

Исследование влияния додецилсульфата натрия (SDS) на температуру плавления и кристаллизации *n*-октакозана (C₂₈H₅₈)

Д.Д. Иванова¹, В.Н. Курьяков^{2*}

1 – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва;

2 – Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва

E-mail: *vladimir.kuryakov@ipng.ru

Аннотация. В работе исследовано влияние поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия (SDS) на температуру фазовых переходов нормального алкана (октакозана, C₂₈H₅₈) в виде эмульсии в воде с характерным размером капель 100 нм. Исходная эмульсия *n*-алкана в воде приготовлена при помощи ультразвукового диспергирования без добавления поверхностно-активного вещества. Исследования выполнены оптическим методом, предложенным и апробированным авторами ранее на серии индивидуальных *n*-алканов. В работе показано, что присутствие поверхностно-активного вещества в эмульсии приводит к понижению температур плавления и кристаллизации *n*-алкана.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, фазовые переходы, *n*-алканы, плавление, кристаллизация, переохлаждение.

Для цитирования: Иванова Д.Д., Курьяков В.Н. Исследование влияния додецилсульфата натрия (SDS) на температуру плавления и кристаллизации *n*-октакозана (C₂₈H₅₈) // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 4(27). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-27.art4>

Введение

Одной из проблем при разработке нефтяных месторождений и транспорте нефти является образование асфальто-смолисто-парафиновых отложений (АСПО), для борьбы с которыми применяют как механические, так и физико-химические методы. Известно, что существенную часть АСПО составляют нормальные алканы [1]. В связи с этим актуальной является задача изучения фазового поведения *n*-алканов [2–5] и влияния на их фазовое поведение различных добавок. Существует ряд экспериментальных методов для исследований свойств *n*-алканов [6]. Авторами статьи ранее была предложена новая экспериментальная методика изучения фазового поведения *n*-алканов и их смесей [7–9]. Методика была апробирована на серии индивидуальных *n*-алканов для определения температуры плавления. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, опубликованными другими исследователями. В данной работе предложенная авторами методика была использована для изучения влияния ПАВ на температуры плавления и кристаллизации нормального октакозана (C₂₈H₅₈).

Важно отметить, что парафиновые эмульсии рассматриваются как перспективные теплоносители с повышенной эффективностью, так называемые материалы с изменяющимся фазовым состоянием (*Phase Change Materials, PCM*) [10–13]. При использовании парафиновых эмульсий в качестве теплоносителей дополнительная тепловая энергия, связанная со скрытой теплотой плавления, аккумулируется при плавлении парафиновых частиц, а при кристаллизации парафиновых капель в эмульсии эта энергия высвобождается. Отметим, что в отличие от, например, такого известного *PCM*-материала, как солевая грелка для рук, парафиновая эмульсия остается жидкой и может циркулировать в охлаждающем (кондиционирование) или обогревающем (отопление) контуре. При этом температуры фазовых переходов парафинов в эмульсии будут определять области применимости такого теплоносителя, а поверхностно-активное вещество (ПАВ) может влиять на данные температуры. Поэтому изучение влияния ПАВ на температуры фазовых переходов *n*-алканов в эмульсии, в том числе на степень переохлаждения, является актуальной задачей. Нужно отметить, что проблеме синтеза устойчивых эмульсий *n*-алканов в воде с добавлением поверхностно-активных веществ различного типа посвящено достаточно много работ ([14–16] и ссылки в них), но влияние ПАВ на фазовое поведение *n*-алкана в такой эмульсии практически не изучено.

Экспериментальная часть

В работе использовался *n*-алкан $C_{28}H_{58}$ (октакозан) с чистотой 98% компании Acros Organics, бидистиллированная вода и ионогенный ПАВ додецилсульфата натрия (SDS). Эмульсия $C_{28}H_{58}$ в воде была приготовлена с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А (75 Вт, 22 кГц). Исследования влияния поверхностно-активного вещества на температуры плавления и кристаллизации проводились в эмульсии с массовой концентрацией *n*-алкана 10^{-3} весовых процента. Для исследований были приготовлены эмульсия без ПАВ и с содержанием ПАВ: 0,47 г/л (0,1 ККМ) и 0,69 г/л (0,2 ККМ). Эмульсии с поверхностно-активным веществом были приготовлены путем добавления требуемого количества концентрированного раствора ПАВ (20 ККМ) в уже приготовленную эмульсию *n*-алкана в воде. Подробное описание методики приготовления эмульсий *n*-алканов в воде, использованной в этой работе, можно найти в работах [7–9]. Измерение размера капель эмульсии и температурных зависимостей интенсивности рассеянного света произведены на приборе Photocor Complex-Z (лазер 654 нм, 30 мВт,

угол рассеяния 90 град.). Шаг по температуре при нагреве и охлаждении был равен 0,1 град. Скорость нагрева и охлаждения составляла 2 град. в час.

