

И. Н. Куляшова (к.т.н., доц.), С. С. Григорьева (асп.), Н. В. Ермолаева (студ.),
А. Д. Афонина (студ.), К. М. Бабанкина (студ.)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТНОГО РЕАГЕНТА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: irina-0472@yandex.ru

I. N. Kulyashova, S. S. Grigorieva, N. V. Ermolaeva, A. D. Afonina, K. M. Babankina

SYNTHESIS AND STUDY OF ACRYLAMIDE BASED ADDITIVE FOR MODIFICATION OF LIGNOSULFONATE REAGENT

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: irina-0472@yandex.ru

Синтезом акриламида с формалином в присутствии яблочной кислоты получен модификатор для лигносульфонатного реагента, эффективно регулирующего параметры бурового раствора. Определены оптимальные условия синтеза модификатора путем варьирования соотношения исходных компонентов, температурного и временного параметров. Применением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии и на основании анализа двумерных корреляционных гомо- и гетероядерных спектров $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC, интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР ^1H , а также масс-спектров экспериментального образца синтезированной добавки установлены состав и строение полученного соединения. Определение оптимальных соотношений компонентов процесса получения модифицированного лигносульфонатного реагента проведено с применением метода математического моделирования с использованием программного комплекса STATISTICA 12. При получении композиции на основе лигносульфоната натрия и синтезированного модификатора соотношение компонентов составило 50:50 % мас. (по абсолютно сухому веществу). Исследована возможность синтезированной добавки и модифицированного лигносульфонатного реагента эффективно снижать показатель фильтрации глинистого бурового раствора в условиях высоких температур (до 180 °C).

Ключевые слова: акриламид; глинистый раствор; лигносульфонат натрия; математическое моделирование; метод высокоэффективной жидкостной хроматографии; модифицирование; показатель фильтрации; реологические свойства; формалин; яблочная кислота.

The article is devoted to the consideration of a method for obtaining a modified lignosulfonate reagent that effectively regulates the parameters of the drilling mud. The purpose of this work was to obtain a modifier by synthesizing acrylamide with formalin in the presence of malic acid, followed by the creation of a composition with sodium lignosulfonate. The optimal conditions for the synthesis of the modifier are determined by varying the ratio of the initial components, temperature and time parameters. Using the method of high-performance liquid chromatography and based on the analysis of two-dimensional correlation homo- and heteronuclear spectra $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC, integral intensities in ^1H NMR spectra, as well as mass spectra of an experimental sample of the synthesized additive the composition and structure of the resulting compound have been established. The determination of the optimal ratios of the components of the process of obtaining a modified lignosulfonate reagent was carried out using the method of mathematical modeling using the STATISTICA 12 software package. When preparing a composition based on sodium lignosulfonate and a synthesized modifier, the component ratio was 50:50 % by weight (for absolutely dry matter). The possibility of a synthesized additive and a modified lignosulfonate reagent to effectively reduce the filtration rate of clay drilling mud at high temperatures (up to 180 °C) has been investigated.

Key words: acrylamide; clay solution; filtration index; formalin; high-performance liquid chromatography method; malic acid; mathematical modeling; modification; rheological properties; sodium lignosulfonate.

Дата поступления 14.09.24

При строительстве нефтяной скважины ключевую роль в обеспечении эффективности и безопасности бурения скважин выполняют буровые растворы. Сохранение продуктивности коллектора, отсутствие аварийных ситуаций и избежание геологических осложнений, обеспечивается за счет правильно подобранного состава, а также комбинации свойств используемых реагентов ¹.

Одним из наиболее распространенных типов буровых реагентов являются реагенты на основе лигносульфоната натрия – побочного продукта, образующегося в процессе производства целлюлозы из древесины методом сульфитной варки ². Лигносульфонаты натрия представляют собой полиароматические полиэлектролиты с ветвистой структурой, растворимые в воде и обладающие свойствами, способствующими снижению поверхностного натяжения и структурированию глинистого бурового раствора ³.

