


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК  
Заведующий кафедрой  
канд. техн. наук, доцент  
 Шигабаева Г.Н.  
19.07.2021 2021 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
магистерская диссертация

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭМУЛЬГАТОРОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛФОСФАТОВ

04.04.01. Химия

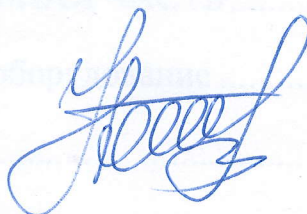
Магистерская программа: Химия нефти и экологическая безопасность

Выполнила работу  
студентка 2 курса  
очной формы обучения



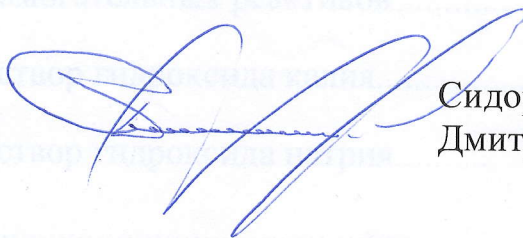
Каримова  
Марьям Рушановна

Научный руководитель  
к.х.н., доцент



Томчук  
Наталия Николаевна

Рецензент  
Директор департамента  
бурения и внутрискважинных  
работ ООО «НОВАТЭК-НТЦ»



Сидоров  
Дмитрий Николаевич

Тюмень  
2021

## Содержание

Содержание .....	2
СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	6
1.1 Свойства сложных эфиров фосфорной кислоты .....	6
1.2 Способы синтеза и фосфатирующие агенты .....	8
1.2.1 Трихлорид фосфора .....	8
1.2.2 Хлорокись фосфора .....	9
1.2.3 Фосфорный ангидрид .....	10
1.2.4 Полифосфорная кислота.....	11
1.2.5 Пирофосфорная кислота.....	12
1.2.6 Фосфорная кислота.....	13
1.3 Поверхностно-активные вещества.....	13
1.4 Общие сведения об эмульсиях .....	17
1.5 Буровой раствор на углеводородной основе .....	20
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	23
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	24
4. ВЫВОДЫ.....	25
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	26

## СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

В настоящей работе применяют следующие сокращения и обозначения:

ВФ – водная фаза

ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс

ДАФ – диалкилфосфат

МАФ – моноалкилфосфат

ПАВ – поверхностно-активные вещества

РУО – растворы на углеводородной основе

т.кип. – температура кипения

т.пл – температура плавления

УВФ – углеводородная фаза

ФК – фосфорная кислота

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для поддержания высоких уровней добычи нефти при разработке нефтяных месторождений широко используют системы на углеводородной основе – обратные эмульсии, диапазон практического применения которых распространяется на многие процессы нефтедобычи.

Применение обратных эмульсий в бурении позволяет повысить качественные и количественные показатели процесса. Именно использование обратных эмульсий позволило в полной мере оценить недостатки технологических жидкостей на водной основе.

До недавнего времени первенство на рынке нефтепромысловой химии в сфере поставок высокотехнологичных растворов для бурения принадлежало иностранным компаниям, поэтому разработка и производство эмульгаторов отечественного производства оптимизирует процесс бурения и разработки нефтяных месторождений в целом [1, 2].

Сложные эфиры фосфорной кислоты занимают особое место в химической промышленности поверхностно-активных веществ (ПАВ) благодаря своим уникальным свойствам. Алкилфосфаты высших спиртов с длинной цепью активно используются в качестве эмульгаторов.

При промышленном синтезе таких соединений образуется смесь моно- и диэфиров, содержание которых широко варьируется в зависимости от производителя и индивидуальный вклад в эмульгирующую способность смеси изучен недостаточно [2].

Синтез был выбран на основе этерификации высшего спирта с фосфорной кислотой в присутствии катализатора катионита КУ-2, так как реакция изучена недостаточно. Исследований в области поверхностно-активных свойств эфиров фосфорной кислоты мало.

Исходя из этого, нами в рамках работы были синтезированы и исследованы алкилфосфаты с длиной углеводородного радикала от 9 до 17 атомов углерода.

**Цель работы:** синтез и исследование поверхностно-активных свойств алкилфосфатов C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>.

**Задачи:**

1. Синтез сложных эфиров фосфорной кислоты и алкиловых спиртов ряда C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>;
2. Идентификация алкилфосфатов методом ИК-спектроскопии и ВЭЖХ;
3. Определение содержания моно- и диэфиров в продуктах синтеза методами ВЭЖХ, потенциометрического и индикаторного титрования;
4. Исследование поверхностно-активных свойств алкилфосфатов;
5. Сравнение эмульгирующей способности смесей моно- и диалкиловых эфиров фосфорной кислоты и индивидуальных моноэфиров.
6. Оценка применимости эмульсии с оптимальными свойствами в качестве основы РУО.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Свойства сложных эфиров фосфорной кислоты

Фосфатные эфиры являются универсальными, многофункциональными поверхностно-активными веществами, которые уникальны в анионном классе, благодаря своей полезной комбинации свойств. Ранее фосфатные эфиры играли роль относительно небольших по объему анионных ПАВов, так как не могли эффективно конкурировать экономически и обладали меньшей поверхностной активностью, чем сульфаты. При существующей в настоящее время возможности управления параметрами реакции для получения продуктов в широком диапазоне составов (моно-диэфиры) большой спектр свойств фосфатных эфиров становится доступным, появляется возможность оптимизации характеристик продукта в соответствии с потребностями каждого конкретного применения [3].