Результаты и обсуждение

Размер (радиус) капле эмульсии в исследуемых образцах, измеренный методом динамического и статического рассеяния света, составил около 100 нм. Изменений этого размера, в пределах точности измерений, не наблюдалось на всем интервале температур.

На рис. 1 представлены результаты измерений температурной зависимости интенсивности рассеянного света при нагреве (рис. 1, а) и охлаждении (рис. 1, б) для образцов эмульсии $C_{28}H_{58}$ без ПАВ (черные точки) и с ПАВ 0,69 г/л (синие точки). Из анализа этих данных можно определить температуры фазовых переходов *n*-алкана в эмульсии. Каждый скачок в температурной зависимости интенсивности рассеянного света соответствует скачкообразному изменению показателя преломления *n*-алкана в эмульсии, связанному с фазовым переходом *n*-алкана. Подробнее о методике анализа температурных зависимостей интенсивности рассеянного света можно прочесть в работах [7–9].

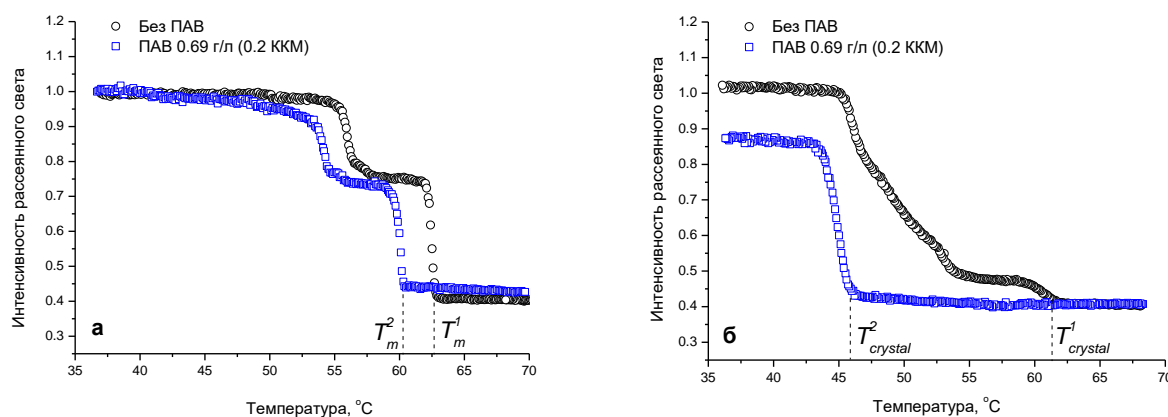


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света при нагреве (а) и охлаждении (б) для образцов эмульсии *n*-алкана с ПАВ и без ПАВ

Таким образом, из анализа экспериментальных данных на рис. 1, а и 1, б видно, что как температура плавления (T_m^2), так и температура кристаллизации ($T_{crystal}^2$) в образце эмульсии с ПАВ ниже, чем температуры соответствующих фазовых переходов в образце эмульсии без ПАВ. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света для образца эмульсии с концентрацией ПАВ 0,47 г/л схожа с температурной зависимостью интенсивности рассеянного света для образца эмульсии с концентрацией ПАВ 0,69 г/л

(синие точки на рис. 1, а и 1, б). График температурной зависимости интенсивности рассеянного света, измеренный на эмульсии с ПАВ 0,47 г/ч, не приводится, чтобы экспериментальные точки, полученные в разных экспериментах, были хорошо видны. При этом температуры фазовых переходов *n*-алкана в эмульсии с ПАВ 0,47 г/л отличаются от температур фазовых переходов образца эмульсии без ПАВ и с ПАВ 0,69 г/л. Зависимость температур плавления и кристаллизации частиц исследуемого *n*-алкана от концентрации поверхностно-активного вещества в исследованных образцах приведена на рис. 2.