Гидрофильность лигносульфонатов обеспечивается за счет наличия анионных сульфонатных и карбоксилатных групп, а при повышенном pH – фенольных и гидроксильных групп. Противоионами являются ионы натрия, кальция и магния, образующиеся в процессе варки целлюлозы и ускоряющие диссоциацию в водном растворе. Лигносульфонаты являются полидисперсными объектами вследствие разнообразия их молекулярных масс ^{4, 5}.

Для создания реагента, способного эффективно регулировать параметры буровых растворов, лигносульфонаты подвергаются различным методам модификации, включая введение дополнительных соединений в их состав ⁶.

В настоящее время активно разрабатываются современные методы модифицирования на основе введения в состав лигносульфоната синтезированных полимерных модификаторов.

Является перспективным рассмотрение соединений, полученных синтезом акриламида, формалина и карбоновых кислот с образованием дополнительных функциональных групп, что способствует использованию их как модифицирующих агентов для получения лигносульфонатных реагентов.

В этой связи, целью данной работы являлась разработка способа модифицирования лигносульфоната натрия продуктом поликонденсации акриламида с формалином в присутствии яблочной кислоты для получения эффективного реагента бурового раствора.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны: лигносульфонат натрия СТО 8418-022-2010 (производитель ОАО «Сясьский ЦБК») с массовой долей сухих веществ – 50%; формалин

технический ГОСТ 1625-2016 с массовой долей формальдегида – 36.5%; кислота яблочная моногидрат ГОСТ 32748-2014 с содержанием яблочной кислоты моногидрата 99–0%; гидрохинон (парадиоксибензол) ГОСТ 19627-74 с массовой долей гидрохинона – 99.0%.

Получение модифицированного лигносульфонатного реагента осуществляли на лабораторной установке периодического действия (рис. 1).

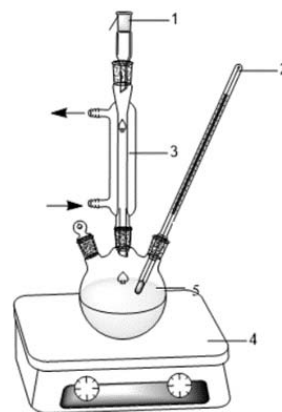


Рис. 1. Лабораторная установка получения модифицированного лигносульфонатного реагента: 1 – хлоркальциевая трубка; 2 – термометр; 3 – обратный холодильник; 4 – механическая мешалка с нагревательным элементом; 5 – круглодонная трехгорлая колба

Для получения синтезированного модификатора в трехгорлую колбу загружали 7.1 г (0.1 моль) акриламида, 0.003 г гидрохинона и 11.2 г (0.1 моль) формалина. Затем добавляли 13.4 г (0.1 моль) яблочной кислоты. Синтез проводили при постоянном перемешивании, температура 60–90 °С, время реакции 5 ч ^{7, 8}.

Затем в реакционную массу полученного модификатора при постепенном перемешивании вводили 55 г 50%-го водного раствора лигносульфоната натрия (в пересчете на абсолютно сухое вещество). Реакционную массу выдерживали при постоянном перемешивании при температуре 60 °С в течение 2 ч. Полученный продукт представлял собой однородную темноокрашенную массу, которую высушивали в сушильном шкафу при температуре 100 ± 5 °С.

Состав синтезированного модификатора устанавливали методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu LC-20 (Япония) со спектрофотометрическим диодно-матричным детектором. В качестве подвижной фазы использовался элюент состава: ацетонитрил : 0.1М водный раствор уксусной кислоты = 5 : 95 (% об.), скорость потока 1 мл/мин. Через определенные промежутки времени (0, 10, 20 и т.д. минут) из реакционной смеси осуществляли отбор проб, которые анализировались методом ВЭЖХ.

