

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ НА СОПОЛИМЕРЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА СО СТИРОЛОМ И ОЦЕНКА ДЕПРЕССОРНОЙ АКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ НА НЕФТЯХ

БОЙКО Г.И., МАЙМАКОВ Т.П., ЛЮБЧЕНКО Н.П., МУХАМЕДОВА Ф., КАЛУГИН С.Н., ШАЙХУТДИНОВ Е.М.

*Высшее учебное заведение «УНАТ», Алматы, Республика Казахстан,
E-mail: unat@alnet.kz

** Казахский национальный технический университете им. К.И.Сатпаева, г.Алматы, Республика Казахстан
E-mail: allnt@ntu.kz

*** Казахский национальный университете им. Аль-Фараби, г.Алматы, Республика Казахстан

Одной из самых важных и актуальных проблем республики Казахстан в настоящее время является снижение затрат на транспортировку нефти – одного из главных богатств нашей страны. Высокое содержание n-алканов в нефтях способствует ухудшению ее низкотемпературных свойств (текучесть, подвижность и др.) и осложняет процесс добычи нефти и ее транспортирование.

При добыче высокопарафинистых нефтей в результате снижения температуры потока выделяются высокомолекулярные, в основном парафиновые углеводороды, которые откладываются в различных местах нефтепромыслового оборудования. Парафиноотложение – явление крайне нежелательное, так как при этом снижается дебит скважины, из-за закупорки асфальтосмолопарафиновыми отложениями.

Из многочисленных способов борьбы с парафиноотложениями (механический, тепловой, применение защитных покрытий и др.) наиболее эффективными признано введение химических реагентов, предотвращающих отложение парафинов при добыче нефти. В качестве таких реагентов используют поверхностно-активные вещества и депрессорные присадки. Преимущество последних заключается в том, что помимо предотвращения парафиноотложений, они улучшают и низкотемпературные свойства нефти, что важно при дальнейшем ее транспортировании.

Так как нефть лишь в редких случаях перерабатывают по месту добычи, транспорт ее имеет большое распространение. При трубопроводном транспорте нефти возникают серьезные проблемы из-за кристаллизации парафинов на внутренних стенках трубопровода и возрастании вязкости, вследствие чего, уменьшается пропускная способность трубопровода (в некоторых случаях производительность трубопровода снижается до полного прекращения перекачивания), увеличивается гидравлическое сопротивление, расход электроэнергии на насосы. Применение химических реагентов

(обычно 0,05- 0,10%), понижающих температуру застывания и улучшающих текучесть при низких температурах - один из распространенных, достаточно экономичных и практичных вариантов решения проблемы трубопроводного транспорта.

Большинство разработанных способов и испытанных реагентов существенно снижают свою эффективность во время перекачки. Поэтому проблема по синтезу новых депрессорных присадок, при введении которых достигаются наилучшие реологические параметры прокачиваемых нефтей до сих пор не решена, поиск новых способов синтеза, подбор наиболее реакционных форм функциональных групп, правильный выбор реакционной среды и катализатора остается актуальным. Одним из перспективных методов получения депрессорных присадок является химическое модифицирование [1].

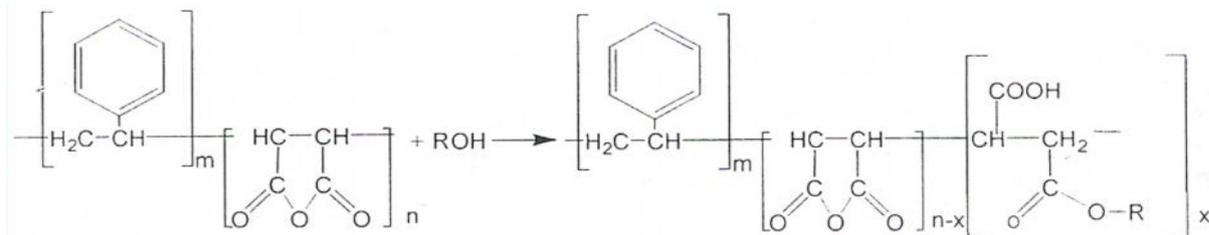
В этой связи были продолжены исследования по разработке новых полимерных депрессорных присадок путем иммобилизации одноатомных спиртов на сополимер малеинового ангидрида со стиролом и оценена эффективность их действия на нефти Кумколь и нефтесмеси Кумколь:Акшабулак (60:40об.ъем.%).

В качестве спиртов выбраны 3-амил-4тетрагидропиранол(спирт №1), 3-нонил-4-тетрагидропиранол (спирт №2), 3-алкил-4-тетрагидропиранол (спирт №3).

