

Л. Р. Сафина, Х. Э. Харлампи, Д. Х. Сафин

**ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ И ДЕЭМУЛЬГИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА  
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ ОКСИДА ПРОПИЛЕНА  
НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ГЛИЦЕРИНА**

*Ключевые слова:* простые полиэфиры оксида пропилена, поверхностное натяжение, адсорбционные параметры полиэфиров, деэмульгирующая эффективность, диметаллоцианидный катализатор.

*Изучены поверхностно-активные и деэмульгирующие свойства новой серии высокомолекулярных гомополимеров оксида пропилена и известных блоксополимеров Лапрола 6003-2Б-18, простого полиэфира 4202-2Б-30. Ряд изученных гомополимеров оксида пропилена представляет собой простые полиэфиры различной молекулярной массы, полученные с использованием диметаллоцианидного катализатора. Определены сравнительные адсорбционные параметры исследуемых полиэфиров на границе раздела фаз толуол – вода.*

*Key words:* simple polyesters of the propylene oxide, the surface tension, the adsorptive parameters of polyesters, demulsifying efficiency, the DMC- catalyst.

*Surface-active and demulsifying properties of a new series of high-molecular homopolymers of propylene oxide and known block copolymers Laprol 6003-2B-18, simple polyester ПП 4202-2B-30 are studied. A number of the studied homopolymer of propylene oxide represents the simple polyester of the various molecular weight received with use of the DMC-catalyst. Comparative adsorptive parameters of studied polyester on limit of the section of phases toluene – water are determined.*

### **Введение**

В настоящее время в качестве активной основы композиций деэмульгаторов в процессе подготовки нефти широко применяются неионогенные поверхностно-активные вещества, представляющие собой простые полиэфиры на основе оксидов пропилена (ОП), этилена (ОЭ) и многоатомных спиртов или аминов. В последние годы постоянное увеличение объема обводненных и высоковязких нефтей приводит к образованию устойчивых водонефтяных эмульсий. Для решения проблемы эффективного разрушения этих эмульсий при получении композиций деэмульгаторов широко применяют высокомолекулярные разветвленные простые полиэфиры, обладающие высокой деэмульгирующей активностью [1-3].

Одним из способов получения высокомолекулярных производных ПП является проведение синтеза олигоуретанов взаимодействием известного базового блоксополимера ОП и ОЭ, к примеру, Лапрола 6003-2Б-18 или простого полиэфира ПП 4202-2Б-30Щ, и изоцианатсодержащего реагента. Олигоуретаны обычно характеризуются широким распределением молекулярной массы (ММР) и представляют собой обычно смесь низкомолекулярного исходного полиэфира и олигоуретанов на его основе различной ММР.

Наиболее интересными объектами для сравнительных исследований эффективности высокомолекулярных ПП в процессах деэмульгирования нефтей являются полиэфиры, синтезируемые в виде гомополимеров ОП с использованием диметаллоцианидных (ДМЦ) катализаторов. Из ДМЦ-катализаторов широкое применение в процессах получения ПП находит каталитическая система на основе гексацианокобальтата цинка. Особенность данной технологии состоит в возможности получения ПП на основе какой-либо стартовой системы в

широком интервале варьирования их молекулярной массы. Указанные ПП характеризуются узким ММР и возможностью варьирования в широком интервале молекулярной массы продуктов. Несмотря на это, ДМЦ-катализаторы находят применение в промышленности лишь для получения низкомолекулярных гомополимеров ОП и статистических сополимеров ОП и ОЭ. В то же время, широкому внедрению указанной технологии препятствуют ограничения, связанное с необходимостью специальной подготовки стартовой системы, невозможность прямого синтеза блоксополимеров ОП и ОЭ, а также наличие длительного индукционного периода на стадии иницирования полимеризации [2,3].

Целью данной работы является сравнительное изучение особенностей поверхностно-активных и деэмульгирующих свойств ряда гомополимеров ОП на основе моноэтиленгликоля (МЭГ) и глицерина, полученных с использованием ДМЦ-катализаторов, по сравнению с известными блоксополимерами ОП и ОЭ.

