

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

1 (69)

ЯНВАРЬ – МАРТ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

А. А. ЖУБАНОВ, К. М. ТАЛИПОВА, С. С. КОЖАБЕКОВ

АО "Казахстанско-Британский технический университет", Алматы, Республика Казахстан

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ ДЛЯ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ НА ОСНОВЕ α -ОЛЕФИНОВ И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Аннотация. Статья посвящена синтезу сополимеров на основе малеинового ангидрида и линейных α -олефинов. Для синтеза сополимеров использованы длиноцепные α -олефины – додецен-1, тетрадецен-1 и октадецен-1. Сополимеризацию проводили методом иницированной радикальной полимеризации в среде ароматического растворителя. Сополимеры охарактеризованы методом инфракрасной Фурье-спектроскопии. Определены вязкостные характеристики сополимеров методом капиллярной вискозиметрии.

Депрессорную активность сополимеров оценивали путем исследования сравнительных реологических и низкотемпературных свойств нефти (ASTMD97, ASTMD5853) термообработкой нефти при 60⁰C и различной дозировкой сополимеров. Синтезированные сополимеры проявили депрессорную активность, улучшая текучесть нефти при низких температурах. Показано, что эффективность действия полимерных депрессорных присадок определяется длиной цепипендантных групп α -олефинов.

Ключевые слова: α -олефины, сополимеры, малеиновый ангидрид, температура потери текучести, нефть.

Введение. Депрессорные присадки являются наиболее эффективным и экономически оправданным средством для улучшения низкотемпературных свойств парафинистых нефтей и снижения гидродинамического сопротивления при перезапуске трубопровода. Депрессорные присадки при малых дозах могут положительно повлиять на реологические свойства нефти, такие, как динамическая вязкость и напряжение сдвига. Подбор депрессорных присадок зависит от компонентного состава нефти.

Одним из наиболее перспективных направлений в разработке депрессорных присадок является синтез амфифильных сополимеров, имеющих в своей структуре функциональные группы, отвечающие за гидрофильно-липофильные свойства [1, 2]. Амфифильные сополимеры, как поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладают депрессорными свойствами благодаря гидрофильно-липофильному взаимодействию с растущими кристаллами парафина в нефтяной дисперсной среде. Длинноцепные алкильные компоненты в структуре сополимера сокристаллизуются с молекулами парафина, тогда как полярная часть сдерживает объединение зарождающихся парафиновых кристаллов, тем самым модифицирует структуру кристаллов парафина, предотвращая образование пространственно-сетчатых структур [3, 4]. Сополимеры малеинового ангидрида с этиленом, изобутиленом и

стиролом синтезированные методом радикальной сополимеризации, как правило, относятся к сополимерам, имеющим чередующееся строение [5]. В некоторых источниках к сополимерам с чередующейся микроструктурой традиционно относят сополимеры малеинового ангидрида с линейными α -олефинами [6-8].

В настоящей работе проведен синтез сополимеров на основе малеинового ангидрида и α -олефинов -додецен, тетрадецен, октадецен. Полученные сополимеры были испытаны как депрессорные присадки (PPD) для нефти месторождения Акшабулак.

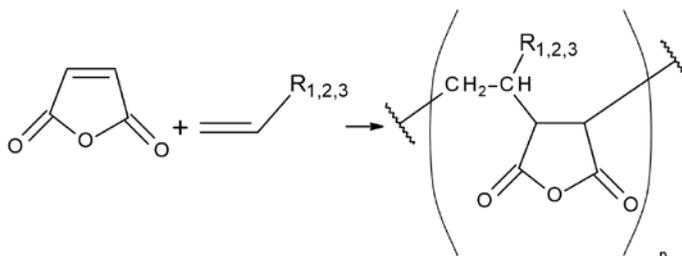
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. 1-Додецен, 1-тетрадецен, 1-октадецен, малеиновый ангидрид, бензоил пероксид (Sigma-Aldrich) применяли без дополнительной очистки. В качестве растворителя использовали толуол (х.ч.). Метанол применяли без очистки.