Выбор исходных компонентов для синтеза депрессатора обусловлен «правилом общих признаков депрессорных присадок» [2]:

- присадки должны обладать молекулярной массой, которая в несколько раз превосходит молекулярную массу наиболее тяжелых n-алканов в нефтях;
- макромолекула должна представлять сочетание полиметиленовой цепи с полярными группами.

Синтез депрессорных присадок осуществляли путем иммобилизации одноатомных спиртов на сополимер малеинового ангидрида со стиролом (стиромаль) в растворе органических растворителей с использованием пиридина в качестве катализатора по схеме:



В работе были оптимизированы условия процесса иммобилизации. Изучено влияние соотношения исходных веществ, концентрации реакционной смеси, природы растворителя, количества катализатора на степень иммобилизации.

Оптимальными являются температуры процесса 140°C, продолжительность процесса 4 час, общая концентрация исходных компонентов в реакционной смеси составляет 20вес.%. Введение в реакционную смесь катализатора не только способствует процессу этерификации, но и ускоряет процесс. В отсутствие катализатора продолжительность составляет 4 часа, тогда как в присутствии серной кислоты процесс протекает в 2 раза быстрее.

Существенную роль в реакции оказывает природа растворителя. В качестве растворителей процесса этерификации стиромалья со спиртами использовали N,N-диметилформамид (ДМФА), N-метил-2-пирролидон и о-ксилол, выбор которых осуществлялся с учетом их различия в диэлектрической проницаемости, растворимости полимера и низкомолекулярного вещества. Однако, прямой зависимости степени модификации стиромалья от основности и диэлектрической проницаемости растворителя не обнаружено. Условия синтеза депрессорных присадок представлены в таблице 1.

Эффективность действия депрессорных присадок исследована на образцах нефти Кумколь и нефтесмеси Кумколь:Акшабулак, различающихся своими физико-химическими свойствами, составом, содержанием и молекулярно-массовым распределением n-алканов, содержанием и природой смоло-асфальтеновых веществ и ароматических углеводородов и соотношением дистиллятных и остаточных фракций. Изменение температуры потери текучести образцов нефтей до и после обработки депрессорами представлены на рисунке 1. Депрессорную присадку использовали в виде реакционного раствора в смеси растворителя амидного типа с алкилбензолом. Растворитель обеспечивает быструю растворимость и равномерное распределение депрессорной присадки в нефти.

На рис 1 показана зависимость температуры потери текучести образцов нефтесмеси Кумколь:Акшабулак от концентрации полимерных депрессаторов на основе стиромалья и спирта №3, полученных в разных растворителях ДМФА (ДП-61/2007) и N-МП (ДП-65/2007), при одинаковой концентрации компонентов в растворителе 20 вес.%. Из рисунка видно, что использование ДМФА в качестве растворителя понижает температуру потери текучести нефтесмеси до минус 6 при 50ppm, а использование N-МП понижает температуру потери текучести нефтесмеси до 0 при 125ppm

Таблица 1

Условия синтеза депрессорных присадок путем иммобилизации одноатомных спиртов на сополимер малеинового ангидрида со стиролом.

Депрессатор	Исходные компоненты	Растворитель	Концентрация в растворе, %	Катализатор, моль	Температура синтеза, °С	Продолжительность реакции, час
ДП-61/2007	Стиромаль, спирт.№3	ДМФА	20	0,0020	140	4
ДП-62/2007	Стиромаль, спирт.№3	N-МП	15	0,00125	140	4
ДП-65/2007	Стиромаль, спирт.№3	N-МП	20	0,00125	140	4
ДП-66/2007	Стиромаль, спирт.№2	N-МП	20	0,0020	140	4
ДП-67/2007	Стиромаль, ПОЭС*	N-МП	17	0,0025	140	4
ДП-36/2005	Стиромаль, ПОЭС*	ДМФА	15	0,0025	140	4

Соотношение стиромаль : спирт = 1:1

В ходе проведенных исследований было выявлено, что монофункциональные спирты сами обладают депрессорными свойствами.

Результаты сравнительного исследования влияния молекулярной массы одноатомного спирта на его депрессорную активность показали что, с увеличением молекулярной массы спирта, его депрессорная активность увеличивается.

