

На правах рукописи

Соляникова Наталья Александровна

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОНОАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
C₁ - C₅ В СИСТЕМЕ «УГЛЕВОДОРОД/ВОДА» И АДСОРБЦИЯ ИХ
НА КРЕМНЕЗЕМЕ И ПРИРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Тюмень - 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат технических наук
Мазаев Владимир Владимирович

Официальные оппоненты: **Щипанов Владимир Павлович**
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Тюменский
государственный нефтегазовый университет»,
профессор кафедры переработки нефти и газа

Кураева Юлия Геннадьевна
кандидат химических наук, Федеральное
государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования «Самарский государственный
университет», старший преподаватель кафедры
физической химии и хроматографии

Ведущая организация: Открытое акционерное общество
«Сургутнефтегаз» Сургутский научно-
исследовательский и проектный институт
«СургутНИПИнефть» Тюменское отделение
«СургутНИПИнефть»

Защита состоится «01» июля 2014 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д212.274.11 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15 а, аудитория 410.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» и на сайте <http://d21227411.utmn.ru/defenses/year/2014>

Автореферат разослан « » мая 2014 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук

Нестерова Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования

В настоящее время реагенты, обладающие поверхностно-активными свойствами эффективно применяются при разработке нефтяных месторождений. Основное назначение реагентов такого типа при воздействии на пласт заключается в улучшении смачивания поверхности породы водой и увеличении коэффициента вытеснения нефти.

На протяжении многих лет внимание исследователей было направлено на разработку и использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих высокой поверхностной активностью на поверхности раздела фаз «нефть/водный раствор». При этом не в полной мере учитывался факт потери ПАВ за счет высокой адсорбции на поверхности породы и термодеструкции в условиях повышенных температур. Таким образом, повышение эффективности вытеснения нефти при использовании реагентов поверхностно-активного типа возможно за счет оптимального сочетания их поверхностной активности, низкой адсорбции на поверхности пород и высокой термостабильности в пластовых условиях.

Решение перечисленных выше проблем возможно при использовании доступных органических растворителей, обладающих дифильным строением молекул и поверхностно-активными свойствами, например, спиртов или простых эфиров. Однако, большинство спиртов преимущественно растворимы либо в водной, либо в органической фазе, поэтому трудно выбрать реагент, обладающий максимальной эффективностью при вытеснении нефти.

В связи с этим значительный практический и теоретический интерес представляет использование в качестве модельных реагентов для вытеснения нефти моноалкиловых эфиров этиленгликоля (целлозольвов), способных к распределению в водной и органических фазах. Однако до настоящего времени поверхностно-активные свойства, распределение в системах «нефть/водный раствор» и адсорбционная активность на сорбентах различного типа для таких соединений практически не изучены.

Цель и задачи работы. Цель данного исследования состоит в установлении закономерности распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля (МАлкЭЭГ) с углеводородными радикалами $C_1 - C_5$ нормального строения в системе «углеводород/вода», их адсорбции на поверхности кремнезема и природных носителей и исследовании влияния эфиров на эффективность вытеснения нефти из пористых сред. В

соответствии с поставленной целью были определены *задачи исследования*:

- изучение влияния длины углеводородного радикала и концентрации МАлкЭЭГ на характер их распределения при различных температурах в системе «углеводород/вода»;
- изучение фазового состояния системы «углеводород/МАлкЭЭГ/вода» при различных температурах;
- определение значений теплоты адсорбции и изотерм адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля на поверхности модельных сорбентов и керна Барсуковского месторождения Западной Сибири;
- изучение влияния физико-химических свойств моноалкиловых эфиров этиленгликоля на их эффективность при вытеснении углеводородов из пористых сред.

Научная новизна:

- Установлено, что коэффициент распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля с длиной углеводородного радикала $C_1 - C_5$ нормального строения в системе «углеводород (гексан, гептан, додекан)/вода» не является постоянной величиной и зависит от температуры системы и концентрации эфира.
- Впервые построены тройные диаграммы состояния системы «углеводород/вода» в присутствии МАлкЭЭГ при различных температурах.
- Впервые определены значения теплот и характер адсорбции МАлкЭЭГ на поверхности искусственных носителей (гидрофильного и гидрофобного) и поверхности керна Барсуковского месторождения Западной Сибири.
- Установлено, что максимальной эффективностью при вытеснении углеводородов среди МАлкЭЭГ нормального строения с длиной углеводородного радикала $C_1 - C_5$ обладают составы на основе монобутилового эфира этиленгликоля (бутилцеллозольва).

Практическая значимость. Полученные результаты лабораторных исследований позволяют сформулировать основные положения научного подхода к подбору эффективных растворителей (агентов), применяемых при извлечении углеводородов из пород-коллекторов. Установлено, что агент должен удовлетворять следующим требованиям: обладать неограниченной растворимостью в углеводородах и высокой растворимостью в воде; смесь «углеводород/растворитель/вода» должна иметь максимальную область гомогенности при заданной температуре; значение величины теплоты адсорбции растворителя на поверхности керна должно быть меньше или сопоставимо с теплотой адсорбции воды и

меньше значения для вытесняемого углеводорода. Доказана эффективность применения моноалкиловых эфиров этиленгликоля в качестве компонентов составов для увеличения нефтеотдачи пластов месторождений Западной Сибири при проведении фильтрационных экспериментов на линейных моделях керна Барсуковского месторождения.

На защиту выносятся следующие положения:

- Анализ фазового распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля ряда $C_1 - C_5$ в системах «углеводород/эфир/вода» при различных температурах.
- Результаты исследования характера и величин теплоты адсорбции МАлкЭЭГ $C_1 - C_5$ на поверхности кремнезема и керна Барсуковского нефтяного месторождения Западной Сибири.
- Результаты и обсуждение модельных экспериментов по изучению нефтевытеснения при использовании моноалкиловых эфиров этиленгликоля ряда $C_1 - C_5$.

Достоверность результатов обеспечивается применением комплексной методики опытно-экспериментального исследования, хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных и подтверждается соответствием современным теоретическим представлениям химии.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены на Всероссийском симпозиуме «Хроматография и хроматографические приборы» (Москва, 2004), Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 2005); X международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (Москва, 2006), IX научно – практической конференции «Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО» (Ханты–Мансийск, 2006), Международном научном симпозиуме «Теория и практика применения методов увеличения нефтеотдачи пластов» (Москва, 2007), Внутривузовском смотре-конкурсе «Лучшие выпускные квалификационные работы 2008 года» (Тюмень, 2009).

Публикации. Материалы диссертационного исследования опубликованы в 8 печатных работах, из них 4 статьи в рецензируемых научных изданиях.

Личный вклад автора заключается в участии совместно с руководителем в постановке задач, решаемых в диссертационной работе, и выборе объектов исследования. Результаты, представленные в работе, получены автором лично, либо непосредственно при его участии.

