

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук  
(УФИЦ РАН)

Уфимский Институт химии - обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского  
федерального исследовательского центра Российской академии наук  
(УФИХ УФИЦ РАН)

*На правах рукописи*

**Муфтеева Нигина Тимуровна**

«Синтез производных высших жирных кислот, перспективных в качестве  
"жертвенных" поверхностно-активных веществ»

04.06.01. – Химические науки  
Органическая химия

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

Уфа – 2023

**Работа выполнена в Уфимском Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук**

**Научный руководитель:**

– **Докичев Владимир Анатольевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией биорганической химии и катализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

**Рецензенты:**

– **Абдрахманов Ильдус Бариевич**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории фармакофорных циклических систем Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

– **Ишмияров Эмиль Робертович**, кандидат химических наук, ведущий специалист ООО «РН-БашНИПИнефть»

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Около двух третей нефти в пластах остаются неизвлеченными после первичной и вторичной добычи. Методы повышения нефтеотдачи помогают извлекать нефть, которая обычно удерживается капиллярными силами. Заводнение поверхностно-активными веществами (ПАВ) является одним из физико-химических методов, основанных на закачке растворов ПАВ в истощенные пласты, улучшающих микроскопическую и макроскопическую эффективность охвата и, следовательно, увеличивающих нефтеотдачу. Роль ПАВ в нефтяном коллекторе в основном заключается в снижении межфазного поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода/нефть, а также нефть/поверхность горной породы и изменении смачивающих свойств нефтью породы коллектора. Применение физико-химических методов увеличения нефтеотдачи на основе нефтепромысловых реагентов позволяет продлить срок «жизни» нефтегазовых месторождений. Ярким примером таких технологий является доотмыв остаточных нефтей с помощью ASP (щелочь/ПАВ/полимер)-заводнения.

В настоящее время широко используются проекты по увеличению нефтеотдачи с использованием композиций анионоактивных и неионогенных ПАВ (АПАВ и НПАВ). Известные композиции при всей их технологической эффективности имеют существенный недостаток, сдерживающий развитие этого несомненно прогрессивного метода увеличения нефтеотдачи, а именно - высокую стоимость реагентов. Потери на адсорбцию требуют применения повышенных концентраций дорогостоящих реагентов и уменьшают экономическую эффективность воздействия на пласт. Для снижения этих потерь применяют понизители адсорбции и «жертвенные» ПАВ. Предварительная прокачка «жертвенных» реагентов позволяет уменьшить концентрацию и объем оторочки основных реагентов. К «жертвенным» ПАВ предъявляются требования, чтобы они были дешевыми и экологически безопасными. Наиболее привлекательны молекулы ПАВ с полярными группами, способные адсорбироваться на активных центрах горной породы, предотвращая тем самым адсорбцию дорогостоящих компонентов ПАВ-композиции.

Необходимо отметить, что разработка новых полифункциональных нефтепромысловых реагентов (неионогенных и анионоактивных ПАВ), которые могут использоваться для пенообразования, эмульгирования, снижения поверхностного межфазного натяжения (ПМН), а также ингибирования коррозии стали является практически важным и перспективным направлением. Поэтому синтез доступных и экологически безопасных ПАВ на основе возобновляемого растительного сырья и продуктов нефтехимии остается актуальной задачей для нефтедобывающей отрасли.

Настоящая работа выполнена в рамках Государственного задания по теме научно-исследовательской работы Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук «Синтез биологически активных веществ на основе природных соединений. Создание экологически чистых материалов и технологий» № 122031400260-7. Спектральные исследования (спектры ЯМР и масс-спектры) выполнены с использованием оборудования ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

**Соответствие паспорту заявленной специальности.** Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 02.00.03 – «Органическая химия» ВАК РФ: п.1 (выделение и очистка новых соединений), п.3 (развитие рациональных путей синтеза сложных молекул), п.7 (выявление закономерностей типа «структура-свойство»).

**Цель работы:** Синтез производных высших жирных кислот, перспективных в качестве "жертвенных" ПАВ, на основе возобновляемого природного сырья и продуктов нефтехимии.

**Задачи исследования:**

1. Разработка метода получения неионогенных ПАВ на основе сахарозы, эфиров жирных кислот и масла Крамбе в присутствии модифицированных карбонатом цезия цеолитов;
2. Синтез анионоактивных ПАВ на основе сульфозэфиров моноолеатов глицерина и диэтиленгликоля;
3. Синтез солей сульфатированных этаноламидов и триэтаноламиновых эфиров жирных кислот таллового масла (ЖКТМ), перспективных в качестве ПАВ;
4. Тестирование полученных продуктов ПАВ в качестве понизителей поверхностного натяжения и ингибиторов углекислотной коррозии (совместно с ООО «Уфимский Научно-Технический Центр»).

**Научная новизна и практическая значимость.** Разработан новый способ получения моно- и диэфиров сахарозы переэтерификацией эфиров жирных кислот. Реакция протекает по гидроксиметиленовым фрагментам, находящимся в 6- или/и 6'-положениях  $\alpha$ -D-глюкопиранозил- $\beta$ -D-фруктофуранозида, не затрагивая гидроксигруппы при 1',2,2',3,3',4,4'-атомах углерода. Установлено активирующее влияние карбоната цезия на каталитические свойства алюмосиликатных цеолитов в процессе переэтерификации метиловых эфиров жирных кислот. Установлено, что в концентрациях 0.1-0.3% эфиры сахарозы понижают поверхностное натяжение на границе вода-керосин, ингибируют солеотложение карбоната кальция с эффективностью ~95% и перспективны для применения в качестве неионогенных

«зеленых» поверхностно-активных веществ при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений.

Разработан метод сульфатирования метил олеата, глицерил олеата и олеата диэтиленгликоля серной кислотой и синтезированы этаноламмонийные соли полученных АПАВ. Впервые получены сульфонаты метилового эфира олеиновой кислоты взаимодействием метилолеината с  $\text{NaHSO}_3$  в водном растворе изопропанола или в водной среде с использованием в качестве катализатора  $\text{CaO}$ , а также с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  в присутствии  $\text{CaO}$ . Исследование физико-химических свойств полученных АПАВ показало, что последние в концентрациях 0,03-0,5% понижают поверхностное натяжение на границе вода-керосин до 7,63-19,42 мН/м.

На основе продуктов переработки сырого таллового масла из древесины лиственных пород и доступных этаноламинов получены моно-, диэтаноламиды и триэтаноламиновые эфиры ЖКТМ, а также их сульфатированные производные. Синтезированы натриевые, моно-, ди- и триэтанолламмонийные соли сульфозэфиров, перспективные в качестве анионноактивных ПАВ. Анализ изотерм поверхностного натяжения для синтезированных соединений показал, что наиболее эффективными ПАВ (со значениями поверхностного натяжения 2.56-3.5 мН/м при ККМ при концентрациях 0.1-0.5 %) являются моно- и диэтанолламмонийные соли сульфатированных диэтаноламидов ЖКТМ и триэтаноламиновых эфиров ЖКТМ.

**Личный вклад автора** состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по тематике исследования, выполнении описанных в диссертации экспериментов, написании статей и диссертационной работы. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты.

**Степень достоверности.** Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения исследований и основана на большом объеме экспериментальных данных, полученных с применением современного испытательного и аналитического оборудования, и статистической обработке полученных результатов. Строение полученных веществ доказано методами спектроскопии  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР, включая двумерные гомо- и гетероядерные эксперименты ( $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}-^1\text{H}$  NOESY,  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HMQC,  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HSQC), масс-спектрометрии, элементного анализа.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на Международной научно-практической конференции XI Всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии», 24-25 ноября 2017 г., Уфа; V Международной молодежной научно-практической школа-конференции «Актуальные вопросы современного химического и

биохимического материаловедения» г. Уфа 4-5 июня 2018 г.; VIII Международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловых химии» г. Уфа, 24-25 мая 2018 г.; VI Международной (XIV Всероссийской) научно-практической конференции Нефтепромысловая химия, Москва, 27 июня 2019 года; XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 9-13 сентября, 2019 г; II Международной научно-технической сессии «Химические методы увеличения нефтеотдачи: от идеи к полномасштабной реализации», Казань, 7-9 июня 2023 г; Международной научно-практической конференции «Технологии разработки месторождений и моделирование процессов в нефтегазодобыче», к 95-летию академика Азата Мирзаджанзаде, Уфа, 24-27 августа 2023 г.

