

УДК 661.742.14:665.7.038.64

ПОЛИАЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТНЫЕ ДЕПРЕССОРНЫЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ

© 2016 г. О. А. Казанцев^{1,2}, Г. И. Волкова³, И. В. Прозорова³, И. В. Литвинец³, Д. В. Орехов¹, С. И. Самодурова¹, Д. М. Каморин¹, А. А. Мойкин^{2,4}, А. С. Меджибовский⁴

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

³Институт химии нефти СО РАН, Томск

⁴ООО НПП “Квалитет”, Москва

E-mail: moykin@mail.ru

Поступила в редакцию 19.11.2014 г.

Рассмотрены особенности синтеза высших полиалкил(мет)акрилатов, содержащих алкильные фрагменты C_{16} – C_{26} и проведено сравнение их действия в качестве депрессорных присадок для парафинистых нефтей разных месторождений. Показано, что наибольшую эффективность в испытанных нефтях проявил образец полиалкилакрилата C_{16} – C_{20} со средневесовой мол. массой 70000.

Ключевые слова: (мет)акриловая кислота, высшие жирные спирты, этерификация, алкил(мет)акрилаты, радикальная полимеризация, депрессорные присадки, нефти.

DOI: 10.7868/S0028242115040073

В последние годы значительная часть добычи нефти обеспечивается включением в процесс разработки месторождений с высокопарафинистыми и высоковязкими нефтями. Добыча и транспортировка подобных нефтей затруднены из-за аномального реологического поведения, без учета которого невозможно организовать рациональную эксплуатацию скважин, сбор, подготовку и транспорт нефтей. Одним из применяемых методов снижения температуры застывания и низкотемпературной вязкости нефтей является введение депрессорных присадок (депрессоров). В качестве последних для нефтей могут использоваться синтетические полимеры различных классов – сополимеры этилена и винилацетата, полиалкил(мет)акрилаты, сополимеры α -олефинов, стирола, малеинового ангидрида и других мономеров [1–3]. Их действие основано на взаимодействии алкильных фрагментов и полярных групп присадок с различными компонентами нефтей [1]. Однако специфический состав нефтей разных месторождений, а также его постепенное изменение в ходе эксплуатации приводят к отсутствию универсальных высокоэффективных присадок, оптимальные характеристики которых приходится для каждой нефти подбирать опытным путем.

Различные полимеры на основе высших алкилакрилатов и алкилметакрилатов, содержащих в спиртовой части различные наборы алкильных радикалов от C_{14} до C_{26} , – одни из наиболее применяемых и исследуемых классов депрессоров для парафинистых нефтей [4–7]. Кроме того, для снижения температуры застывания нефтей в лите-

ратуре предлагаются сополимеры алкилакрилатов C_{14} – C_{26} с винилацетатом [8], малеиновым ангидридом [9, 10], акриловой кислотой, стиролом [11], 2-метил-5-винилпиридином, винилпирролидоном [12] и другими сомономерами.

В настоящее время в России не производятся мономеры, необходимые для синтеза полиакрилатных присадок для нефтей. Цель данной работы – исследование стадий синтеза и полимеризации мономеров (алкил(мет)акрилатов с алкильными группами C_{16} и выше и изучение влияния характеристик полученных полимеров на их депрессорные свойства на примере парафинистых и высокопарафинистых нефтей Ямало-Ненецкого АО (обозначение нефти – Н1) и Томской области (Н2, Н3, Н4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли акриловую кислоту (АК) ТУ 2431-001-52470063-2002, метакриловую кислоту (МАК) ТУ 2431-027-55856863-2003, а также высшие жирные спирты (ВЖС) марок “Nafol 1620” и “Nafol 20+” фирмы “Sasol”. Исходные мономеры для получения присадок – высшие алкил(мет)акрилаты (А(М)А) общей формулы $CH_2=C(R)C(O)OR^1$, которые были синтезированы этерификацией АК или смеси АК и МАК высшими жирными спиртами. Реакцию проводили при соотношении ВЖС : кислота = 1 : (1.02–1.03) в толуоле (содержание в реакционной смеси 30–40 мас. %) при температуре 85–145°C в течение 2–4 ч. В качестве катализатора использовали серную кислоту или *n*-толуолсульфокислоту (*n*-ТСК), в качестве ингибитора

радикальной полимеризации – гидрохинон (0.1 мас. %). Образующуюся в ходе синтеза воду отгоняли из реакционной смеси в виде азеотропа с толуолом. Полученные эфиризаторы (толуольные растворы А(М)А) для очистки от кислых примесей и гидрохинона промывали водным раствором NaOH и использовали для получения присадок. Полимерные составляющие депрессорных присадок синтезировали путем сополимеризации А(М)А в среде толуола в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты в течение 4–6 ч при температуре 80–120°C.