### **Экспериментальная часть**

Синтезы ПП проводились с использованием ДМЦ-катализатора по CAS №116912-63-1. Для полимеризации использовался оксид пропилена по ГОСТ 23001-88 сорт «высший» с содержанием основного вещества не менее 99,9 % масс.

Процесс получения ПП производился на лабораторной установке, состоящей из стального реактора с перемешивающим устройством, термостата, потенциометра, мерника для оксида пропилена. Полимеризацию оксида пропилена проводили при температуре 110 – 120 °С и концентрации катализатора в полученном конечном ПП от 50 ppm до 300 ppm.

В качестве стартовой системы использовались форполимеры с молекулярной массой 1000,

предварительно синтезированные оксипропилированием глицерина и МЭГ в присутствии щелочного катализатора с последующей нейтрализацией и очисткой фосфатно-сорбционным способом. Степень чистоты ФП контролировалась по остаточному содержанию солей калия (K<sup>+</sup>) и воды. В таблице 1 представлены некоторые физико-химические свойства указанных форполимеров [1].

**Таблица 1 - Основные характеристики синтезированных форполимеров**

Наименование показателя	Полиэфир	
	ФП-1000 на глицерине	ФП-1000 на МЭГ
Вязкость динамическая, мПа*с	185	110
Йодное число, гI <sub>2</sub> /100г	0,30	0,32
Гидроксильное число, мг КОН/г	160	105
Массовая доля воды, %	0,05	0,04
Содержание солей калия, мг K <sup>+</sup> /дм <sup>3</sup>	10	9

Для синтеза ПП в реактор загружают ФП и ДМЦ-катализатор, содержимое реактора продувают инертным газом – азотом. Затем в герметично закрытый реактор при комнатной температуре подают оксид пропилен в количестве 5-10 % от общей загрузки стартовой системы, включают перемешивание и нагрев реакционной массы горячим теплоносителем. Начало реакции оксиалкилирования отмечается подъемом температуры с последующим падением давления в реакторе. После инициирования реакции оксид пропилен подают со скоростью, обеспечивающей температуру не более 120 °С и давление в реакторе не более 4 кгс/см<sup>2</sup>.

В полученных образцах полиэфиров определяют гидроксильное число (ГОСТ 25261-82), йодное число (ГОСТ 25240-82), вязкость (на вискозиметре Хепплера). ММР полученных ПП определялось на гель-хроматографе Alliance GPCV-2000 фирмы Waters, оснащенный рефрактометрическим и вискозиметрическими детекторами с использованием набора стирогелевых колонок Waters диаметром пор 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup> Å.

С использованием ДМЦ-катализатора на основе ФП глицерина и МЭГ получен ряд ПП со средней молекулярной массой в интервале 5 000 - 140 000 (табл. 2).

Изучение поверхностно-активных и деэмульгирующих свойств указанной серии гомополимеров ОП на основе МЭГ и глицерина проводилось сравнением характеристик известного ряда блоксополимеров ОП и ОЭ, как Лапрол 6003-2Б-18 и простой полиэфир ПП 4202-2Б-30, которые широко используются при получении композиций деэмульгаторов в промышленности. Одним из объектов сравнительных испытаний использовался известный концентрат присадки для приготовления деэмульгаторов Dissolvan – 5022.

Определение межфазного натяжения описанной серии ПП проводилось на границе раздела

**Таблица 2 – Некоторые характеристики ПП на основе МЭГ и глицерина, полученных с использованием ДМЦ-катализатора**

№ обр.	Стартовое вещество ФП-1000	Вязкость динамическая, мПа*с при 25°С	Йодное число, гI <sub>2</sub> /100г	Молекулярно-массовые характеристики	
				M <sub>w</sub>	Полидисперсность
1	МЭГ	730	0,15	5200	1,75
2		4180	0,17	66800	1,86
3		Более 30000	0,38	136400	3,34
4	Глицерин	1050	0,17	7260	1,71
5		5450	0,15	40600	1,65
6		Более 30000	0,32	115100	2,72