**Публикации.** По теме выпускной квалификационной работы опубликована 1 статья, 1 принята в печать в журналах, рекомендованных ВАК и тезисы 7 докладов на конференциях.

**Структура и объем работы.** Выпускная квалификационная работа изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц, 21 рисунок, 25 схем и 4 формулы. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (134 наименования).

Автор выражает глубокую признательность к.т.н., н.с. Фахреевой А.В. и к.х.н., зам. директора ООО «Уфимского НТЦ» Телину А.Г. за совместную работу, анализ и обсуждение полученных результатов, к.х.н., с.н.с. Спирихину Л.В. за помощь в интерпретации спектров ЯМР. Также автор выражает теплые слова благодарности всему коллективу междисциплинарной лаборатории нефтепромысловых химии УУНиТ.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования.

**В литературном обзоре** (глава 1) обобщены литературные данные по синтезу, превращениям и применению ПАВ на основе жирных кислот, триглицеридов, жирных спиртов и сахаридов.

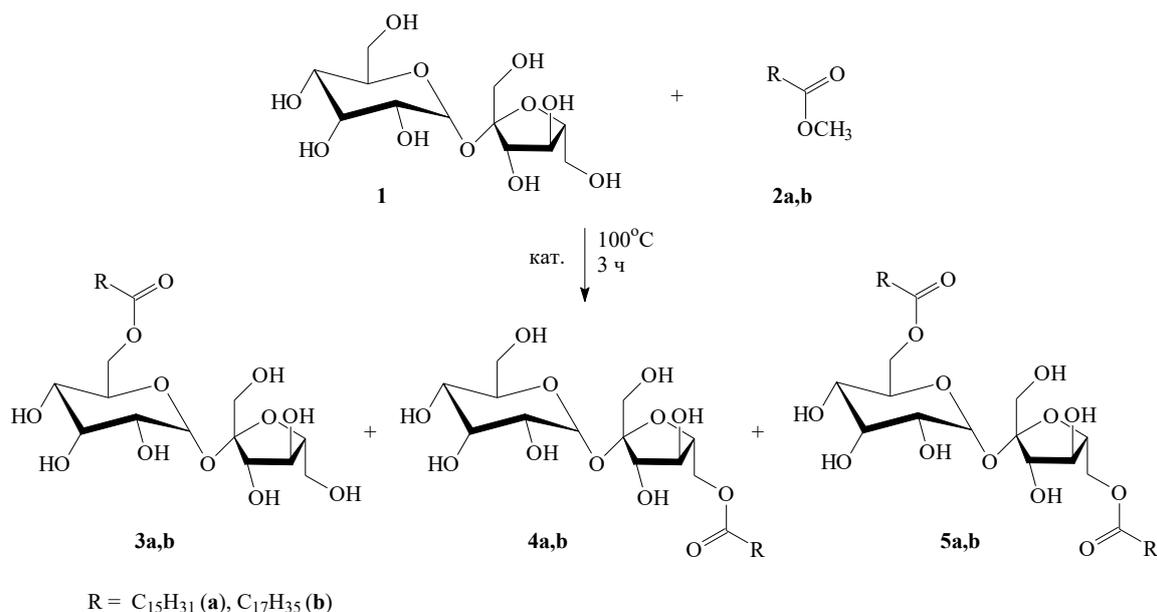
В настоящее время все больше внимания уделяется разработке и использованию доступных, биоразлагаемых и экологически безопасных нефтепромысловых реагентов. Данная работа посвящена получению доступных неионогенных ПАВ на основе масла Крамбе, эфиров пальмитиновой, стеариновой кислот и сахарозы, а также анионоактивных

ПАВ на основе жирных кислот таллового масла, эфиров олеиновой кислоты и этаноламинов, которые могут выступать в качестве полифункциональных реагентов при разработке и добыче нефти. Полученные соединения были изучены в качестве понизителей поверхностного натяжения, а также ингибиторов углекислотной коррозии.

### 1. Получение эфиров сахарозы и жирных кислот в присутствии модифицированных карбонатом цезия цеолитов

Неионогенные поверхностно-активные вещества на основе сахарозы и жирных кислот являются одними из самых привлекательных «зеленых» ПАВ, так как биоразлагаемы и экологически безопасны. Сложные эфиры сахарозы и жирных кислот имеют широкий диапазон значений от 0 до 20 гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), стабильны при pH от 4 до 8 и температуре до 180°C. Свойства сложных эфиров сахарозы могут варьироваться от водорастворимых ПАВ (с высоким ГЛБ, наиболее гидрофильным) до растворимых в маслах ПАВ (с низким ГЛБ, наиболее гидрофобных). Например, гидрофильно-липофильный баланс водорастворимых монопальмитата и моностеарата сахарозы составляет соответственно 11.8 и 11.2, и они привлекательны как эмульгаторы для прямых эмульсий «нефть в воде». Потому синтез моно-и диэфиров сахарозы высших жирных кислот является актуальной задачей, и поиск новых технологичных методов их получения представляет несомненно практический интерес.

В качестве химических основных катализаторов реакции переэтерификации, как правило, используются гидроксиды, карбонаты и алкоксиды щелочных металлов. На основе метиловых эфиров пальмитиновой, стеариновой кислот и сахарозы разработан каталитический метод получения жирсахаров и изучены их поверхностное натяжение и ингибирующее влияние на солеотложение карбоната кальция. Нами установлено, что катализируемое взаимодействие сахарозы **1** с метиловыми эфирами жирных кислот **2a,b** в мольном соотношении 3:1 в течение 3 ч при 100°C в присутствии катализаторов, полученных в результате ионного обмена Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и алюмосиликатных цеолитов, применяемых ранее для этерификации карбоновых кислот, приводит к образованию 6-О-и 6'-О-моноэфиров сахарозы **3a,b** и **4a,b**, а также 6,6'-ди-О-эфиров сахарозы **5a,bc** общими выходами 69-95% (схема 1).



Установлено активирующее влияние карбоната цезия на каталитические свойства алюмосиликатных цеолитов в процессе переэтерификации метиловых эфиров жирных кислот. В ряду полученных катализаторов наиболее высокую каталитическую активность проявил цеолит Cs/K-A, синтезированный в результате ионного обмена цеолита K-A с карбонатом цезия (табл. 1).

Таблица 1 - Влияние природы цеолита на выход эфиров **3a,b–5a,b**

Катализатор	Выход эфиров, %					
	3a	4a	5a	3b	4b	5b
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	7	41	12	8	53
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /4A	14	12	49	13	12	63
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na-A	14	12	51	17	16	52
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K-A	16	16	57	17	16	62
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Ca-A	13	12	44	12	12	58

Следует отметить, что при проведении данной реакции только в присутствии каталитических количеств Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10 масс. %) или цеолитов, не содержащих цезий, общий выход эфиров сахарозы снижается на 9-31%. Вероятно, в выбранных нами условиях в результате ионного обмена происходит образование новых цеолитов с различной степенью обмена ионов натрия, калия и кальция на цезий, которые и катализируют переэтерификацию.

Соединения **3a,b–5a,b** выделены с помощью колоночной хроматографии и охарактеризованы спектрами ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, при этом интерпретация структуры и отнесение сигналов атомов H и C были выполнены с применением двумерных гомо- и гетероядерных корреляционных спектров {<sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H} COSY. Так, в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C эфира сахарозы **3a**

присутствуют характерные сигналы при  $\delta_{\text{H}}$  4.40, 4.60 м.д. в виде дублетов и  $\delta_{\text{C}}$  64.6 м.д., относящиеся к двум магнитно-неэквивалентным протонам метиленового фрагмента  $\text{C}^6\text{H}_2$ , и атому  $\text{C}^6$ , а также при  $\delta_{\text{C}}$  175.1 м.д., отвечающий углеродному атому карбонильной группы. Сигналы протонов алкильного заместителя в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  проявляются при  $\delta_{\text{H}}$  0.91 т, 1.17-1.41 м, 1.61–1.64 м, 2.29 т.

