

**ДЕЭМУЛЬГИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ
ИМИДАЗОЛИНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Фахретдинов П.С., Голубев И.Ю.,

Романов Г.В., Хамидуллин Р.Ф.

*Учреждение Российской академии наук
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН
email: fakhretd@iopc.ru*

На основе оксиэтилированных алкилфенолов синтезированы новые функциональнозамещенные имидазолиниевые соединения с одним и двумя имидазолиниевыми центрами, содержащие разрывы гидрофобности углеводородных радикалов полярными кислородсодержащими фрагментами. Установлено, что полученные вещества проявляют деэмульгирующие свойства в отношении различных нефтяных эмульсий. Установлена симбатность величины деэмульгирующего эффекта реагентов и их работы адсорбции.

Ключевые слова: *имидазолиниевые соединения, поверхностно-активные свойства, деэмульгаторы.*

В настоящее время основная масса нефти добывается с применением методов заводнения продуктивных пластов поверхностными и минерализованными сточными водами нефтепромыслов для поддержания пластового давления. Отсюда обводненность пласта возрастает и при добыче поступает устойчивая водонефтяная эмульсия. Этому также способствует наличие в нефти природных эмульгаторов [1-3]. Поэтому без использования дополнительных методов обезвоживания нефтяная эмульсия практически не разрушается.

На сегодняшний день известно множество технологических приёмов и технических устройств, позволяющих с помощью определённых воздействий на эмульсию или их комбинации вызвать её полное разрушение. При этом, самым эффективным считается термический метод с использованием деэмульгаторов [2]. Со временем по мере разработки нефтяного месторождения состав и свойства добываемых эмульсий меняется, поэтому возникает необходимость обновления ассортимента и разработки новых высокоэффективных деэмульгаторов.

Как показано ранее [4-6], деэмульгирующими свойствами обладают функциональнозамещенные четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), содержа-

щие полярные гетероатомные группировки, например, кислородсодержащие (простые эфирные, сложноэфирные, полиоксиэтильные и др.), которые фрагментируют гидрофобность углеводородных радикалов, что существенно повышает активность данных соединений по сравнению с аналогами без подобных группировок. До настоящего времени синтезированы и исследованы такие ЧАС, где в качестве оиевых центров выступают аммониевые центры алифатического, ароматического и гетероциклического ряда [4]. В данной работе представлен синтез аналогичных структур, где в качестве аммонийного центра выступает имидазолиниевый цикл, который при наличии двух атомов азота обладает более высокой полярностью.

Целью настоящей работы является синтез новых имидазолиниевых соединений с одним и двумя имидазолиниевыми центрами и оценка их деэмульгирующей эффективности.

1. Синтез имидазолиниевых соединений

Для решения поставленной задачи дизайн и синтез новых имидазолиниевых соединений осуществлен следующим образом:

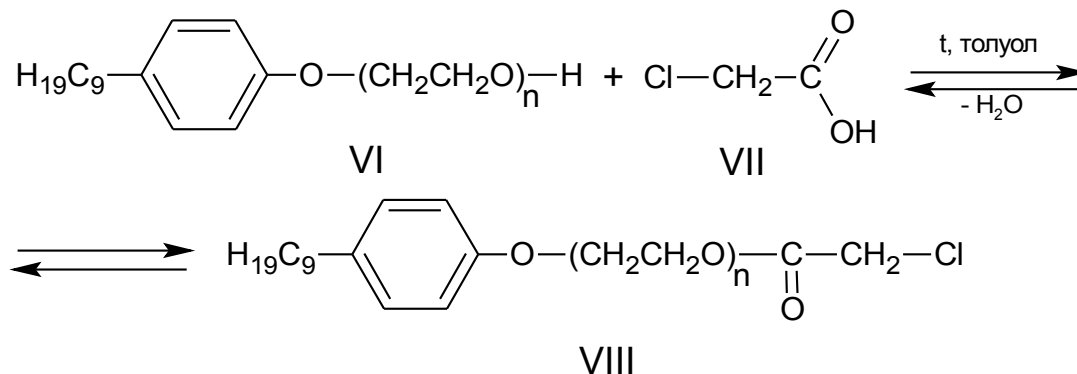
— для создания имидазолиниевых соединений с одним и двумя оиевыми центрами в качестве источника имидазолиниевых центров использованы 2-алкенилимидазолин и бисимидазолин, имеющий структуру 1,2-бис[2¹-(гептадецилен-8²)имидазолин]этана соответственно;

— для формирования длинноцепочечных функциональнозамещенных углеводородных радикалов с разрывами их гидрофобности полярными доменами (фрагментами) в качестве синтонов взяты оксиэтилированные алкилфенолы, выпускаемые промышленностью под названием Неонолы АФ₉-п, являющиеся нонилфеноксиполиэтиленгликолями с различной средней степенью оксиэтилирования, что позволяет варьировать длину полярного полиоксиэтильного фрагмента;

— кроме полиоксиэтильных фрагментов в структуру этого радикала дополнительно введена полярная сложноэфирная группировка.