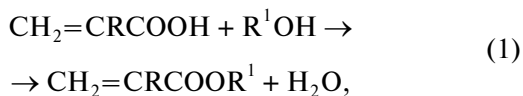
Конверсия мономеров, определенная с помощью ГЖХ, составляла 91–95%. Анализ проводили на приборе “Хромос ГХ-1000” с использованием колонки VB-1701 длиной 30 м, диаметром 0.32 мм; температура термостата колонки 230°C, испарителя 280°C. Массовая доля полимеров, т.е. активного вещества (АВ) полученных присадок, составляла 45–66%. Средневесовую мол. массу (M_w) полимеров оценивали методом гель-проникающей хроматографии на приборе “Хромос ЖХ-301” с использованием двух эксклюзионных колонок Phenogel 10E4A и 10E6A фирмы “Phenomenex” и УФ-детектора марки “Sapphire”. ИК-спектры алкилакрилатов и полимеров на их основе (в виде 5 %-ных растворов в толуоле) снимали с использованием ИК-Фурье спектрометра “Shimadzu IRAffinity-1” в кюветах из КВг.

Определение кинематической вязкости полученных присадок при 50°C (v^{50}) проводили по ГОСТ 33-2000, температуру застывания (T_3) образцов нефти измеряли по ГОСТ 20287-91. Данные по динамической вязкости (η , мПа с) образцов нефтей до и после введения присадок были получены с помощью вискозиметра Brookfield LVDV-II+ Pro для температур в интервале от +5 до –10°C при скорости сдвига 145 с⁻¹.

Образцы присадок разбавляли толуолом в соотношении 1 : 1 и вносили раствор в нагретую до +40°C нефть в количестве 0.005–0.02 мас. %. Эффективность действия присадок оценивали по изменению температуры застывания (ΔT_3) и вязкости нефтей с присадками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первая стадия получения полиалкил(мет)акрилатных присадок – синтез мономеров – высших алкил(мет)акрилатов с требуемым составом алкиловых радикалов:



где R = H (АК), CH₃ (МАК); R¹ = C₁₆–C₂₆.

Нами была использована стандартная методика этерификации, применяемая в промышленности при производстве полиалкилметакрилатных присадок для масел и дизельных топлив [1, 13, 14]. Из-

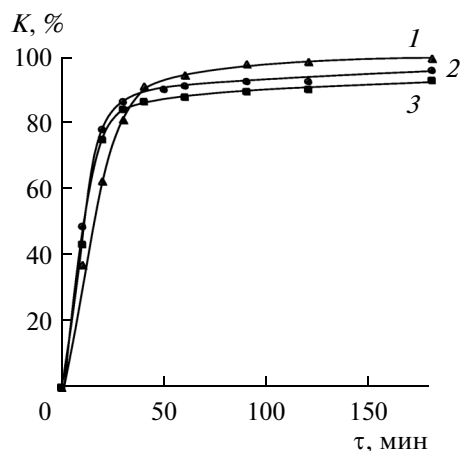


Рис. 1. Кинетика этерификации акриловой кислоты ВЖС C₁₆–C₂₀ (1, 2), C₁₈–C₂₆ (3). Состав ВЖС – см. табл. 1 (№ 1, 2). Катализатор – H₂SO₄ (1.0 мас. %) (1), *n*-ТСК (3.4 мас. %) (2, 3).