Моноалкилфосфаты и диалкилфосфаты производятся в широко используемых процессах фосфатирования. Чистые свойства поверхностно-активных веществ сильно зависят от соотношения производимых смесей [4].

Нет никаких сомнений в том, что поверхностно-активные вещества, используемые в практике должны обладать хорошей биосовместимостью, биоразлагаемостью и низкой токсичностью как по этическим, санитарным, так и юридическим причинам. [4, 5].

Сложные эфиры фосфорной кислоты с длинной цепью обладают:

- плохой растворимостью в воде и являются слабыми кислотами,
- хорошей термостойкостью,
- антистатическими и смазочными свойствами,
- эмульгирующей способностью,
- хорошей устойчивостью к кислотам и щелочам [6, 7, 8, 9].

Важно отметить закономерность некоторых свойств в ряду моно-, ди- и тризамещенных фосфорных эфиров.

В ряду фосфорная кислота – моноэфир – диэфир наблюдается усиление кислотных свойств, но также по мере увеличения размера алкильной группы наблюдается их ослабление.

В эфирах фосфорной кислоты с простыми заместителями в ряду третичный – вторичный – первичный эфиры легкость гидролиза уменьшается.

Лучше всего гидролиз моноэфиров протекает при  $pH=4$ , а в щелочной или более кислой среде они сравнительно устойчивы. Анион, образующийся при отщеплении одного иона водорода, менее устойчив, чем полностью ионизированная форма.

При гидролизе эфиров ортофосфорной кислоты происходит разрыв связей во фрагменте P-O-C, причем в зависимости от условий разрывается либо связь P-O, либо связь O-C [10]

Любые эфиры ортофосфорной кислоты, содержащие алкильную группу (группы), подвергаются термическому разложению (на несколько процентов) при нагревании до  $150^{\circ}C$  в течение 24 часов, хотя те же эфиры определенно стабильны при комнатной температуре. Термическое разложение катализируется кислотами и сопровождается отщеплением ненасыщенных алифатических углеводородов. Наиболее слабой частью молекулы в отношении термического распада является связь кислород-алифатический углерод. Когда оба атома водорода при втором углеродном атоме алифатической группы замещены алкильными группами, скорость термического разложения значительно падает. По сравнению с нейтральными эфирами кислые ортофосфаты гораздо быстрее разлагаются при нагревании. Моно- и диэфиры и их соли разлагаются легче, чем их трехзамещенные аналоги [11, 12].

Пенообразующая способность фосфатных эфиров варьируется от высоких до низких. В присутствии сильных анионов моноэфиры склонны сдерживать пенообразование.

Превращение в натриевые соли улучшает водорастворимость и чувствительность к жесткой воде, делает их гидролитически стабильными.

Моноалкилфосфаты обладают лучшей растворимостью в натриевой соли, но более низкой в кальциевой соли, чем соответствующие эфиры [4].

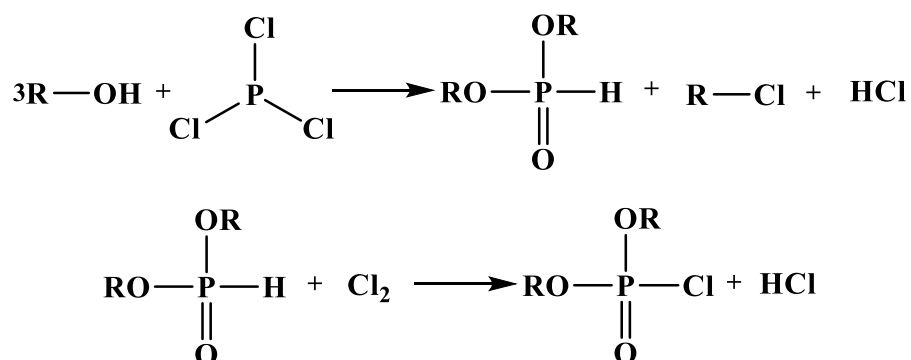
Фосфорные эфиры используются или рекомендуются для использования в текстильной отделке, моющих средствах, пенообразователях, эмульсионной полимеризации, концентратах для чистки полов и других целях. В виде щелочных солей их применяют в качестве добавок, придающих огнестойкость, смачивающих агентов и эмульгаторов. Смешанные диэфиры на основе пятиоксида фосфора важны в качестве гелеобразующих веществ для повышения нефтеотдачи пластов. Диэфиры вместе с солями железа используются в качестве ключевого компонента жидкостей для гидроразрыва пласта, используемых для повышения добычи нефти и газа [4, 7, 8, 9, 3].

## 1.2 Способы синтеза и фосфатирующие агенты

В литературе описано множество способов получения фосфорных эфиров. Наиболее распространенными из них являются синтезы сложных эфиров фосфорной кислоты с использованием различных фосфорилирующих агентов, таких как: хлорокись фосфора, ангидрид фосфорной кислоты, полифосфорная кислота, пиррофосфорная кислота, ортофосфорная кислота. Выбор фосфатирующего агента влияет на свойства и соотношение продуктов реакции [6, 13].

### 1.2.1 Трихлорид фосфора

Интересным фосфорилирующим агентом является трихлорид фосфора. Трихлорид фосфора добавляют к трем молекулам спирта при хорошем перемешивании и охлаждении (схема 1.1).