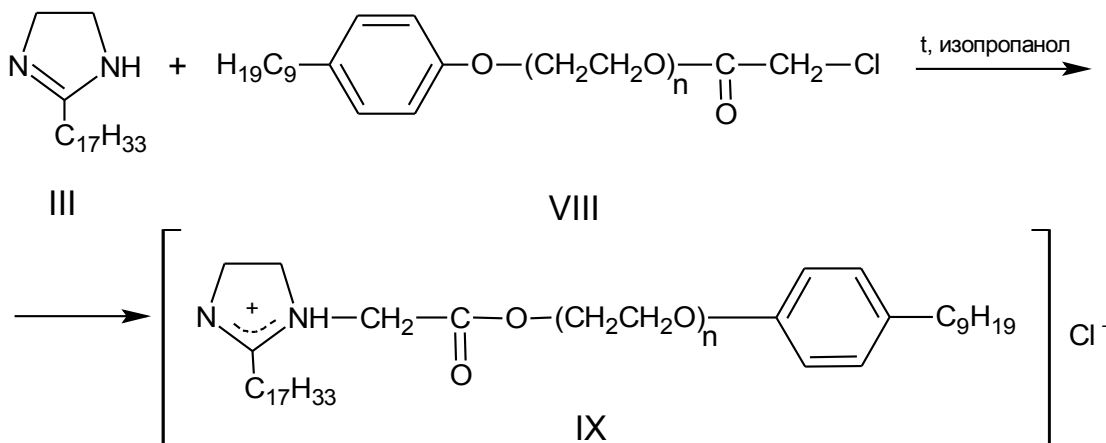
Результатом такого дизайна стали новые имидазолиниевые соединения с одним и двумя центрами общих формул (IX) и (X), синтез которых проведен способом, описанным ниже.

полярные полиоксиэтильные фрагменты различной длины, подвергали этерификации монохлоруксусной кислотой в условиях гетерогенного кислотного катализа и азеотропного удаления образовавшейся реакционной воды по схеме:

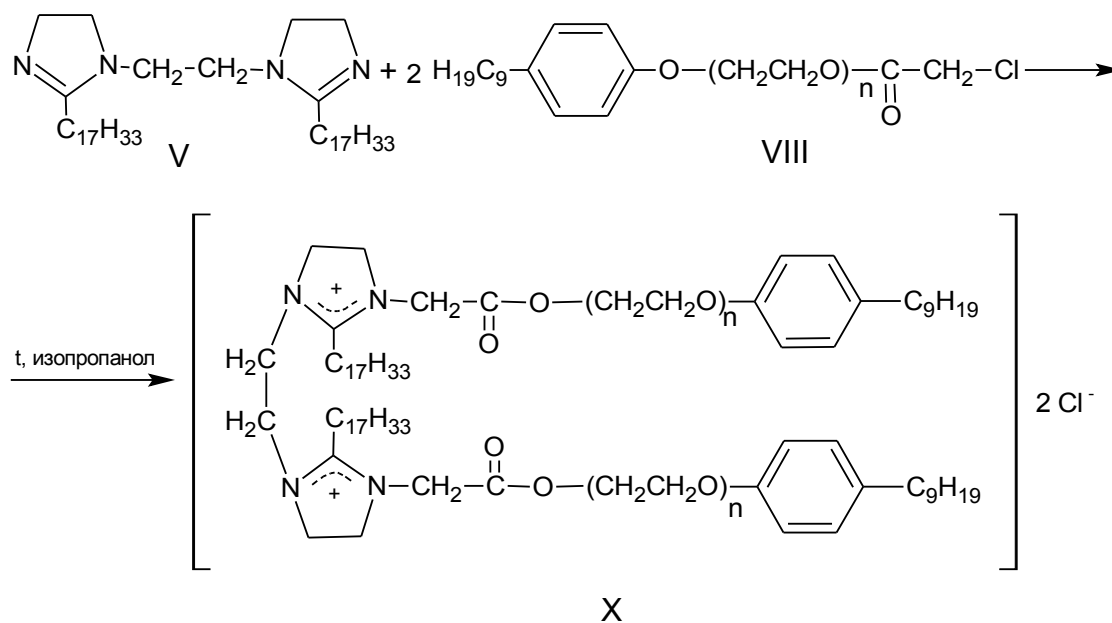


где n – средняя степень оксиэтилирования, равная 0 (а), 4 (b), 6 (c), 9 (d), 10 (e) и 12 (f).