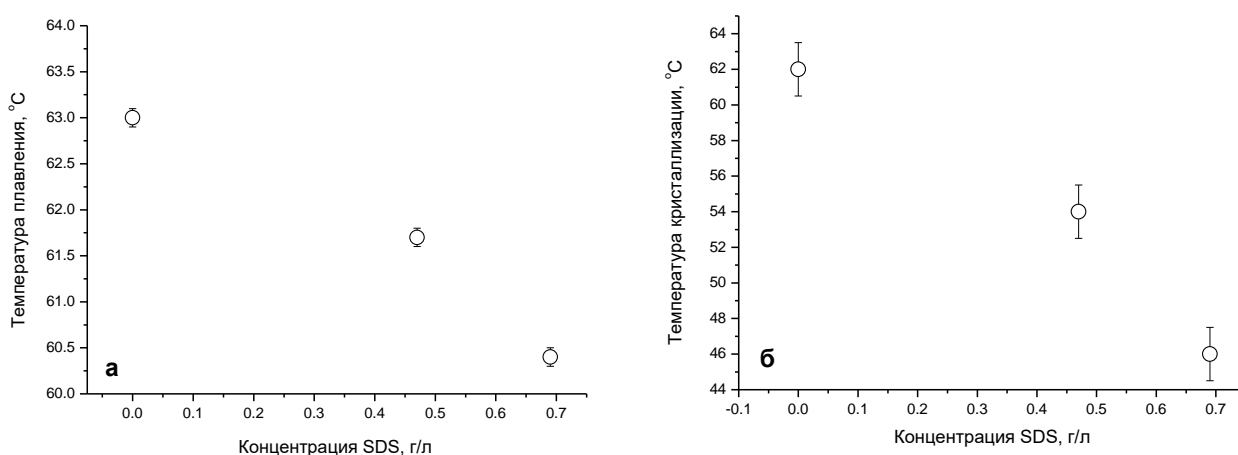


Рис. 2. Зависимость температуры плавления (а) и кристаллизации (б) от концентрации ПАВ (SDS)

Из рис. 2, а и 2, б видно, что добавление в эмульсию ПАВ (0,69 г/л, что составляет 0,2 ККМ) привело к понижению температуры плавления почти на 3 °С. При этом температура кристаллизации понизилась на 16 °С (переохлаждение). Молекулы ПАВ в эмульсии располагаются на границе раздела фаз вода–масло (собираются на поверхности капель эмульсии) и на границе раздела фаз вода–воздух. Находясь на поверхности капель эмульсии, молекулы ПАВ гидрофобными хвостами встраиваются в масляную фазу, а гидрофильными головками остаются в водной фазе. Можно предположить, что при этом молекулы ПАВ могут предотвратить эффект поверхностной кристаллизации [17], присущий *n*-алканам, и тем самым привести к сильному переохлаждению капель *n*-алкана в эмульсии.

В табл. 1 приведены температуры плавления и кристаллизации частиц исследованного *n*-алкана, определенные из анализа экспериментальных данных по измерению температурной зависимости интенсивности рассеянного света.

Таблица 1

Зависимость температур фазовых переходов (плавление и кристаллизация) частиц C₂₈H₅₈ от концентрации ПАВ (SDS)

Концентрация ПАВ	Температура плавления, °С	Температура кристаллизации
0	63,0	62
0,1	61,7	54
0,2	60,4	46

Заключение

Экспериментально установлено, что исследуемое в работе поверхностно-активное вещество (додецилсульфат натрия, SDS) понижает температуры плавления и кристаллизации парафиновых частиц. Наблюдается снижение температуры плавления на 2–3 °С, а снижение температуры кристаллизации капелек исследованного *n*-алкана в эмульсии (переохлаждение)– на 10–12 °С.

Предложенная авторами экспериментальная методика исследований показала свою эффективность в изучении влияния поверхностно-активного вещества на фазовое поведение *n*-алкана в эмульсии. В продолжение данных работ авторы планируют проведение исследований влияния различного типа ПАВ (ионогенные, неионогенные) на фазовые переходы *n*-алканов от C₁₉H₄₀ до C₃₅H₇₂.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Исследование термодинамических свойств углеводородных смесей, моделирование гидротермодинамических, физико-химических и геомеханических процессов в геосредах с целью повышения эффективности разработки трудноизвлекаемых запасов нефти и газа», № АААА-А19-119030690057-5).