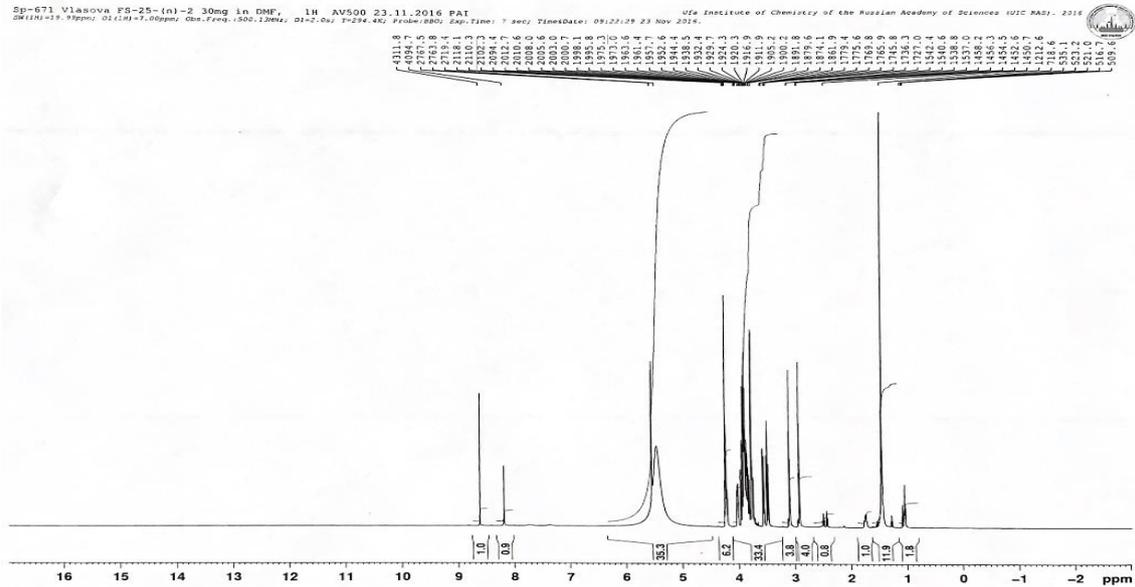


Рисунок 1 – Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  моностеаратов сахарозы **3a**, **4a**

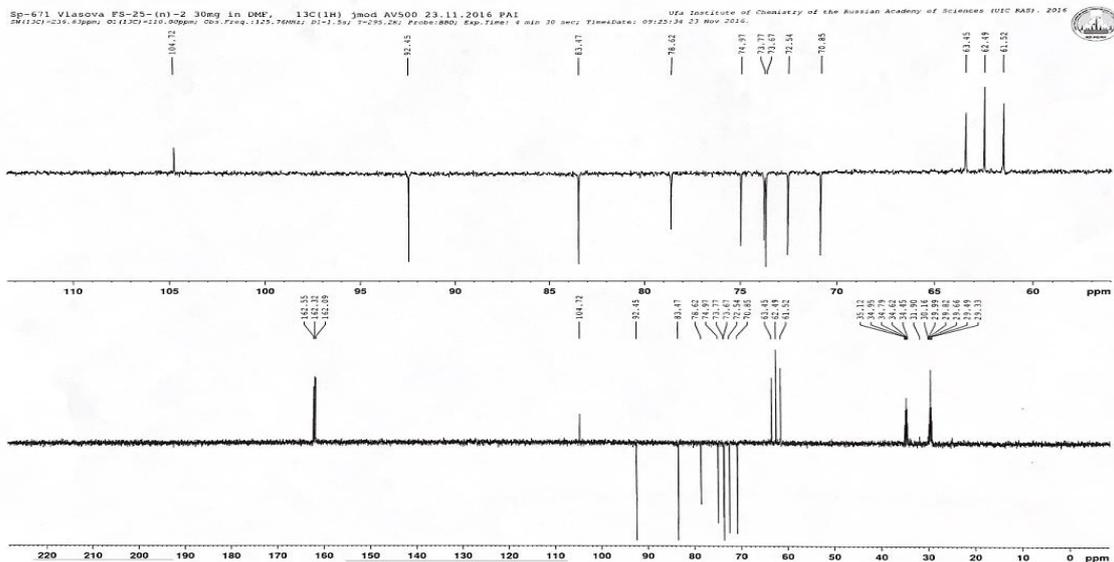


Рисунок 2 – Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  моностеаратов сахарозы **3a**, **4a**

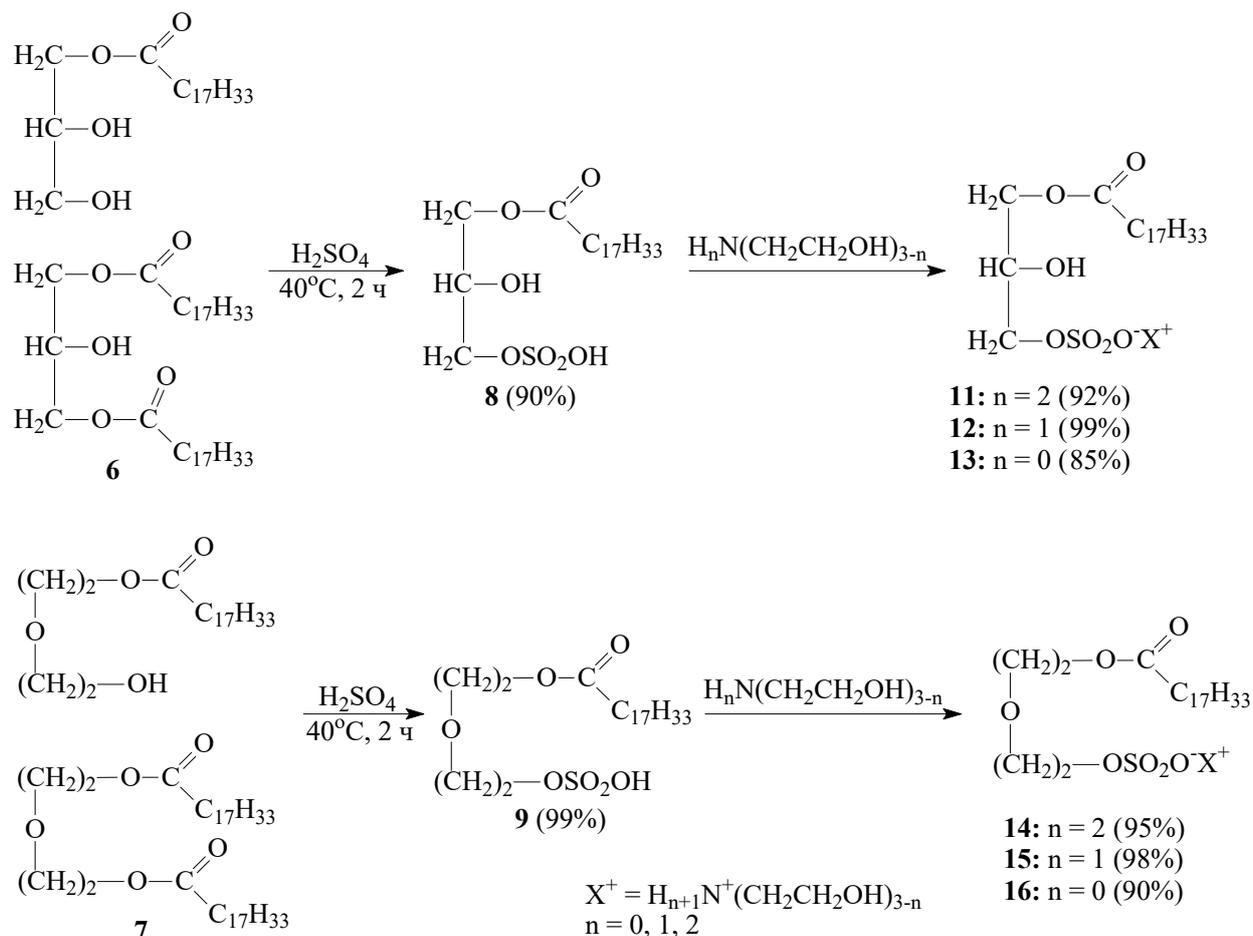
Каталитическая реакция переэтерификации эфиров карбоновых кислот протекает селективно по гидроксиметиленовым фрагментам, находящимся в б- или/и б'-положениях  $\alpha$ -D-глюкопиранозил- $\beta$ -D-фруктофуранозида, не затрагивая гидроксигруппы при 1',2,2',3,3',4,4'-атомах углерода.