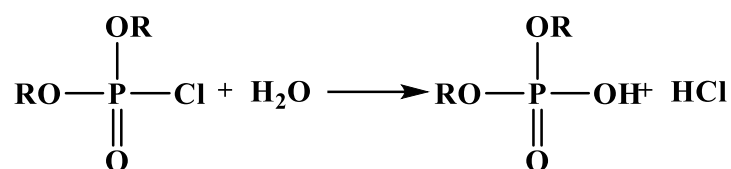


Схема 1.1

Температура может поддерживаться на уровне 30-35°C для спиртов с высокой молекулярной массой. Реакция быстрая и довольно экзотермичная. После короткого периода перемешивания реакционную смесь охлаждают до 0-10°C и при перемешивании медленно добавляют стехиометрическое количество газообразного хлорида. Реакция происходит практически мгновенно, поэтому, как только добавление завершено, сырой диалкилфосфорхлорид можно гидролизовать, снова добавив горячую воду. Реакция протекает с хорошим выходом и чистотой свыше 90%, побочные продукт могут быть удалены паровым растворением [4].

### 1.2.2 Хлорокись фосфора

Один из промышленных методов получения фосфорных эфиров ведут в закрытом сосуде медленным прибавлением избытка хлорокиси фосфора (100-200%) к соответствующему спирту или фенолу (схема 1.2) при интенсивном перемешивании. Спирты более реакционноспособны, чем фенолы, поэтому реакцию со спиртом можно вести при более низкой температуре и с некоторым охлаждением 10°-20°C [4, 6, 12, 14].

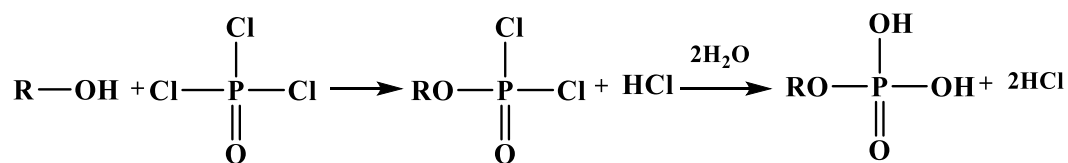


Схема 1.2

Получение смешанных эфиров ведут таким образом, чтобы первый эквивалент спирта (фенола) при прибавлении к хлорокиси фосфора образовывал дихлорфосфат. Затем атомы дихлорфосфата замещают другими спиртами. Условием синтеза смешанных эфиров является низкая температура. Реакция протекает в присутствии пиридина или других оснований, с целью

связывания выделяющегося хлористого водорода и полного завершения реакции [4, 7, 3].

Данный способ имеет недостатки в виде низких выходов и побочных продуктов после стадии очистки. Дополнительный и немаловажный недостаток проявляется в выделении оксихлоридом фосфора хлорида водорода, что требует контроля загрязнения окружающей среды, высокая токсичность. Редко используется в промышленных масштабах из-за требуемого большого избытка дорогостоящего реагента, высокого уровня коррозионной активности и необходимости очистки хлористого водорода [10, 3].

### 1.2.3 Фосфорный ангидрид

Также литературные источники указывают на возможность замены хлорокиси фосфора на более выгодный агент – пятиокись фосфора, он является основным в агентом в промышленности. В промышленности эфиры чаще всего получают путем взаимодействия спиртов или триалкилфосфатов с ангидридом фосфора, в результате которого получается эквимольная смесь моно- и диэфиров и небольшое количество фосфорной кислоты (схема 1.3). Для минимизации образования моноалкилфосфатов в реакцию смесь добавляют триалкилфосфат [10, 13, 14, 15, 16].

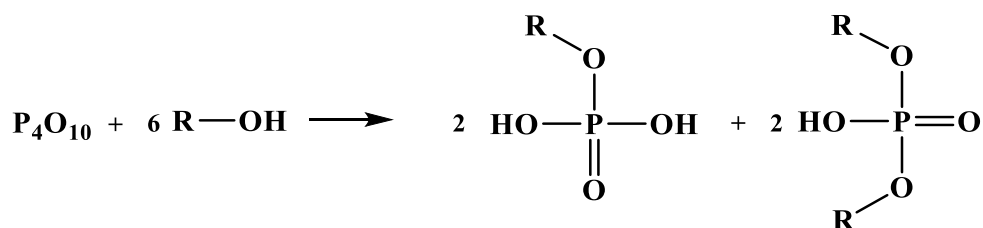


Схема 1.3

На практике фосфатирование с помощью пятиокиси фосфора осуществляется введением фосфатирующего агента в виде порошка к интенсивно перемешиваемому безводному спирту в строго безводных условиях. Для предотвращения локальных перегревов и прижогов (изменения цвета) требуется мешалка, обеспечивающая большое сдвиговое усилие, и постоянная рециркуляция реакционной смеси через теплообменник [6].

Путем изменения соотношения реагентов и условий реакции, синтез можно направить так, чтобы в продуктах с преобладающим количеством образовывались моно- или диэфиры фосфорной кислоты (Схема 1.4) [2, 4, 17]:

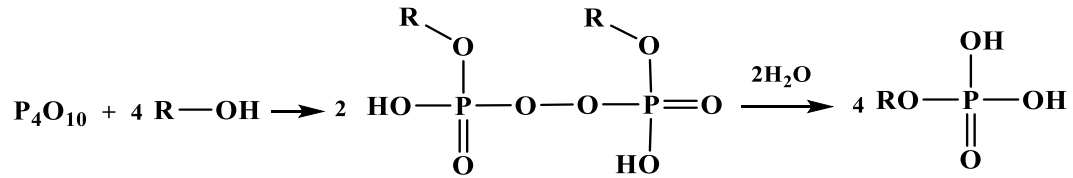


Схема 1.4

Недостатками использования данного агента являются его гигроскопичность, трудность дозировки, так как нарушается стехиометрия из-за поглощения ангидридом воды.