Синтез сополимеров. Сополимеры на основе α -олефинов с малеиновым ангидридом синтезированы путем свободно радикальной полимеризации при соотношении α -олефинов к малеиновому ангидриду 1:1. Малеиновый ангидрид и α -олефин смешивали в трёхгорлой колбе в атмосфере азота при постоянном перемешивании. Сополимеризацию проводили в растворе толуола при 100°C в течение 4 ч с использованием дибензоилпероксида в качестве инициатора (4 мас.%). Сополимер осаждали в избыточном объеме метанола, фильтровали и сушили в вакууме при 60°C. Выход сополимера ДДЦ-МА составлял – 81%, ТДЦ-МА – 79%, ОДЦ-МА – 83%.

На рисунке 1 представлена предполагаемая схема структуры сополимеров на основе линейных α -олефинов с малеиновым ангидридом поли(1-додецен)-чер-(малеиновый ангидрид (ДДЦ-МА)), поли(1-тетрадецен)-чер-(малеиновый ангидрид (ТДЦ-МА)), поли(1-октадецен)-чер-(малеиновый ангидрид (ОДЦ-МА)).

Все три сополимера представляют собой белые порошки, растворимые в толуоле и тетрагидрофуране.



R₁-C₁₆H₃₃(ОДЦ-МА)

R₂-C₁₂H₂₅(ТДЦ-МА)

R₃-C₁₀H₂₁(ДДЦ-МА)

Рисунок 1 – Схема структуры сополимеров на основе α -олефинов (ОДЦ-МА, ТДЦ-МА, ДДЦ-МА) и малеинового ангидрида (МА)

Структура сополимеров анализировалась методом ИК-Фурье-спектрометрии в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Для сополимеров малеинового ангидрида и альфа-олефинов в ИК-спектрах характерны полосы валентных колебаний карбонильной группы С=О в сложном эфире область 1710- 1713 см⁻¹. Характеристичные колебания в области (1770–1775 и 1850–1855 см⁻¹) относятся к С=О валентным колебаниям в циклических ангидридных звеньях. Полосы между 2924-2926 см⁻¹ отвечают валентным ассиметричным колебаниям СН₃ – групп, 2855-2857 относятся к валентным ассиметричным колебаниям СН₂– групп. Приведенные данные свидетельствуют о наличии основных функциональных групп в структуре сополимеров, указанной на схеме (рисунок 1).

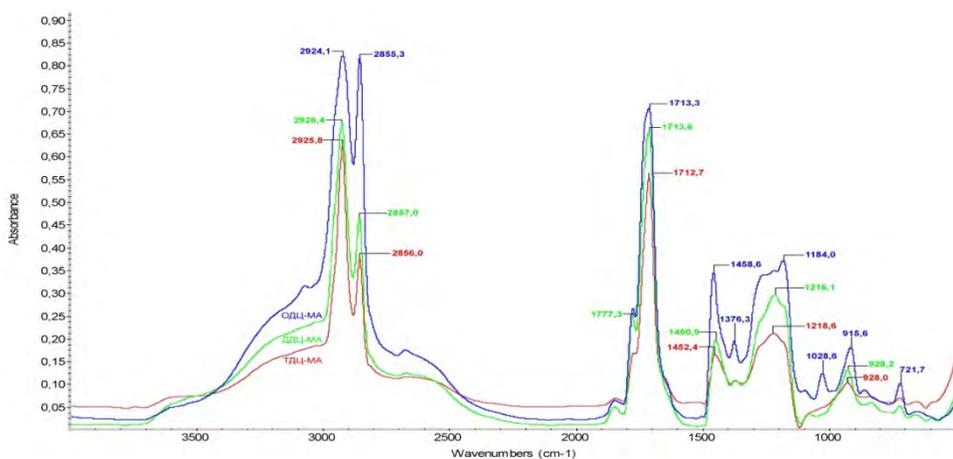


Рисунок 2 – ИК-спектр сополимеров (ОДЦ-МА, ТДЦ-МА, ДДЦ-МА) с Фурье преобразованием