## 2. Синтез анионоактивных ПАВ на основе этаноламмонийных солей сульфозэфиров моноолеатов глицерина и диэтиленгликоля

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу высокоэффективных поверхностно-активных веществ комплексного действия на основе доступного природного возобновляемого сырья, которые биоразлагаемы и не оказывают негативного воздействия на окружающую среду.

На основе эфиров олеиновой кислоты и этаноламинов разработан одnoreакторный метод получения новых анионоактивных ПАВ. Синтез проводили путем взаимодействия глицерил олеата **6** или олеата диэтиленгликоля **7** с 20% раствором серной кислоты в мольном соотношении 1:1 или 1:2 при температуре 60 °С в течение 2 ч и последующей нейтрализации образующихся 2-гидрокси-3(сульфокси)пропил-(9Z)-9-октадеценоата **8** и 2-[2-(сульфокси)этоксиг]этил-(9Z)-9-октадеценоата **9** с выходами 90 и 99% соответственно моно-, ди-, триэтаноламинами до pH 8-9 (схема 2). Реакция протекает селективно по гидроксильной группе эфирного фрагмента.

Схема 2



Строение полученных веществ доказано методами спектроскопии  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа (рис.3,4).

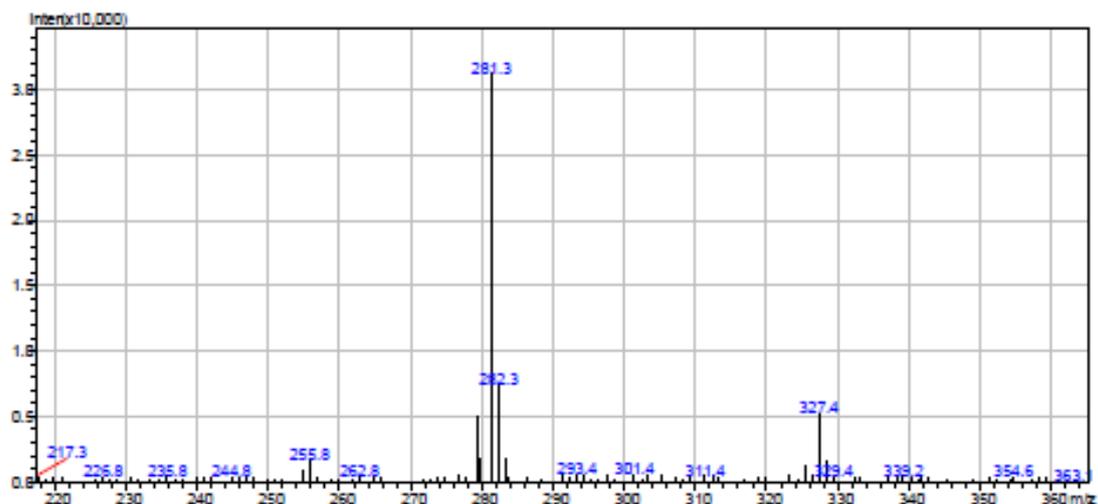


Рисунок 3 – Масс-спектр диэтаноламмонийной соли сульфатированного глицерил олеата **12**

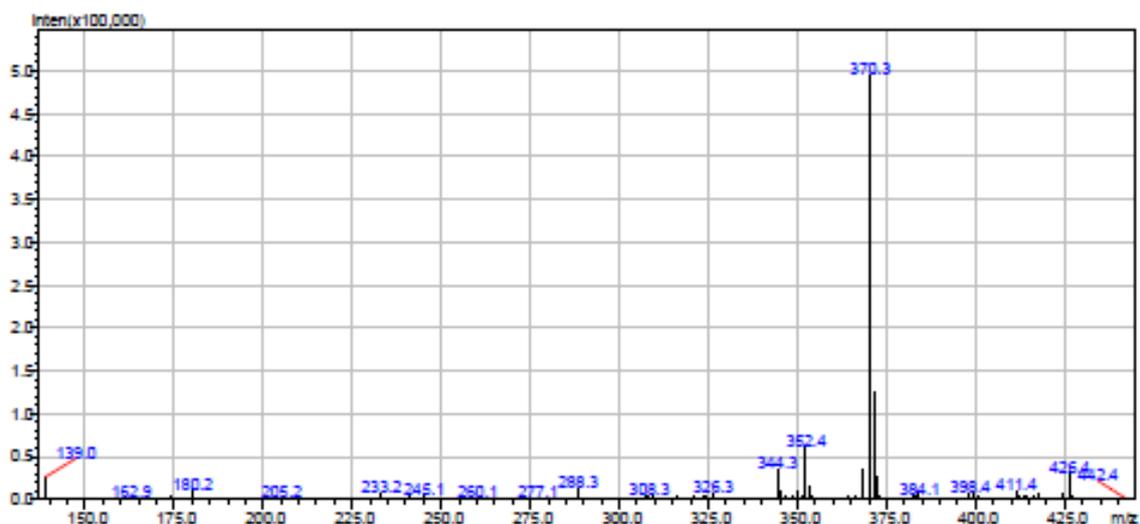


Рисунок 4 – Масс-спектр диэтаноламмонийной соли сульфатированного олеата диэтиленгликоля **15**

Предложенный метод получения аммонийных солей сульфатированных производных олеиновой кислоты основан на применении продуктов основного органического и нефтехимического синтеза - глицерил олеата, олеата диэтиленгликоля и этаноламинов.

### 3. Синтез сульфатированного эфира олеиновой кислоты и метилового эфира сульфоната натрия

Известно, что при сульфировании непредельных высших жирных кислот протекает реакция присоединения сульфогруппы по двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  с образованием сульфозэфиров.

С целью поиска оптимальных методик получения анионных ПАВ на основе производных олеиновой кислоты изучена реакция сульфирования метилового эфира олеиновой кислоты в следующих условиях (схема 3):

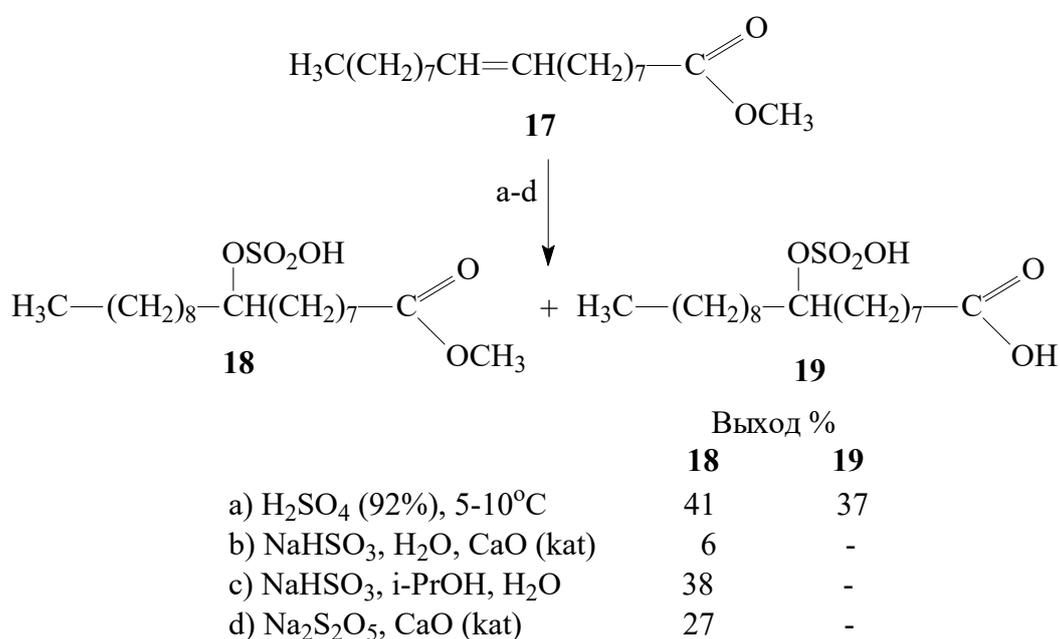
**a** – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (92%) при температуре 5-10 °С в течении 2 ч;

**b** – NaHSO<sub>3</sub> в водном растворе с использованием в качестве катализатора CaO при температуре 80 °С в течении 20 мин;

**c** – NaHSO<sub>3</sub> в водном растворе изопропанола (V<sub>i-PrOH</sub>:V<sub>H<sub>2</sub>O</sub>= 1:2) при температуре 100 °С в течении 24 ч;

**d** – Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в присутствии CaO при температуре 80 °С в течении 3 ч.

Схема 3



Наилучшие результаты были получены при применении серной кислоты по методике **a**: общий выход продуктов сульфатирования **18** и **19** составил 78%. Следует отметить, что наряду с процессом сульфатирования протекает реакция гидролиза метилового эфира олеиновой кислоты и/или 9-(сульфокси)октадеканоата **19** с выходом 37%.