На основании анализа двумерных корреляционных гомо- и гетероядерных спектров $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC, интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР ^1H , а также масс-спектров экспериментального образца синтезированной добавки, выведено строение полученного соединения.

Определение оптимальных соотношений компонентов синтезированного модификатора и лигносульфонатного реагента проведено методом математического моделирования с использованием программного комплекса STATISTICA 12^{9, 10}. В качестве отклика рассматривали показатель фильтрации глинистого раствора при введении 1% мас. навески синтезированного модификатора и модифицированного лигносульфонатного реагента.

Показатель фильтрации бурового раствора до и после введения исследуемых образцов определяли согласно РД 39-00147001-773-2004 «Методика контроля параметров буровых растворов».

Результаты и их обсуждение

Процесс получения синтезированного модификатора заключался в проведении процесса поликонденсации акриламида с формалином в присутствии яблочной кислоты. На этапе загрузки исходных компонентов в реакционную массу загружали гидрохин для предотвращения полимеризации акриламида. Для предотвращения нежелательной реакции между аминогруппой акриламида и карбоксильной группой оксикислот раствор подщелачивали 40%-ным раствором гидроксида натрия до pH = 8.

Присутствие яблочной кислоты катализирует процесс поликонденсации, а также обеспечивает синергетический эффект, результатом которого является получение реагента, способного эффективно снижать показатель фильтрации с сохранением способности снижать условную вязкость глинистого бурового раствора.

В процессе работы варьировались следующие параметры: количество формалина от 5.6 до 11.2 г; последовательность подщелачивания гид-

роксидом натрия (в начале и в конце синтеза); температура синтеза от 60 до 90 °С; время процесса от 3 до 5 ч (табл. 1). Из табл. 1 видно, что оптимальными условиями являются: соотношение исходных компонентов: 7.1 г (0.1 моль) акриламида:11.2 г (0.1 моль) формалина:13.4 (0.1 моль) яблочной кислоты, подщелачивание в начале синтеза до pH = 8.03, температура 90 °С и время процесса – 5 ч (опыт №1).

Анализ хроматограмм реакционной смеси модификатора показал, что по мере увеличения времени поликонденсации (отбор через 10 и 180 мин) наблюдается появление новых пиков, особенно пика 4, что свидетельствует о динамике накопления новых продуктов, в том числе синтезированного модификатора (рис. 2).

Для установления структуры основного компонента образца синтезированного модификатора на основе акриламида и формалина в присутствии яблочной кислоты в DMSO-*d*₆ были зарегистрированы спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H , ^{13}C и проведен анализ двумерные корреляционные спектры $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ NOESY, $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC и LC-MS.

В спектрах ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы углерода одного приазотного углерода -CH₂-N (δ_{C} 43.84), двух атомов углерода двойной связи (δ_{C} 126.54, 131.98) и амидного карбонила (δ_{C} 165.49).

В спектре ЯМР ^1H наблюдаются сигналы метиленового фрагмента CH₂-N при 4.61 м.д., характерные сигналы терминального алкена (с конечной двойной связью) (5.68, 6.20 и 6.32 м.д.) и интенсивного уширенного синглета протона амида при 8.82 м.д. Сигнал азота в спектре $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC проявляется при 124.72 м.д., который коррелирует с протоном при 8.82 м.д.

Сигнал азота в спектре $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC проявляется при 124.72 м.д., который коррелирует с протоном при 8.82 м.д.

Масс-спектр представлен пиками ионов (M+H)⁺, (M+Na)⁺, (M+K)⁺ и (2M+Na)⁺. Молекулярная масса соединения соответствует 154 а.е.м.