вестно, однако, что строение спирта может существенно влиять на протекание реакции этерификации [15]. В связи с этим было проведено сравнение вариантов использования разных промышленных фракций ВЖС в реакции (1). При этом в качестве катализаторов применяли серную кислоту и *n*-ТСК (при одинаковой концентрации кислотных групп). На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые. В присутствии обоих катализаторов реакция протекала с близкой скоростью, незначительно отличались и достигнутые выходы мономерных эфиров. В табл. 1 указаны наиболее высокие конверсии, полученные при сернокислотном катализе. Для всех фракций ВЖС они составили более 91%, снижаясь при повышении длины углеродной цепи используемых спиртов. Так, спирты с преобладанием фракций C₂₀–C₂₂ прореагировали с конверсией 91.6%, ВЖС с преобладанием фракций C₁₆–C₂₀ – с конверсией 95.0%, а в случае наибольшего содержания в спиртах фракций C₁₆–C₁₈ степень превращения составила 99.2 %. Как предлагается в патенте [16], при получении полимерных депрессоров, содержащих звенья эфиров акриловой и метакриловой кислот, для этерификации может быть использована смесь указанных кислот. Результаты опыта № 2 (табл. 1) подтвердили эффективность такого варианта проведения процесса синтеза смеси высших алкилакрилатов и алкилметакрилатов.

Известно, что оптимальный набор алкильных групп в спиртовой части полиалкил(мет)акрилатных присадок является индивидуальным для каждой нефти [5, 6, 11]. Кроме того, одни известные присадки такого типа (например, зарубежные присадки “R-140”, “Swim 11”) не содержат метакриловых звеньев, другие марки (зарубежная присадка “Flexoil WM 1470”, отечественные разработки ДН-МА, ДН-1) представляют собой со-

Таблица 1. Конверсия в реакции (1)* и состав полученных смесей высших алкил(мет)акрилатов ($\text{CH}_2=\text{CRCOOR}^1$)

№	R, мол. %		R ¹ , мол. %					Конверсия, %
	H	CH ₃	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C _{24–26}	
1	100	0	—	6.8	65.4	27.0	0.8	91.6
2	70	30	69.0	23.4	7.6	—	—	95.7
3	100	0	50.9	18.9	19.8	7.4	3.0	95.0
4	100	0	69.0	23.4	7.6	—	—	99.2

* Катализатор H₂SO₄, 1.0 мас. % к массе мономеров.**Таблица 2.** Конверсия алкил(мет)акрилатов на стадии полимеризации и характеристики полученных продуктов

Присадка	Мономерные смеси (см. табл. 1)	Конверсия А(М)А, %	M _n	M _w	P	Характеристики присадок		
						АВ, %	v ⁵⁰ , мм ² /с	T ₃ , °C
I	1*	91	27000	54000	2.0	54	46	12
II	2	95	32500	94200	2.9	49	112	10
III	3	94	36600	65900	1.8	51	63	12
IV	4	91	27000	70000	2.6	66	325	9
V	4	94	16100	38700	2.4	50	38	6

* В мономерную смесь №1 был дополнительно введен метилметакрилат (содержание – 20 мас. % от суммы мономеров).

полимеры алкилакрилатов и алкилметакрилатов [1, 7, 17]. Поэтому на основе полученных мономерных смесей нами были синтезированы присадки обоих типов – образцы I и II относятся к смешанному типу, образцы III, IV, V являются полиалкилакрилатными. Состав присадок представлен в табл. 1 и 2, в различных присадках преобладали алкильные группы C₁₆–C₂₀ (II, IV, V), C₁₆–C₂₂ (III), C₁₈–C₂₂ (I).

На рис. 2 представлены изменения, которые наблюдаются в ИК-спектрах при переходе от высших алкилакрилатов к полимерам на их основе. Все мономерные смеси имеют аналогичные спектры, типичный из них представлен на рис. 2, а. В результате радикальной полимеризации мономеров в ИК-спектрах наблюдаются изменения, которые можно разделить на 2 группы (рис. 2, б). К первой относится исчезновение сигналов винильной группы – в спектре полимера отсутствует характерная для мономеров полоса при 1630 см⁻¹ (сигнал № 4), связанная с валентными колебаниями C=C-связи, и полосы при 1406, 1294, 985 (сигналы № 6, 7, 11), относящиеся к деформационным колебаниям групп CH₂=, CH=. Второй тип изменений спектральных характеристик связан со сдвигами характеристических полос поглощения сложной эфирной группы, которые в спектре полимера смещаются в коротковолновую область на 10–30 см⁻¹. Так, полосы поглощения, отвечающие за валентные колебания группы C–O–C, в мономерах проявляются при 1273 и 1192 см⁻¹ (сигналы № 8, 9), а в полимере – при 1257 и 1166 см⁻¹. Полоса, связанная с валентными колебаниями группы C=O (сигнал № 3), для мономера имеет

положение 1736 см⁻¹, для полимера – 1726 см⁻¹. Наконец, при переходе от мономеров к полимерам не наблюдается сдвиг для полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям алкильных фрагментов (CH₃ и CH₂), они наблюдаются при 2927, 2854, 1466, 1058, 810 см⁻¹ (сигналы № 1, 2, 5, 10, 12).