Структура и объем работы. Диссертация включает содержание, введение, пять глав, выводы, список литературы. Работа изложена на 161 странице, содержит 43 рисунка, 13 таблиц. Список литературы насчитывает 125 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель работы, задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор научно-технической литературы, посвященный проблеме распределения органических растворителей в системах «углеводород/вода» и характеру его влияния на двухфазную фильтрацию жидкостей в капиллярах и пористых средах. Представлены методы исследования характера распределения органических растворителей в двухфазных системах (определение коэффициентов распределения, построение тройных диаграмм состояния) и их адсорбционных характеристик на поверхности твердых носителей. Рассмотрены адсорбционные процессы, протекающие на поверхности минеральных носителей в присутствии воды и углеводородов. Приведены результаты исследований по регулированию процессов двухфазной фильтрации жидкостей в пористых средах с использованием полярных органических растворителей.

Во второй главе приведены этапы выполнения работы, представлен комплекс исследуемых показателей и методы их определения. В соответствии с поставленными задачами для проведения исследований выбраны реагенты и материалы, определены их основные характеристики.

В качестве органических растворителей – агентов для вытеснения нефти были выбраны моноалкиловые эфиры этиленгликоля с углеводородными радикалами $C_1 - C_5$ нормального строения, отличающиеся растворимостью в воде и углеводородах. В качестве водной фазы использовали дистиллированную воду; в качестве углеводородной фазы – углеводороды нормального строения (гексан, гептан, додекан), керосин и нефть Барсуковского месторождения. Исследование адсорбционных свойств моноалкиловых эфиров этиленгликоля проводили на кремнеземе Силохром С - 80 (гидрофильный сорбент), CHROMATON NAW-DMCS, пропитанном 15 % APIEZON L (гидрофобный сорбент) и на образцах объекта отложений низов покурской свиты Барсуковского месторождения, подготовленных различными способами: керн I типа – высушенный при 110 °С нефтесодержащий керн; керн II типа – экстрагированный спирто-толуольной смесью и высушенный при 110 °С;

керна III типа – экстрагированный спирто-толуольной смесью и прокаленный при 425 °С.

Исследования состояния системы «углеводород/вода» в присутствии моноалкиловых эфиров этиленгликоля (определение коэффициентов распределения, построение тройных фазовых диаграмм) проводили на примере модельных систем, содержащих воду, эфир и углеводород (гексан, гептан, додекан). Эксперименты проводили при температурах 25, 50 и 75 °С в термостатируемой ячейке, в которую вносили равные объемы воды, углеводорода и расчетное количество эфира ($V_{\text{смеси}} = 10,0$ мл).

Для определения коэффициента распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля между водной и углеводородной (гексан, гептан, додекан) фазами использовали системы с содержанием эфира 0,05 - 20,0 %масс. Определение эфира этиленгликоля в водной и углеводородной фазах проводили газохроматографическим методом на хроматографе «Кристалл – 2000 М» с кварцевой капиллярной колонкой с иммобилизированной фазой FFAP (полиэтиленгликоль, терминированный 2,4-нитрофталевой кислотой), программируемый температурный режим 65 - 170 °С, детектор – ПИД, газ носитель – аргон.

Для построения фазовых диаграмм состояния ограниченно растворимых жидкостей исследовали системы, приготовленные по той же методике, с содержанием эфира 0,0 - 75,0 %масс. Определение концентрации компонентов водной и органической фаз смеси «углеводород/МАлкЭЭГ/вода» проводили методом газовой хроматографии на хроматографе «Цвет – 500» на насадочной колонке (сорбент - Porapak Q), детектор – катарометр, газ - носитель – гелий. Исследования проводили при изотермическом режиме ($T = 180$ °С), состав системы определяли с помощью проявительных хроматограмм. Для построения трехфазных диаграмм с областью расслаивания использовали специальную программу edstate 3D, которая основана на графическом методе построения диаграмм Гиббса и Розебума.

Межфазное натяжение между водной и органической фазами определяли сталагмометрическим способом при 25 °С. В качестве водной фазы использовали воду или водные растворы моноалкиловых эфиров этиленгликоля $C_1 - C_5$, в качестве углеводородной фазы - додекан или растворы моноалкиловых эфиров этиленгликоля $C_1 - C_5$ в додекане при концентрациях МАлкЭЭГ 0,5; 1,0; 5,0; 20,0 %масс.

Исследование адсорбционных свойств моноалкиловых эфиров этиленгликоля проводили газохроматографическим методом на хроматографе «ЛХМ – 80», детектор – катарометр, газ-носитель – гелий в интервале температур 120 – 160 °С. Для экспериментов использовали

насадочные колонки с гидрофильным (Силохром С - 80) и гидрофобным (CHROMATON NAW-DMCS, пропитанный 15 % APIEZON L) сорбентами и образцами керна I, II и III типов. Дифференциальную теплоту адсорбции рассчитывали по формуле: $Q_a = 2,3R \cdot \lg \alpha$, [кДж/моль]. Для определения изотерм адсорбции использовали метод проявительных хроматограмм, построение соответствующих графиков проводили в координатах a_i от c_i .

Эксперименты по оценке коэффициентов вытеснения нефти при использовании моноалкиловых эфиров этиленгликоля $C_1 - C_5$ проводили на насыпных моделях пласта (кварцевый песок, керн Барсуковского месторождения) с использованием модели нефти (керосин) и нефти Барсуковского месторождения. Газопроницаемость моделей измеряли при градиентах давления $(1 - 100) \cdot \text{КПа}$ на установке типа ГК - 05, входящей в комплект аппаратуры для исследования проницаемости кернов типа УИПК.

Исследование фильтрационных характеристик насыпных моделей пласта проводили в соответствии с «Методикой проведения лабораторных исследований по вытеснению нефти химреагентами» путем закачки оторочки реагента объемом 5,0% от $V_{пор}$ в модель с остаточной «нефтенасыщенностью» с последующей фильтрацией воды при $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$. Оценочный коэффициент вытеснения углеводорода $K_{выт}$ рассчитывали как суммарный объем углеводорода, извлеченного из модели пласта за счет прокачки воды и реагента с учетом его распределения в системе «углеводород/вода».

Для обработки экспериментальных данных использовали методы математической статистики и математического моделирования.

В третьей главе приведены результаты экспериментов по определению коэффициентов распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля нормального строения $C_1 - C_5$ в системе «углеводород (гептан, додекан)/вода» при различных температурах. Коэффициент распределения рассчитывали как отношение равновесных концентраций эфира в органической и водной фазах:

$$K_p = C_{эф}^{орг} / C_{эф}^{вод}$$

На примере системы «додекан/МАлкЭЭГ/вода» показано, что при температурах 25 и 50 $^\circ\text{C}$ в области низких концентраций эфиры с алкильными радикалами $C_1 - C_4$ находятся преимущественно в водной фазе и имеют значения K_p меньше единицы ($\lg K_p < 0$). Для амилового эфира этиленгликоля преобладает растворимость в органической фазе, значение K_p больше единицы ($\lg K_p > 0$) (рис. 1).

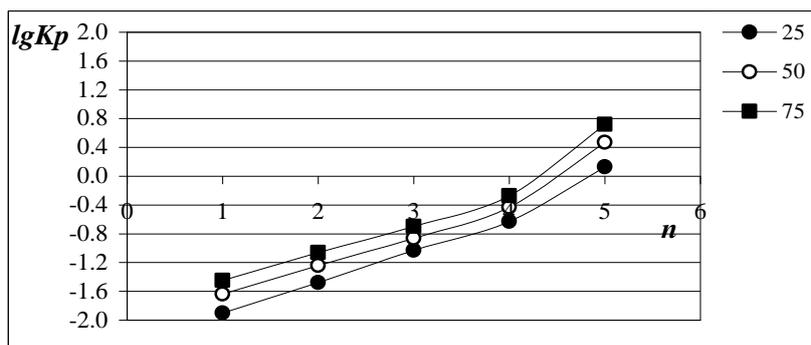


Рисунок 1. Зависимость логарифма коэффициента распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля $C_1 - C_5$ в системе «додекан/вода» от длины углеводородного радикала (n) при концентрации 0,5 % масс. и температуре 25, 50 и 75 °С.