фаз толуол – вода при варьировании концентрации полиэфиров в толуольном растворе. Приготовленные растворы ПП были залиты в стакан с дистиллированной водой, которые выдерживались в течение суток для установления равновесия адсорбционной системы. Учитывая отсутствие общепринятого метода определения поверхностно-активных свойств продуктов, оценка поверхностной активности ПП проводилась определением межфазного натяжения на границе раздела фаз толуол – вода на тензиометре LAUDA. Измерение осуществлялось с помощью индуктивного приемника усилителя, работающего по принципу отклонения. Сила, пропорциональная межфазному натяжению, преобразовывалась в электрическое напряжение. В качестве погружаемого тела используется платиновое кольцо Дю - Нуи. Перед каждым измерением кольцо промывали в хромовой смеси, дистиллированной воде и пропаривали. Температура измерений межфазного натяжения составила 20.0 ± 0.5 °С.

Изотермы межфазного натяжения толуольных растворов ПП представлены на рис. 1 в полулогарифмических координатах  $\sigma - \lg C$ . По полученным изотермам межфазного натяжения рассчитывали величины адсорбции  $\Gamma$ , предельной адсорбции  $\Gamma_m$ , посадочной площади молекулы  $S_m$ , находили значение критической концентрации мицеллообразования ККМ [4-6]:

$$\Gamma = -1/2,3RT \times d\sigma/d\lg C,$$

$$\Gamma_m = -1/2,3RT \times d\sigma/d\lg C,$$

$$S_m = 1/(\Gamma_m \times N_A).$$

Результаты расчетов представлены в табл. 3. Анализ полученных результатов показывает, что изученная серия гомополимеров ОП на основе МЭГ и глицерина, аналогично известным блоксополимерам ОП и ОЭ, относится к неионогенным поверхностно-активным веществам (НПАВ). Как и ожидалось, наиболее ярко выраженными поверхностно-активными свойствами обладают известные блоксополимеры Лапрол 6003-2Б-18 и простой полиэфир ПП 4202-2Б-30, которые значительно снижают поверхностное натяжение уже при содержании в растворах 10<sup>-9</sup>-10<sup>-5</sup> моль/л. Можно предположить, что высокая поверхностная активность указанных блок-

сополимеров объясняется особенностью их молекулярного строения. Из изученной серии гомополимеров ОП явно выраженными поверхностно-активными свойствами обладают лишь низкомолекулярные представители (образцы №1 и №4). По мере роста среднемолекулярной массы ПП наблюдается постепенное снижение их поверхностной активности. Изотермы наиболее высокомолекулярных ПП на основе глицерина и МЭГ (образцы №3 и №6) имеют более плавный пологий характер с незначительным снижением межфазного натяжения на границе раздела фаз толуол – вода. Характер изменения изотерм этой серии полиэфиров и известного концентрата присадки Dissolvan-5022 внешне очень схожи друг с другом, что, возможно, указывает на одинаковую природу строения полимерной основы этих продуктов.

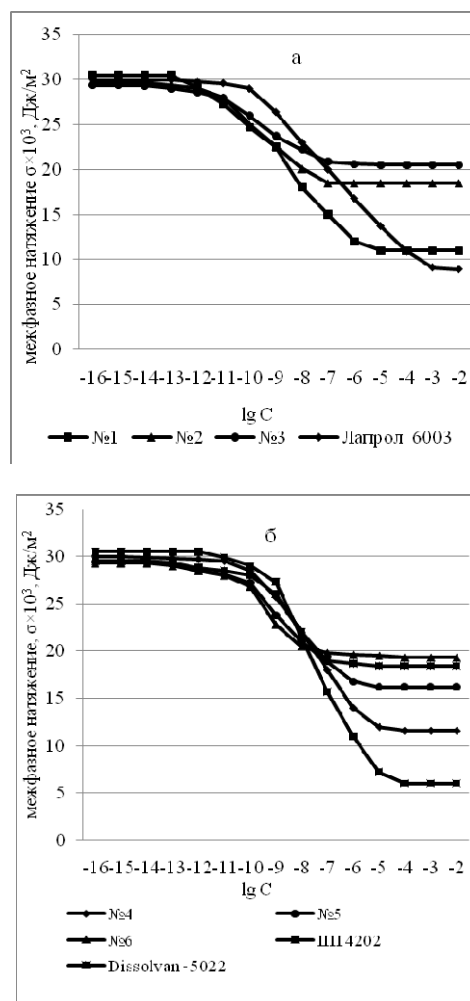
**Таблица 3 - Адсорбционные параметры изученной серии ПП**