Таблица 1

Условия проведения синтеза модификатора

№	АА, г	Ф, г	Г, г	ЯК, г	Время, ч	Темп, °С	NaOH, 40%, мл	pH	УВ, с	ПФ, см ³ /30 мин
1	7.1	11.2	0.22	13.4	5	90	19	8.03	48	8
2	7.1	11.2	0.22	13.4	3	90	19	в нач. 5.63	49	10
								в кон. 8.3		
3	7.1	11.2	0.22	13.4	5	90	-	2.36	52	15
4	7.1	11.2	0.22	13.4	5	60	-	2.33	52	16
5	7.1	5.6	0.22	13.4	5	90	15	8.04	50	12

АА – акриламид; Ф – формалин; ГХ – гидрохин; ЯК – яблочная кислота; УВ – условная вязкость; ПФ – показатель фильтрации

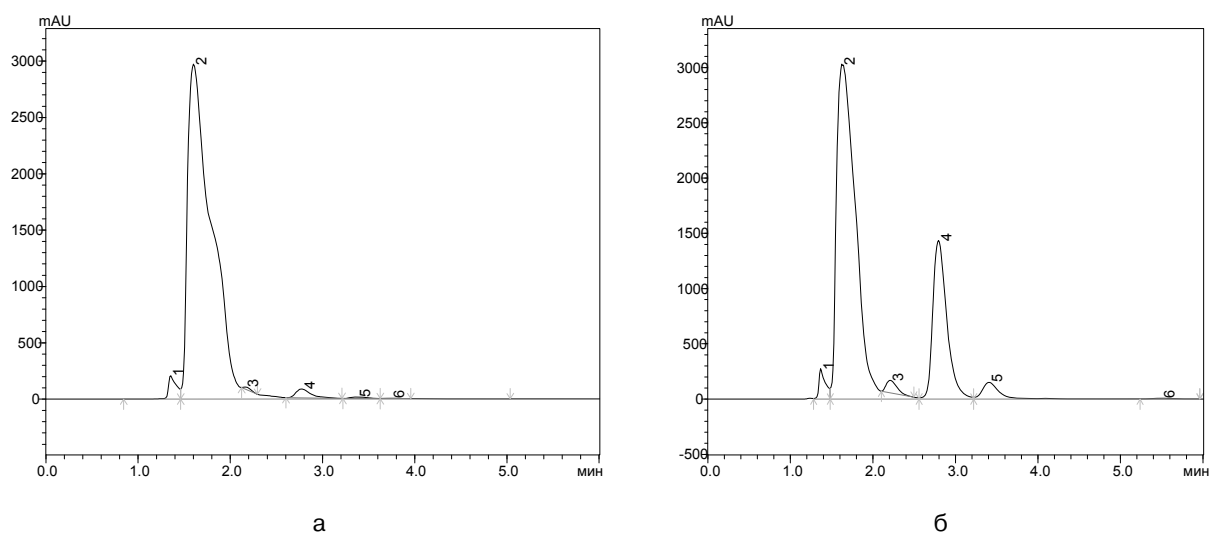


Рис. 2. Хроматограммы проб реакционной смеси, отобранных через определенные промежутки времени: а – реакционная смесь отобрана через 10 мин; б – реакционная смесь отобрана через 180 мин

