

НОВЫЕ КАТИОНОАКТИВНЫЕ НЕФТЕСОБИРАЮЩИЕ И НЕФТЕДИСПЕРГИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ (ЭТАНОЛ) АМИНОВ, ЭПИХЛОРИДРИНА И АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

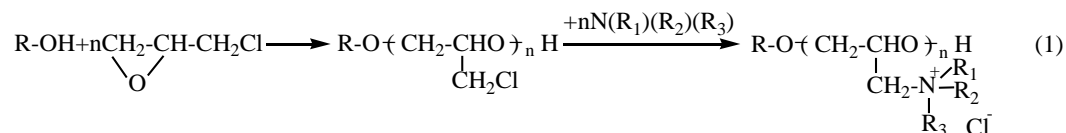
З.Г. Асадов, Г.А. Ахмедова, Ш.М. Насибова, А.М. Багирова

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку

В условиях интенсификации нефтедобычи в акватории Каспийского моря все большую важность должны приобретать нефтесобирающие и диспергирующие реагенты, позволяющие удалять с водной поверхности тонкие нефтяные пленки, представляющие экологическую угрозу обитателям моря, вследствие ухудшения кислородо- и теплообмена на границе вода-воздух [1]. Начиная с девяностых годов прошлого столетия, при активном участии акад. В.С.Алиева в ИНХП (лаборатория поверхностно-активных реагентов и препаратов) начали проводиться целенаправленные исследования по получению новых эффективных реагентов указанного назначения. Большинство полученных с тех пор реагентов относится к классу неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на основе оксида пропилена (ОП) и эпихлоргидрина (ЭХГ), являющихся местными промышленными продуктами [2-6]. На наиболее эффективные из них, прошедшие опытно-промышленные и промышленные испытания (на морской территории НГДУ «Нефт Дашлары»), был получен патент Азербайджана [7].

С конца девяностых годов в той же лаборатории ИНХП начали проводиться работы по получению ионогенных ПАВ нефтесобирающего и диспергирующего действия, обладающих более лучшей водорастворимостью в сравнении с неионогенными реагентами. Наряду с анионоактивными реагентами, представляющими собой фосфатпроизводные вышеназванных неионогенных ПАВ [8,9], комплексы высших карбоновых кислот и их фракций (выделяемых из жиров и масел) с моноэтаноламином (МЭА), диэтаноламином (ДЭА) и триэтаноламином [10,11], а также фосфат оксипропилата кислотной фракции оливкового масла и его этаноламинные комплексы [12], особый интерес представляют катионоактивные ПАВ, число которых сравнительно невелико и применение ограничено [13]. Их синтезированные представители можно разделить на пять групп.

Первая группа включает реагенты, полученные на основе высших одноатомных алифатических спиртов (C₉-C₁₄), ЭХГ и (алканол)аминов. На первой стадии каталитической конденсацией спирта и ЭХГ получается соответствующий олигомерный хлороксипропиловый эфир, который далее в реакции кватернизации с соединением, содержащим аминогруппу, образует четвертичную соль:



Где: R=алкил C₉-C₁₄, n-степень хлороксипропилирования, а R₁, R₂ и R₃=H, CH₃, C₂H₅, C₂H₄OH и C₃H₆OH (в зависимости от алканоламина и амина); R₁-R₃ могут вместе составлять

циклическую систему (как в случае пиридина и пиперидина). В качестве алканолamines использованы МЭА, ДЭА, ТЭА, метиламиноэтанол (МАЭ) и пропаноламин (ПА), а как амины-диэтиламин (ДЭАМ), пиридин и пиперидин.

Таблица.2. Результаты сталагмометрических измерений поверхностной активности хлороксипропиловых эфиров высших одноатомных алифатических спиртов и их алканоламинных модификатов на границе керосин-вода (без ПАВ $\sigma = 46.0-46.5$ мН/м)

Спирт, реагирующий с ЭХГ	n	Алканоламин, модифицирующий хлороксипропиловый эфир	T измерения σ , °C	Концентрация реагента в воде, % мас.					
				0.025	0.050	0.100	0.500	1.000	
				Межфазное натяжение (σ) на границе керосин-вода, мН/м					
Нонанол	7.11	-	29	32.9	31.1	27.6	20.5	18.7	
		МАЭ	17	13.7	14.6	14.6	5.5	5.5	
		ПА	17	23.6	20.1	15.5	15.5	10.1	
Деканол	0.75	-	9	-	-	-	15.4	-	
		МЭА	17	20.1	16.5	20.1	14.6	14.6	
		ДЭА	17	26.2	23.8	17.4	12.8	12.8	
		ТЭА	17	23.8	17.4	10.1	14.6	13.7	
	2.50	-	12	-	-	-	17.9	-	
		МЭА	17	24.7	23.8	13.7	13.7	7.3	
		ДЭА	17	21.0	12.8	10.0	9.1	9.1	
ТЭА	17	12.8	9.1	8.2	5.5	5.5			
	Ундеканол	4.43	-	21	-	-	-	22.6	-
			МЭА	17	32.0	24.7	12.8	9.1	7.3
			ДЭА	17	30.2	30.2	21.9	14.6	6.4
ТЭА			17	25.6	19.2	15.5	10.9	6.4	
Додеканол	4.62	-	21	-	-	-	24.4	-	
		МЭА	17	19.2	20.1	18.3	16.5	14.6	
		ДЭА	17	22.9	21.0	16.5	9.1	5.5	
		ТЭА	17	25.6	20.1	14.6	14.6	10.1	
Тетрадеканол	5.88	-	22	30.1	32.5	37.2	29.3	15.0	
		МЭА	17	16.5	14.6	10.1	10.9	10.9	
		ПА	17	24.7	21.0	16.5	9.1	6.4	