ПП	$C_{\text{ККМ}} \times 10^3$ , моль/л	$\Gamma_m \times 10^6$ , гмоль/м <sup>2</sup>	$S_m \times 10^{17}$ , м <sup>2</sup>
№1	0,02	0,407	0,41
№2	0,001	0,107	1,55
№3	0,0001	0,013	12,39
№4	0,01	0,229	0,72
№5	0,002	0,223	0,74
№6	0,0002	0,056	2,98
Лапрол 6003-2Б-18	0,2	0,297	0,56
ПП 4202-2Б-30	0,4	0,575	0,29
5022	0,0002	0,127	1,3

Адсорбционную способность веществ связывают с величиной  $S_m$  – посадочной площадью молекулы. Полученные результаты значений  $S_m$  показывают, что для всей изученной серии ПП величины данного показателя меняются в широком интервале. По мере роста молекулярной массы гомополимеров ОП на основе глицерина и МЭГ значения  $S_m$  постепенно увеличивается. При этом высокомолекулярные образцы ПП, характеризующиеся наиболее гидрофобными свойствами, распределяясь на границе раздела фаз, обладают максимальной величиной посадочной площади [5,6].

Величину критической концентрации мицеллообразования находили по пересечению наклонного и горизонтального участков изотерм  $\sigma - \lg C$ . Определенное таким образом значение ККМ дает среднее значение концентрации, при которой происходит образование мицелл. Анализируя полученные кривые, можно предположить, что большие расхождения в значениях ККМ вызваны различиями природы строения и молекулярной массы изученной серии ПП, а также их различной растворимостью в системе толуол-вода. Как и ожидалось, максимальными значениями ККМ характеризуются низкомолекулярные блосополимеры ОП и ОЭ, а также образцы №1, №4 гомополимеров ОП на основе МЭГ и глицерина. Представители высокомолекулярных гомополимеров ОП, аналогично препарату

Dissolvan-5022, в указанной серии ПП имеют самые низкие значения ККМ.



**Рис. 1 - Изотермы межфазного натяжения изученной серии ПП на границе раздела фаз толуол-вода: (а) ПП на основе МЭГ и Лапрол 6003-2Б-18; (б) ПП на основе глицерина, ПП 4202-2Б-30 и Dissolvan 5022**

Большой практический интерес представляет изучение деэмульгирующей активности новой серии ПП, полученных с использованием ДМЦ-катализаторов. Объектами этих исследований выбраны некоторые представители полученной серии гомополимеров ОП на основе глицерина и МЭГ, а также известные блосополимеры ОЭ и ОП Лапрол 6003-2Б-18, ПП 4202-2Б-30 и известный препарат Dissolvan-5022.

Эффективность испытуемых реагентов оценивалась их деэмульгирующей активностью. В испытаниях использовался 50%ные растворы ПП в спирто-ароматическом растворителе в соотношении 1:3. Исследования проводились на водонефтяных эмульсиях месторождений объектов ЦДНГ-9 «Лукойл – Пермь». Полученные результаты представлены на рис. 2.