Обработка триалкилфосфатов пятиокисью фосфора в зависимости от выбранных условий, дает либо моноэфиры, либо диэфиры, (Схема 1.5) [11].

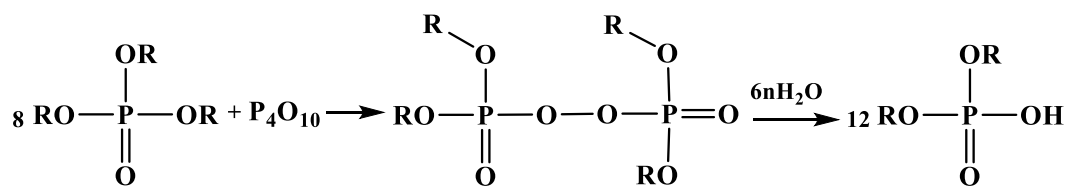
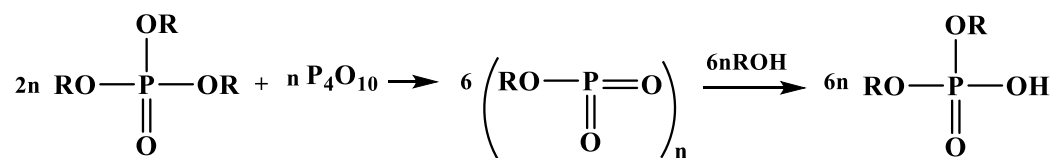
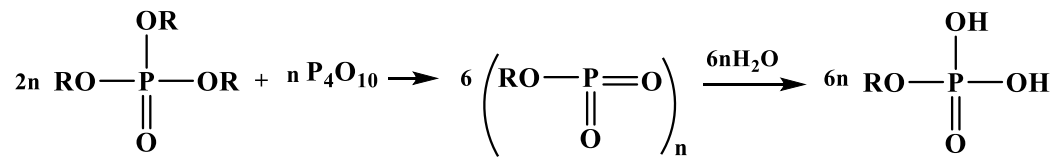


Схема 1.5

#### 1.2.4 Полифосфорная кислота

Конденсированная фосфорная кислота особо интересна в качестве фосфорилирующего агента из-за умеренных условий реакции и относительно мягких эффектов реагента по сравнению с пятиокисью фосфора или другими промежуточными продуктами фосфора. В коммерческой практике избыток полифосфорной кислоты используется для получения сложных эфиров (схема 1.6), содержащих минимальные количества остаточного спирта, с

преимущественным образованием моноэфиров. Интенсивное перемешивание важно при фосфатировании с использованием полифосфорной кислоты, поскольку густая полифосфорная кислота оседает на дно реактора. Соотношение моно-/диалкил увеличивается по мере снижения температуры реакции и прочности полифосфорной кислоты (прочность полифосфорной кислоты выражается обычно в процентах от фосфорной кислоты или фосфорного ангидрида) [7, 10, 3, 18].

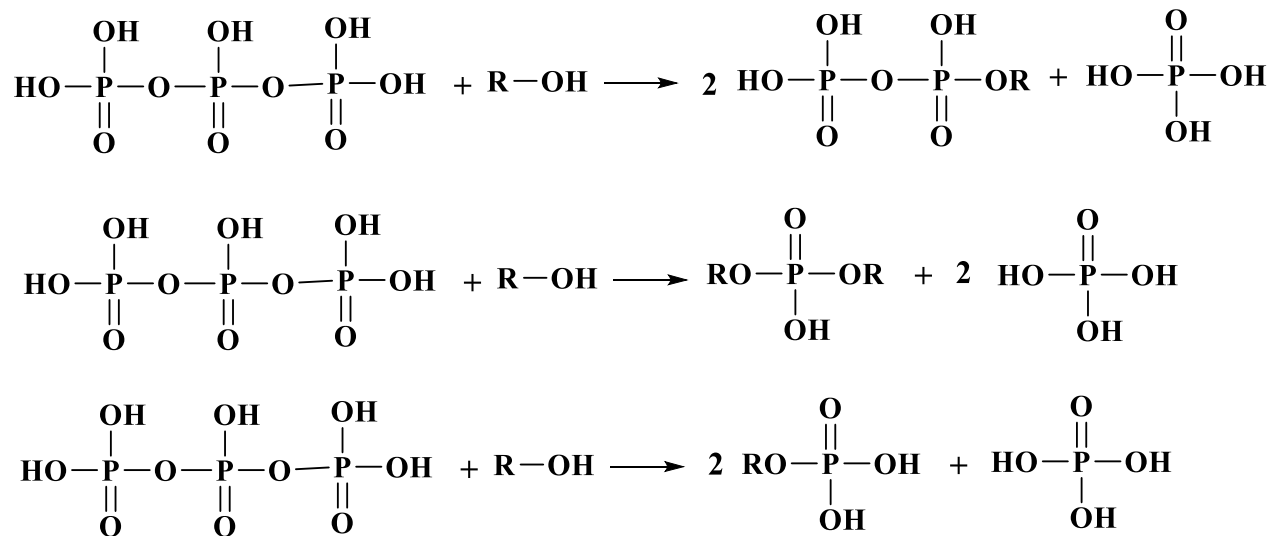


Схема 1.6

### 1.2.5 Пирофосфорная кислота

Конденсация пирофосфорной кислоты ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) с высшими спиртами протекает с образованием моноалкилфосфатов (Схема 1.7) [19].