Как хлороксипропиловые эфиры, так и их четвертичные соли охарактеризованы такими физико-химическими показателями, как плотность (ρ), коэффициенты рефракции (n_D) и экстинкции (ϵ), гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), рассчитанный по системе Дэвиса [13], удельная электропроводность (χ), гидроксильное число (г.ч.), поверхностное натя-

жение (σ) на границе вода-воздух (табл.1). В табл.2 приводятся данные сталагмометрических измерений поверхностной активности указанных реагентов на границе керосин-вода. Как видно, во всех случаях четвертичные соли проявляют гораздо более высокую поверхностную активность, чем соответствующие хлороксипропиловые эфиры. Наиболее поверхностно-активным является триэтаноламинный модификат хлороксипропилового эфира ($n=2.50$) деканола, а также моноэтаноламинная соль хлороксипропилового эфира ($n=7.11$) нонанола и диэтаноламинный модификат хлороксипропилового эфира ($n=4.62$) додеканола. Коэффициенты экстинкции четвертичных солей в 1.3-1.9 раз выше, чем у исходных хлороксипропиловых эфиров.

Удельная электропроводность полученных солей в виде 0.5%-ных мас. водных растворов (от 0.01 до 1.91 Ом⁻¹·м⁻¹) намного превышает эту величину у самой дистиллированной воды (0.006 Ом⁻¹·м⁻¹), что доказывает ионную структуру этих, в большинстве случаев, жидких веществ.

Идентификация состава и структуры полученных соединений проведена с помощью ПМР-, ИК- и УФ-спектроскопии.

Дериватографические исследования моноэтаноламинной соли хлороксипропилового эфира нонанола показывают, что основная потеря массы (~ 97.5%) имеет место в интервале 140-560°C.

Лабораторные испытания полученных реагентов (как хлороксипропиловых эфиров, так и их солей) и их 5%-ных (мас.) водных растворов (дисперсий) на нефтесобирающую и нефтедиспергирующую способность проводили по известной методике, приведенной в [1]. Согласно данным этих испытаний, проведенных на тонких (толщина 0.165 мм) пленках раманинской нефти в среде дистиллированной, пресной, морской и пластовой (сураханской) вод, все синтезированные хлороксипропиловые эфиры [2,6] и большинство их четвертичных солей [6, 14-16] обладают нефтесобирающими или нефтедиспергирующими свойствами.

О наиболее эффективных реагентах катионоактивной природы можно сказать следующее.

Самым высоким коэффициентом нефтесобирания (K), представляющего собой кратность уменьшения начальной площади нефтяной пленки, из неразбавленных (нерастворенных) четвертичных солей на основе алканоламинов [6,14,15] обладают пропаноламинная соль хлороксипропилового эфира ($n=5.88$) тетрадеканола (ПАХОЭТД-5.88) ($K_{\text{макс.}}=30.3$, продолжительность действия – $\tau=100.33$ ч) и моноэтаноламинная соль хлороксипропилового эфира ($n=0.75$) деканола (МЭАХОЭД-0.75) ($K_{\text{макс.}}=20.2$, $\tau=100.00$ ч) в среде дистиллированной воды, МЭАХОЭД-0.75 ($K_{\text{макс.}}=21.4$, $\tau>92.00$ ч), диэтаноламинная соль хлороксипропилового эфира ($n=0.75$) деканола (ДЭАХОЭД-0.75) ($K_{\text{макс.}}=20.2$, $\tau>99.33$ ч), моноэтаноламинная соль хлороксипропилового эфира ($n=2.50$) деканола (МЭАХОЭД-2.50) ($K_{\text{макс.}}=20.1$, $\tau>92.42$ ч) и ПАХОЭТД-5.88 ($K_{\text{макс.}}=20.2$, $\tau>100.33$ ч) в пресной воде. В морской и пластовой воде неразбавленные реагенты в основном диспергируют нефтяную пленку с продолжительностью удержания в таком состоянии более 120.00 ч, либо проявляют смешанный собирательно-диспергирующий эффект.

В случае применения 5%-ных водных растворов (дисперсий) наибольшую активность проявляют диэтаноламинная соль хлороксипропилового эфира ($n=4.43$) ундекананола (ДЭАХОЭУД-4.43) ($K_{\text{макс.}}=30.3$, $\tau>98.67$ ч), триэтаноламинная соль хлороксипропилового эфира ($n=7.11$) нонанола (ТЭАХОЭН-7.11) ($K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>215.83$ ч) и диэтаноламинная соль

хлороксипропилового эфира ($n=4.62$) додеканола (ДЭАХОЭДД-4.62) ($K_{\text{макс.}}=15.1$, $\tau=68.42$ ч) в среде дистиллированной воды, ДЭАХОЭД-0.75 ($K_{\text{макс.}}=30.3$, $\tau>99.33$ ч), ДЭАХОЭДД-4.62 ($K_{\text{макс.}}=20.2$, $\tau>100.33$ ч) и ПАХОЭТД-5.88 ($K_{\text{макс.}}=20.2$, $\tau=44.42$ ч) в пресной воде, моноэтаноламинная соль хлороксипропилового эфира ($n=4.62$) додеканола (МЭАХОЭДД-4.62) ($K_{\text{макс.}}=20.2$, $\tau=92.50$ ч) в морской воде, триэтаноламинная соль хлороксипропилового эфира ($n=4.62$) додеканола (ТЭАХОЭДД-4.62) ($K_{\text{макс.}}=15.2$, $\tau>171.00$ ч), МЭАХОЭДД-4.62 ($K_{\text{макс.}}=10.1$, $\tau>73.67$ ч) и ПАХОЭТД-5.88 ($K_{\text{макс.}}=10.1$, $\tau>68.42$ ч) в пластовой воде.

Из четвертичных солей, полученных с участием аминов [6], самыми эффективными являются нижеследующие.