Данные ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, а также ИК-спектров синтезированных продуктов свидетельствуют о том, что реакция протекает по двойной связи C=C и образуются сульфатированные эфиры метилолеиновой кислоты.

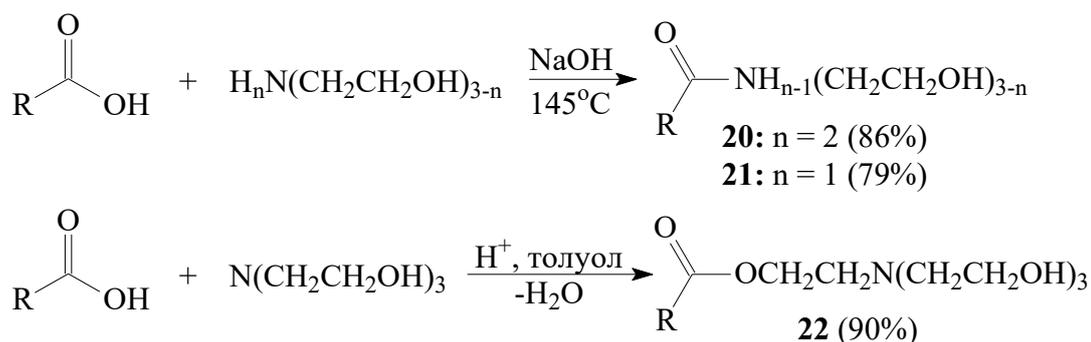
#### 4. Синтез сульфатированных этаноламидов и триэтаноламинного эфира ЖКТМ

Предположив, что соли сульфэфигов этаноламидов и эфиров жирных кислот таллового масла, наряду с поверхностно-активными свойствами могут ингибировать

коррозию, был проведен синтез анионоактивных ПАВ на основе ЖКТМ и этаноламинов отечественного производства.

Взаимодействия моно-, ди- и триэтаноламинов с жирными кислотами таллового масла (ЖКТМ) проводили в присутствии катализаторов (NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Моно- и диэтаноламиды ЖКТМ (**20**, **21**) синтезировали в присутствии каталитических количеств гидроксида натрия при температуре 145 °С без использования растворителя. Эфиры триэтаноламина и ЖКТМ (**22**) получали методом азеотропной отгонки воды в толуоле под действием серной кислоты с выходом 90% (схема 4).

Схема 4



Строение полученных амидов и эфиров ЖКТМ было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

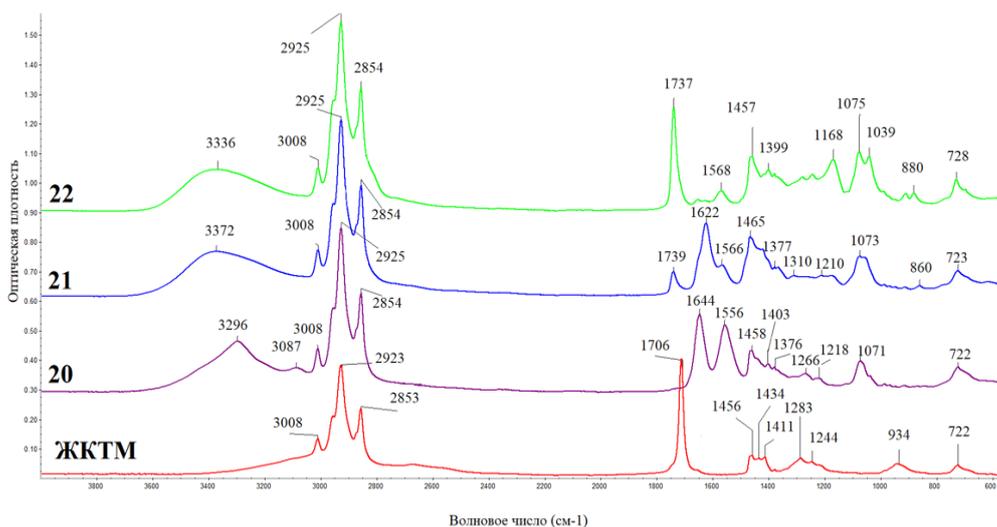


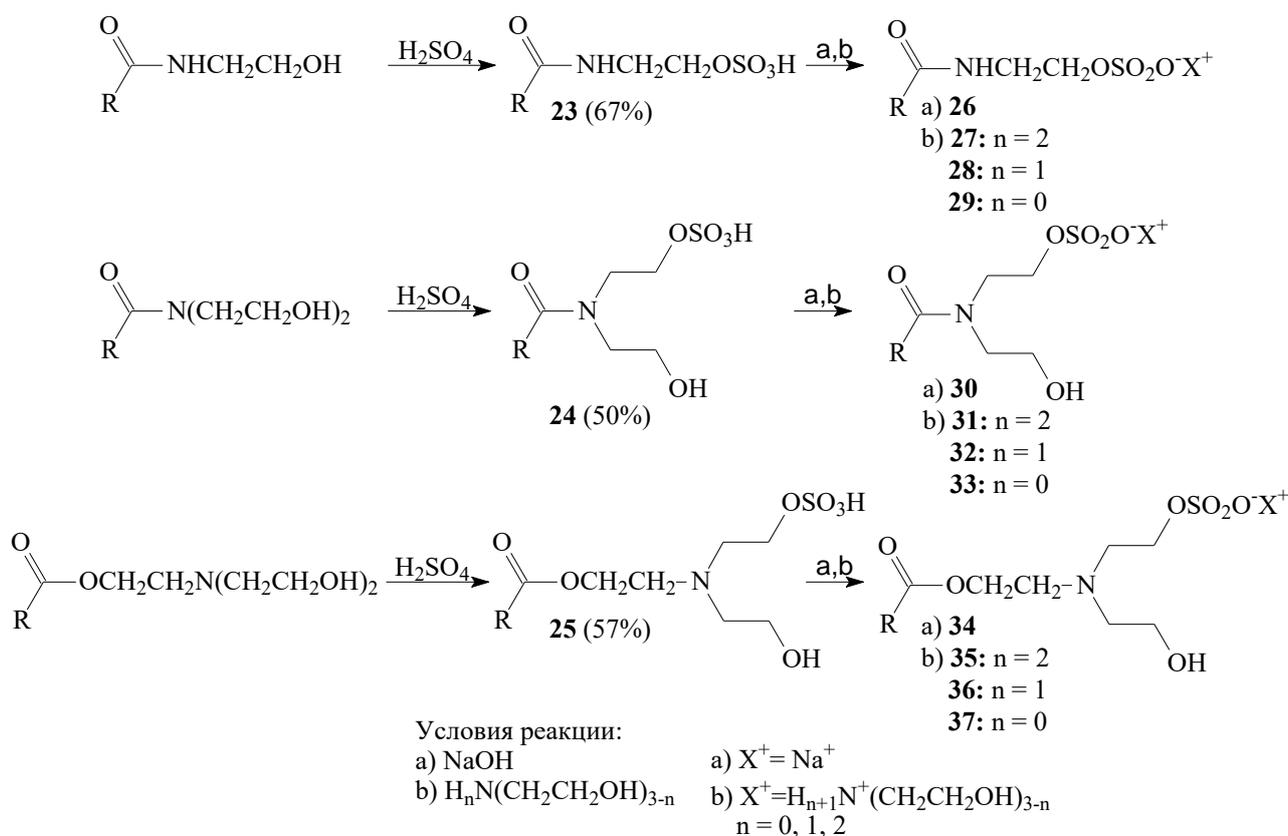
Рисунок 5 – ИК-спектры моно-, диэтаноламидов и триэтаноламиновых эфиров ЖКТМ.

В спектре этаноламидов ЖКТМ (рис.5) отсутствует полоса поглощения, соответствующая карбоксильной группе (1706 см<sup>-1</sup>), наблюдаются полосы при 1644-1622 см<sup>-1</sup> («I амидная полоса»), при 1556–1566 см<sup>-1</sup> («II амидная полоса»). На спектре эфира

триэтаноламина и ЖКТМ пик  $1737\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в сложных эфирах.