На рисунке 2 показана зависимость депрессии образцов нефтесмеси Кумколь:Акшабулак (60:40объем.%) от концентрации монофункциональных спиртов

При обработке нефтей депрессорной присадкой в количестве 100 ppm депрессия для нефтесмеси Кумколь:Акшабулак составляет 9-15°С. Сравнительный анализ эффективности действия одноатомных спиртов в качестве депрессорных присадок на различных типах нефтей в зависимости от концентрации депрессатора (таблица 3) позволяет сделать заключение о том, что одноатомные спирты проявляет депрессорную активность как на образцах нефти Кумколь, так и на образцах

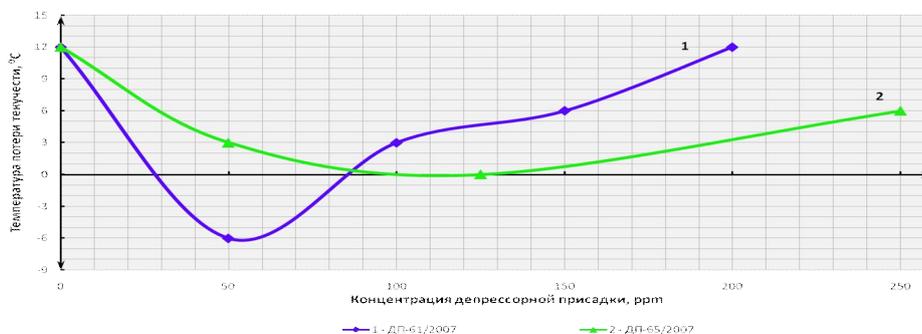


Рисунок 1 - Зависимость температуры потери текучести образцов нефтесмеси Кумколь:Акшабулак от концентрации полимерных депрессаторов на основе стиромалия и спирта №3, полученных в ДМФА (ДП-61/2007) и N-МП (ДП-65/2007), (C=20 вес%)



Рисунок 2 - Зависимость депрессии образцов нефтесмеси Кумколь:Акшабулак (60:40 объем.%) от концентрации монофункциональных спиртов и ПОЭС

нефтесмеси Кумколь:Акшабулак. Наибольшую активность проявляет спирт №3. Депрессия при концентрации спирта 100 ppm составляет 15 °C.

Таблица 2

Зависимость температуры потери текучести образца нефти от молекулярной массы одноатомного спирта

Депрессорная присадка	Брутто-формула	Молекулярная масса, у.е.	Концентрация, ppm	Температура потери текучести, °C	Нефть
Спирт №1	$C_8H_{16}O_2$	144	0	12	Нефтесмесь Кумколь: Акшабулак
			100	3	
Спирт №2	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0	12	Нефтесмесь Кумколь: Акшабулак
			100	0	
Спирт №3	$C_{22}H_{44}O_2 - C_{28}H_{56}O_2$	340-424	0	12	Нефтесмесь Кумколь: Акшабулак
			100	-3	
Спирт №2	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0	3	Нефть Кумколь
			100	0	
Спирт №4	$C_{14}H_{28}O_2$	228	0	3	Нефть Кумколь
			100	-3	
Спирт №3	$C_{22}H_{44}O_2 - C_{28}H_{56}O_2$	340-424	0	3	Нефть Кумколь
			100	12	
			100	-9	

Таблица 3.

Изменение температуры потери текучести нефти Кумколь и нефтесмеси Кумколь:Акшабулак (60:40 об%) после совместной термообработки и ввода депрессора

Депрессатор	Концентрация, ppm	Температура потери текучести, °C		Условия синтеза
		Через сутки	Через неделю	
Спирт №1	0	12	12	Нефтесмесь Кумколь:Акшабулак
	50	-3	-6	
	100	3		
	150	-3		
	200	-6		
Спирт №2	0	12	12	Нефтесмесь Кумколь:Акшабулак
	50	3	6	
	100	0	0	

	150	-3		
	250	-6	-3	
Спирт№3	0	12	12	Нефтьсесь Кумколь:Акшабулак
	50	-3	-6	
	100	-3	3	
	150	6	9	
Спирт№2	0	3	3	Нефть Кумколь
	50	0	0	
	125	-3	0	
	200	-6	-3	
	300	-3		
	500	-3	0	
Спирт№3	0	3	3	Нефть Кумколь
	50	-9	-6	
	100	-12	-6	
	200	-6	-6	
	400	-6	-6	
	500	-12	-9	
Спирт№4 (ПОЭС)	0	3	3	Нефть Кумколь
	50	3	0	
	100	-3	-3	
	200	-6	-3	
	300	-6		
	500	-6	-6	
	50			
	100	-9		
	150	-9		

Таким образом, впервые разработаны новые эффективные депрессорные присадки иммобилизацией одноатомных спиртов 3-амил-, 3-нонил- и 3-алкил-4-тетрагидропира-нолов на сополимер малеинового ангидрида и стирола. Показано, что одноатомные спирты сами обладают депрессорной активностью. Наилучшей депрессорной активностью обладает 3-алкил-4тетрагидропиранол, депрессия составляет 15°C.

Список литературы

1. Решение о выдаче евразийского патента от 22 мая 2009 по евразийской заявке № 200700671 Депрессорная присадка для высокопарафинистых нефтей и нефтепродуктов и способ ее получения / Бойко Г.И., Любченко Н.П. Шайхутдинов Е.М., Маймаков Т.П
2. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам .М.: Химия, 1990. -240с.