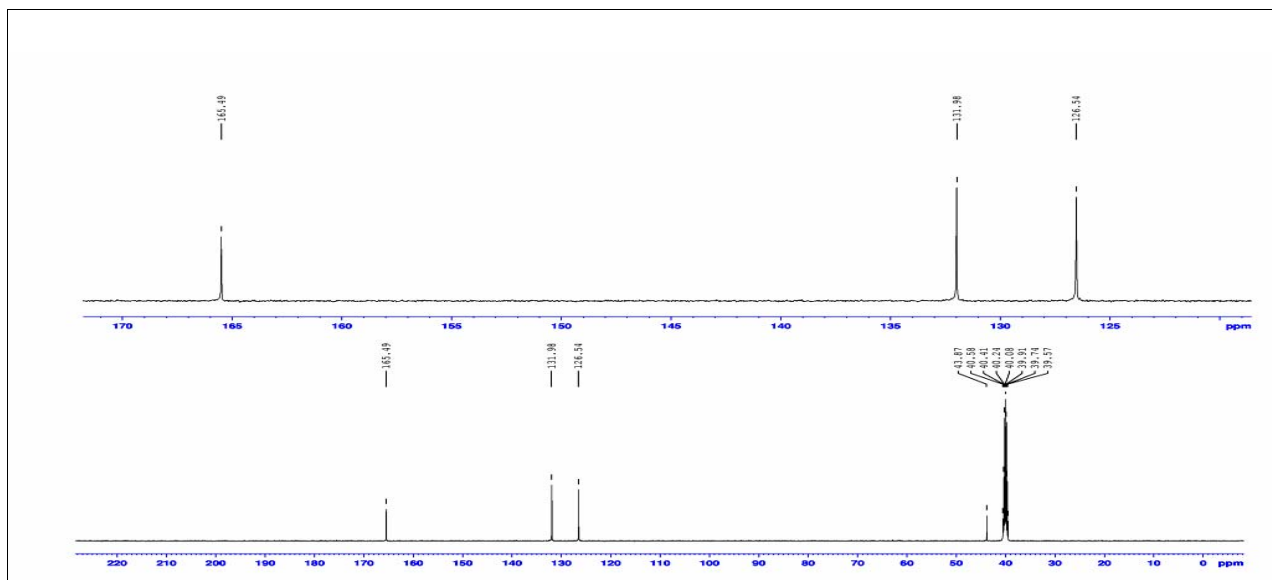


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C образца синтезированного модификатора (AA–ЯК– CH_2O) в $\text{DMSO}-d_6$

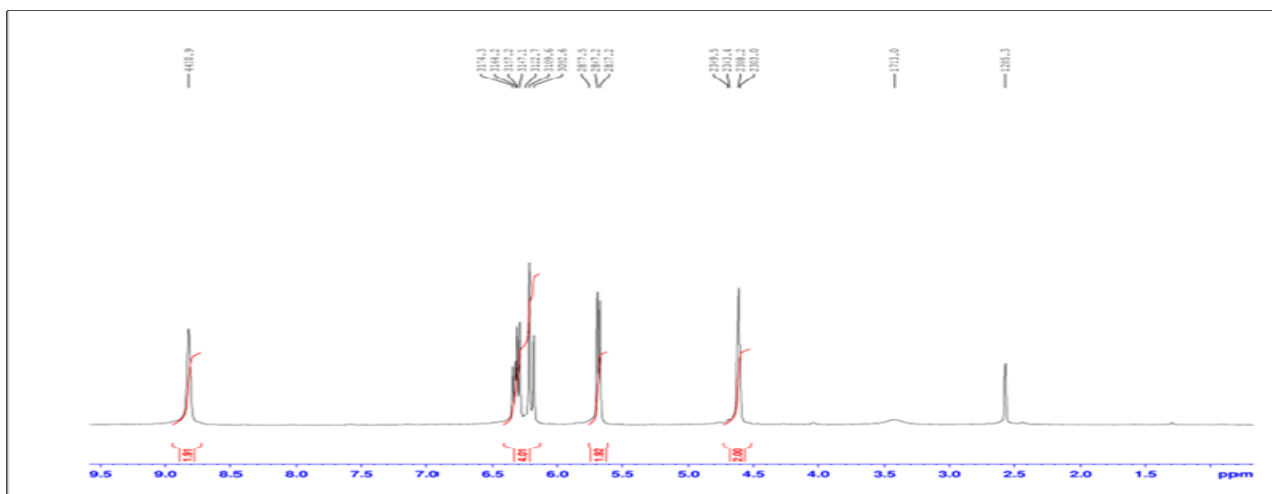


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H образца синтезированного модификатора (AA–МЯК) в $\text{DMSO}-d_6$