В случае неразбавленных реагентов в среде дистиллированной воды следует отметить диэтиламинную соль хлороксипропилового эфира ($n=0.75$) деканола (ДЭАМХОЭД-0.75) ($K_{\text{макс.}}=30.4$, $\tau>309.67$ ч), пиперидиниевую соль хлороксипропилового эфира ($n=4.43$) ундеканола (ППХОЭУД-4.43) ($K_{\text{макс.}}=26.4$, $\tau>238.00$ ч) и пиридиниевую соль хлороксипропилового эфира ($n=4.62$) додеканола (ПХОЭДД-4.62) ($K_{\text{макс.}}=30.4$, $\tau>288.50$ ч), в среде пресной воды ДЭАМХОЭД-0.75 ($K_{\text{макс.}}=24.3$, $\tau>309.67$ ч), пиперидиниевую соль хлороксипропилового эфира ($n=2.50$) деканола (ППХОЭД-2.50) ($K_{\text{макс.}}=24.3$, $\tau>335.75$ ч), ППХОЭУД-4.43 ($K_{\text{макс.}}=26.4$, $\tau>335.50$ ч) и ПХОЭДД-4.62 ($K_{\text{макс.}}=24.3$, $\tau>217.50$ ч), в среде морской воды ПХОЭДД-4.62 ($K_{\text{макс.}}=30.4$, $\tau>288.50$ ч) и ППХОЭД-2.50 ($K_{\text{макс.}}=15.2$, $\tau>335.75$ ч) и в пластовой воде ДЭАМХОЭД-0.75 ($K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>333.42$ ч), пиридиниевую соль хлороксипропилового эфира ($n=0.75$) деканола (ПХОЭД-0.75) ($K_{\text{макс.}}=19.0$, $\tau>407.17$ ч), пиридиниевую соль хлороксипропилового эфира ($n=2.50$) деканола (ПХОЭД-2.50) ($K_{\text{макс.}}=17.4$, $\tau>408.50$ ч) и диэтиламинную соль хлороксипропилового эфира ($n=4.62$) додеканола (ДЭАМХОЭДД-4.62) (смешанное действие с $K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>288.50$ ч).

При применении этих солей в виде 5%-ного водного раствора наиболее активными в среде дистиллированной воды оказываются ДЭАМХОЭД-0.75 ($K_{\text{макс.}}=24.3$, $\tau>357.50$ ч), ПХОЭД-0.75 ($K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>309.60$ ч), диэтиламинная соль хлороксипропилового эфира ($n=4.43$) ундеканола (ДЭАМХОЭУД-4.43) ($K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>264.33$ ч) и пиридиниевая соль хлороксипропилового эфира ($n=4.19$) тридеканола (ПХОЭТРД-4.19) ($K_{\text{макс.}}=30.4$, $\tau>210.50$ ч), в среде пресной воды ДЭАМХОЭД-0.75 ($K_{\text{макс.}}=24.3$, $\tau>309.67$ ч), пиперидиниевая соль хлороксипропилового эфира ($n=0.75$) деканола (ППХОЭД-0.75) ($K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>333.42$ ч), ПХОЭД-2.50 ($K_{\text{макс.}}=19.0$, $\tau>264.33$ ч), ППХОЭД-2.50 ($K_{\text{макс.}}=18.4$, $\tau>335.75$ ч), ППХОЭУД-4.43 (смешанное действие с $K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>238.00$ ч) и ДЭАМХОЭДД-4.62 (смешанное действие с $K_{\text{макс.}}=30.4$, $\tau>288.50$ ч), в среде морской воды ДЭАМХОЭД-0.75 ($K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>309.67$ ч), ППХОЭД-2.50 ($K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>335.75$ ч), ППХОЭУД-4.43 ($K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>190.50$ ч) и ППХОЭД-0.75 (смешанное действие с $K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>309.67$ ч) и в пластовой воде П П Х О Э Д - 0.75 ($K_{\text{макс.}}=17.4$, $\tau>381.50$ ч), ППХОЭД - 2.50 ($K_{\text{макс.}}=17.4$, $\tau>432.50$ ч), ПХОЭД-0.75 ($K_{\text{макс.}}=15.2$, $\tau>99.67$ ч) и ППХОЭУД-4.43 (смешанное действие с $K_{\text{макс.}}=13.5$, $\tau>38.00$ ч).

При сопоставлении характеристик и активностей хлороксипропиловых олигомерных эфиров высших алканолов и их четвертичных солей важным является лучшая водорастворимость последних, что очень важно при применении в виде разбавленных растворов (исключается использование органических растворителей).

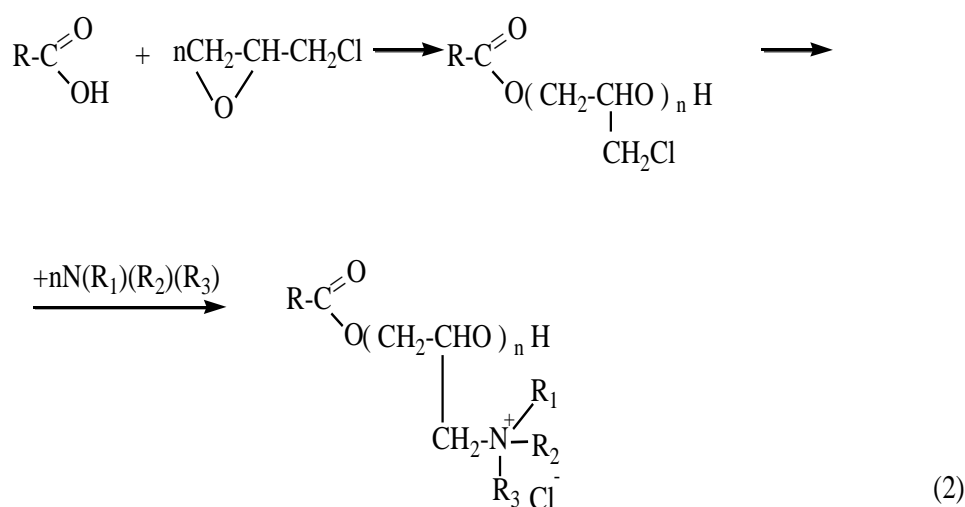
Примечательным можно считать и различие состояний хлора в двух классах реагентов. Перевод ковалентного хлора в ионную форму можно рассматривать большим достоинством четвертичных солей в сравнении с хлороксипропиловыми эфирами с экологической точки зрения.