Синтез новых имидазолиниевых соединений с одним имидазолиниевым центром осуществляли путем алкилирования 2-алкенилимидазолина (III) эквивалентным количеством функциональнозамещенных галоидных алкилов – нонилфеноксиполи(этиленокси)хлорацетатов (VIII) по схеме:



Для синтеза новых геминальных имидазолиниевых соединений с двумя имидазолиниевыми центрами, соединенными этиленовым спейсером в положении 1, использована реакция кватернирования 1,2-бис[2¹-(гептадецилен-8²)имидазолин]этана (V) 2 эквивалентами нонилфеноксиполи-(этиленокси)хлорацетатов (VIII) по схеме:



Реакции имидазолина (III) и бисимидазолина (V) с нонилфеноксиполи(этиленокси)хлорацетатами (VIII) проводили в полярном растворителе (изопропанол) при температуре 65 - 75 °С в течении 8 - 12 часов. Контроль за полнотой превращения исходных веществ в имидазолиновые соединения осуществляли по количеству хлорид-иона, определяемого потенциометрическим титрованием раствором AgNO_3 , и по исчезновению в ИК-спектрах полученных веществ полосы поглощения органического хлора $\nu_{(\text{C-Cl})} = 510 - 541 \text{ см}^{-1}$.

По окончании реакции растворитель удаляли в вакууме при нагревании не выше 85 °С. Полученные вещества представляют собой вязкие жидкости от желтого до темно-коричневого цвета и IXa - IXf являются 2-(гептадецилен-8¹)-1-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]имидазолиний хлоридами, а вещества Xa - Xf – 1,2-бис{2¹-(гептадецилен-8²)-3¹-[нонилфеноксиполи-(этиленокси)карбонилметил]имидазолиний}этан дихлоридами. Их физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические характеристики имидазолиниевых соединений

Вещество	n	n _D ⁷⁰	ИК-спектры, см ⁻¹					Элементный анализ, (найден./вычисл.)	
			V _(C=O)	V _(C-O ацикл.)	V _(C-O ацетатн.)	V _(N-H)	V _(N=C имидазолин)	N, %	Cl, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
IXa	0	1,4893	1743	1106	1243	3303	1654	4,90/4,65	5,41/5,89
IXb	4	1,4860	1745	1107	1249	3305	1650	3,84/3,60	4,38/4,56
IXc	6	1,4837	1747	1109	1250	3303	1639	3,41/3,23	4,21/4,10
IXd	9	1,4782	1754	1110	1250	3299	1640	2,96/2,80	3,61/3,56
IXe	10	1,4773	1752	1110	1250	3303	1639	2,87/2,69	3,28/3,41
IXf	12	1,4770	1745	1109	1250	3304	1639	2,61/2,48	3,26/3,14
Xa	0	1,4910	1745	1110	1247	-	1640	4,81/4,55	5,60/5,77
Xb	4	1,4897	1741	1111	1247	-	1639	3,88/3,54	4,31/4,49
Xc	6	1,4868	1751	1119	1249	-	1640	3,49/3,18	4,14/4,04
Xd	9	1,4821	1745	1114	1249	-	1639	3,04/2,77	3,56/3,51
Xe	10	1,4812	1755	1118	1249	-	1639	2,91/2,65	3,24/3,36
Xf	12	1,4793	1746	1116	1249	-	1639	2,69/2,45	3,22/3,10

2. Поверхностно-активные свойства синтезированных веществ

Вещества, которые потенциально могут быть деэмульгаторами, должны обладать рядом свойств, способствующих процессу разрушения водонефтяных эмульсий – это высокая поверхностная активность и низкое межфазное натяжение, которые способствуют быстрой адсорбции реагентов на межфазную границу и вытеснению природных эмульгаторов с границы раздела фаз и слипанию глобул дисперсной фазы. В связи с этим является целесообразным исследование поверхностно-активных свойств синтезированных новых имидазолиниевых соединений.

При разработке веществ-деэмульгаторов или их композиций возникает необходимость исследования их поведения на границе раздела вода - нефть. Следует сразу сказать, что использование нефти в качестве неполярной фазы нецелесообразно, так как нефти с разных месторождений различны по составу, что препятствует объективной оценке поверхностно - активных свойств испытуемых веществ в этой системе. Поэтому такие исследования обычно проводят на системах, моделирующих нефтяную эмульсию, например: вода - бензол, вода - толуол или вода - н-октан [9].