Сравнение деэмульгирующей активности низкомолекулярных блосополимеров ОП и ОЭ Лапрола 6003-2Б-18, ПП 4202-2Б-30 и некоторых

представителей гомополимеров ОП, полученных с использованием ДМЦ-катализаторов показывает,

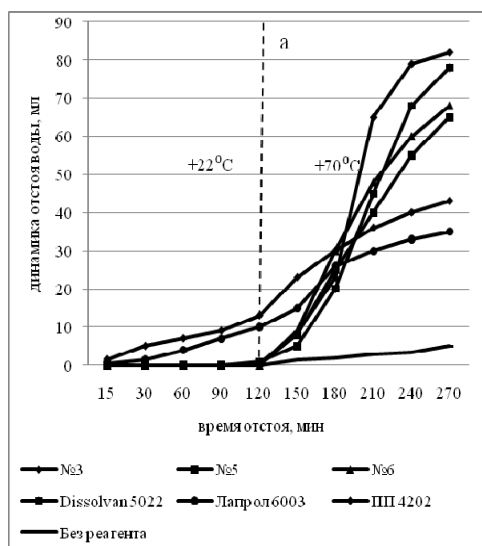


Рис. 2 - Деэмульгирующая эффективность простых полиэфиров и блоксополимеров ОП и ОЭ Лапрола 6003-2Б-18 и ПП 4202-2Б-30

что при изменении природы активной основы деэмульгатора наблюдаются существенные изменения их деэмульгирующей активности. Так, низкомолекулярные образцы Лапрола 6003-2Б-18 и ПП 4202-2Б-30 обеспечивают высокую скорость деэмульгирования в начале процесса, обладая незначительной глубиной обезвоживания. При использовании в качестве активной основы деэмульгатора высокомолекулярных представителей гомополимеров на основе МЭГ и глицерина наблюдается снижение начальной скорости деэмульсации и проявляется тенденция увеличения глубины обезвоживания нефти [7,8]. Широко используемый концентрат присадки Dissolvan-5022, обладающий близкими поверхностно-активными свойствами с изученной серии высокомолекулярных гомополимеров ОП, также характеризуется слабой динамикой

разрушения эмульсии в начале испытаний, но обеспечивают высокую степень обезвоживания эмульсии к концу испытаний.

## Выводы

Новая серия гомополимеров ОП на основе моноэтиленгликоля и глицерина, полученные с использованием ДМЦ-катализаторов, при варьировании их молекулярной массы характеризуются существенными изменениями поверхностно-активных и деэмульгирующих свойств. Указанная серия гомополимеров ОП по сравнению с известными блоксополимерами Лапролом 6003-2Б-30, ПП 4202-2Б-30 обладает слабовыраженной поверхностной активностью. Высокомолекулярные представители гомополимеров ОП обеспечивают высокую глубину обезвоживания нефтяных эмульсий.

## Литература

1. Р.Р. Шарифуллин, Л.Р. Сафина, А.С. Биктимерова, Н.С. Габдулхакова, Д.Х. Сафин, *Катализ в промышленности*, 5, 18-23 (2012);
2. Д.Х. Сафин, *Простые полиэферы на основе оксидов пропилена и этилена: Основы технологии получения. Физико-химические свойства. Методы исследования*. Нижнекамский химико-технологический институт, Нижнекамск, 2011. 100с.;
3. А.А. Петров, Ю.С. Смирнов, В сб. *Нефтепромысловое дело*. Выпуск 22. Институт «Гипровостокнефть», Куйбышев, 1974, С. 16-23;
4. А.А. Абрамзон, *Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение*. Химия, Ленинград, 1981. 304 с.;
5. N.N. Barksby, S.D. Seneker, *Urethanes Technology*, 13, 1, 36-37 (1996);
6. А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, Л.А. Петухова, *Методические указания к расчетным занятиям по свойствам и применению ПАВ*. Химия, Ленинград, 1980. 40 с.;
7. А.А. Абрамзон, В.А. Панкратов, *Журнал прикладной химии*, 57, 2, 293-297 (1984);
8. M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Rapra Technology Limited, 2005, С.167-183.

© Л. Р. Сафина - асп. каф. общей химической технологии КНИТУ; Д. Х. Сафин – зам. генерального директора «Казаньоргсинтез» по науке и технологиям; Х. Э. Харлампиدي – д-р хим. наук, проф., зав. каф. общей химической технологии КНИТУ, kharlampidi@kstu.ru.