Установлено, что в области низких концентраций при температуре 25 °С моноалкиловые эфиры этиленгликоля $C_1 - C_4$ преимущественно находятся в водной фазе, моноамиловый эфир этиленгликоля (C_5) – в органической. С ростом температуры возрастает растворимость эфиров этиленгликоля в органической фазе. При 50 °С монобутиловый эфир этиленгликоля (C_4) распределяется предпочтительно в додекане, аналогично монопропиловому эфиру этиленгликоля при 75 °С.

Исследования показали, что коэффициент распределения эфиров этиленгликоля в водной и органической фазах зависит от температуры и концентрации реагента, что, по-видимому, связано с различным характером распределения молекул эфира в объеме фаз и на поверхности их раздела, а также образованием ассоциатов с молекулами воды. Влияние концентрации эфиров этиленгликоля на коэффициент распределения в системе «углеводород/вода» рассмотрено на примере монобутилового эфира этиленгликоля (рис. 2).

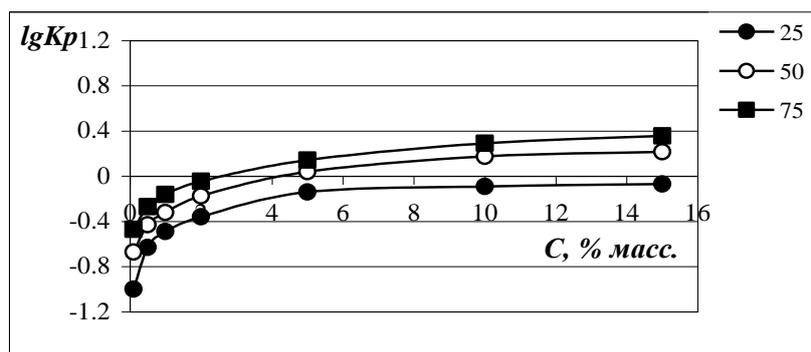


Рисунок 2. Зависимость логарифма коэффициента распределения (lgK_p) монобутилового эфира этиленгликоля от концентрации в системе «додекан/МБЭЭГ/вода» при температуре 25, 50 и 75 °С.

Установлено, что монобутиловый эфир этиленгликоля при температуре 25 °С в широком диапазоне концентраций растворим преимущественно в воде. В дальнейшем по мере увеличения

концентрации эфира в системе значение K_p монотонно приближается к единице.

При температуре 50 и 75 °С и концентрациях более 4,0 и 2,5 масс. %, соответственно, МБЭЭГ преимущественно распределяется в углеводородной фазе, т.е. $K_p > 1$.

По результатам хроматографического анализа построены тройные фазовые диаграммы для систем «додекан/МАлкЭЭГ/вода» с добавками монометилового, моноэтилового, монопропилового и монобутилового эфиров при температурах 25, 50 и 75 °С. Для моноамилового эфира этиленгликоля исследования проведены в системе «гептан/эфир/вода», что было вызвано необходимостью получения более достоверных данных хроматографического анализа. На рис. 3 представлены диаграммы состояния МАлкЭЭГ при температуре 75 °С, которая находится в рабочем интервале пластовых температур месторождений Западной Сибири.

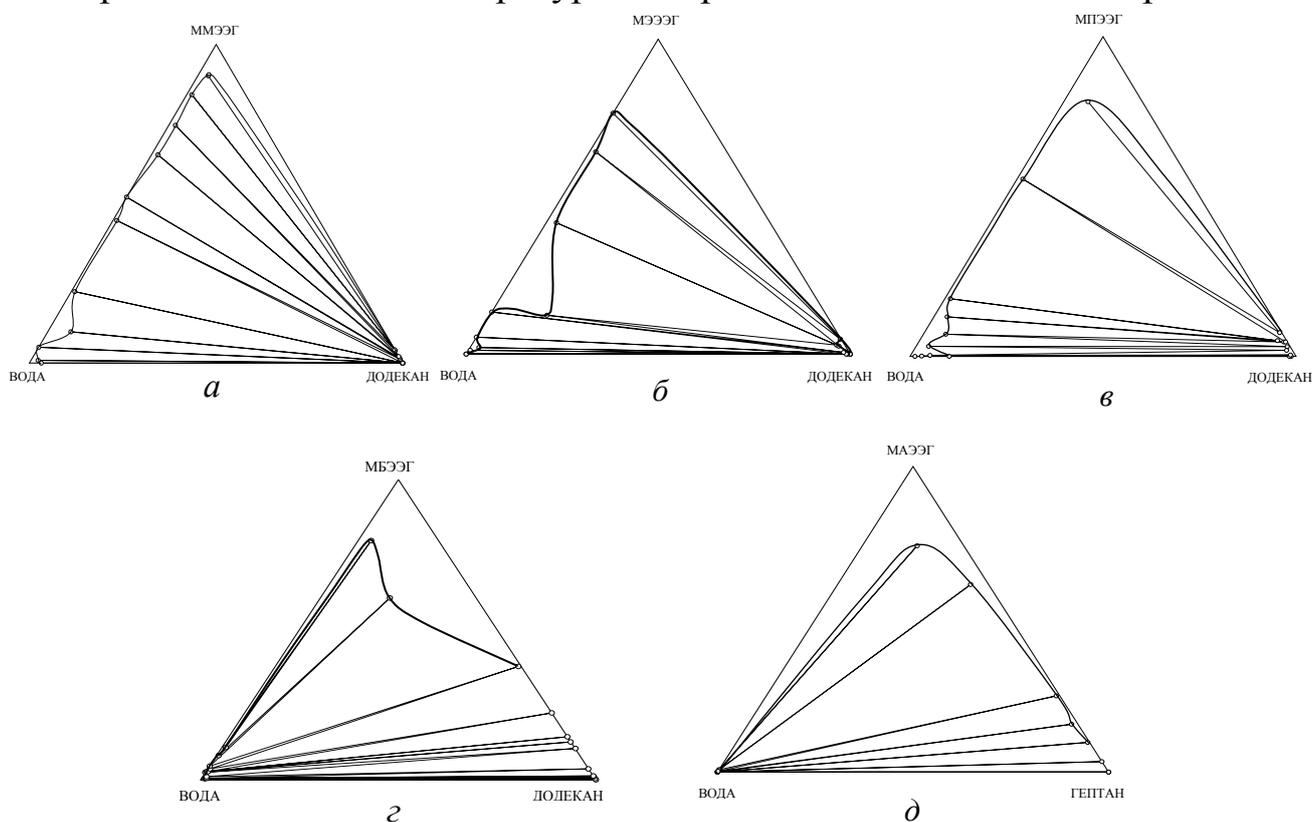


Рисунок 3. Тройные диаграммы для систем «углеводород/МАлкЭЭГ/вода» при 75 °С: а) ММЭЭГ, б) МЭЭЭГ, в) МПЭЭГ, г) МБЭЭГ, д) МАЭЭГ.