В связи с этим определение поверхностно-активных свойств имидазолиновых соединений мы проводили на межфазной границе толуол - вода [9]. Для сравнения в аналогичных условиях были исследованы наиболее распространенные промышленные деэмульгаторы. Определение изотерм межфазного натяжения проводили методом определения объема капли в момент ее отрыва от капилляра сталагмометра в системе вода-ПАВ-толуол [10]. По данным изотермам определяли все основные характеристики поверхностно-активных веществ по уравнениям, описанным в работе [11].

Величину предельной адсорбции Γ_m определяли по уравнению адсорбции Гиббса:

$$\Gamma_m = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln C},$$

где R – газовая постоянная, 8,314 Дж/(град · моль).

Минимальную посадочную площадь молекулы S_0 рассчитывали по формуле:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_m \cdot N_a},$$

N_a – число Авогадро, $6,02205 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Максимальную работу адсорбции W_a вычисляли по уравнению:

$$W_a = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\Gamma_m}{\delta \cdot C} \right),$$

где δ – толщина адсорбционного слоя, определяемая с учетом радиуса межмолекулярных сил на поверхности раздела толуол-вода, она равна $12 \cdot 10^{-10}$ м.

Величины поверхностной активности π и свободной энергии мицеллообразования ΔG_m - определяли по формулам:

$$\pi = \frac{\sigma_0 - \sigma_{min}}{KKM},$$

$$\Delta G_m = R \cdot T \cdot \ln (KKM),$$

где σ_0 и σ_{min} – межфазное натяжение толуола и воды без поверхностно-активного вещества (ПАВ) и межфазное натяжение воды и толуольного раствора с концентрацией ПАВ, равной критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Полученные в опытах и рассчитанные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2
Поверхностно-активные свойства имидазолиниевых соединений

Вещество	ККМ·10 ³ , моль/л	Г _м ·10 ⁶ , моль/м ²	S ₀ ·10 ¹ , нм ²	W _а , кДж/моль	Δσ, мН/м	G _м , кДж/моль	π, мН·м ² /моль
IXa	6,81	4,00	4,15	39,52	2,85	-12,363	4,82
IXb	0,64	7,90	2,10	44,38	3,89	-18,220	49,70
IXc	0,75	5,50	3,02	42,86	2,12	-17,814	44,53
IXd	6,13	3,18	5,23	36,75	3,26	-12,624	5,29
IXe	10,82	2,35	7,07	36,47	5,04	-11,214	2,83
IXf	0,57	3,32	5,01	46,22	3,41	-18,503	56,54
Xa	0,52	4,82	3,45	43,10	6,83	-18,725	55,32
Xb	0,26	5,92	2,80	45,85	3,94	-20,478	123,40
Xc	0,51	4,35	3,81	44,72	2,85	-18,761	63,83
Xd	0,28	4,43	3,75	45,62	4,33	-20,242	110,84
Xe	0,13	4,58	3,62	46,45	5,48	-22,108	226,73
Xf	0,53	3,15	5,27	44,49	3,85	-18,709	57,50

Синтезированные имидазолиниевые соединения обладают способностью снижать межфазное натяжение до достаточно низких значений от 2 до 7 мН/м. Следует отметить, что у наиболее активных веществ максимальное снижение межфазного натяжения достигается при более низких массовых концентрациях, чем у промышленных деэмульгаторов LML 4312, ДИН 3А и СНПХ 4315Д (рис. 1).