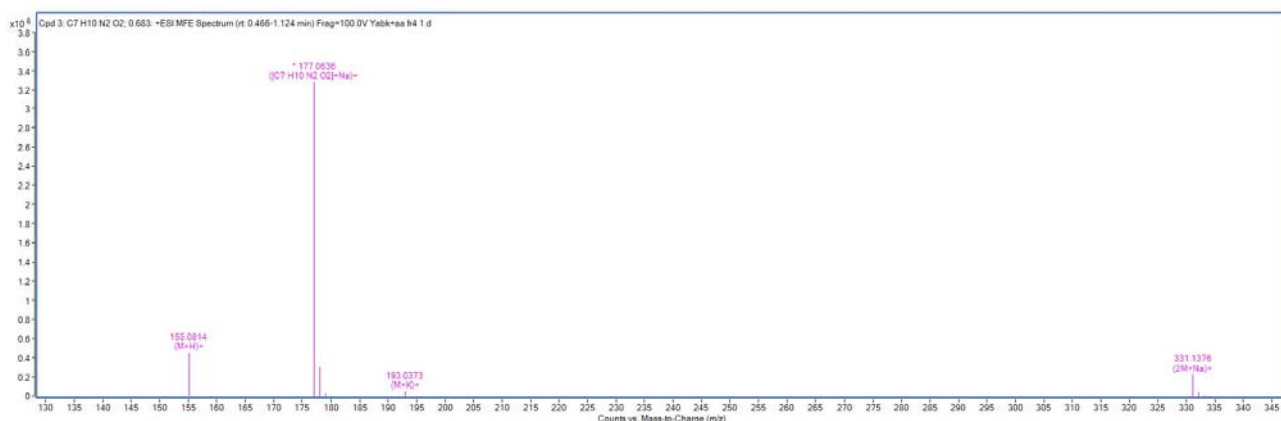


Рис. 5. Масс-спектр положительных ионов образца синтезированного модификатора (АА–ЯК–СН₂О) в условиях ионизации электрораспылением

Анализ двумерных корреляционных гомо- и гетероядерных спектров $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HSQC, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$ HMBC, $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}$ COSY, $\{^1\text{H}, ^{15}\text{N}\}$ HMBC, интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР ^1H , а также масс-спектра позволяет делать вывод о наличии о строении соединения (рис. 6).

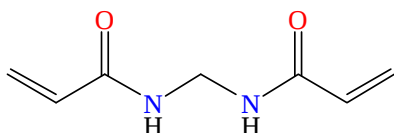


Рис. 6. Предположительная структура синтезированного модификатора

При получении модифицированного лигносульфонатного реагента варьировали соотношения лигносульфоната натрия и синтезированного модификатора (по массе абсолютно сухих веществ), % мас. в соотношении: 25:50; 50:50; 75:50.

Определение оптимальных соотношений синтезированного модификатора и лигносульфоната натрия (% мас.) установлено на основе экспериментальных данных с применением метода математического моделирования при помощи программного комплекса STATISTICA 12^{9, 10}. В качестве отклика рассматривали показатель фильтрации глинистого раствора при введении 1% мас. навески синтезированного модификатора и лигносульфоната натрия. По результатам эксперимента проведена математическая обработка данных, представленных на рис. 7. Как видно из рис. 7, оптимальное соотношение в % мас. синтезированного модификатора (АА–ЯК–СН₂О) и лигносульфоната натрия (ЛС–Na) составляет 50:50 (по абсолютно сухому веществу).

Разработанный способ модифицирования лигносульфоната позволяет получить реагент, способный эффективно снижать показатель фильтрации глинистого раствора в условиях повышенных температур (до 180 °С).