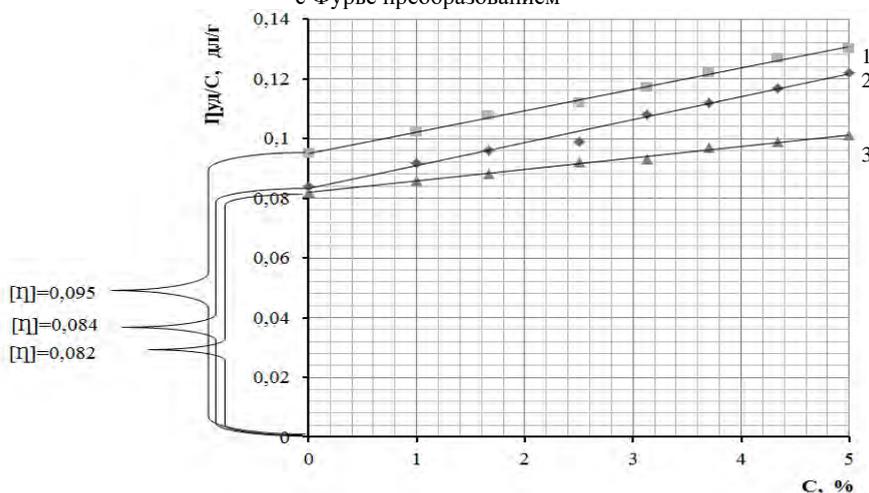


Рисунок 3 – Характеристические вязкости сополимеров: 1 – ДДЦ-МА; 2 – ОДЦ-МА; 3 – ТДЦ-МА

Для синтезированных сополимеров методом капиллярной вискозиметрии в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) определены вязкостные характеристики. Для измерения вязкости применяли вискозиметр Убеллоде, характеристическую вязкость сополимеров определяли методом разбавления 5% раствора в ТГФ. Результаты определения вязкости сополимеров приведены на рисунке 3. Из рисунка видно, что характеристические вязкости сополимеров отличаются друг от друга незначительно, что, по-видимому, связано с близкими значениями молекулярных масс сополимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез депрессорных присадок на основе малеинового ангидрида и α -олефинов был обусловлен тем, что сополимеры, полученные из указанных реагентов обладают амфифильными свойствами[10]. Линейные α -олефины имеют сродство к липофильным молекулам парафина, тогда как малеиновый ангидрид отвечает за гидрофильные свойства сополимера. Синтез сополимера малеинового ангидрида с α -олефинами проводили методом свободнорадикальной полимеризации в растворе. В качестве инициатора был использован пероксид бензоила. Для получения сополимеров с чередующейся структурой все синтезы проводились в соотношении мономеров 1:1. Синтезированные сополимеры испытаны в качестве депрессорной присадки на парафинистой нефти Акшабулак. Физико-химические характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики нефти Акшабулак

№	Характеристика	Полученные значения	Метод испытания
1	Плотность при 20°C, кг/м ³	813,3	ГОСТ 3900-85 МИ 2153-2001
2	Содержание воды, %	0,1	ГОСТ 2477-65
3	Концентрация хлористых солей, мг/дм ³	20	ГОСТ 21534-76
4	Температура потери текучести, °C	21	ASTM D 97
5	Массовая доля парафина, %	14,3	ГОСТ 11851-85
6	Массовая доля смол селикагелевых, %	8,6	ГОСТ 11858-66
7	Массовая доля асфальтенов, %	0,6	ГОСТ 11858-66
8	Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	4,2	ASTM D 445-96

Реологические свойства нефти зависят от физико-химических характеристик нефти. На текучесть нефти влияют такие факторы, как температура, содержание в нефтях парафинов, асфальтенов и смол. Нефть месторождения Акшабулак являются парафинистой с низкой смолистостью и низким содержанием асфальтенов. Низкое содержание асфальто-смолистых веществ и

высокое содержание парафинов обуславливают высокие значения температуры потери текучести этой нефти. Главную роль, определяющую температуру потери текучести нефти, выполняют твердые парафины C_{20} и выше. Для нефти месторождения Акшабулак определено молекулярно-массовое распределение n-алканов методом газовой хроматографии (рисунки 4). Содержание парафинов в нефти Акшабулак определяли по программе имитированной дистилляции углеводородов на хроматографе AutoSystem XL фирмы PerkinElmer, США.