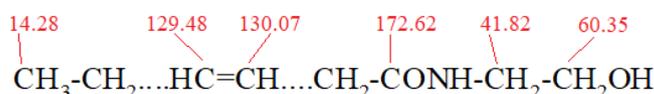
При взаимодействии моно-, диэтаноламидов и триэтаноламиновых эфиров ЖКТМ с 20 % раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  образуются сульфаты **23-25** (схема 5). Сохранение значения йодного числа для исходных этаноламидов и продуктов сульфатирования, неизменность соотношения интегральных значений сигналов протонов  $\text{CH}_3$ - групп к  $\text{-CH}_2$ - свидетельствует о том, что реакция протекает только по гидроксильной группе, не затрагивая двойные связи  $\text{C}=\text{C}$  ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав ЖКТМ.

Схема 5



В инфракрасном спектре сульфатированных продуктов наблюдаются полосы поглощения характерные для валентных и деформационных колебаний сульфогрупп при  $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  и  $720\text{--}500\text{ см}^{-1}$ .

Строение полученных этаноламидов и эфиров ЖКТМ и их сульфатов доказано с помощью спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис.6).

Рисунок 6 – Значения химических сдвигов ЯМР  $^{13}\text{C}$  для моноэтаноламидов ЖКТМ.

На основе сульфатированных этаноламидов ЖКТМ синтезированы с применением 20 %-ного водного раствора NaOH, моно-, ди- и триэтаноламинов новые анионактивные ПАВ.

## **5. Испытания полученных реагентов в качестве понизителей поверхностного натяжения**

Использование ПАВ в различных технологиях для увеличения нефтеотдачи является наиболее желательным с точки зрения сохранения коллекторских свойств продуктивного пласта и влияния на процесс добычи нефти. ПАВ снижает межфазное натяжение воды на границе с нефтью. При низком межфазном натяжении капли нефти легко деформируются и фильтруются через поры, что увеличивает скорость перемещения нефти в пласте. Кроме того, когда концентрация ПАВ выше, чем критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), низкое межфазное натяжение раствор/нефть будет способствовать растворению капли нефти в растворе ПАВ. Добавление ПАВ в воду за счет уменьшения поверхностного натяжения может уменьшить контактный угол смачивания, то есть увеличивает смачиваемость породы и воды. Комбинация гидрофилизации и снижения межфазного натяжения приводит к значительному ослаблению адгезии нефти к поверхности породы.

Синтезированные АПАВ были протестированы в качестве понизителей поверхностного натяжения на границе раздела фаз керосин/вода. Исследования проводили стандартным сталагмометрическим способом, основанным на измерении числа капель керосина при его истечении из иглы сталагмометра, проходящей через слой раствора ПАВ в воде.

Известно, что сложные эфиры сахарозы жирных кислот снижают межфазное натяжение на границе раздела фаз. И в первую очередь, это характерно для производных длинноцепочечных жирных кислот. В связи с этим получено новое ПАВ с выходом 88% на основе сахарозы и промышленно доступного масла Крамбе, которое в отличие других доступных масел растительного происхождения содержит 58-60% эруковой кислоты, в структуру которой входит длинноцепочечный гидрофобный радикал  $C_{21}H_{42}$ . С целью определения возможности использования полученного образца в качестве ПАВ в нефтедобывающей промышленности изучили его поверхностное натяжение (рис.7).

Экспериментальные данные по зависимости поверхностного натяжения на границе вода-керосин от концентрации показали (рис.7), что полученный ПАВ (смесь эфиров моно- и дисахаридов элаидиновой и эруковой кислот в соотношении ~ 1:1) снижает поверхностное

натяжение в концентрации 0.3% до 28.0 мН/м<sup>1</sup> и может найти применение в качестве реагента для интенсификации нефтедобычи.

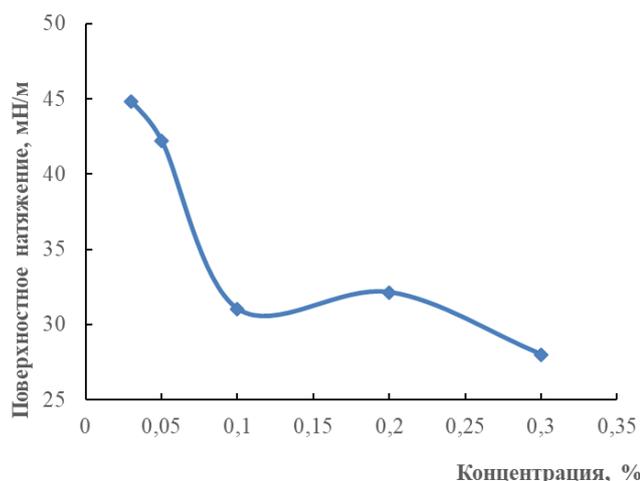


Рисунок 7 – Зависимость поверхностного натяжения на границе вода/керосин от концентрации ПАВ, полученного на основе триглицеридов масла Крамбе и сахарозы

Так как, нефтепромысловые реагенты не должны вызывать солеотложение кальциевых солей из пересыщенных водных растворов, мы изучили влияние эфиров сахарозы **3b-5b**, содержащих ацильный фрагмент  $C_{17}H_{35}CO$ , на процесс кристаллизации карбоната кальция. Тестирование смеси моно-**3b**, **4b** и дисахарида **5b** в соотношении 1:1:3.9 на ингибирования солеотложения методом капиллярного тестирования при температуре 80 °С показало, что при концентрации 50 мг/л реагент практически полностью ингибирует процессы солеотложения  $CaCO_3$  и его эффективность составляет ~ 95 %. В капилляре при пропускании минерализованной воды в течение всего эксперимента не происходит отложение кристаллов карбоната кальция.

Из литературы известны данные о том, что АПАВ на основе солей сульфатированных жирных кислот демонстрируют достаточно высокую поверхностную активность. С целью определения возможности использования полученных новых сульфатированных производных природных жирных кислот в качестве «жертвенных» реагентов для повышения нефтеотдачи изучили зависимость изменения межфазного поверхностного натяжения на границе фаз керосин/вода под их влиянием.

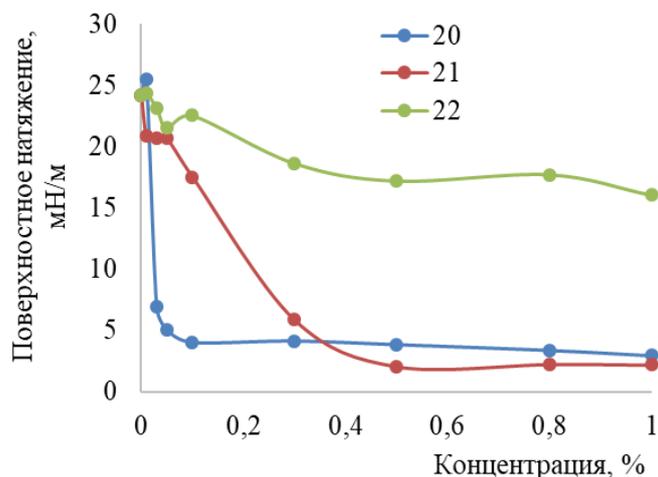


Рисунок 8 – Изотермы поверхностного натяжения для моноэтаноламидов (20), диэтаноламидов (21) и триэтаноламиновых эфиров ЖКТМ (22) на границе раздела фаз керосин/вода

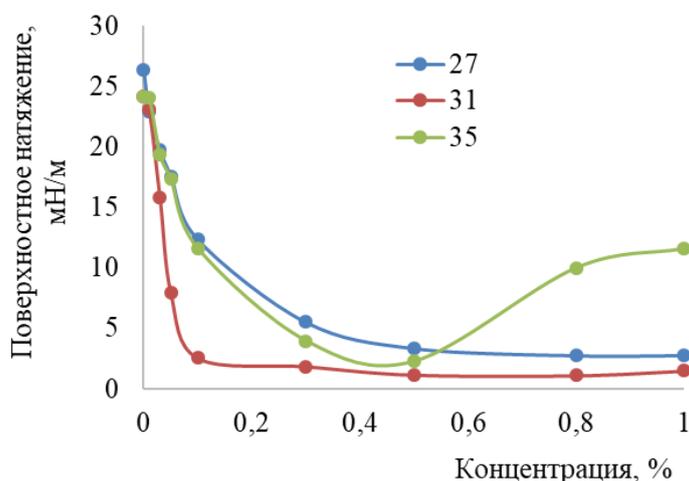


Рисунок 9 – Изотерма поверхностного натяжения для моноэтаноламмонийных солей сульфатированных моноэтаноламидов (27), диэтаноламидов (31) и триэтаноламиновых эфиров ЖКТМ (35).