При этом в целом, в очень многих случаях, эти четвертичные соли не только не усту-

пают олигомерным эфирам, но и превосходят их.

Вторая группа реагентов получена на основе индивидуальных насыщенных монокарбоновых кислот, ЭХГ и вышеуказанных (алканол)аминов. [17-21].

В качестве монокарбоновых кислот были использованы энантовая-С₇ (ЭК), каприловая-С₈ (КК), пеларгоновая-С₉ (ПК), каприновая-С₁₀ (КНК), ундекановая-С₁₁ (УДК), пальмитиновая-С₁₆ (ПМК) и стеариновая-С₁₈ (СК). Химизм реакций может быть представлен в следующем виде:



где: R=C₆-C₁₀, C₁₅,C₁₇; R₁, R₂ и R₃ указаны в схеме 1.

И хлороксипропилаты (ХОП), и их четвертичные соли охарактеризованы рядом из вышеназванных физико-химических показателей. Некоторые из них для солей приводятся в табл. 3.

Как видно, удельная электропроводность водных растворов большинства этих солей значительно выше, чем эта величина для воды, что указывает на их ионно-жидкостное строение.

Состав и структура этих солей исследованы также вышеназванными спектральными методами.

Значения σ 0.5%-ных мас. водных растворов свидетельствуют об их значительной поверхностной активности на границе керосин-вода.

Проведенные в вышеописанных условиях лабораторные испытания на нефтесобирающую и нефтедиспергирующую активность дали следующие результаты.

Неразбавленная пиридиниевая соль ХОППК (n=1.97) показывает смешанный эффект в дистиллированной (K_{макс.}=30.4, τ=1 сутки) и пресной (K_{макс.}=23.5, τ>11 суток) слабонерализованных водах.

В случае применения 5%-ных растворов наиболее эффективны все 4 модификата

ХОПСК, в т.ч. пиперидиниевый ($K_{\text{макс.}}=30.4$, $\tau>312.00$ ч), пиридиниевый ($K_{\text{макс.}}=30.3$, $\tau>240.00$ ч) (в дистиллированной воде) и диэтиламинный ($K_{\text{макс.}}=26.8$, $\tau>72.00$ ч), аммониевый ($K_{\text{макс.}}=30.3$, $\tau>48.00$ ч) (в пресной воде). При использовании в пресной воде неразбавленного продукта следует отметить моноэтаноламинную соль ХОППК ($n=4.68$) ($K_{\text{макс.}}=15.2$, $\tau>97.67$ ч).

В морской воде у трех этаноламинных солей ХОППМК ($n=3.70$) преобладают собирательные свойства, однако продолжительность действия не превышает двух суток.

Максимальные значения K наблюдаются у 5%-ных водных растворов триэтаноламинной соли - 17.4 и моноэтаноламинной соли - 15.2, а также у неразбавленной диэтаноламинной соли - 15.2.

Из шести этаноламинных солей ХОПМК моноэтаноламинная соль с $n=4.92$ обладает смешанным собирательно-диспергирующим действием ($K_{\text{макс.}}=20.3$, $\tau>6$ суток). Остальные пять солей проявляют сильные нефтесепараторные свойства ($\tau>13$ сут). Пиридиниевая соль ХОППК ($n=1.97$) в неразбавленном состоянии также обнаруживает такие свойства ($\tau>7$ сут). Более 4-х суток диспергируют нефтяную пленку неразбавленная моноэтаноламинная и диэтаноламинная соли ХОППК ($n=4.68$).

В пластовой воде соли этой группы, в основном, имеют диспергирующее действие. Неразбавленная пиперидиниевая соль ХОППК ($n=1.97$) имеет время действия >11 суток, а пиридиниевая, аммониевая и пиперидиниевая соли ХОПСК в виде 5%-ных растворов - более, соответственно, 10, 7 и 5-ти суток.

Третья группа катионоактивных ПАВ включает четвертичные соли хлороксипропилатов кислотных фракций, выделенных из ряда растительных масел, с этаноламинами [22]. Химизм соответствующих реакций описывается схемой 2. В качестве масел использованы касторовое, оливковое, льняное, хлопковое и соевые масла, а этаноламинов - МЭА, ДЭА и ТЭА. Соответствующие хлороксипропиловые эфиры имели степени хлороксипропилирования, равные 4.22, 1.92, 1.70, 1.54 и 1.71.

По ходу реакции кватернизации, проводимой при 55-60°C и эквимольном соотношении хлорметильных групп и этаноламина в течение 7-8 ч, повышается вязкость системы и происходит потемнение цвета, характерное для четвертичных солей. В табл. 4 приводятся некоторые физико-химические показатели синтезированных солей.

Значительно более высокие значения удельной электропроводности по отношению к воде свидетельствует об ионной структуре полученных продуктов.

Стагмометрические измерения указывают на достаточно высокую поверхностную активность синтезированных солей. Наибольшей поверхностной активностью на границе керосин-вода обладают диэтаноламинная соль кислотной фракции касторового масла и триэтаноламинная соль фракции кислот оливкового масла ($\sigma=3.6$ мН/м при концентрации 0.5% мас.).

Для идентификации состава и строения реагентов данной группы применены вышеуказанные спектроскопические методы.

На основании анализа и сопоставления результатов лабораторных испытаний полученных солей можно отметить диэтаноламинную соль хлороксипропилата кислотной фракции касторового масла, которая в виде 5%-ного водного раствора в течение 4 суток сохраняет диспергаторные функции.