Мол. масса синтезируемых полимеров, составляющих активное вещество депрессорных присадок, регулировалась варьированием концентрации инициатора радикальной полимеризации и порядка его загрузки. Значения M_w синтезированных полимеров находились в интервале 38700–94200. Полидисперсность мол. массы полимеров (P) составляла от 1.8 до 2.9. Благодаря различиям в составе, мол. массе и содержанию активного вещества, полученные присадки различаются по кинематической вязкости и температуре застывания (табл. 2). Показатель вязкости, важный при предварительной подготовке присадок и их введении в нефти, сильно зависит от мол. массы и содержания полимеров. При близкой массовой доле АВ (49–54 мас. %) вязкость акрилатных и акрилатно-метакрилатных присадок удовлетворительно коррелирует со значениями M_w (рис. 3).

Температуры застывания присадок (параметр, имеющий значение при их хранении и применении в зимний период) отличаются в гораздо меньшей степени, причем корреляция данного параметра с мол. массой отсутствует. Это связано с дополнительным влиянием состава алкильных радикалов. Так, полимерная основа в образцах IV и V имела одинаковый состав, но во втором случае мол. масса увеличена в 1.8 раза, что привело к

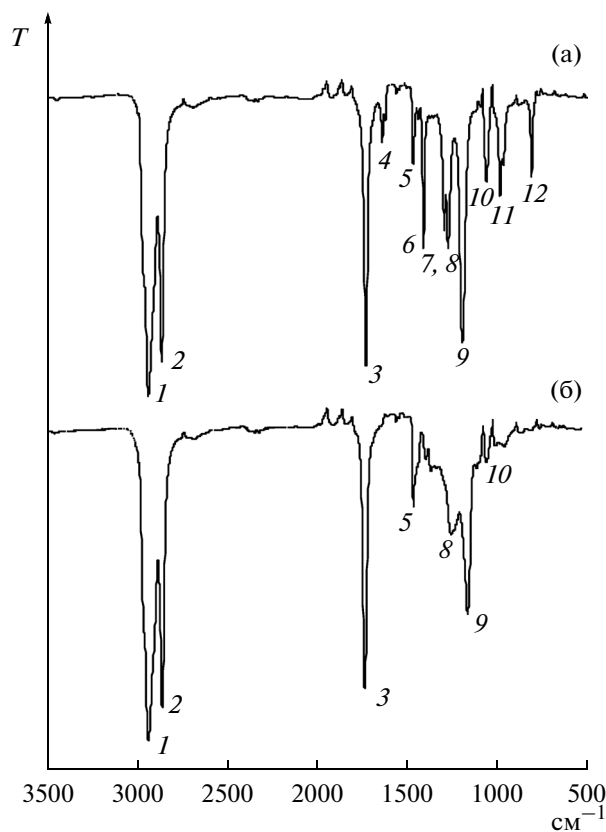


Рис. 2. ИК-спектры фракции алкилакрилатов $C_{16}-C_{20}$ (а) и полимера на их основе (б).

повышению температуры застывания на 3°C . В то же время присадки III и IV имеют близкую мол. массу, однако в первом случае полимеры содержат более высокомолекулярные алкильные радикалы. В результате значение T_3 этого образца также было выше на 3°C .

Для оценки эффективности полученных присадок в качестве депрессоров использовались парафинистые нефти Томской области и Ямало-Ненецкого АО. Групповой состав и свойства нефтей представлены в табл. 3. Соотношение содержащихся в нефтях *n*-парафиновых углеводородов (*n*-ПУ), смол и асфальтенов влияет на их температуру застывания, а также на эффективность работы присадок. Так, нефти Н1, Н2 и Н4 являются высокопарафинистыми, но сильно отличаются по температуре застывания ($+18$, $+6$ и -14°C соответственно), поскольку содержат разное количество смол и асфальтенов. При равном количестве асфальтенов в нефтях Н3 и Н4, вторая содержит в 2 раза больше смол, поэтому ее температура застывания на 17°C ниже.