Для системы «додекан/ММЭЭГ/вода» при 25 и 50 °С не происходит перехода воды в органическую фазу даже при значительных концентрациях монометилового эфира этиленгликоля, наблюдаются лишь небольшие изотропные области при переходе додекана в водную фазу. При повышении температуры до 75 °С на данной диаграмме присутствует перегиб бинадальной кривой, а середина отрезка, соединяющего точки

водной и органической фаз системы с максимальным содержанием эфира (75 %масс.), расположена напротив водного угла диаграммы, что характеризует ММЭЭГ, как водорастворимый во всем исследуемом интервале концентраций и температур. Вид диаграмм для МПЭЭГ и МБЭЭГ указывает на то, что при всех исследованных температурах для данных систем существует как двухфазная, так и однофазная область, которые графически разделены бинодальной кривой.

Для монопропилового эфира этиленгликоля установлено, что с ростом температуры расстояние от вершины бинодальной кривой до вершины треугольника, соответствующей МПЭЭГ, постепенно сокращается, что указывает на увеличение взаимной растворимости воды и додекана в его присутствии.

Диаграмма для моноамилового эфира этиленгликоля представлена для системы «гептан/вода», так как в процессе исследований не были получены корректные хроматографические результаты, позволяющие идентифицировать пики, соответствующие МАЭЭГ и додекану. МАЭЭГ может быть охарактеризован как преимущественно маслорастворимый, что следует из вида диаграммы состояния для системы «гептан/МАлкЭЭГ/вода»: площадь области гомогенности для данной системы существенно меньше, чем площадь системы «додекан/МБЭЭГ/вода». Это свидетельствует о снижении взаимной растворимости воды и гептана в присутствии моноамилового эфира этиленгликоля.

На рис. 4 представлены тройные фазовые диаграммы для системы «додекан/монобутиловый эфир этиленгликоля/вода» при 25, 50 и 75 °С.

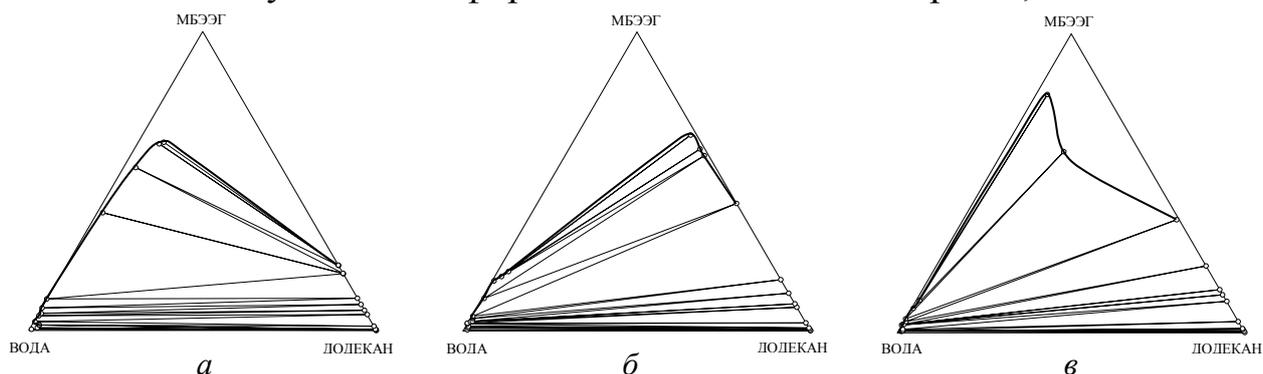


Рисунок 4. Тройные фазовые диаграммы системы «додекан/МБЭЭГ/вода»: а) 25 °С, б) 50 °С, в) 75 °С.

Установлено, что в области концентраций МБЭЭГ от 0,1 до 25,0 %масс. наблюдается частичный переход додекана в водную фазу, при этом воды в органической фазе не было обнаружено.

Этот факт может быть объяснен увеличением растворимости МБЭЭГ в додекане при повышении температуры, что способствует более

активному переносу воды в органическую фазу, концентрация которой в смеси тем выше, чем ниже концентрация монобутилового эфира этиленгликоля. Следует отметить различное направление коннод гетерогенной области: при 25 °С направление коннод изменяется с ростом концентрации, а на диаграммах, соответствующих температурам 50 и 75 °С, они выходят из водного угла. При 25 °С и содержании МБЭЭГ ниже 50,0 %масс. конноды направлены из углеводородного угла, при более высоких концентрациях - направление меняется на противоположное (из водного угла к вершине бинадальной кривой). Этот факт может быть объяснен переходом свойств монобутилового эфира этиленгликоля от преимущественной растворимости в воде к растворимости в углеводороде при данной температуре.

При приближении системы к состоянию гомогенности для МБЭЭГ (при стремлении системы к критической точке) сокращается длина соединительной линии между точками, соответствующими водной и органической фазам одной системы (в данном случае при концентрации эфира к 75,0 %масс. для всех исследованных температур).

При увеличении температуры изменяется форма бинадальной кривой и ширина обоих клиньев области гомогенности: со стороны водного угла уменьшается, а со стороны углеводородного – увеличивается, что согласуется с литературными данными о растворимости МБЭЭГ в воде и органических растворителях (с повышением температуры растворимость в воде уменьшается, а в органических растворителях – увеличивается).

Из диаграмм для $T = 75\text{ °С}$ видно, что при переходе от ММЭЭГ к МБЭЭГ увеличивается расстояние от точки перегиба бинадальной кривой до вершины треугольника, соответствующей третьему компоненту (МАлкЭЭГ), то есть увеличивается площадь гомогенной области. Из этого следует, что введение в систему «додекан/вода» представителя исследуемого ряда с наименьшей длиной углеводородного радикала (ММЭЭГ) практически не влияет на взаимную растворимость компонентов. Это позволяет охарактеризовать ММЭЭГ как преимущественно водорастворимый. МПЭЭГ и МБЭЭГ способны образовывать гомогенные системы с водой и додеканом при высоких концентрациях и всех исследованных температурах. Причем МБЭЭГ в наибольшей степени проявляет свойства взаимного растворителя, так как для него характерны максимальные площади гомогенных областей из исследованных в данной работе представителей ряда МАлкЭЭГ. Таким образом, ММЭЭГ может быть охарактеризован как водорастворимый,

МПЭЭГ обладает промежуточными свойствами, а МБЭЭГ проявляет свойства взаимного растворителя в широком интервале концентраций.

Для системы «гексан/МБЭЭГ/вода» была построена тройная фазовая диаграмма при температуре 25 °С (рис. 5).

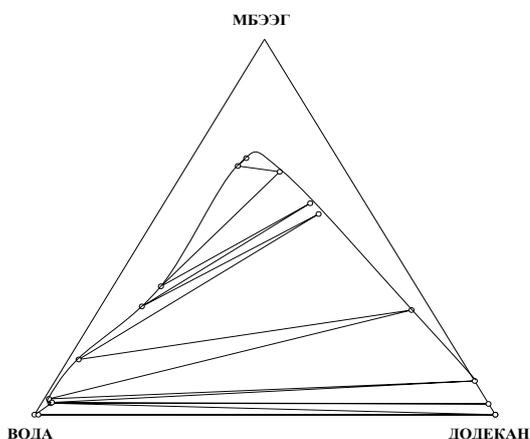


Рисунок 5. Тройная диаграмма системы «гексан/МБЭЭГ/вода» при T=25 °С.