Намного более активны этаноламинные соли хлороксипропилата фракции кислот оливкового масла. Моноэтаноламинная соль в обеих формах применения в дистиллированной воде оказывает смешанное (собирательно-диспергентное) действие ($\tau=8$ суток в

случае раствора и >11 суток в неразбавленном состоянии с $K_{\text{макс.}}=20.3$). В остальных трех водах наблюдается диспергирование нефтяной пленки в обоих вариантах подачи реагента. В морской воде τ превышает 10-11 суток.

У диэтанолламинной и триэтанолламинной соли собирательные свойства наблюдаются чаще.

В дистиллированной воде обе соли оказываются чистыми собирателями и в неразбавленном виде ($K_{\text{макс.}}=24.3$, $\tau>11$ суток и $K_{\text{макс.}}=23.9$, $\tau>8$ суток, соответственно), и как водный раствор ($K_{\text{макс.}}=17.4$, $\tau>7$ суток и $K_{\text{макс.}}=30.9$, $\tau>11$ суток, соответственно).

В пресной воде диэтанолламинная соль в виде 100%-ного продукта сохраняет диспергентную способность более 10 суток.

В морской воде эта соль также является сильным диспергатором ($\tau>10$ суток в неразбавленном виде и $\tau=7$ суток в случае водного раствора). Триэтанолламинная же соль в среде морской воды проявляет собирательно-диспергентные свойства в случае применения как неразбавленный продукт ($K_{\text{макс.}}=15.2$, $\tau>11$ суток) и диспергирующую способность при использовании как водный раствор ($\tau=10$ суток). В пластовой воде первая из этих двух солей оказывается собирателем в случае раствора ($K_{\text{макс.}}=10.1$, $\tau>11$ суток) и собирателем-диспергентом ($K_{\text{макс.}}=7.6$, $\tau>8$ суток), а вторая соль-хорошим диспергентом как раствор ($\tau>11$ суток).

Этанолламинные соли хлороксипропилатов кислотных фракций остальных растительных масел в минерализованных водах в основном проявляют диспергирующую способность с продолжительностью действия от 2 до 5 суток.

В некоторых случаях имеет место собирание, например, в пресной воде под воздействием 5%-ного водного раствора триэтанолламинной соли хлороксипропилата кислотной фракции соевого масла ($K_{\text{макс.}}=10.1$, $\tau=5$ суток), или смешанный эффект, например, в пресной воде при подаче 5%-ного водного раствора диэтанолламинной соли того же хлороксипропилата с $K_{\text{макс.}}=15.2$ и $\tau=5$ суток.

В дистиллированной воде этанолламинные соли обнаруживают собирательную или смешанную способность с общей продолжительностью действия до 2-3 суток ($K_{\text{макс.}}=13.5$ в случае 5%-ного водного раствора моноэтанолламинной соли хлороксипропилата кислотной фракции соевого масла).

К четвертой группе катионоактивных ПАВ относятся четвертичные соли, синтезированные на основе этаноламинов и алкилгалогенидов [22-25].

В качестве этаноламинов использованы МЭА, ДЭА, ТЭА, МАЭ и диметиламиноэтанол (ДМАЭ), а алкилгалогенидов - н-децилбромид (ДБ), н-гептилодид (ГИ) и н-амилбромид (АБ).

Таблица.3. Физико-химические показатели (алканол)аминных солей хлороксипропилатов монокарбоновых кислот

Хлороксипропилат кислоты	n	Алканол (амин)	Внешний вид соли	χ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ (0.5% мас.вод. р-р)	σ 0.5% мас. вод. р-а на границе с керосином, мН/м
ХОПЭК	2.62	МЭА	Кристаллическое вещество	0.0563	7.9(21°C)
		ДЭА	" " "	0.0750	6.3 (21°C)
		ТЭА	" " "	0.0713	1.6 (21°C)
	4.31	МЭА	Желтый вязк. текучий продукт	0.0300	4.0 (21°C)
		ДЭА	" " "	0.0756	5.2 (21°C)
		ТЭА	" " "	0.0756	7.0 (21°C)
ХОПКК	2.89	ДЭАМ	Корич. текуч.вещ-во с кристал.	-	-
		Пиридин	Коричневое текучее вещество	-	-
		Аммиачная вода	Коричневая жидкость	-	-
ХОПКК	1.97	ДЭАМ	Светло-корич. текуч. вещ-во	-	-
		Пиридин	Темно-коричневая жидкость	-	-
		Аммиачная вода	Желтая жидкость	-	-
		Пиперидин	Желтоват. прозрач. текуч. жид.	-	-
		МЭА	Темно-корич.ая жид. с кристал.	0.0340	15.1 (29°C)
	3.72	ДЭА	Коричн. вазелинообразн вещ-во	0.0300	10.7 (29°C)
		ТЭА	Оранжево-коричневое вазелинообразное вещество	0.0075	10.7 (29°C)
		МЭА	Корич. вазелинооб вещ-во	0.0220	15.1 (29°C)
	4.68	ДЭА	" " "	0.0190	6.2 (29°C)
		ТЭА	" " "	0.0075	14.2 (29°C)
		МЭА	Темно-жел. кристаллич вещ-во	0.0825	5.2 (24°C)
	ХОПКНК	2.78	ДЭА	Коричн. кристаллич. вещ-во	-
ТЭА			" " "	0.0255	2.2 (24°C)
МЭА			" " "	0.0220	2.2 (24°C)
4.92		ДЭА	" " "	0.0210	2.2 (24°C)
		ТЭА	" " "	0.0280	12.6 (24°C)
		МЭА	Темно-корич.жид.с кристал.	0.0450	0.8 (21°C)
ХОПУДК	2.56	ДЭА	" " "	0.0524	4.0 (21°C)
		ТЭА	" " "	0.0863	2.4 (21°C)
		МЭА	Оранжево-коричневая жидкость с кристаллами	0.0263	1.6 (21°C)
	4.43	ДЭА	" " "	0.1050	7.0 (21°C)
		ТЭА	Желтое кристаллич. вещ-во	0.0788	5.5 (21°C)
		МЭА	Темно-коричн. пастообразное вещество	0.0157	9.9 (24°C)
ХОППМК	0.91	ДЭА	Серо-коричн.пастообразн. вещ-во	0.0105	9.6 (24°C)
		ТЭА	" " "	0.0097	9.6 (24°C)
		МЭА	Бежевое твердое вещество	-	5.2 (24°C)
	2.12	ДЭА	" " "	0.0082	3.7 (24°C)
		ТЭА	" " "	0.0097	2.2 (24°C)
		МЭА	Беловат. вазелинообр. вещ-во	-	2.9 (24°C)
	3.70	ДЭА	" " "	-	9.6 (24°C)
		ТЭА	" " "	-	8.9 (24°C)
		ДЭАМ	Бежевое нетекучее вещество	-	-
ХОПСК	0.98	Пиридин	" " "	-	-
		Аммиачная вода	Беловатое нетекучее вещество	-	-
		Пиперидин	" " "	-	-
		ДЭАМ	Бежевое нетекучее вещество	-	-