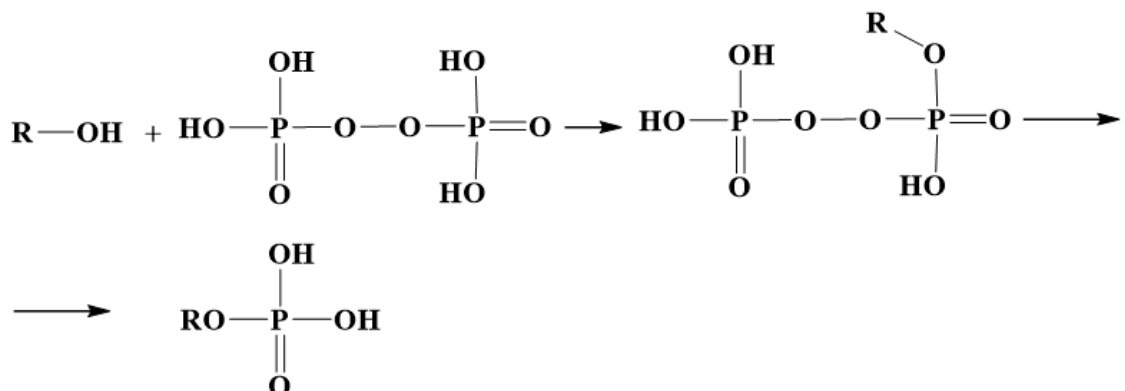


Схема 1.7

Реакцию удобнее проводить путем растворения избытка кристаллической пирофосфорной кислоты в спирте и перемешивания в течение нескольких дней

при комнатной температуре. Реакция протекает медленно и неэкзотермично. Нагрев реакционной смеси не рекомендуется, так как обезвоживание спирта может произойти в качестве побочной реакции. Выходы варьируются от 75-90% при чистоте порядка 90% [4].

Диалкилфосфаты, образующиеся в ходе реакционных процессов, рассматриваются как побочные продукты из-за их трудного отделения от других продуктов [4, 10].

Данный метод плох для спиртов с более высокой молекулярной массой, по сравнению с реакцией между спиртом и оксихлоридом фосфора [4].

### 1.2.6 Фосфорная кислота

В литературе Пурдела, Вылчану упоминается, что фосфорная кислота в отсутствие катализатора со спиртами не реагирует [15].

Отличительной особенностью фосфорной кислоты (ФК) является ее трехосновная структура, которая придает анионные свойства поверхностно-активного вещества как моноалкилфосфату (МАФ), так и диалкилфосфату (ДАФ) (Схема 1.8). Данная реакция протекает при высоких температурах [4, 20, 21]

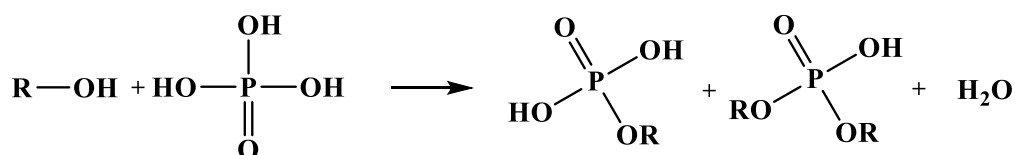


Схема 1.8

### 1.3 Поверхностно-активные вещества

Поверхностно-активное вещество - это химическое вещество, которое путем поглощения границы между двумя несмешивающимися фазами может изменять межфазные свойства.

Химическое строение поверхностно-активного вещества состоит из гидрофильных и липофильных групп. Гидрофобная (неполярная) часть представлена длинноцепочечным углеводородным радикалом, а гидрофильная (полярная) – различными функциональными группами.

Липофильная группа молекул поверхностно-активных веществ имеет тенденцию удаляться от молекул воды путем гидрофобного взаимодействия. Молекулы поверхностно-активных веществ самопроизвольно поглощаются к границе раздела при растворении в водной или эмульсионной системе, в которой всегда присутствует поверхность воздушной воды или поверхность масляной воды. Кроме того, молекулы поверхностно-активных веществ в воде образуют мицеллы [22].

Фундаментальными свойствами поверхностно-активного вещества являются: абсорбция, мицеллизация, межфазное натяжение. Поверхностно-активное вещество, поглощенное на границе раздела фаз, способно уменьшить избыточную свободную энергию на границе фаз вода-масло. Эта избыточная энергия называется межфазной энергией, возникающей из зазора между межмолекулярными взаимодействиями на границе раздела несмешивающихся жидкостей и в каждой объемной фазе. Эмульсии с меньшим размером капель или большей площадью поверхности раздела имеют большую площадь поверхности раздела масло/вода, и для поддержания капли требуется более высокая концентрация поверхностно-активного вещества. Если поверхностно-активного вещества недостаточно для покрытия большой межфазной области, система претерпит изменения, чтобы минимизировать межфазную область [22].

В зависимости от природы гидрофильной группы ПАВ классифицируют, как:

- неионогенные,
- анионные,
- катионные
- и амфотерные [1].

Их тип зависит от требуемых свойств в заданной области применения, от влияния на общий состав продукта и от наличия необходимых чистящих свойств [1].

ПАВ характеризуют в зависимости от способности адсорбироваться на поверхности раздела фаз и снижать поверхностное натяжение. Они способны

смачивать поверхности, образовывать устойчивые пены, отделять частицы загрязнений, эмульгировать масляные загрязнения и предотвращать их повторную сорбцию на очищенной поверхности.