Выбор гексана в качестве модельного углеводорода был обусловлен необходимостью исследования фазового состояния системы «углеводород/вода» с относительно высокой взаимной растворимостью водной и органической фаз. При этом, учитывая то, что гексан характеризуется низкой температурой кипения, соответствующие эксперименты проводили при температуре 25°С.

Система «гексан/МБЭЭГ/вода» при 25 °С характеризуется более высокой взаимной растворимостью воды и углеводорода, чем система «додекан/МБЭЭГ/вода». При этом размеры однофазной области сопоставимы для обеих систем, но фазовая диаграмма для системы «гексан/МБЭЭГ/вода» имеет практически симметричную область расслаивания, что обусловлено более равномерным распределением монобутилового эфира этиленгликоля в воде и гексане. Критическая точка также расположена ближе к водному углу, что свидетельствует о преимущественной растворимости эфира в гексане. Гомогенное состояние системы достигается при содержании эфира ~70,0 %масс., что несколько ниже, чем для системы «додекан/МБЭЭГ/вода». Получение гомогенной системы на основе воды, МБЭЭГ и гексана возможно при более низкой температуре и концентрации эфира, чем в случае применения додекана. Этот факт следует учитывать при дальнейших исследованиях подобных трехкомпонентных систем.

Таким образом, при использовании в процессах нефтедобычи с применением заводнения моноалкиловые эфиры этиленгликоля ряда C₁ – C₄ будут преимущественно переходить в водную фазу (в отличие от C₅), обеспечивая ей поверхностно-активные и нефтевытесняющие свойства.

Дополнительно были проведены исследования межфазного натяжения (σ , мН/м) на границе «додекан/вода» в присутствии различных концентраций МАлкЭЭГ в водной или углеводородной фазе. Соответствующие значения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Межфазное натяжение на границе «додекан/вода» в присутствии моноалкиловых эфиров этиленгликоля

МАлкЭЭГ	Межфазное натяжение (σ , мН/м) при различных $C_{\text{МАлкЭЭГ}}$, масс. %				
	0,5	1,0	5,0	10,0	100,0
ММЭЭГ	22,4	21,4	17,0	14,0	1,4
МЭЭЭГ	15,3	13,7	8,5	5,2	1,3
МПЭЭГ	8,2	7,3	4,3	3,0	1,2
МБЭЭГ	9,0	8,2	5,8	3,7	0,8
МАЭЭГ	12,1	11,0	7,3	4,3	1,1

Установлено, что для чистых растворителей межфазное натяжение на границе с водой снижается до значений 0,8 - 1,4 мН/м. В интервале концентраций от 1,0 до 10,0 %масс. значения межфазного натяжения для всех исследуемых эфиров составляет 13,7 - 3,0 мН/м. Исключение составляет метиловый эфир этиленгликоля. В этой области концентраций значение σ для него равно 21,4 - 14,0 мН/м.

В целом для эфиров с длиной углеводородного радикала $C_2 - C_4$ наибольшее удельное снижение межфазного натяжения достигается при концентрации эфира более 5,0 %масс. Дальнейшее увеличение содержания эфира в системе приводит к менее существенному снижению σ . Применение более высоких концентраций эфира для вытеснения нефти (углеводородов) не будет влиять на коэффициент нефтевытеснения за счет снижения межфазного натяжения.

В четвертой главе приведены результаты газохроматографического определения теплот и изотерм адсорбции воды, додекана, моноалкиловых эфиров этиленгликоля (МАлкЭЭГ) нормального строения на гидрофильном (Силохром С - 80) и гидрофобном (Апиезон L на Хроматоне N) адсорбентах и образцах керна Барсуковского месторождения различного типа. Средние значения теплоты адсорбции ($Q_{\text{адс}}$) воды, додекана и эфиров $C_1 - C_5$ на различных сорбентах приведены в табл.2.

Установлено, что для всех исследуемых моноалкиловых эфиров этиленгликоля абсолютные значения теплот адсорбции $Q_{\text{адс}}$ на гидрофильном адсорбенте в 1,8 раза выше, чем на гидрофобном. С ростом

температуры для большинства эфиров наблюдается увеличение теплоты адсорбции.

Полученные для гидрофобного носителя Апиезон L значения $Q_{адс}$ показывают, что в ряду МЭЭЭГ – МПЭЭГ – МБЭЭГ наблюдается монотонное увеличение теплоты адсорбции. Такая закономерность свидетельствует об увеличении степени сродства исследуемых веществ к адсорбенту, т.е. адсорбция этих веществ на поверхности обусловлена взаимодействием фазы носителя и углеводородного радикала молекулы адсорбата.

Таблица 2

Значения теплот адсорбции додекана, воды и МАлкЭЭГ на различных сорбентах

№ п/п	Адсорбат	Теплота адсорбции ($Q_{адс}$), кДж/моль				
		Силохром С-80	Хроматон N/ Апиезон L	образцы зерна		
				I тип	II тип	III тип
1	Додекан	40,1	46,8	47,8	46,7	47,1
2	Вода	50,1	14,2	32,5	30,8	31,2
3	ММЭЭГ	63,6	32,9	14,4	17,9	20,7
4	МЭЭЭГ	51,3	23,6	15,7	20,5	24,6
5	МПЭЭГ	56,8	27,6	19,8	22,2	25,0
6	МБЭЭГ	64,2	30,8	29,4	29,5	30,8
7	МАЭЭГ	68,5	37,6	37,5	35,0	37,0

Для ММЭЭГ и воды значения $Q_{адс}$ в целом выше, что может быть обусловлено неоднородностью строения поверхности носителя и адсорбцией молекул указанных веществ на гидрофильных центрах сорбента.

Для кремнезема наблюдается аналогичное соотношение значений теплот адсорбции. При этом для всех исследуемых моноалкиловых эфиров этиленгликоля абсолютные значения теплот адсорбции на гидрофильном адсорбенте в 1,9 – 2,2 раза выше, чем на гидрофобном носителе. В ряду эфиров МЭЭЭГ – МПЭЭГ – МБЭЭГ интенсивность взаимодействия субстрата с поверхностью значительно возрастает, что объясняется наличием в составе молекулы высокополярной группировки – $C_2H_5O_2$ и усилением индукционного эффекта алкильной группы. Высокое значение $Q_{адс}$, значительно превышающее теплоту адсорбции для воды, получено для метилового эфира этиленгликоля. Возможно, это обусловлено более сильным взаимодействием молекул эфира, имеющих в своем составе два атома кислорода, с поверхностью кремнезема по сравнению с величиной взаимодействия молекул воды. Косвенно это предположение подтверждает тот факт, что в ходе экспериментов не

удалось определить теплоту адсорбции этиленгликоля, так как не были получены необходимые хроматографические пики.

Адсорбция моноалкиловых эфиров этиленгликоля на поверхности образцов дезинтегрированного зерна различного типа также имеет определенные особенности, обусловленные способом подготовки сорбентов и наличием компонентов нефти.