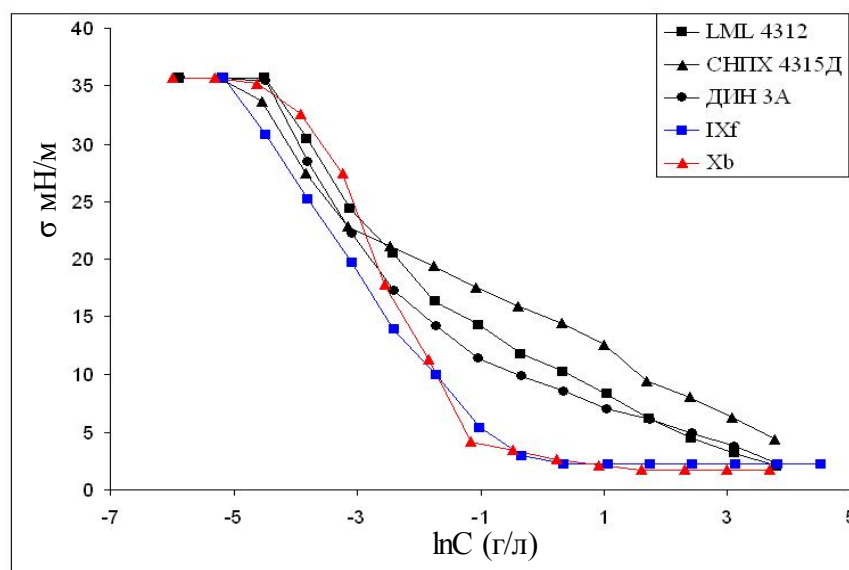


Рисунок 1. Изотермы межфазного натяжения некоторых имидазолиниевых соединений и промышленных деэмульгаторов

Бисимидазолиновые соединения с этиленовым спейсером в положении 1 структуры X имеют более высокую поверхностную активность и более низкие значения ККМ по сравнению с имидазолиновыми соединениями с одним имидазолиновым центром структуры IX.

Анализ зависимости максимальной адсорбции, минимальной посадочной площади молекулы и значений критической концентрации мицеллообразования от структуры синтезированных имидазолиновых соединений, содержащих полиоксиэтильные фрагменты, которые являются катионными ПАВ, проведен с учетом литературных данных [9,12,13] для неионогенных и катионных сурфактантов с аналогичными фрагментами. На начальном участке при степенях оксиэтилирования n от 0 до 4 происходит перераспределение молекул вещества между толуольной и водной фазой, обусловленное введением в структуру полиоксиэтильных группировок, повышающих поверхностную активность соединений. В результате этого при $n = 4$ значения минимальной посадочной площади молекулы и ККМ являются наименьшими (рис. 2 и 3).

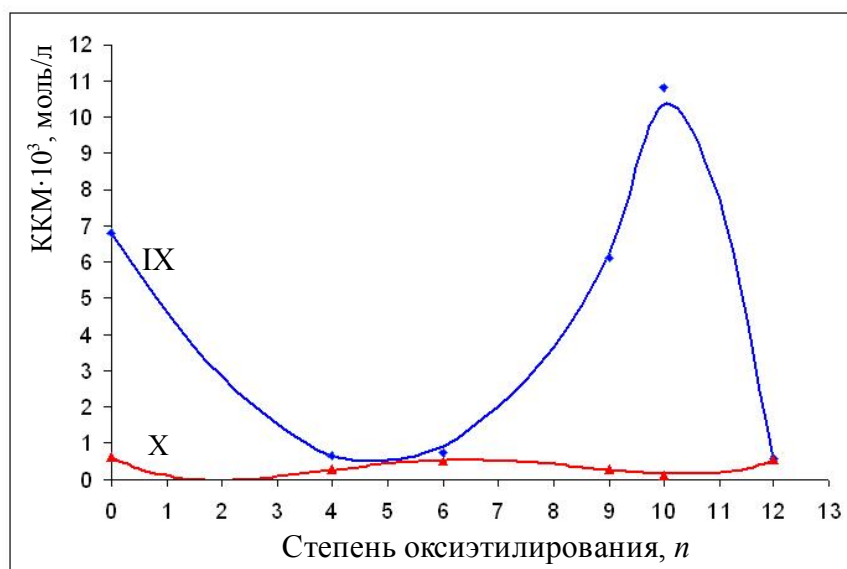


Рисунок 2. Зависимость ККМ имидазолиновых соединений от средней степени оксиэтилирования