Преимущества ПАВ обычно рассматривают с точки зрения наличия необходимых свойств: смачивающей способности, детергентности, суспендирования частичек загрязнений, эмульгирования масляных загрязнений, способности диспергирования загрязнений, адсорбции на поверхностях, бактерицидных свойств, приемлемо низкой токсичности, нейтральности запаха, возможности хранения (устойчивости к окислению), доступности сырьевых источников, приемлемой стоимости.

Анионные ПАВ (АПАВ), одна из основных классификационных групп поверхностно-активных веществ, характеризующихся тем, что в водной среде в результате электролитической диссоциации они образуют поверхностно (адсорбционно) активные анионы и адсорбционно неактивные катионы. Их используют как смачиватели, детергенты, пенообразователи. Они являются главными мицеллообразующими ПАВ с небольшим объемом производства и ассортиментом [23].

Среди данного класса ПАВ наиболее распространены соединения, у которых в алифатической цепи присутствуют от 10 до 20 атомов углерода.

В течение около 50 лет фосфорные эфиры играли роль небольших по объему анионных ПАВов. Они не могли эффективно конкурировать с экономической точки зрения и обладали меньшими свойствами ПАВ по сравнению с сульфатами. С годами улучшенный процесс производства позволил получать продукты в широком диапазоне смесей (моно- и ди-), подстраиваться под потребности разных областей.

Фосфатные эфиры являются специальными поверхностно-активными веществами, которые могут использоваться в качестве:

- Смазок для обработки текстиля и кожи
- Ингибиторы коррозии и ржавчины

- Антистатические агенты
- Полимеризационные эмульгаторы
- Смачивающие агенты
- Моющие средства для химчисток
- Гидротропы
- Нефтяные гелеобразователи
- Мягкие очищающие средства
- Медикаменты
- Жидкие иониты [10].

По молекулярной массе ПАВ часто делят на: низкомолекулярные и высокомолекулярные.

Низкомолекулярные ПАВ - соединения, молекулы которых можно разделить на гидрофобную и гидрофильную части. Их амфифильные молекулы обладают большой адсорбционной способностью, и с их помощью получают достаточно устойчивые эмульсии. Применяют низкомолекулярные ПАВ в качестве моющих средств, пенообразователей, эмульгаторов и т. д.

Высокомолекулярные ПАВ обладают еще более сильными поверхностно-активными свойствами. Эти вещества, содержат более одной гидрофильной или одной гидрофобной группы, которые равномерно распределены по всей молекуле.

Важное различие между низкомолекулярными и высокомолекулярными ПАВ заключается в разном заполнении межфазной поверхности, на которой они адсорбируются. Низкомолекулярные ПАВ на границе вода – органическая жидкость располагаются в виде частотола из вертикально поставленных молекул – гидрофильная «голова» находится в воде, а гидрофобный «хвост» - в органической жидкости. Для высокомолекулярных ПАВ нельзя предложить такую же простую геометрическую модель их расположения на межфазной границе. Расположение зависит от концентрации ПАВ в адсорбционном слое.



Для малой концентрации ПАВ – горизонтальное расположение, а при повышении концентрации ПАВ ориентация стремится к вертикальной [24].

#### **1.4 Общие сведения об эмульсиях**

Эмульсия – дисперсная система, состоящая из двух и более несмешивающихся жидких фаз, стабилизированная ПАВ. Размеры частиц дисперсной фазы варьируются от 100 до 10 тыс. нм. Но чаще всего эмульсии являются грубодисперсными системами, содержащими хорошо видимые в микроскоп капли дисперсной фазы [22, 25, 26].

Эмульгирование - это приготовление метастабильной смеси, такой как вода и масло, которая в конечном итоге разделяется на две фазы в равновесии [22].

Эмульсии условно делятся на две категории: «масло в воде» (м/в – эмульсии первого рода) и вода в масле (в/м - эмульсии второго рода). Для первого рода органическая жидкость диспергируется в водной фазе, для второго – вода диспергируется в органической фазе [22, 26].

Эмульсии различают также по количественному соотношению фаз: разбавленные – объем дисперсной фазы не превышает 0,1 %; концентрированные – объем дисперсной фазы может достигать до 74%; высококонцентрированные – объем дисперсной фазы составляет от 74% до 95%. В них капли деформированы в многогранники с тонкой межфазной пленкой, препятствующей слиянию капель.

Устойчивость эмульсий зависит от факторов:

- наличие стабилизатора, способного существенно понизить свободную энергию на границе раздела фаз;
- степень покрытия поверхности капель эмульсии адсорбированными молекулами ПАВ или высокомолекулярного соединения.

Методы получения эмульсий можно разделить на конденсационные и диспергационные. Конденсационные методы связаны с образованием капелек

эмульсии из отдельных молекул. Диспергирование проводят с помощью средств механического воздействия [26, 27].

На образование эмульсий влияют следующие физико-химические факторы:

1. Выбор эмульгатора. Основные требования к эмульгаторам. Они должны: уменьшать поверхностное натяжение; быстро адсорбироваться на каплях, создавая тонкий слой, препятствующий коагуляции и коалесценции; иметь специфическую молекулярную структуру с полярными и неполярными группами; хорошо растворяться в дисперсной среде; придавать эмульсии определенный электрокинетический потенциал; влиять на вязкость эмульсии; обладать эмульгирующими свойствами даже при малых количествах; быть дешевыми; быть безопасными и нетоксичными.

В промышленности количество используемого эмульгатора ограничено стоимостью. Для образования эмульсий употребляют эмульгаторы в минимальных количествах, которые дают необходимые результаты для практических целей.