Литература

1. Jorda R.M. Paraffin deposition and prevention in oil wells // J. Pet. Technol. 1966. Vol. 18, No. 12. P. 1605–1612. <https://doi.org/10.2118/1598-PA>
2. García M. del C. Crude oil wax crystallization. The effect of heavy *n*-paraffins and flocculated asphaltenes // Energy Fuels. 2000. Vol. 14, No. 5. P. 1043–1048. <https://doi.org/10.1021/ef0000330>

3. *García M. del C., Carbognani L., Orea M., Urbina A.* The influence of alkane class-types on crude oil wax crystallization and inhibitors efficiency // *J. Pet. Sci. Eng.* 2000. Vol. 25, No. 3–4. P. 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(99\)00057-1](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(99)00057-1)
4. *García M. del C., Orea M., Carbognani L., Urbina A.* The effect of paraffinic fractions on crude oil wax crystallization // *Pet. Sci. Technol.* 2001. Vol. 19, No. 1–2. P. 189–196. <https://doi.org/10.1081/LFT-100001233>
5. *Affens W.A., Hall J.M., Holt S., Hazlett R.N.* Effect of composition on freezing points of model hydrocarbon fuels // *Fuel.* 1984. Vol. 63, No. 4. P. 543–547. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90294-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90294-1)
6. *Lira-Galeana C., Hammami A.* Chapter 21 wax precipitation from petroleum fluids: A review // *Developments in Petroleum Science.* 2000. Vol. 40, Part B. P. 557–608. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70292-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70292-4)
7. *Kuryakov V.N., De Sanctis Lucentini P.G., Ivanova D.D.* Tricosane (C₂₃H₄₈) and Octacosane (C₂₈H₅₈) mixture phase transition insight via Light scattering techniques // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2018. Vol. 347. P. 012034. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012034>
8. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D.* Crystallization behavior of pure *n*-Alkane (*n*-Nonadecane) in a form of nanoemulsion // *Int. J. Nanosci.* 2019. Vol. 18, No. 03n04. P. 1940032. <https://doi.org/10.1142/S0219581X19400325>
9. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D.* Determination of melting point of *n*-alkanes by means of light scattering technique // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. Vol. 1385. P. 012045. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012045>
10. *Du K., Calautit J., Wang Z., Wu Y., Liu H.* A review of the applications of phase change materials in cooling, heating and power generation in different temperature ranges // *Appl. Energy.* 2018. Vol. 220. P. 242–273. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.005>
11. *Kahwaji S., Johnson M.B., Kheirabadi A.C.* et al. A comprehensive study of properties of paraffin phase change materials for solar thermal energy storage and thermal management applications // *Energy.* 2018. Vol. 162. P. 1169–1182. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.068>
12. *Akeiber H., Nejat P., Majid M. Z.A.* et al. A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2016. Vol. 60. P. 1470–1497. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.036>

13. *Youssef Z., Delahaye A., Huang L. et al.* State of the art on phase change material slurries // *Energy Conversion and Management*. 2013. Vol. 65. P. 120–132.
14. *Koroleva M.Y., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V.* Paraffin wax emulsions stabilized with polymers, surfactants, and nanoparticles // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. Vol. 51, No. 1. P. 125–132. <https://doi.org/10.1134/S0040579516060087>
15. *Koroleva M., Bidanov D., Yurtov E.* Emulsions stabilized with mixed SiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles: mechanisms of stabilization and long-term stability // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21, No 3. P. 1536–1545. <https://doi.org/10.1039/C8CP05292A>
16. *Koroleva M.Y., Bydanov D.A., Yurtov E.V.* Stabilization of oil-in-water pickering emulsions with surfactant-modified SiO₂ nanoparticles // *Colloid Journal*. 2018. Vol. 80, No. 6. P. 783–791. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19010083>
17. *Sirota E.B.* Supercooling, nucleation, rotator phases, and surface crystallization of *n*-alkane melts // *Langmuir*. 1998. Vol. 14, No. 11. P. 3133–3136. <https://doi.org/10.1021/la970594s>

Study of the effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) on the temperature of phase transitions of *n*-octacosane (C₂₈H₅₈)

D.D. Ivanova¹, V.N. Kuryakov^{2*}

1 – Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow;

2 – Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow

E-mail: *vladimir.kuryakov@ipng.ru

Abstract. The paper examines the effect of a surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) on the temperature of phase transitions of normal alkane (octacosane, C₂₈H₅₈) in the form of an emulsion in water with a characteristic droplet size of 100 nm. The initial emulsion of *n*-alkane in water was prepared using ultrasonic dispersion without the addition of surfactants. The studies were performed by the optical method proposed and tested by the authors earlier on a series of pure *n*-alkanes. The paper concludes that the presence of surfactant in the emulsion leads to a decrease in the melting and crystallization temperatures of *n*-alkane.