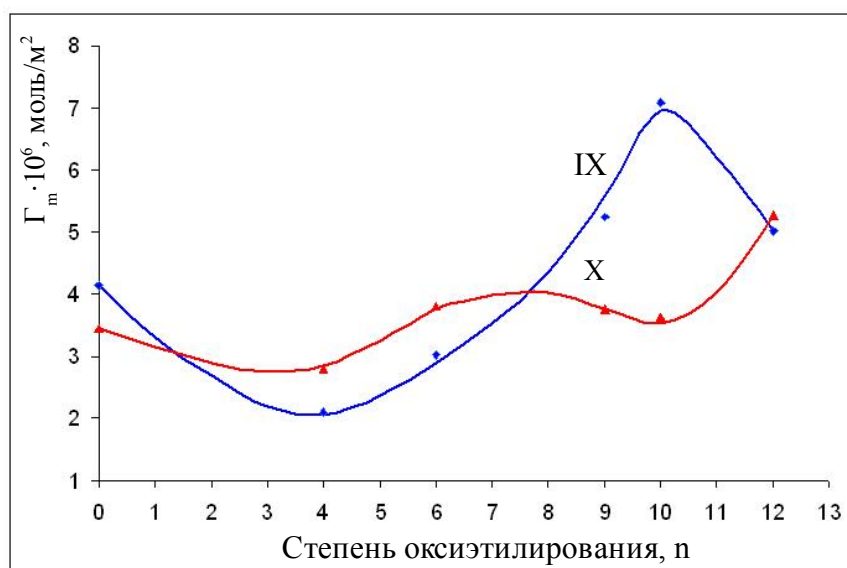


Рисунок 3. Зависимости посадочной площади молекулы имидазолиновых соединений от средней степени оксиэтилирования

Характер зависимости на втором участке со средними степенями оксиэтилирования n от 4 до 12 можно объяснить тем, что с дальнейшим ростом длины полиоксиэтильного фрагмента увеличивается растворимость соединения в водной фазе, в результате чего увеличивается минимальная посадочная площадь молекулы и значение ККМ до некоторого порогового значения. В дальнейшем происходит уменьшение этих параметров, которое, по всей видимости, связано со стерическим эффектом, вызванным скручиванием оксиэтильных фрагментов, инкорпорированных в углеводородные радикалы [9,12,13]. Это приводит к тому, что длинные оксиэтильные фрагменты включаются в агрегаты ПАВ, и упаковка молекул на поверхности раздела фаз становится более плотной. Для имидазолиновых соединений с одним имидазолиновым центром структуры IX скручивание полиоксиэтильных фрагментов происходит на участке со средними степенями оксиэтилирования n от 10 до 12, для бисимидазолиновых соединений структуры X – в интервале степеней оксиэтилирования от 7 до 10.

Важнейшей характеристикой поверхностной активности ПАВ является работа адсорбции W_a , которая характеризует выигрыш энергии Гиббса одного моля ПАВ при переходе его из объема фазы на поверхность раздела и тем самым скорость доставки молекул реагента на межфазную границу, что может существенно влиять на деэмульгирующую эффективность. Анализ влияния работы адсорбции

на деэмульгирующие свойства будет рассмотрен в следующем разделе настоящей работы.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что синтезированные соединения с одним и двумя имидазолиновыми центрами проявляют высокие поверхностно активные свойства и могут потенциально быть деэмульгаторами водонефтяных эмульсий.

3. Деэмульгирующая эффективность

Исследование деэмульгирующей способности синтезированных функциональнозамещенных имидазолиновых соединений проводилось на естественной нефтяной эмульсии Нурлатского месторождения с обводненностью 22,0 % и искусственных эмульсиях на основе нефтей Булатовского и Елабужского месторождений с обводненностью 30 % (в качестве водной фазы использовалась пластовая вода с данных месторождений). Состав и физико-химические свойства данных нефтей приведены в табл. 3.

Таблица 3
Физико-химические свойства и состав нефтей

Показатели	Булатовское месторождение	Нурлатское месторождение	Елабужское месторождение
Плотность, кг/м ³	943 - 950	928 - 936	902 - 907
Вязкость, мм ² /с	810,3 - 890,6	511,9 - 544,4	81,4 - 83,8
Содержание в нефти, %:			
Масла (включая углеводороды)	49,0 - 52,3	49,8 - 53,7	78,5 - 83,4
Смолы	31,3 - 32,8	34,3 - 35,7	9,5 - 10,0
Асфальтены	7,2 - 9,0	7,3 - 7,5	2,9 - 3,9
Парафины	8,0 - 9,3	4,0 - 4,2	3,8 - 4,2
Сера	3,0 - 3,5	4,2 - 4,6	2,0 - 2,2

Искусственная 30 % - ная водонефтяная эмульсия готовилась при температуре 20 °С в лопастном смесителе. Параметры режима: частота вращения 2000 мин⁻¹, время перемешивания – 5 минут. В процессе исследования использовались 1 % растворы веществ в изопропиловом спирте. Деэмульгирование проводилось при температурах 20, 50 и 80 °С в течение трех часов [14]. Дозировка реагента

(активная основа) составляла 100 г/т. Для сравнения были взяты промышленно используемые деэмульгаторы: LML 4312, ДИН 3А и СНПХ 4315Д. Результаты испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты деэмульгирования