2. Способ введения эмульгатора. Существуют четыре способа введения эмульгатора в эмульсию: растворение в воде, растворение в масле, образование мыла, прерывистое введение.

3. Время перемешивания. Продолжительное перемешивание сверх оптимального времени мало улучшает качество эмульсий. При образовании эмульсий протекают два процесса, такие как диспергирование и коалесценция. При длительном перемешивании процессы диспергирования и коалесценции могут прийти к равновесному состоянию. Именно условия равновесия определяют концентрацию эмульгатора, размер капель и другое.

4. Интенсивность перемешивания. Существует некоторая оптимальная интенсивность механического воздействия на эмульсии, выше которой происходит не диспергирование, а коалесценция.

5. Температура. Изменение температуры оказывает на эмульсии следующее влияние: изменяет поверхностное натяжение, вязкость, способность

к адсорбции у эмульгатора. Значительное повышение или понижение температуры ведет к коагуляции частиц – ухудшению качества эмульсии [22, 25].

Разрушение эмульсий происходит в результате нарушения строения адсорбционных слоев стабилизатора или при снижении их стабилизирующей способности.

Существуют следующие методы разрушения эмульсий:

1. Деэмульгирование. В эмульсию вводят вещество с высокой поверхностной активностью, вытесняющее молекулы стабилизатора с поверхности раздела фаз, но не способное к образованию механически прочного гелеобразного слоя.

2. Химическое разрушение связано с химическим изменением стабилизатора.

3. Тепловое разрушение эмульсии основано на понижении адсорбционной способности стабилизатора и прочности тиксотропной структуры адсорбционного слоя при повышении температуры.

4. Электрофорез. Если капли эмульсии стабилизированы за счет образования двойного ионного слоя, то такую эмульсию можно разрушить с помощью электрического тока.

5. Механическое воздействие – сепарация, центрифугирование, ультразвук – связано с механическим удалением адсорбционного стабилизирующего слоя.

6. Разрушение эмульсий с помощью фильтров, хорошо смачивающихся дисперсионной средой, но не смачивающихся внутренней – дисперсной фазой, остающейся на фильтре.

7. Инверсия фаз. Введение веществ, изменяющих растворимость стабилизатора, способствует переходу его молекул с поверхности раздела в объем фаз.

Эмульсии чрезвычайно важны для различных практических и промышленных применений. Огромное значение в последнее время приобрели

эмульсии для охлаждения и облегчения деформаций при механической обработке металлов. Процесс полимеризации различных мономеров часто проводится именно эмульсионным методом. Эмульсии находят широкое применение и в других отраслях промышленности – в бумажной, при производстве заменителей кожи, в текстильной промышленности для импрегнирования, аппретирования и другой заключительной отделки тканей, в фармакологии, мыловарении, строительной промышленности, сельском хозяйстве и др. Нефть – это тоже эмульсии и ее часто приходится разрушать [22, 25]. Эмульсии разных типов составляют основу многих технологических жидкостей различного назначения для применения в процессах добычи нефти. В частности, обратными эмульсиями с различными модифицирующими добавками представлены промывочные жидкости - буровые растворы на углеводородной основе (РУО).

### **1.5 Буровой раствор на углеводородной основе**

Буровой раствор – это многокомпонентная смесь, применяемая для промывки скважин в процессе бурения, для очистки скважины от остатков горных пород, который компенсирует пластовое давление, охлаждает и смазывает буровое долото и обеспечивает качественное вскрытие продуктивных пластов [1, 28].

На сегодняшний день существует четыре основных вида растворов – на водной основе, на углеводородной основе, газообразные растворы и пена.

Недорогие растворы на водной основе в настоящее время, как правило, применяются только для проходки основного ствола скважины. При добыче «легкой» нефти – из пластов с хорошей проницаемостью и высокими фильтрационно-емкостными свойствами, – недостатки буровых растворов на водной основе при вскрытии продуктивных пластов компенсировались потенциально высокими дебитами скважин. Играла свою роль и высокая стоимость нефти. Но в настоящее время сложность добычи нефти растет,

поэтому экономическая часть разработки месторождений, поиск оптимального бурового раствора становится одной из важнейших задач.

Буровые растворы на углеводородной основе (РУО) всем необходимым параметрам.

РУО по сравнению с буровыми растворами на водной основе имеют целый ряд преимуществ:

1. могут обеспечить минимальное отрицательное воздействие на продуктивный пласт при его вскрытии;
2. полностью исключают снижение нефтепроницаемости призабойной зоны скважины;
3. позволяют сократить сроки строительства, в том числе сложных скважин;
4. есть возможность многократного использования такого типа буровых растворов, за счет уменьшения жидких отходов, получаемых в процессе бурения, сокращения расхода технической воды и уменьшения объемов приготавливаемых растворов, благодаря чему достигается сокращение количества используемых химических реагентов.
5. обладают высокой стабильностью во времени;
6. инертны в отношении глин и солей;
7. обладают хорошими антикоррозионными и триботехническими свойствами
8. могут утяжеляться любыми стандартными утяжелителями;
9. обладают высокой термостойкостью (до 220°C);
10. почти не фильтруются в проницаемые пласты, а их фильтрат не оказывает вредного влияния на продуктивные нефтяные горизонты.

До недавнего времени первенство на отечественном рынке в сфере поставок высокотехнологичных растворов для бурения принадлежало иностранным компаниям. Задачей-минимум для компании стало замещение импортных буровых растворов на углеводородной основе на собственных месторождениях [1, 29].