На поверхности нефтесодержащего зерна (тип I) присутствуют как гидрофильные, так и гидрофобизированные тяжелыми компонентами нефти участки. Такая поверхность отличается высокой энергетической неоднородностью. На это указывает значение $Q_{адс}$ для воды, адсорбция которой происходит избирательно на полярных центрах носителя.

Поверхность экстрагированного зерна (II и III тип) проявляет, в целом, гидрофильные свойства. Это подтверждается сопоставимостью значений $Q_{адс}$ для воды и додекана, а также значений $Q_{адс}$ для рассматриваемого ряда эфиров.

В целом для адсорбентов различной природы характер изменения теплот адсорбции эфиров имеет аналогичный вид (рис. 6), все зависимости описываются полиномиальными кривыми 3 - 4 степени с максимальной степенью аппроксимации ($R^2 = 1$). Это объясняется гидрофильными свойствами молекул исследуемых веществ. При этом гидрофобизация поверхности приводит к существенному уменьшению сродства носителя и рассматриваемых адсорбатов.

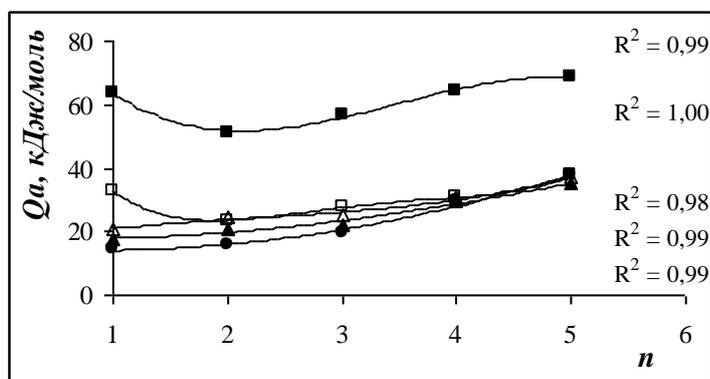


Рисунок 6. Графики зависимости теплоты адсорбции МАЭЭГ от длины углеводородного радикала для сорбентов различной природы: ■ – Силохром С - 80; □ – Апиезон L на Хроматоне N; ● – kern (I тип); ▲ – kern (II тип); △ – kern (III тип).

Применительно к проблемам нефтеотдачи, более высокие значения теплоты адсорбции для всех МАлкЭЭГ по сравнению со значениями $Q_{адс}$ для воды указывают на возможность изменения адсорбционного равновесия на поверхности породы нефтяного пласта. За счет протекания процессов адсорбции - десорбции возможно удаление адсорбированной («связанной») воды с поверхности породы и изменение фазовой

проницаемости по нефти. Этим, в частности, объясняются высокие нефтewытесняющие свойства бутилового эфира этиленгликоля.

По данным хроматографических исследований для моноалкиловых эфиров этиленгликоля были построены изотермы адсорбции на гидрофильных (Силохром С - 80, экстрагированный, экстрагированный и дополнительно прокаленный при 425 °С керн Барсуковского месторождения) и гидрофобных (Апиезон L на Хроматоне N, нефтесодержащий керн Барсуковского месторождения) адсорбентах. Изотермы представлены на рис. 7, 8.

Вид изотерм адсорбции для эфиров на различных носителях существенно отличается. Для гидрофобного адсорбента Апиезон L изотермы адсорбции всех исследуемых веществ имеют линейный вид, в то время как для гидрофильного Силохром С - 80 зависимости имеют S-образный вид, что указывает на проявление межмолекулярных взаимодействий и полимолекулярную адсорбцию веществ (рис. 7). При этом величины абсолютной адсорбции эфиров при переходе к гидрофильному носителю увеличиваются.

Установлено, что величина максимальной адсорбции эфиров для гидрофобного носителя ниже, чем для гидрофильного, в 1,5 - 2,5 раза, показывая более высокое сродство МАлкЭЭГ к поверхности кремнезема.

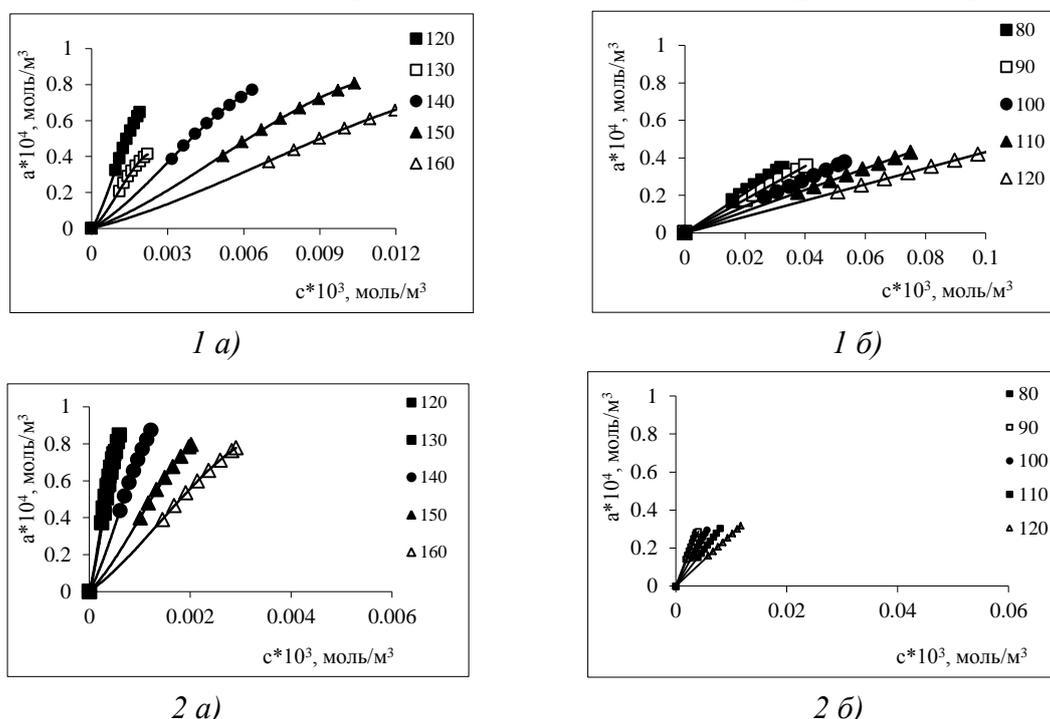


Рисунок 7. Изотермы адсорбции метилового эфира этиленгликоля (1); и бутилового эфира этиленгликоля (2) на гидрофильном (Силохром С - 80) (а) и гидрофобном (Апиезон L) (б) адсорбентах.

Изотермы, полученные для всех исследованных эфиров на Апиезон L, описываются уравнением Генри, что характерно для мономолекулярной адсорбции. Изотермы адсорбции, полученные на Силохроме С – 80, имеют S-образный вид, что указывает на проявление полимолекулярной адсорбции.

В пределах одного сорбента для исследуемых гомологов изменения значений адсорбции не носят выраженного характера. Таким образом, можно полагать, что температура не является определяющим фактором, влияющим на величину равновесной адсорбции МАлкЭЭГ на модельных сорбентах, подобных Силохрому С - 80 и Апиезону L на Хроматоне N. В дальнейшем подобные исследования можно проводить при одной температуре, заданной условиями конкретного эксперимента. Вид изотерм адсорбции МАлкЭЭГ на образцах зерна Барсуковского месторождения, с различной степенью гидрофобизации поверхности показан на рис. 8.