реагент	Булатовское месторождение			Нурлатское месторождение			Елабужское месторождение	
	Температура, °С							
	20	50	80	20	50	80	20	50
	Степень обезвоживания, %							
IXa	0	0	0	0	0	5	0	0
IXb	5	31	56	20	49	73	45	73
IXc	3	27	59	18	46	75	50	71
IXd	0	3	18	3	11	32	20	40
IXe	0	0	5	0	0	9	20	30
IXf	10	32	70	30	59	85	55	80
Xa	0	0	5	0	5	10	5	13
Xb	26	40	87	33	65	96	60	95
Xc	0	34	83	21	52	83	52	81
Xd	3	31	79	22	52	82	58	89
Xe	19	41	86	24	54	83	60	91
Xf	0	4	70	0	33	76	37	85
LML 4312	0	59	78	0	77	77	75	81
СНПХ 4315Д	0	50	73	0	88	90	70	97
ДИН 3А	0	3	41	0	10	63	59	74

Результаты испытаний деэмульгирующей эффективности синтезированных имидазолиниевых соединений показывают, что реагенты проявляют способность к разрушению как искусственных, так естественных эмульсий на основе нефтей с различными характеристиками вязкости и состава.

Так как, очевидно, что поверхностные свойства синтезированных веществ являются одним из факторов, которые могут существенно сказываться на их способности разрушать нефтяные эмульсии на рис. 4 и 5 оценивается степень влияния работы адсорбции (правая шкала) имидазолиниевых соединений рядов IX и X на их деэмульгирующий эффект (левая шкала). Анализируя данные зависимости следует отметить, что наблюдается симбатность величины деэмульгирующего эффекта реагентов и их работы адсорбции. Это значит, что наиболее эффективные реагенты характеризуются более высокой работой адсорбции. Таким образом, ус-

тановлена возможность прогноза эффективности деэмульгирующего действия реагентов при разрушении водонефтяных эмульсий по характеристикам работы адсорбции, рассчитанных в моделях вода-толуол.

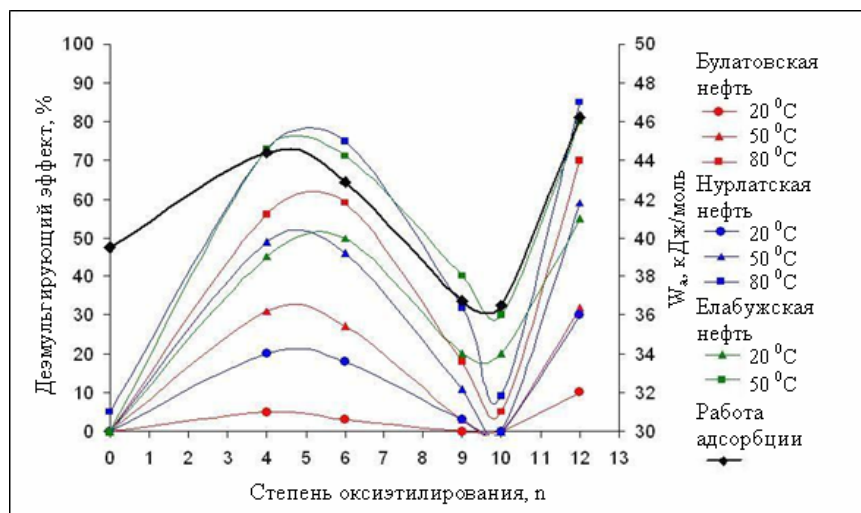


Рисунок 4. Корреляция работы адсорбции и деэмульгирующей эффективности реагентов ряда IX

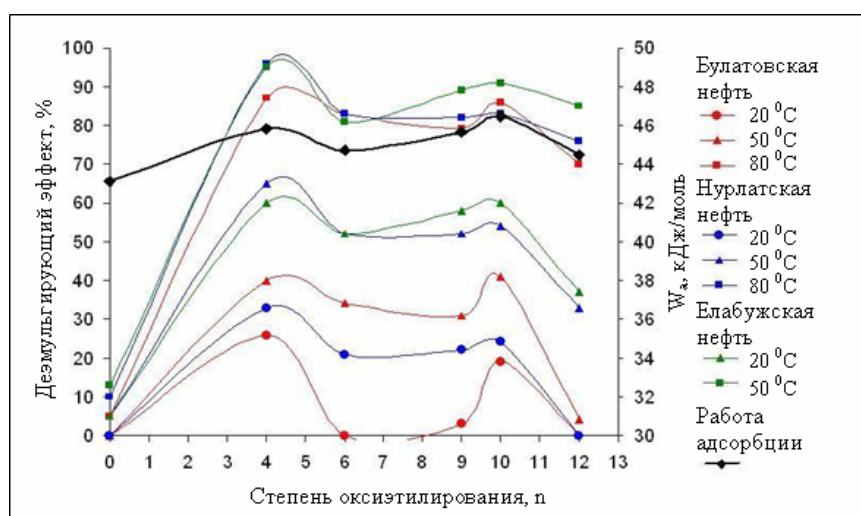


Рисунок 5. Корреляция работы адсорбции и деэмульгирующей эффективности реагентов ряда X