Таблица. 4. Некоторые физико-химические показатели четвертичных солей на основе этаноламинов и хлороксипропилатов фракций высших карбоновых кислот, выделенных из растительных масел

Кисл. ф-я	n	ЭА	Внешн. вид четвертич. соли	χ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ (0.5% мас.водн. рас-р)	σ на границе керосин-вода, мН/м					
					Т, °С	Концент. водн. рас-ра, % мас.				
						0.025	0.05	0.1	0.5	1.0
Касторового масла	4.22	МЭА	Светло-желтая жидк. с кристаллической фазой	0.0110	29	-	-	-	16.0	-
		ДЭА	" " "	0.0220	29	-	-	-	3.6	-
		ТЭА	" " "	0.0075	29	-	-	-	16.0	-
Оливкового масла	1.92	МЭА	Желтая жидк. с кристаллической фазой	0.0150	29	-	-	-	11.6	-
		ДЭА	Светло-коричневая жидк. с желтой кристаллической фазой	0.0490	29	-	-	-	9.8	-
		ТЭА	" " "	0.0300	29	-	-	-	3.6	-
Льняного масла	1.70	МЭА	Темно-коричневая жидк с коричневой кристаллической фазой	0.0750	26	20.3	17.5	16.0	16.2	13.2
		ДЭА	Красно-коричневое вазелинообразное вещ-во	0.0400	26	16.5	14.2	12.0	11.6	10.7
		ТЭА	Темно-коричневое вазелинообразное вещ-во с кристаллами	0.0920	26	15.1	14.3	11.3	10.7	9.0
Хлопкового масла	1.54	МЭА	Темно-коричневое вазелинообразное вещество	0.0240	26	24.8	26.0	22.2	19.6	15.9
		ДЭА	Темно-коричневое вазелинообразное вещ-во с кристаллами	0.0650	26	17.0	20.8	22.2	22.2	19.3
		ТЭА	" " "	0.0380	26	28.6	29.5	22.8	22.2	19.7
Соевого масла	1.71	МЭА	Светло-коричневая жидкость с мутно-желтой кристаллической фазой	-	26	25.9	18.3	18.8	11.9	13.3
		ДЭА	" " "	0.0200	26	21.4	22.9	20.6	15.0	13.5
		ТЭА	Красно-коричневое вазелинообразное вещ-во с нижней желтой кристаллической фазой	0.0390	26	16.6	19.8	21.4	15.8	15.0

Схема химических превращений соответствует реакции кватернизации, известной также как реакция Меншуткина: $(R_1)(R_2)(R_3)N + RX \rightarrow (R_1)(R_2)(R_3)(R)N^+X^-$.

где: R-алкильная группа (C₅, C₇ и C₁₀), R₁, R₂ и R₃ –H, CH₃ и C₂H₄ОН-группы, X-анион Br⁻ и I⁻.

В табл. 5 приводятся некоторые физико-химические показатели полученных четвертичных солей.

Полученные из данных кондуктометрии значения χ для синтезированных солей, сильно превосходят соответствующее значение для воды, в совокупности с измеренными точками замерзания служат весомым доказательством их ионно-жидкостного строения.

Эти соединения обладают хорошей поверхностной активностью на границе вода-керосин, но особенно активны соли на основе ДБ и ГИ

Особо следует отметить соль ДЭА с ДБ, снижающую поверхностное натяжение даже при очень малых концентрациях (0.05% мас.) до ультранизких значений (практически до нуля). Достойным внимания является и факт очень хорошей водорастворимости солей ДБ с МЭА, ДЭА и ТЭА (возможно получение 50%-ных водных растворов). Состав и строение синтезированных четвертичных солей подтверждены с помощью методов ПМР-, ИК-и УФ-спектроскопии. Дериватографические исследования соли ДЭА с ДБ указывают, что полная деструкция этой соли происходит при 625-700°C, а потеря массы, в основном, имеет место при температурах выше 200-250°C.

Лабораторные исследования нефтесобирающей и диспергирующей способности этих солей выявили активность, в основном, у солей на основе ДБ и отчасти ГИ. Среди солей, образованных ДБ, самым эффективным является децилэтилоламмонийбромид (ДЭАБ), обнаруживающий в неразбавленном состоянии собирательные свойства во всех четырех водах с продолжительностью действия более 11.5 суток ($K_{\text{макс}}$ в дистиллированной воде равен 24.3, в пресной-17.4, в морской – 18.4 и в пластовой – 20.3). Децилтриэтилоламмонийбромид (ДТЭАБ) также, главным образом, действует как собиратель, лишь в пластовой воде собирание в середине 2-х суток переходит в диспергирование. Общее время действия ДТЭАБ превышает 5.5 суток. У децилдиэтилоламмонийбромида (ДДЭАБ) преобладает диспергентная активность ($\tau > 10$ суток). В пластовой воде диспергирование наблюдается с самого начала, а в остальных трех водах - в течение первых суток. Значения $K_{\text{макс}}$ у ДТЭАБ и ДДЭАБ несколько ниже, чем у ДЭАБ. Соль ДБ с МАЭ в обеих формах применения выполняет функции, в основном, диспергента ($\tau \geq 10$ суток). Четвертичная соль на основе ДБ и ДМАЭ в неразбавленном состоянии практически ведет себя как диспергент во всех водах ($\tau \geq 8.5$ суток), однако при использовании в виде водного раствора регистрируется смешанный собирательно-диспергирующий эффект. Доля собирательного действия изменяется антибатно степени минерализации. В слабоминерализованных водах $\tau \sim 4$ суток, а в сильно-минерализованных превышает ~ 10 суток. $K_{\text{макс}}$ наблюдается в морской воде (24.3).