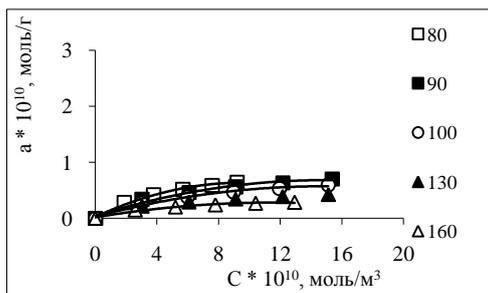
В целом вид изотерм, полученных в интервале температур от 80 до 160 °С, соответствует двум первым участкам изотермы Ленгмюра и описывается уравнением Фрейндлиха.

Установлено, что с увеличением температуры величина адсорбции МАлкЭЭГ снижается для всех исследованных образцов зерна.

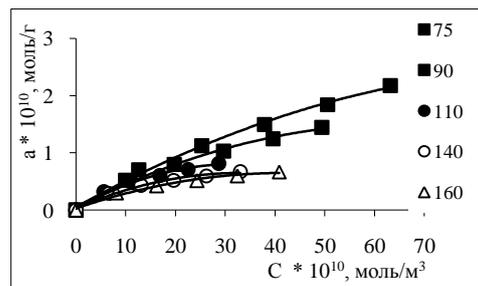
С ростом длины углеводородного радикала в молекуле эфира наблюдается увеличение значения максимальной величины адсорбции, что свидетельствует об увеличении сродства адсорбата к поверхности сорбента не зависимо от способа подготовки образца зерна.

При переходе от гидрофильного к гидрофобному образцу зерна наблюдается увеличение максимальной величины адсорбции, что обусловлено наличием остаточной нефти на поверхности гидрофобного образца зерна и увеличением сродства исследуемых реагентов к поверхности. Этот эффект наиболее выражен для МБЭЭГ, величина адсорбции которого в 2,9 - 3,3 раза превышает соответствующие значения для ММЭЭГ и МЭЭЭГ. Причем ММЭЭГ характеризуется близкими значениями величин адсорбции, как на экстрагированном прокаленном образце, так и на нефтесодержащем. При переходе к МБЭЭГ разница в значениях данных величин становится максимальной.

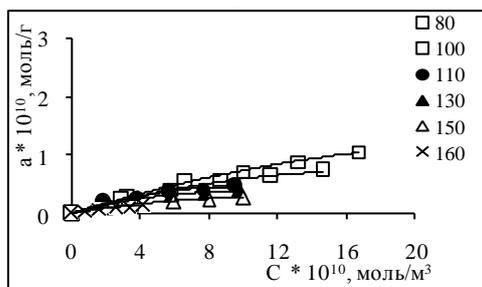
Кроме того, адсорбция исследуемых эфиров является физической, то есть обратимой, о чем свидетельствуют значения теплот адсорбции, приведенные в научной литературе.



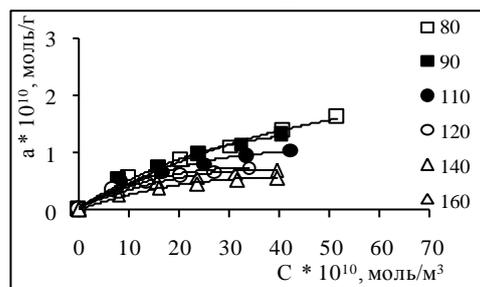
1 а)



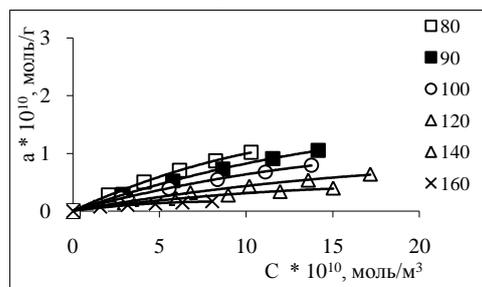
1 б)



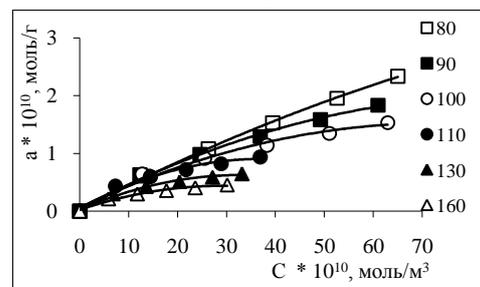
2 а)



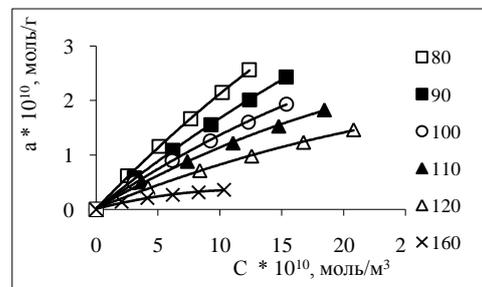
2 б)



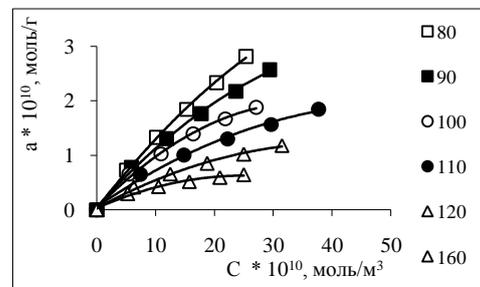
3 а)



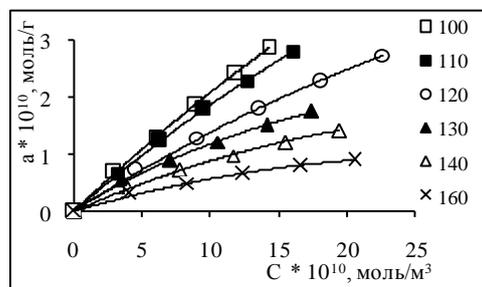
3 б)



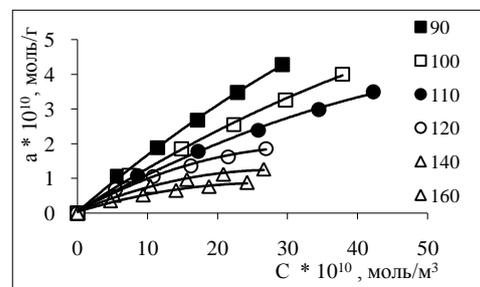
4 а)



4 б)



5 а)



5 б)

Рисунок 8. Изотермы адсорбции ММЭЭГ (1); МЭЭЭГ (2); МПЭЭГ(3); МБЭЭГ (4); МАЭЭГ (5) на нефтесодержащем (а) и экстрагированном, прокаленном при 425 °С (б) керне.

Таким образом, располагая экспериментальными данными о величине теплот и особенностях адсорбции, можно прогнозировать характер протекания процессов предпочтительной адсорбции-десорбции на аналогичных границах раздела сред в пористой среде.

В пятой главе представлены результаты лабораторных экспериментов по определению прироста оценочного коэффициента вытеснения керосина и нефти ($\Delta K_{выт}$, %) из насыпных моделей нефтяного пласта при температуре 75 °С в результате закачки фиксированного объема (5% от $V_{пор}$) моноалкилового эфира этиленгликоля. Также для исследованных эфиров этиленгликоля приведены соответствующие значения межфазного натяжения и коэффициента распределения для систем «додекан/МАлкЭЭГ/вода» (табл. 3).