После проведенного анализа литературы можно заключить, что поверхностно-активные свойства фосфорных эфиров малоизучены и остаются открытыми для исследований. Поэтому мы решили исследовать реакцию этерификации фосфорной кислоты с высшими спиртами в присутствии катализатора катионита КУ-2, где в качестве растворителя использован толуол, контроль синтеза – азеотропная отгонка воды.

## **ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Глава удалена автором

### **ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Глава удалена автором



#### **4. ВЫВОДЫ**

Удалены автором

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Трофимова Т. Буровые растворы на углеводородной основе — Журнал «Сибирская нефть» — №147 (декабрь 2017)
- 2 Орлов Г. А., Кендис М. Ш., Глущенко В. Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. – М.: Недра, 1991. – 224 с.
- 3 G. Imokawa, H. Tsutsumi and T. Kurosaki, J. Am. Oil Chem. Soc., 1978, 55, 839.
- 4 Robert L. Reiersen PhD., Regan Crooks PhD., Alvino Gabbianelli, Stewart Warburton. Phosphate Esters: A Natural for Personal Care and Cosmetic Applications. – Cosmetic Science Technology, 2006, p 267.
- 5 Qi Wang, Guo Zheng, Yu Sun, Xuejing We, Jianjie Ai. The content of strongly acidic alkyl phosphate with the method of potentiometric titration. Advanced materials research vols. 301-303. 2011. pp 241-244.
- 6 Qi Wang, Guo Zheng, Yu Sun, Xuejing We, Jianjie Ai. The content of strongly acidic alkyl phosphate with the method of potentiometric titration. Advanced materials research vols. 301-303. 2011. pp 241-244.
- 7 R. Alan Aitken, Chris J. Collett, Shaun T. E. Mesher. Convenient Preparation Of Long-Chain Dialkyl Phosphates: Synthesis Of Dialkyl Phosphates SYNTHESIS 2012, 44, 2515-2518.
- 8 R.S. Cooper, Victor Chemical Div., Stauffer Chemical Co., Chicago Heights, Illinois Anionic Phosphate Surfactants, The Journal of the American Oil Chemists Society, 1963.
- 9 Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – Под науч. ред. Л. П. Зайченко. — СПб.: Профессия. 2005. — 240 стр.
- 10 David J. Tracy and Robert L. Reiersen. Phosphate Ester Surfactants. – Handbook of Detergents/Part F: Production. pp 183-198.

- 11 Ван Везер. Фосфор и его соединения. Том 1. – М.: изд-во иностранной литературы, 1962 г. – 690 с.
- 12 R. H. A. Plimmer and W. J. N. Burch, *J. Chem. Soc.*, 1929, 297. H. N. Christiansen, *J. Biol. Chem.*, 1940, 135, 390.
- 13 Николаев П. В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств: учеб. пособие / П. В. Николаев, Н. А. Козлов, С. Н. Петрова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 116 с.
- 14 Kosolapoff G. M., *Organophosphorus compounds* / G. M. Kosolapoff; New York: John Wiley & Sons, Inc. London Chapman & Hall, 1950. – 380 p.
- 15 Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. — 752 с.
- 16 J. Viehringer, *Ber.*, 1905, 38, 3874.
- 17 Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии. – М.: Мир, 1982, 680 с.
- 18 Frederic B. Clarke, John W. Lyons. The alcoholysis of polyphosphoric acid. – *Journal of the American Chemical Society*, 1966.
- 19 A. K. Nelson and A. D. F. Toy, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 775.
- 20 Гефтер Е. Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры / Е. Л. Гефтер – Москва: изд-во Академии наук СССР, 1960 г. – 287 с.
- 21 АС 414268 Способ получения смеси моно- и диалкиловых эфиров фосфорной кислоты / Титаренко Ю. Г., Васякина Л. А., Сохадзе Л. А., Щербак В. П. – Москва: Изд.№549, 1974.
- 22 K. J. Lissant. *Emulsion and Emulsion Technology* (Marcel Dekker) – New York, 1974.
- 23 Шиц Л. А. Анионные поверхностно-активные вещества. Большая российская энциклопедия - электронная версия. URL: <https://bigenc.ru/chemistry/text/1823817> (дата обращения 06.06.2021).

- 24 Логинов В. И. Обезвоживание и обессоливание нефтей. – М.: Химия, 1979 г. – 216 с.
- 25 Шерман Ф. (Ред.) Эмульсии. Л.: Химия, 1972. — 448 с.
- 26 Ахметов Б. В., Новиченко Ю. П., Чапурин В. И. Физическая и коллоидная химия: Учеб. для техникумов. – Л.: Химия. 1986. – 320 с.
- 27 Волков В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник. – 2-е изд., испр. – СПб.: Издательство «Лань», 2015. – 672 с.
- 28 СНК: сайт. Буровые растворы: состав, свойства, способы приготовления. – URL: <http://snkoil.com/press-tsentr/polezno-pochitat/burovoy-rastvor/> (дата обращения 06.06.2021).
- 29 Studwood.ru: сайт. Растворы на углеводородной основе: понятие, свойства, сфера применения. – URL: [https://studwood.ru/1042615/geografiya/rastvory\\_na\\_uglevodorodnoy\\_osnove\\_ponyatie\\_svoystva\\_sfera\\_primeneniya](https://studwood.ru/1042615/geografiya/rastvory_na_uglevodorodnoy_osnove_ponyatie_svoystva_sfera_primeneniya) (дата обращения 06.06.2021).