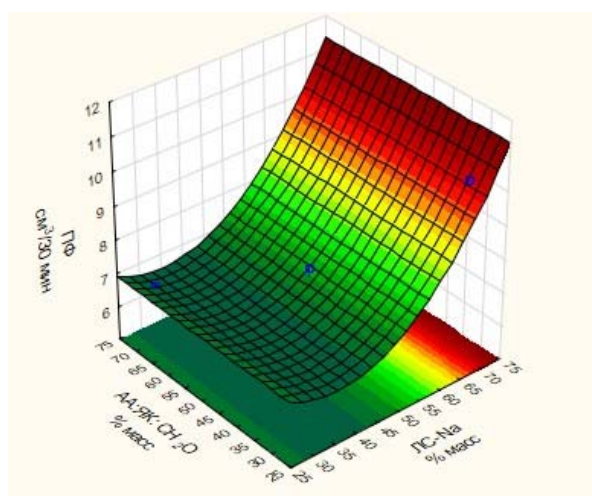


Рис. 7. Зависимость показателя фильтрации от соотношения % мас. синтезированного модификатора (АА–ЯК–СН₂О) и лигносульфоната натрия (ЛС–Na)

Для определения эффективности снижения показателя фильтрации (ПФ) бурового раствора до и после введения реагента в условиях повышенных температур в качестве исходного использован глинистый раствор (ИГР), приготовленный из Серпуховского глинопорошка марки ПБМВ с ПФ=26 см³/30 мин (рис. 8).

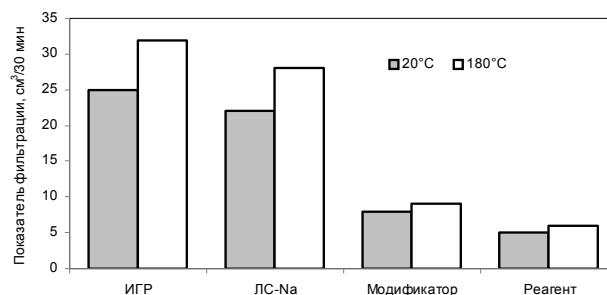


Рис. 8. Определение показателей фильтрации глинистого раствора при введении 1.0% мас. навески исследуемых реагентов в диапазоне температур от 20 до 180 °С

На основании результатов (рис. 8) установлено, что при введении в глинистый буровой рас-

твор модифицированный лигносульфонатный реагент наиболее эффективно снижает показатель фильтрации – до 5 см³/30 мин по сравнению с синтезированным модификатором (8 см³/30 мин)

и исходным лигносульфонатом натрия (22 см³/30 мин), причем эффективность снижения показателя фильтрации сохраняется и в условиях повышенных температур.

Литература

1. Гаврилов Б.М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. – Краснодар: Просвещение Юг, 2004. – 398 с.
2. Иванов Ю.С., Никандров А.Б., Кузнецов А.Г. Производство сульфатной целлюлозы. Ч.1. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. – 77с.
3. Федина Р.А., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Удалова Е.А., Куляшова И.Н., Дубовцев Д.А. Исследование молекулярно массового распределения в лигносульфонатных буровых реагентах методами ВЭЖХ // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, № 1. – С.62-69.
4. Kulyashova I.N., Safina A.R., Badikova A.D., Kireeva D.R., Bejan D.I. Determination of the optimum conditions for synthesis of modifying additive based on acrylamide and citric acid with the aim of obtaining a lignosulfonate reagent for drilling fluids // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – V.58, №5. – Pp.802-808.
5. Kulyashova I.N., Sidel'nikov A.V., Badikova A.D., Safina A.R., Mustafin A.G. Investigation of the physicochemical relationships of the production of a polyelectrolyte complex based on polydiallyldimethylammonium chloride and sodium lignosulfonate as an effective inhibitor of salt deposits // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2022. – V.58, №5. – Pp.795-801.
6. Боголицын К.Г., Аксенов А.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. Модификация лигносульфонатов и оценка возможности их комплексообразования с хитозаном // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2012. – №1(325). – С.80-87.
7. Гуломова И.Б., Мухамадиев М.Г. Мономеры и полимеры на основе природных оксикислот и акриламида // Universum: Химия и биология. – 2017. – №2(32).
8. Куляшова И.Н., Бадикова А.Д., Сидельников А.В., Жирнова Е.Д. Полиэлектrolитный комплекс на основе природного и синтетического полимеров – реагент для буровых растворов // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2022. – №4(138). – С.49-53.
9. Косых А.В. Использование пакета прикладных программ «STATISTICA» для оптимизации технологии производства ячеистых бетонов с комплексной добавкой // Системы. Методы. Технологии. – 2013. – №2. – С.132-136.
10. Боровиков В.П. Statistica. Искусство анализа данных на компьютере. – СПб.: Питер, 2003. – 688 с.