Keywords: surfactants, phase transitions, *n*-alkanes, melting, crystallization, supercooling.

Citation: Ivanova D.D., Kuryakov V.N. Study of the effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) on the temperature of phase transitions of *n*-octacosane (C₂₈H₅₈) // Actual Problems of Oil and Gas. 2019. Iss. 4(27). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-27.art4> (In Russ.).

References

1. Jorda R.M. Paraffin deposition and prevention in oil wells // J. Pet. Technol. 1966. Vol. 18, No. 12. P. 1605–1612. <https://doi.org/10.2118/1598-PA>
2. García M. del C. Crude oil wax crystallization. The effect of heavy *n*-paraffins and flocculated asphaltenes // Energy Fuels. 2000. Vol. 14, No. 5. P. 1043–1048. <https://doi.org/10.1021/ef0000330>
3. García M. del C., Carbognani L., Orea M., Urbina A. The influence of alkane class-types on crude oil wax crystallization and inhibitors efficiency // J. Pet. Sci. Eng. 2000. Vol. 25, No. 3–4. P. 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(99\)00057-1](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(99)00057-1)
4. García M. del C., Orea M., Carbognani L., Urbina A. The effect of paraffinic fractions on crude oil wax crystallization // Pet. Sci. Technol. 2001. Vol. 19, No. 1–2. P. 189–196. <https://doi.org/10.1081/LFT-100001233>
5. Affens W.A., Hall J.M., Holt S., Hazlett R.N. Effect of composition on freezing points of model hydrocarbon fuels // Fuel. 1984. Vol. 63, No. 4. P. 543–547. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90294-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90294-1)
6. Lira-Galeana C., Hammami A. Chapter 21 wax precipitation from petroleum fluids: A review // Developments in Petroleum science. 2000. Vol. 40, Part B. P. 557–608. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70292-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70292-4)

7. *Kuryakov V.N., De Sanctis Lucentini P.G., Ivanova D.D.* Tricosane (C₂₃H₄₈) and Octacosane (C₂₈H₅₈) mixture phase transition insight via Light scattering techniques // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 347. P. 012034. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012034>
8. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D.* Crystallization behavior of pure *n*-Alkane (*n*-Nonadecane) in a form of nanoemulsion // Int. J. Nanosci. 2019. Vol. 18, No. 03n04. P. 1940032. <https://doi.org/10.1142/S0219581X19400325>
9. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D.* Determination of melting point of *n*-alkanes by means of light scattering technique // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 1385. P. 012045. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012045>
10. *Du K., Calautit J., Wang Z., Wu Y., Liu H.* A review of the applications of phase change materials in cooling, heating and power generation in different temperature ranges // Appl. Energy. 2018. Vol. 220. P. 242–273. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.03.005>
11. *Kahwaji S., Johnson M.B., Kheirabadi A.C.* et al. A comprehensive study of properties of paraffin phase change materials for solar thermal energy storage and thermal management applications // Energy. 2018. Vol. 162. P. 1169–1182. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.068>
12. *Akeiber H., Nejat P., Majid M. Z.A.* et al. A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2016. Vol. 60. P. 1470–1497. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.036>
13. *Youssef Z., Delahaye A., Huang L.* et al. State of the art on phase change material slurries // Energy Conversion and Management. 2013. Vol. 65. P. 120–132.
14. *Koroleva M.Y., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V.* Paraffin wax emulsions stabilized with polymers, surfactants, and nanoparticles // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. Vol. 51, No. 1. P. 125–132. <https://doi.org/10.1134/S0040579516060087>
15. *Koroleva M., Bidanov D., Yurtov E.* Emulsions stabilized with mixed SiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles: mechanisms of stabilization and long-term stability // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. Vol. 21. P. 1536–1545. <https://doi.org/10.1039/C8CP05292A>
16. *Koroleva M.Y., Bydanov D.A., Yurtov E.V.* Stabilization of oil-in-water pickering emulsions with surfactant-modified SiO₂ nanoparticles // Colloid Journal. 2018. Vol. 80, No. 6. P. 783–791. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19010083>

17. *Sirota E.B.* Supercooling, nucleation, rotator phases, and surface crystallization of *n*-alkane melts // *Langmuir*. 1998. Vol. 14, No. 11. P. 3133–3136. <https://doi.org/10.1021/la970594s>