Таблица 3

Основные нефтewытесняющие характеристики МАлкЭЭГ

Контролируемый параметр	Моноалкиловый эфир гликоля				
	ММЭЭГ	МЭЭЭГ	МПЭЭГ	МБЭЭГ	МАЭЭГ
K_p (0,5 %масс., 75°С)	0,12	0,29	1,01	6,46	27,23
σ , мН/м (100 %масс.)	1,4	1,3	1,2	0,8	1,1
$\Delta K_{выт}$, % (модель 1)	4,1	7,1	12,2	13,5	11,9
$\Delta K_{выт}$, % (модель 2)	2,5	3,5	5,1	6,3	5,2

Примечание: модель 1: кварцевый песок/керосин, модель 2: керн/нефть Барсуковского месторождения.

Из полученных данных следует, что наибольшую эффективность на обеих моделях показали пропиловый, бутиловый и амиловый эфиры этиленгликоля. При этом для всех эфиров прирост коэффициента вытеснения для модели № 1 в 1,6 - 2,4 раза выше, чем для модели № 2, что может быть связано с более высокой подвижностью керосина и его более низкой адсорбцией на поверхности кварцевого песка по сравнению с аналогичными показателями для нефти.

В целом из полученных результатов следует, что для простых эфиров этиленгликоля наличие 3-х атомов углерода в алкильной группе является минимальным для обеспечения эффективного вытеснения нефти, что обусловлено достаточно высокой растворимостью таких эфиров в углеводородной фазе (для МПЭЭГ $K_p^{75\text{°C}} > 1$) и возможностью образования зон гомогенности в пористой среде. Прирост коэффициента вытеснения для метилового, этилового эфиров этиленгликоля значительно ниже. Это объясняется тем, что метиловый и этиловый эфир имеют большую растворимость в воде, чем в нефти.

При числе углеродных атомов в радикале эфира большем 4 его растворимость в нефтепродуктах становится предпочтительной, поэтому

наряду с эффективным вытеснением нефти возможно удерживание эфира в составе остаточной нефти модели пласта. Для бутилового эфира этиленгликоля соотношение этих параметров оптимально в сочетании с максимально возможной зоной гомогенности для системы «углеводород/МАлкЭЭГ/вода» (рис. 3). Для амилового эфира область гомогенности меньше, чем для системы «додекан/МБЭЭГ/вода» и при этом удерживание эфира в модели пласта более вероятно, поэтому значение коэффициента вытеснения углеводорода ниже.

ВЫВОДЫ

1. Впервые определены коэффициенты распределения моноалкиловых эфиров этиленгликоля в системе «углеводород (гексан, додекан)/вода» при 25, 50 и 75 °С. Установлено, что при температуре 25 и 50 °С в области низких концентраций эфиры с алкильными радикалами $C_1 - C_4$ преимущественно находятся в водной фазе ($K_p < 1$), для амилового эфира превалирует растворимость в органической фазе ($K_p > 1$).

2. Впервые построены тройные фазовые диаграммы для систем «вода / эфир / додекан» в присутствии монометилового, моноэтилового, монопропилового и монобутилового эфиров этиленгликоля, а также фазовые диаграммы для системы «вода / эфир / гептан» для моноамилового эфира этиленгликоля при 25, 50 и 75 °С. Для систем, содержащих монобутиловый и моноамиловый эфиры этиленгликоля установлено наличие зон гомогенности при 25, 50 и 75 °С.

3. Установлено, что добавки МАлкЭЭГ способствуют увеличению взаимной растворимости воды и гексана. Показано, что эфиры $C_1 - C_3$ в системе «додекан/эфир/вода» преимущественно распределяются в водной фазе. Монопропиловый эфир этиленгликоля при температуре 75 °С обладает промежуточными свойствами. Монобутиловый эфир этиленгликоля в широком интервале концентраций хорошо растворим как в водной, так и углеводородной фазах. Моноамиловый эфир этиленгликоля характеризуется преимущественной растворимостью в углеводородах.

4. Впервые построены изотермы адсорбции моноалкиловых эфиров этиленгликоля на поверхности искусственных и природных сорбентов; определены величины теплот адсорбции. Установлено, что в ряду $C_2 - C_5$ с ростом длины углеводородного радикала в молекуле эфира теплота адсорбции увеличивается для всех типов исследованных адсорбентов.

5. Установлено, что при вытеснении углеводородов из моделей нефтяного пласта с использованием моноалкиловых эфиров этиленгликоля наибольшую эффективность показал монобутиловый эфир

этиленгликоля, отличающийся высокой растворимостью в водной и углеводородной фазах.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. Лавренова, Н.А. Адсорбция моноалкиловых эфиров этиленгликоля на гидрофильном и гидрофобном носителях / Н.А. Лавренова, Н.Н. Томчук, В.В. Мазаев и др. // Вестник Тюменского государственного университета. – 2006. - № 3. – С. 48 – 52.

2. Лавренова, Н.А. Коэффициенты распределения в системе вода – додекан и теплоты адсорбции на гидрофильном и гидрофобном носителях моноалкиловых эфиров этиленгликоля / Н.А. Лавренова, В.В. Мазаев, Н.Н. Томчук // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81. - № 3. – С. 447 – 451.

3. Лавренова, Н.А. Коэффициенты распределения в системе вода-додекан и теплоты адсорбции спиртов $C_1 - C_8$ на кремнеземе / Н.А. Лавренова, В.В. Мазаев, Н.Н. Томчук // Журнал физической химии. – 2007. - Т. 81. - № 3. - С. 442 – 446.

4. Соляникова, Н.А. Влияние моноалкиловых эфиров этиленгликоля на физико-химические свойства системы «вода - додекан» / Н.А. Соляникова, Н.Н. Томчук, В.В. Мазаев // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. - № 3.– С. 55 – 59.

Другие научные публикации

5. Лавренова, Н.А. Адсорбция моноалкиловых эфиров этиленгликоля на гидрофильном и гидрофобном носителях / Н.А. Лавренова, В.В. Мазаев, Н.Н. Томчук и др. // Труды X международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». - М.: ИФХЭ, 2006. - С. 271 – 276.

6. Лавренова, Н.А. Газохроматографическое определение констант распределения спиртов в системе вода – углеводород при различных температурах / Н.А. Лавренова, Н.Ю. Третьяков, В.В. Мазаев и др. // Сб. тезисов Всероссийского симпозиума «Хроматография и хроматографические приборы». - Москва, 2004. - С. 78.

7. Лавренова, Н.А. Влияние физико-химических свойств взаимных растворителей на процесс вытеснения нефти / Н.А. Лавренова, В.В. Мазаев, Н.Н. Томчук и др. // Труды Всероссийской конференции «Менделеевские чтения». – Тюмень, 2005. – С. 254 – 255.

8. Лавренова, Н.А. Адсорбция простых эфиров этиленгликоля на гидрофильном и гидрофобном носителях / Н.А. Лавренова, В.В. Мазаев, Н.Н. Томчук // Тезисы докладов X международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». – М.: ИФХЭ, 2006. – С. 183.