Таблица 2 – Результаты тестирования синтезированных АПАВ в качестве понизителя поверхностного натяжения.

Реагент	Растворимость в		Значения из изотермы поверхностного натяжения		
	воде	метаноле	ККМ, %	$\sigma$ при ККМ, мН/м	$\sigma$ при концентрации 1%, мН/м
11	+	+ -	0,5	23,44	27,80
12	+	+	Нет перегиба		26,11
13	+ -	+	Нет перегиба		27,22
14	+ -	+	0,5	23,59	23,73
15	+	+	0,5	19,42	26,27
16	+	+	0,25	33,49	32,23
18 a	+ -	+	Нет перегиба		21,06

<b>19 a</b>	+	+	0.3	27.24	5.4
<b>18 b</b>	+	+	0.3	19.56	7.3
<b>18 c</b>	+-	+	0.3	7.63	11.39
<b>18 d</b>	+-	+	0.3	16.20	4.66
<b>20</b>	+-	++	0.05	5.07	2.96
<b>26</b>	+	-	0.3	22.5	18.62
<b>27</b>	+	+	0.3	5.53	2.79
<b>28</b>	+	+	0.3	8.85	4.9
<b>29</b>	+	+	0.5	15.67	14.12
<b>21</b>	+-	++	0.3	5.9	2.92
<b>30</b>	+	-	0.5	2.89	13.25
<b>31</b>	+	+	0.1	2.56	1.50
<b>32</b>	+	+	0.3	14.24	11.87
<b>33</b>	+	+	0.1	12.96	7.46
<b>22</b>	+	+	Нет перегиба		16.05
<b>34</b>	+	-	Нет перегиба		2.79
<b>35</b>	+	+	0.4	3.5	11.6
<b>36</b>	+	+	0.5	2.87	12.28
<b>37</b>	+-	+	0.5	8.96	20.52
<b>38</b>	+	+	0.05	2.71	3.39
<b>39</b>	+	+	0.03	4.65	2.09
<b>40</b>	+	+	0.05	5.04	2.61

Данные экспериментов по зависимости поверхностного натяжения на границе керосин-вода от концентрации показали (табл. 2), что полученные АПАВ на основе сульфатированных эфиров глицерил олеата и олеата диэтиленгликоля снижают поверхностное натяжение в концентрации 0.5% до 19.4 мН/м<sup>-1</sup> и могут быть использованы в качестве «жертвенных» ПАВ для интенсификации нефтедобычи. Более выраженную эффективность показали соли сульфатированного эфира олеиновой кислоты. Полученные продукты снижают поверхностное натяжение в концентрации 0.3% до 7.63 мН/м<sup>-1</sup>. Среди сульфатированных амидов ЖКТМ наиболее эффективными ПАВ (со значениями поверхностного натяжения 2.56-3.5 мН/м при ККМ при концентрациях 0.1-0.5 %) являются моно-, диэтаноламмонийные соли сульфатированных диэтаноламидов ЖКТМ и триэтаноламмонийные производные эфиров ЖКТМ.

## **6. Испытания полученных реагентов в качестве ингибиторов углекислотной коррозии**

Применение ингибиторов коррозии является одним из самых эффективных способов борьбы с коррозией нефтепромыслового оборудования в различных агрессивных средах. Агрессивность водной фазы зависит от ее химического состава (содержание растворенных солей, pH, наличия кислорода, углекислого газа и сероводорода), парциального давления газов, температуры, скорости и характера нефтегазового потока.

Известно, что органические соединения, содержащие гетероатомы (фосфор, сера,

окислород и азот) способны ингибировать коррозию. Их эффективность объясняется наличием неподеленной пары электронов и пи-электронов в молекуле, благодаря чему они сорбируются на поверхности металла. Адсорбция таких соединений на поверхности нефтепромыслового оборудования блокирует активные центры и снижает скорость коррозии.

Эксперименты по коррозии проводили в соответствии с ГОСТ Р 9.905-2007 с использованием образцов углеродистой стали 20. Гравиметрические испытания проводили в стеклянных циркуляционных ячейках объемом 600 мл, снабженных перемешивающим устройством. В качестве минерализованной среды применяли водный раствор модели пластовой воды характерной для условий Узеньского месторождения следующего ионного состава:  $\text{Ca}^{2+}$  – 1621,  $\text{Mg}^{2+}$  – 195,  $\text{Na}^+$  – 17885,  $\text{Cl}^-$  – 30701,  $\text{HCO}_3^-$  – 535 мг/л (общая минерализация 50936 мг/л), приготовленных из солей  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Для вытеснения кислорода из минерализованной среды барботировали углекислый газ до начала эксперимента в течение 30 мин. Время эксперимента по коррозии составляло 6 ч (таб. 3).

Таблица 3 – Данные эффективности ингибирования углекислотной коррозии синтезированными соединениями

Ингибитор	№ пласт.	Площадь, м <sup>2</sup>	Масса до испытания m <sub>1</sub> , г	Масса после испытания m <sub>2</sub> , г	Потеря массы Δm, г	Скорость коррозии V <sub>k</sub> , г/(м <sup>2</sup> *ч)	Скорость коррозии V <sub>k</sub> ср., г/(м <sup>2</sup> *ч)	vK*1, 12 (мм/год)	Z, %
<b>Фон</b>	1	0.001154	6.7796	6.7633	0.0163	2.3542	2.3702	2.6546	-
	2	0.001118	6.4108	6.3945	0.0163	2.4290			
	3	0.001139	6.3732	6.3573	0.0159	2.3273			
<b>20</b>	1	0.001111	6.3316	6.3290	0.0026	0.3902	0.4656	0.5215	80.4
	2	0.001112	6.2596	6.2559	0.0037	0.5545			
	3	0.001069	5.8147	5.8118	0.0029	0.4521			
<b>26</b>	1	0.001113	6.3211	6.3196	0.0015	0.2246	0.2635	0.2952	88.9
	2	0.001111	6.2413	6.2396	0.0017	0.2551			
	3	0.001072	5.8006	5.7986	0.0020	0.3110			
<b>27</b>	1	0.001113	6.0858	6.0840	0.0018	0.2695	0.2664	0.2983	88.8
	2	0.001068	5.7800	5.7785	0.0015	0.2341			
	3	0.001071	5.8853	5.8834	0.0019	0.2955			
<b>28</b>	1	0.001138	6.3222	6.3199	0.0023	0.3369	0.4568	0.5116	80.7
	2	0.001121	6.4592	6.4559	0.0033	0.4908			
	3	0.001106	6.1544	6.1508	0.0036	0.5426			
<b>29</b>	1	0.001151	6.6218	6.6158	0.0060	0.8686	0.8789	0.9844	62.9
	2	0.001066	5.7163	5.7108	0.0055	0.8597			
	3	0.001119	6.5774	6.5713	0.0061	0.9085			
<b>21</b>	1	0.001114	6.1126	6.1099	0.0027	0.4040	0.5035	0.5640	78.8
	2	0.001067	5.8014	5.7974	0.0040	0.6246			
	3	0.001072	5.9021	5.8990	0.0031	0.4821			
<b>30</b>	1	0.001122	6.7611	6.7584	0.0027	0.4010	0.3314	0.3712	86.0
	2	0.001096	5.9682	5.9660	0.0022	0.3345			
	3	0.001159	6.7101	6.7083	0.0018	0.2588			