Сравнительные испытания синтезированных присадок показали, что эффективность их действия зависит как от характеристик полимерной основы, так и от состава нефтей (табл. 4). Так, образец IV проявляет низкий депрессорный эффект в

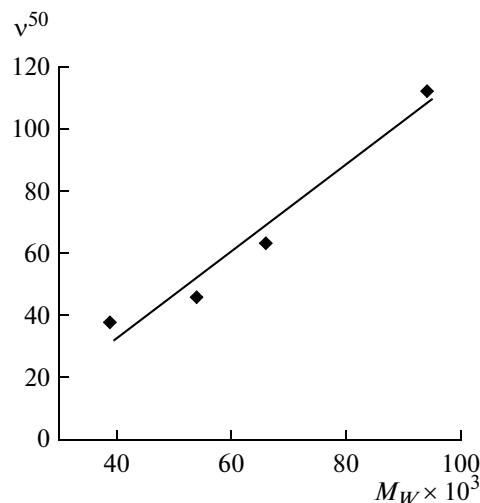


Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости при 50°C (ν^{50} , $\text{мм}^2/\text{с}$) присадок I–III, V от мол. массы (M_w) их полимерной основы.

высокозастывающей высокопарафинистой нефти Н1, содержащей мало смол, тогда как в остальных нефтях эта присадка весьма эффективна — снижение температуры застывания составило $26-29^{\circ}\text{C}$ уже при концентрации присадки 50 г/т.

Для среднесмолистой высокопарафинистой нефти Н2 все образцы депрессорных присадок работают эффективно, но наблюдается разная зависимость показателя ΔT_3 от концентрации вводимой добавки. Так, для образца I (сополимера высшего алкилакрилата с низшим алкилметакрилатом) максимальный депрессорный эффект наблюдается при добавлении 100 г/т, а при дальнейшем повышении концентрации депрессия T_3 существенно уменьшается. Это может быть связано с нарушением режима совместной кристаллизации макромолекул присадки с парафинами из-за образования пространственной сетки зацеплений и, в пределе, полимерного геля [18]. Для образцов IV и V максимальный депрессорный эффект достигается при концентрации 150 г/т. Соплимер высшего акрилата и высшего метакрилата (образец II) оказался эффективным во всем интервале концентраций ($50-200$ г/т), причем максимальное значение ΔT_3 было получено при концентрации 50 г/т, а ее повышение приводило к небольшому снижению депрессорного эффекта. Для полиакрилатного образца III, напротив, при повышении концентрации наблюдался постепенный рост ΔT_3 . В целом, присадки I и III, содержащие наиболее высокомолекулярные спиртовые фрагменты, по эффективности действия в нефти Н2 уступают образцам II и IV, полученным на основе менее высокомолекулярных спиртов.

Мол. масса полимерной основы присадок также оказывает влияние на их депрессорную активность. Для полиалкилметакрилатных присадок

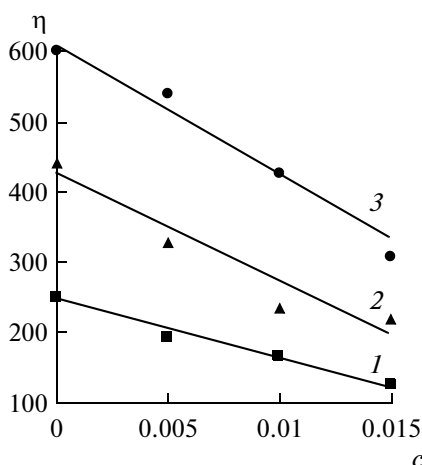
Таблица 3. Температура застывания и групповой состав исследуемых нефтей

Нефть	$T_3, ^\circ\text{C}$	Содержание, мас. %		
		n-ПУ	смолы	асфальтены
H1	+18	18.2	1.3	0.1
H2	+6	6.6	12.5	1.0
H3	+3	3.5	11.5	4.9
H4	-14	7.0	23.9	4.6