В результате исследования выявлено, что в ряду соединений с одним имидазолиновым центром вещество IXf, а в ряду соединений с двумя имидазолиновыми центрами вещество Xb проявляют высокие деэмульгирующие свойства, на уровне промышленных реагентов, а порой и превосходя их (табл. 4). Следует отметить, что для нефтей Булатовского и Нурлатского месторождений они начи-

нают деэмульгирование нефтяной эмульсии уже при комнатной температуре, чего не наблюдается в исследованных промышленных деэмульгаторах. Это является веским основанием для использования данных реагентов в процессах внутритрубной деэмульсации.

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают, что синтезированные новые имидазолиновые соединения могут быть использованы в качестве активной основы высокоэффективных деэмульгаторов для водонефтяных эмульсий различного типа, включая проблемные эмульсии, трудно разрушаемые существующими деэмульгаторами.

Выводы

Синтезированы новые функциональнозамещенные моно- и бисимидазолиновые соединения с полярными кислородсодержащими фрагментами, разрывающими гидрофобность углеводородных радикалов.

Показано, что данные вещества проявляют деэмульгирующий эффект в отношении нефтяных эмульсий различного типа на уровне промышленных деэмульгаторов, а порой и превосходя их, причем для нефтей Булатовского и Нурлатского месторождений они начинают деэмульгирование нефтяной эмульсии уже при комнатной температуре, чего не наблюдается у исследованных промышленных деэмульгаторов

Установлена симбатность величины деэмульгирующего эффекта реагентов и их работы адсорбции.

Литература

1. Морданенко Б.П., Беньковский В.Г. О методике выделения и исследования природных эмульгаторов воды и нефти // Химия и технология топлив и масел. 1965. № 7. С. 41-45
2. Познышев Г.В. Стабилизация и разрушение нефтяных эмульсий. М.: Недра. 1982. 221 с.
3. Gamal M. E., Mohamed A.-M.O., Zekri A.Y. Effect of asphaltene, carbonate, and clay mineral contents on water cut determination in water – oil emulsions // J. Petrol. Sci. Eng. 2005. P. 109–224.

4. Фахретдинов П.С. Функциональнозамещенные N-[поли(алкиленокси)-карбонилметил]аммониевые соединения. Синтез, свойства и применение в нефтяной промышленности // Дисс. канд. хим. наук. Казань. 1997.
5. Фахретдинов П.С. Концепция неклассических катионных поверхностно-активных веществ / XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Москва: 2007. С. 483.
6. Фахретдинов П.С., Романов Г.В. Корреляционные зависимости деэмульгирующей способности от гидрофильно-липофильного баланса в ряду функциональнозамещенных бисаммониевых соединений / Материалы III Международ. конф. по химии нефти. Томск: 1997. С. 32–34.
7. Kränzlein G., Bestian H. Process of preparing imidazolines / Patent 2176843 USA. Cl 260 – 309. Patented Oct. 17. 1939.
8. Novel biocidal agents comprising quaternary bisimidazoline surfactants / International patent WO 98/49898 IPC A01№ 43/50. Publ. Novemb. 12. 1998.
9. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия. 1971.
10. ГОСТ Р 50097-92. Вещества поверхностно-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли. Введ. 1993-1-7. М.: Изд-во стандартов. 1992. 19 с.
11. Поверхностно-активные вещества. Справочник. под. ред. А.А. Абрамзона. Л.: Химия. 1979. 376 с.
12. Matsuura H., Fukuhara K., Masatoki S. Molecular Conformation of Nonionic Surfactants in the Solid State. A Raman Spectroscopic Study of a Homologous Series of α -n-Alkyl- ω -hydroxyoligo(oxyethylene)s // J. Am. Chem. Soc. 1991. № 113. P. 1193 - 1202.
13. Yan Li, Zhi Chem, Juan Tian. Syntesis of a novel type of hybrid fluorocarbon ionic surfactants containing polyoxyethylene chain // Journal of Fluorine Chemistry. 2005. № 126. P. 888–891.
14. Гречухина А.А., Кабирова А.А. Разрушение водонепфтяных эмульсий с применением реагентов-деэмульгаторов: методические указания. Казань. 2004. 36 с.