфец И.Б. *Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы*, Москва, Недра, 1983.
48. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Вечерік Р.Л., *Хім. пром-сть України*, 2008, (3), 39–42.
49. Бачеріков О.В., Бульбас В.М., Лігоцький М.В. та ін, *Пат.* 30388 Україна, Опубл.15.11.2000.
50. Зезекало И.Г., Тищенко В.И., Троцкий В.Ф., Серга О.И., *Пат.* 2092516 РФ, Опубл. 10.10.97.
51. Троцкий В.П., Зезекало И.Г., *Нафтова і газова пром-сть*, 1995, (4), 45–47.
52. Вінярський Р.В., Гаркот В.С., Лілак Р.В. та ін., *Пат.* 39503 Україна, Опубл. 15.06.2001.
53. Поп Г.С., Біленька В.І., Вечерік Р.Л. та ін., *Пат.* 81369 Україна, Опубл.26.11.2007.
54. Поп Г.С., Біленька В.І., Вечерік Р.Л. та ін., *Пат.* 80658 України, Опубл.10.10.2007.
55. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Біленька В.І., *Пат.* 52981А Україна, Опубл. 15.01.2003.
56. Бодачівська Л.Ю., *Катализ и нефтехимия*, 2009, (17), 84–90.
57. Діхтенко К.М., *Дис. ... канд. техн. наук*, Київ, 2008.
58. Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Мала Р.І., *Катализ и нефтехимия*, 2009, (17), 78–83.
59. Бодачівська Л.Ю., *Зб. наук. праць 3-го міжнар. Енергоекол. конгресу „Енергетика. Екологія. Людина”*, Київ, 2003, 86–89.
60. Бодачівська Л.Ю., *Зб. наук. праць міжнар. конф. „Модельовання та дослідження стійкості динамічних систем”*.– DSMSI, Київ, 2003, 158–159.
61. Бодачівська Л.Ю., *Катализ и нефтехимия*, 2008, (17), 50–57.
62. Бодачівська Л.Ю., *Дис. ... канд. техн. наук*, Київ, 2007.

Надійшла до редакції 02.11.2011 р.

## **Синтез и свойства поверхностно-активных веществ на базе высших жирных кислот и продуктов их химической трансформации**

*Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачевская*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044) 559-60-59*

Обзор посвящен анализу сырьевых ресурсов высших жирных кислот синтетического и природного происхождения, путей и методов их химической трансформации в жирорастворимые поверхностно-активные вещества в сочетании с комплексным подходом к созданию, исследованию свойств и применению инвертных дисперсных систем в нефтегазодобыче.

## **Synthesis and properties of surface-active substances based on higher fatty acids and products of their chemical transformation**

*G.S. Pop, L.Ju. Bodachivska*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Tel./Fax: (044) 559-60-59*

Review deals with a generalization of raw materials for higher fatty acids of synthetic and natural origin, ways and means of their chemical transformations into surface-active substances in combination with a comprehensive approach to creating, properties testing and application of invert disperse systems in oil and gas recovery.