Таблица 4. Влияние присадок на снижение температуры застывания нефтей

Присадка	Нефть	$\Delta T_3, ^\circ\text{C}$			
		Концентрация присадки, мас. %			
		0.005	0.01	0.015	0.02
I	H1	1	2	1	1
	H2	20	22	16	15
II	H2	25	24	23	21
III	H2	15	18	22	24
IV	H1	7	7	7	—
	H2	28	29	32	25
	H3	26	30	20	—
	H4	29	30	30	—
V	H2	2	21	27	23

было показано [6], что наиболее эффективными депрессорами являются полимеры со значениями $M_w = 30000-80000$. Полученные нами полиакрилатные образцы IV и V имеют одинаковый состав, а их мол. масса составляет 70000 и 38700 (при близких значениях Р), т.е. эти значения входят в указанный интервал. Однако, образец V по эффективности действия в нефти H2 значительно уступает присадке IV, особенно при низких кон-

**Рис. 4.** Зависимость динамической вязкости (η , мПа с) нефти H2 от концентрации присадки IV (с, мас. %) при температурах +5°C (1), -5°C (2), -10°C (3).

центрациях. Так, при дозировке 50 г/т снижение температуры застывания для этих образцов составляет соответственно 2 и 28°C. Следовательно, в условиях наших экспериментов влияние мол. массы полимеров на депрессорную активность отличается от результатов, полученных в работе [6].

В целом, наиболее эффективным депрессором для исследуемых нефтей оказалась присадка IV. Для нее было исследовано также влияние концентрации и температуры на динамическую вязкость нефти H2. Присадка практически не оказывает влияния на эффективную вязкость при температурах выше температуры застывания нефти, а в области более низких температур наблюдается снижение вязкости в 1.5–2 раза при увеличении концентрации присадки (рис. 4).

Статья подготовлена по результатам выполнения НИР в рамках выполнения государственного задания №10.1686.2014/К Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. М.: Химия. 1990. 238 с.
2. Уэнг С.Л., Фламбер А., Кикабхай Т. // Нефтегазовые технологии. 1999. № 3. С. 90.
3. Мастобаев Б.Н., Мовсумзаде Э.М., Дмитриева Т.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2001. № 1. С. 30.
4. Soni H.P., Bharambe D.P. // Iranian Polymer J. 2006. V. 15. № 12. P. 943.
5. Лубенец Э.Г., Хмельницкий А.Г., Денисова М.С. Кобрин В.Н., Михайлова И.Ф. // Известия СО АН СССР. 1981. Т. 5. № 12. С.149.
6. Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В., Волкова Г.И., Юдина Н.В., Фомин В.А. // Мат-лы IV Всерос. научно-практ. конференции "Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа", 8–12 октября 2007 г., Томск. Из-во ИОА СО РАН. 2007. С. 212.
7. Коптюг В.А., Хмельницкий А.Г., Савельева Н.И., Лубенец Э.Г., Камшиев Л.П. А.с. 608827 СССР // Б.И.1978. № 20.
8. Meunier G., Brouard R., Maldonada P., Volle J. Заявка 2566288 Франция. 1985 // РЖХим. 1987. 17 (III). С. 52.
9. Tomassen H., Van de Kamp C., Reynhout M., Lin J. Пат. 5721201 США. 1998.
10. Chen Rao. //J. Fushun Petrol. Inst. 2002. 22. № 1. С. 36.
11. Kuzmić A., Radošević M., Bogdanić G., Srića V., Vuković R. // Fuels. 2008. V. 87. P. 2943.
12. Gateau P., Barbey A., Brunelli J.F. Пат. 6750305 США. 2004.
13. Башкатова С.Т. Присадки к дизельным топливам. М.: Химия. 1994. 256 с.
14. ТУ 6-01-692-97 "Присадка полиметакрилатная марки "В-2". 1997. 12 с.
15. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1988. 592 с.
16. Миньков В.А., Сопина В.Е., Загордонец О.П. А.с. СССР 808868. 1981.
17. Иванова Т.В., Бешагина Е.В. // Труды XVII Международного научного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых "Проблемы геологии и освоения недр". Томск. 2013. С. 120.
18. Xu Y., Guo R. // Adv. Mat. Res. 2013. V. 616–618. P. 948.