Соли на основе ДБ и ДЭА, а также ТЭА в виде 5%-ного водного раствора являются диспергаторами ($\tau > 6$ суток).

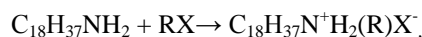
Неразбавленная соль на основе ГИ и ДЭА обнаруживает собирательно-диспергирующее действие лишь в дистиллированной и пресной водах ($\tau \geq 10$ суток; $K_{\text{макс}} = 9.4$ в пресной воде). Более примечательны результаты, полученные с неразбавленной солью ГИ с МАЭ. В дистиллированной воде нефтяная пленка собирается с $K_{\text{макс}} = 12.4$ и $\tau = 8$ суток. В остальных трех водах наблюдается собирание-диспергирование с преобладанием последнего ($\tau > 8$ суток).

Среди реагентов на основе АБ лишь соль с МЭА в виде 5%-ного водного раствора обнаруживает хорошую эффективность в дистиллированной ($K_{\text{макс}} = 23.9$, $\tau \geq 10$ суток), пресной ($K_{\text{макс}} = 13.4$, $\tau > 9$ суток) и пластовой ($K_{\text{макс}} = 12.2$, $\tau \geq 10$ суток) водах. Соль же на базе АБ и ТЭА лишь в неразбавленной форме показывает диспергирующую способность в трех минерализованных водах, а в дистиллированной демонстрирует смешанное действие с $K_{\text{макс}} = 12.5$. Общая продолжительность действия во всех водах превышает 9 суток.

Сопоставление полученных данных в совокупности с тем обстоятельством, что отдельно синтезированные поверхностно-активные соли МАЭ и ДМАЭ с бутилиодидом, ДЭА с бутилиодидом, пропилиодидом и пропилбромидом не обладают нефтесобирающей

или диспергирующей активностью, указывает на важность длины алкильного радикала, т.е. в оптимальном случае радикал в составе солей этого класса должен содержать более семи углеродных атомов. Однако, это условие не является достаточным. Опыты со специально синтезированной солью ДЭАМ с ДБ формулы $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}^-$ показали на отсутствие собирательных и диспергентных свойств у нее. Этот неожиданный факт может быть объяснен тем обстоятельством, что эта соль не имеет в своем составе гидроксильную группу, которая, по всей видимости, играет немаловажную роль в проявлении собирательного или диспергирующего действия. Предположительно, такое действие неразрывно связано с мицеллообразующей способностью ПАВ в конкретных условиях применения с учетом его рабочей концентрации.

В пятую группу синтезированных катионоактивных ПАВ входят реагенты на основе октадециламина (ОДА) и алкилгалогенидов, также получаемые по схеме кватернизации [26]:



где: R=алкил; X=галоген (иод и бром).

В качестве алкилгалогенида использованы метилиодид, пропилиодид, бутилиодид, АБ и ГИ. Состав и строение полученных четвертичных солей подтверждены методом ИК-и УФ-спектроскопии.

Метиллоктадециламмонийиодид (МОДАИ)-светло-желтое твердое вещество, легко стираемое в порошок, в воде диспергируется и при подогреве растворяется. В обеих формах применения в четырех водах характер действия одинаков. В дистиллированной и пресной водах происходит собирание нефтяной пленки ($K_{\text{макс}}=21.2$ и 30.4 , соответственно), которое после 1-2-х суток переходит в диспергирование ($\tau > 9$ суток). В морской и пластовой водах фактически проявляется эффект диспергирования с той же продолжительностью.

Пропилоктадециламмонийиодид (ПОДАИ), являющийся светло-желтым твердым веществом, легко превращается в порошок, нерастворимый в воде, но растворимый в этаноле. И в сухом виде, и в виде 5%-ной дисперсии обладает хорошими нефтесобирающими свойствами в дистиллированной ($K_{\text{макс}}=46.6$), в пресной ($K_{\text{макс}}=40.5$) и морской ($K_{\text{макс}}=30.4$) водах и диспергирующей способностью в пластовой воде ($\tau=11-15$ суток и более).

Бутилоктадециламмонийиодид (БОДАИ) - твердое вещество светло-желтого цвета, легко стираемое в порошок, который водонерастворим, но хорошо растворяется в этаноле. В отличие от МОДАИ и ПОДАИ, БОДАИ проявляет высокую нефтесобирающую активность во всех четырех водах в обоих рабочих состояниях. В дистиллированной, пресной и морской водах эффект собирания сильнее ($K_{\text{макс}}=30.1$, 24.3 и 35.5 , $\tau > 14$, 14 и 15 суток соответственно), чем в пластовой ($K_{\text{макс}}=11.0$, $\tau > 15$ суток).