31	1	0.001124	6.5344	6.5329	0.0015	0.2225	0.2853	0.3195	88.0
	2	0.001075	5.9405	5.9387	0.0018	0.2791			
	3	0.001129	6.6980	6.6956	0.0024	0.3543			
32	1	0.001139	6.3034	6.2994	0.0040	0.5856	0.6300	0.7056	73.4
	2	0.001118	6.4366	6.4323	0.0043	0.6410			
	3	0.001105	6.1294	6.1250	0.0044	0.6634			
33	1	0.001151	6.5953	6.5860	0.0093	1.3469	1.3954	1.5629	41.1
	2	0.001064	5.6893	5.6804	0.0089	1.3935			
	3	0.001118	6.5500	6.5403	0.0097	1.4459			
22	1	0.001123	6.7136	6.7110	0.0026	0.3858	0.3350	0.3752	85.9
	2	0.001095	5.9336	5.9318	0.0018	0.2740			
	3	0.001158	6.6736	6.6712	0.0024	0.3453			
34	1	0.001123	6.7325	6.7302	0.0023	0.3414	0.3171	0.3551	86.6
	2	0.001096	5.9467	5.9443	0.0024	0.3650			
	3	0.001157	6.6873	6.6856	0.0017	0.2449			
35	1	0.001150	6.5761	6.5746	0.0015	0.2173	0.2704	0.3028	88.6
	2	0.001064	5.6698	5.6682	0.0016	0.2507			
	3	0.001117	6.5283	6.5260	0.0023	0.3432			
36	1	0.001110	6.0479	6.0458	0.0021	0.3154	0.3447	0.3861	85.5
	2	0.001064	5.7411	5.7391	0.0020	0.3134			
	3	0.001069	5.8504	5.8478	0.0026	0.4054			
37	1	0.001111	6.2783	6.2708	0.0075	1.1256	1.0917	1.2227	53.9
	2	0.001124	6.6272	6.6199	0.0073	1.0826			
	3	0.001125	6.6469	6.6397	0.0072	1.0669			

Как видно из приведенных данных, моноэтаноламиды ЖКТМ и триэтаноламиновые эфиры ЖКТМ проявляют высокую антикоррозионную активность в минерализованной углекислотной среде, обеспечивая защитный эффект 80-86 % для условий Узеньского месторождения. Среди сульфатированных производных наиболее перспективными оказались натриевые, моно-, диэтаноламмонийные соли амидов ЖКТМ и триэтаноламмонийная соль эфиров ЖКТМ с эффективностью более 86 %.

Таким образом, нами получены новые неионогенные ПАВ на основе масла Крамбе, эфиров пальмитиновой, стеариновой кислот и сахарозы, а также анионоактивные ПАВ на основе жирных кислот таллового масла, эфиров олеиновой кислот и этаноламинов, которые могут выступать в качестве полифункциональных реагентов при разработке нефтегазовых месторождений и добыче нефти. Синтезированные соединения обладают свойствами не только понизителей поверхностного натяжения, но и эффективных ингибиторов углекислотной коррозии и солеотложения.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан новый каталитический способ получения сложных моно- и диэфиров сахарозы переэтерификацией эфиров жирных кислот. Реакция протекает селективно по гидроксиметиленовым фрагментам, находящимся в 6- или/и 6'-положениях  $\alpha$ -D-глюкопиранозил- $\beta$ -D-фруктофуранозида, не затрагивая гидроксигруппы при 1',2',3',4',4'-атомах углерода. Установлено активирующее влияние карбоната цезия на каталитические свойства алюмосиликатных цеолитов в процессе переэтерификации метиловых эфиров жирных кислот. Исследование физико-химических свойств полученных сложных эфиров сахарозы показало, что в концентрациях 0.1-0.3% понижают поверхностное натяжение на границе вода-керосин, ингибируют солеотложение карбоната кальция с эффективностью ~95 и перспективны для применения в качестве неионогенных «зеленых» поверхностно-активных веществ при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений.

2. Предложена новая методика получения этаноламмонийных солей сульфэфиров моноолеинатов глицерина и диэтиленгликоля, тестирование которых продемонстрировало, что в концентрациях 0.5-0.8% они эффективно снижают поверхностное натяжение на границе керосин-вода.

3. На основе сульфатированных этаноламидов и триэтаноламиновых эфиров ЖКТМ путем нейтрализации сульфэфиров 20 % раствором NaOH, моно-, ди- и триэтанолaminaми получены новые анионные поверхностно-активные вещества.

4. Анализ изотерм поверхностного натяжения для синтезированных соединений показал, что наиболее эффективными ПАВ (со значениями поверхностного натяжения 2.56-3.5 мН/м при ККМ при концентрациях 0.1-0.5 %) являются моно-, диэтанолламмонийные соли сульфатированных диэтаноламидов ЖКТМ и триэтанолламмонийные производные эфиров ЖКТМ.

5. Установлено, что моноэтаноламиды и триэтаноламиновые эфиры ЖКТМ проявляют себя в качестве ингибиторов углекислотной коррозии для условий Узеньского месторождения с эффективностью 80-86 %. Среди сульфатированных производных наиболее перспективными оказались натриевые, моно- и диэтанолламмонийные соли сульфатированных амидов ЖКТМ, а также триэтанолламмонийные соли эфиров ЖКТМ с эффективностью более 86 %.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Муфтеева, Н.Т. Получение эфиров сахарозы и жирных кислот в присутствии модифицированных карбонатом цезия цеолитов / Киреева Д.Р., Муфтеева Н.Т., Файзуллина С.С., Власова Л.И., Телин А.Г., Докичев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2022. – Т. 65. – Вып. 1. – С. 92-100.
2. Муфтеева, Н.Т. Синтез доступных ингибиторов углекислотной коррозии на основе амидов и эфиров жирных кислот таллового масла / Баянов Р.Р., Муфтеева Н.Т., Фахреева А.В., Сергеева Н.А., Рагулин В.В., Ахметханов Р.М., Телин А.Г., Докичев В.А. // Баш. Хим. Ж. – 2023. – Т. 30. – № 4. (принята к публикации, подтверждающая справка из редакции №264 от 31.08.2023).

*Статьи и тезисы докладов в сборниках материалов конференции:*

3. Рахимова, Н.Т. Синтез фосфорилированных и сульфатированных проихводных полисахаридов / Рахимова Н.Т., Бадамшин А.Г. // Материалы XI Всероссийской научной интернет-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии». – Уфа, 2017 г. – С. 72-74.
4. Рахимова, Н.Т. Разработка метода синтеза неионогенного пав на основе сахарозы / Рахимова Н.Т. // V Международная молодежная научно-практическая школа-конференция «Актуальные вопросы современного химического и биохимического материаловедения». – Уфа, 2018 г. – С. 223-224.
5. Рахимова, Н.Т. Влияние натрий-карбоксиметилцеллюлозы на ингибирование газогидратообразования / Рахимова Н.Т., Латыпова Д.Р., Волошин А.И., Гусаков В.Н., Докичев В.А. // VIII Международная научно-практическая конференция «Практические аспекты нефтепромышленной химии». – Уфа, 2018 г. – С. 107-109.
6. Рахимова, Н.Т. Разработка новых нефтепромышленных реагентов на основе полисахаридов / Рахимова Н.Т., Манауре Д.А., Телин А.Г., Докичев В.А. // VI Международная (XIV Всероссийская) научно-практическая конференция Нефтепромышленная химия. – Москва, 2019 г. – С. 56-57.
7. Рахимова, Н.Т. Каталитический метод синтеза сложных эфиров сахарозы в присутствии цезий содержащих цеолитов / Рахимова Н.Т., Мусин Ф.Ф., Докичев В.А. // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2019 г. – С. 275.
8. Муфтеева, Н.Т. Оценка влияния «жертвенных ПАВ» на динамическую адсорбцию компонентов коктейлей ПАВ, используемых для доизвлечения остаточной нефти / Фахреева А.В., Муфтеева Н.Т., Телин А.Г., Сафаров Ф.Э., Сафаров Э.Ф. // II Международная научно-

техническая сессия «Химические методы увеличения нефтеотдачи: от идеи к полномасштабной реализации». – Казань, 2023 г. – С. 72-73.

9. Муфтеева, Н.Т. Положительная роль жертвенных пав при моделировании воздействия композиций пав на продуктивный коллектор. Визуализация микроэмульсий и определение эффекта динамического запираения прямых микроэмульсионных систем / Муфтеева Н.Т., Фахреева А.В., Ахметов А.Т., Валиев А.А., Гизатуллин Р.Ф., Рахимов А.А., Сафаров Ф.Э., Телин А.Г. // Международная научно-практическая конференция «Технологии разработки месторождений и моделирование процессов в нефтегазодобыче», к 95-летию академика Азата Мирзаджанзаде. – Уфа, 2023 г. С. 171-173.