References

1. Gavrilov B.M. *Ligno-polimernyye reagenty dlya burovyykh rastvorov* [Ligno-polymer reagents for drilling fluids]. Krasnodar, Prosveshcheniye Yug Publ., 2004, 398 p.
2. Ivanov Yu.S., Nikandrov A.B., Kuznetsov A.G. *Proizvodstvo sul'fatnoy tsellyulozy. Ch.1.* [Production of sulphate cellulose. Part 1]. St. Petersburg, VSHTE SPbGUPTD Publ., 2017, 77 p.
3. Fedina R.A., Badikova A.D., Mustafin A.G., Udalova E.A., Kulyashova I.N., Dubovtsev D.A. *Issledovaniye molekulyarno-massovogo raspredeleniya v lignosul'fonatnykh burovyykh reagentakh metodami VEZHKH* [Study of molecular weight distribution in lignosulfonate drilling reagents using HPLC methods]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.62-69.
4. Kulyashova I.N., Safina A.R., Badikova A.D., Kireeva D.R., Bejan D.I. [Determination of the optimum conditions for synthesis of modifying additive based on acrylamide and citric acid with the aim of obtaining a lignosulfonate reagent for drilling fluids]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2022, vol. 58, no.5, pp.802-808.
5. Kulyashova I.N., Sidel'nikov A.V., Badikova A.D., Safina A.R., Mustafin A.G. [Investigation of the physicochemical relationships of the production of a polyelectrolyte complex based on polydiallyldimethylammonium chloride and sodium lignosulfonate as an effective inhibitor of salt deposits]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2022, vol.58, no.5, pp.795-801.
6. Bogolitsyn K.G., Aksenov A.S., Palamarchuk I.A., Boytsova T.A. *Modifikatsiya lignosul'fonatov i otsenka vozmozhnosti ikh kompleksoobrazovaniya s khitozanom* [Modification of lignosulfonates and assessment of the possibility of their complexation with chitosan]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal* [News of higher educational institutions. Forest Journal], 2012, no.1 (325), pp.80-87.
7. Gulomova I.B., Mukhamadiev M.G. *Monomery i polimery na osnove prirodnnykh oksikislott i akrilamida* [Monomers and polymers based on natural hydroxy acids and acrylamide]. *Universum: Khimiya i biologiya* [Universum: Chemistry and biology], 2017, no.2(32).
8. Kulyashova I.N., Badikova A.D., Sidel'nikov A.V., Zhirnova E.D. *Polielektrolitnyi kompleks na osnove prirodnogo i sinteticheskogo polimerov – reagent dlya burovyykh rastvorov* [Polyelectrolyte complex based on natural and synthetic polymers – a reagent for drilling fluids]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefiti i nefteproduktov* [Problems of collection, preparation and transport of oil and petroleum products], 2022, no.4(138), pp.74-84.
9. Kosykh A.V. *Ispol'zovanie paketa prikladnykh programm «STATISTICA» dlya optimizatsii tekhnologii proizvodstva yacheistykh betonov s kompleksnoy dobavkoy* [Using the application software package «STATISTICA» to optimize the production technology of cellular concrete with a complex additive]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii* [Systems. Methods. Technologies], 2013, no.2, pp.132-136.
10. Borovikov V.P. *Statistica. Iskustvo analiza dannykh na komp'yutere* [Statistics. The art of data analysis on a computer]. Saint-Petersburg, Piter Publ., 2003, 688 p.