Амилоктадециламмонийбромид (АОДАБ) - молочного цвета твердое вещество, легко стирается в порошок. В воде не растворяется, растворим в этиловом спирте. Плавится при 55.5°C . В сухом виде и как 5%-ный этанольный раствор имеет собирающую способность в дистиллированной ($K_{\text{макс}}=19.4$ и 30.4 , $\tau > 8$ и 17 суток) и пресной ($K_{\text{макс}}=16.4$ и 20.3 , $\tau > 15$ и 18 суток) водах, но в пластовой является диспергентом ($\tau > 8$ и 18 суток). В морской воде сухой продукт оказывается собирателем ($K_{\text{макс}}=10.6$, $\tau > 6$ суток), а этанольный раствор – диспергентом ($\tau > 18$ суток).

Гептилоктадециламмонийиодид (ГОДАИ) также является твердым веществом, но светло-желтого оттенка. Легко стирается в порошок, обладающий растворимостью в этаноле (в воде нерастворим). Плавится при 65°C . Сухой продукт является собирателем во всех

четырёх водах ($K_{\text{макс}}=42.5$ суток в дистиллированной, 10.2 - в пресной, 10.1 - в морской и 40.5 - в пластовой; $\tau>13-15$ суток). 5%-ный этанольный раствор собирает нефтяную пленку в дистиллированной ($K_{\text{макс}}=42.5$, $\tau>16$ суток) и пресной ($K_{\text{макс}}=40.5$ и $\tau>13$ суток) водах, но в морской и пластовой проявляет диспергентную активность ($\tau>13$ суток).

Как видно, как и первые три соли из этой группы, АОДАБ и ГОДАИ также демонстрируют довольно высокую эффективность из-за наличия очень длинного алкильного радикала (C_{18}) и полярного NH_2 -фрагмента (аналога OH -группы в солях четвертой группы).

Важным преимуществом всех вышеотмеченных катионоактивных реагентов является то, что они могут быть закомплексованы с помощью акрилатных и других анионоактивных полимеров, что еще более усилит их нефтесобирающую и диспергирующую способность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гумбатов Г.Г., Дашдиев Р.А. Применение ПАВ для ликвидации аварийных разливов нефти на водной поверхности. Баку: Элм. 1998. 210с.
2. Гумбатов Г.Г., Дашдиев Р.А., Асадов З.Г. и др. Неионогенные ПАВ. Характеристики, получение, свойства и применение. Баку: Элм. 2000. 333с.
3. Ага-заде А.Д. Дис... докт. техн. наук. Баку. 2006. 399с.
4. Humbatov H.H., Dashdiyev R.A., Asadov Z.H. et al. Chemical reagents and petroleum production. Вaku: Elm. 2001. 448 p.
5. Ахмедова Г.А./Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2004. №4 (19).- С.19.
6. Ахмедова Г.А./Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2007. №2 (29).- С.16.
7. Патент i20040172. Азербайджанская Республика 2004.
8. Асадов З.Г., Ага-заде А.Д., Ахмедова Г.А. и др. М./Тезисы 6-ой Междунар. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Казань. 1997. С.276.
9. Асадов З.Г., Ага-заде А.Д., Ахмедова Г.А./Азерб.нефт.хоз. 1998. №11. С.47.
10. Асадов З.Г., Ага-заде А.Д., Зарбалиева И.А. и др./Химический журнал Грузии. №1. 2003. С.17.
11. Асадов З.Г., Ага-заде А.Д., Ахмедова Г.А. и др./Химический журнал Грузии. 2005. №3. С.286.
12. Зарбалиева И.А./Материалы научн.-конф.аспирантов НАНА.2006.Часть1. Баку: Элм. 2006. С.155.
13. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. Санкт-Петербург: Профессия. 2005. 240с.
14. Ahmadova G.A., Asadov Z.H., Baghirova A.M./Europolymer Conference 2008. Gargnano. Italy. 2008. P.72.
15. Ахмедова Г.А., Асадов З.Г., Багирова А.М. и др. / Материалы 2-ой Междунар. научно-практич. конф. «Проблемы сохранения экосистемы Каспийского моря в условиях освоения нефтегазовых месторождений». Астрахань. 2007. С.19.
16. Ахмедова Г.А., Асадов З.Г., Багирова А.М. и др./Материалы Междунар. научн. конф. «Экология: проблемы природы и общества», посвящ. 100-летию акад. Гасана Алиева. Баку. 2007. С.420.
17. Асадов З.Г., Ахмедова Г.А., Зарбалиева И.А. и др./Нефтепереработка и нефтехимия. №10. 2007. С.37.

18. Ahmadova G.A., Asadov Z.H., Agayev N.M. et al./11-th Intern. Conf. on Polymers and Organic Chemistry. Prague, Czech Republic. 2004. P.69.
19. Ahmadova G.A., Asadov Z.H., Isayeva M.Z. et al. /XVIII Ulusal Kimya Kongresi. Kars. 2004. P.1061.
20. Asadov Z.H., Ahmadova G.A., Baghirova A.M./40-th IUPAC Congress-«Innovation in Chemistry». Beijing, China. 2005. 1-0-047.
21. Ахмедова Г.А., Асадов З.Г., Рагимов Р.А./ Нефтепереработка и нефтехимия. №6. 2008. С.50.
22. Асадов З.Г., Ахмедова Г.А., Насибова Ш.М. и др./Материалы VI Междун. научн. конф. «Экология и охрана жизнедеятельности», посвящ. 100-летн. юбилею акад. Гасана Алиева. Сумгаит. 2007. С.72.
23. Asadov Z.H., Nasibova Sh.M., Ahmadova G.A. /XVIII Ulusal Kimya Kongresi. Kars. 2004. P.1025.
24. Насибова Ш.М. /Процессы нефтехимии и нефтепереработки. №2(34).2008. С.3.
25. Асадов З.Г., Насибова Ш.М., Ахмедова Г.А., и др./Тезисы докл. научн. конф., посвящ. 100-летн. юбилею акад. М.Ф.Нагиева. Баку. 2008. С.206.
26. Насибова Ш.М., Асадов З.Г./Материалы Междун. научн. конф. «Экология: проблемы природы и общества», посвящ. 100-летн. юбилею акад. Гасана Алиева. Баку.2007.С.422