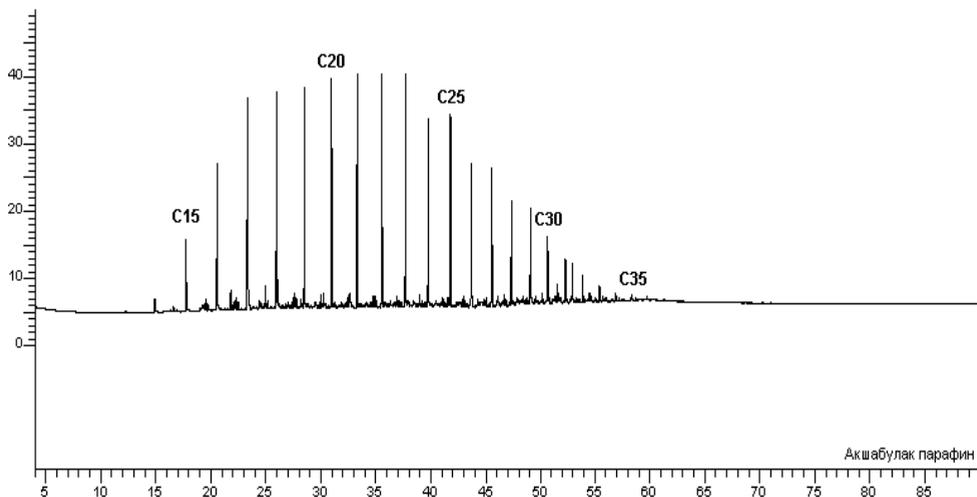


Рисунок 4 – Хроматограмма распределения n-алканов в нефти Акшабулак

Таблица 2 – Распределение твердых парафинов в нефти Акшабулак

C_{20}	C_{21}	C_{22}	C_{23}	C_{24}	C_{25}	C_{26}	C_{27}	C_{28}
1,0704	1,1604	1,0927	1,1640	0,9475	0,9434	0,7442	0,7101	0,5464
C_{29}	C_{30}	C_{31}	C_{32}	C_{33}	C_{34}	C_{35}	C_{36}	C_{37}
0,5477	0,3483	0,2457	0,1476	0,0945	0,0521	0,0266	0,0203	0,0097
C_{38}	C_{39}	C_{40}	C_{41}	C_{42}	C_{43}	C_{44}	C_{45}	
0,0066	0,0046	0,0001	0,0004	0,0004	0,0003	0,0001	0,0001	

Из представленных данных видно, что основная доля n-алканов в нефти приходится на парафины группы $C_{20} - C_{34}$. В свою очередь, среди этой группы наибольшее процентное содержание приходится на парафины $C_{20} - C_{30}$, а наименьшее – на $C_{31} - C_{45}$. Парафины группы $C_{20} - C_{34}$ плавятся в интервале $36-70^{\circ}C$. В дальнейших экспериментах применяли термообработку нефти с присадкой и без присадки при $60^{\circ}C$.

Эффективность действия депрессорных присадок для сырой нефти месторождения Акшабулак (Казахстан) оценивали по степени понижения температуры потери текучести (ТПТ) и реологическим характеристикам нефти. Температуру потери текучести (ТПТ) определяли в соответствии с методикой ASTM D 5853 при концентрациях: 300, 500 ppm. Реологические измерения проводились с использованием ротационного реометра RheoLabQC («AntonPaar», Австрия), с программным обеспечением Rheoplus 3.0, оснащенного термостатированной системой охлаждения с контролем температуры. Измерения проводились с применением двухщелевого коаксиального цилиндра DG42.

Реологические данные по испытанию нефти с депрессорными присадками представлены на рисунке 5. Видно, что сополимеры в различной степени влияют на реологическое поведение нефти. Реологические свойства нефти заметно улучшаются с увеличением длины цепи α -олефинов в сополимере. Наилучшую депрессорную активность проявляет сополимерполи(1-октадецен)-чер-(малеиновый ангидрид) спендантной группой (C_{16}). По эффективности действия депрессорная присадка поли(1-додецен)-чер-(малеиновый ангидрид), уступает сополимеру ОДЦ-МА вследствие уменьшения длины цепи α -олефина (C_{10}).

При дозировке сополимеров 300 и 500 ppm температура потери текучести нефти Акшабулак снижается по сравнению с термообработанной нефтью на 8-10 $^{\circ}$ C, что указывает на депрессирующую активность сополимеров. Наибольший депрессирующий эффект наблюдался для сополимера ОДЦ-МА.

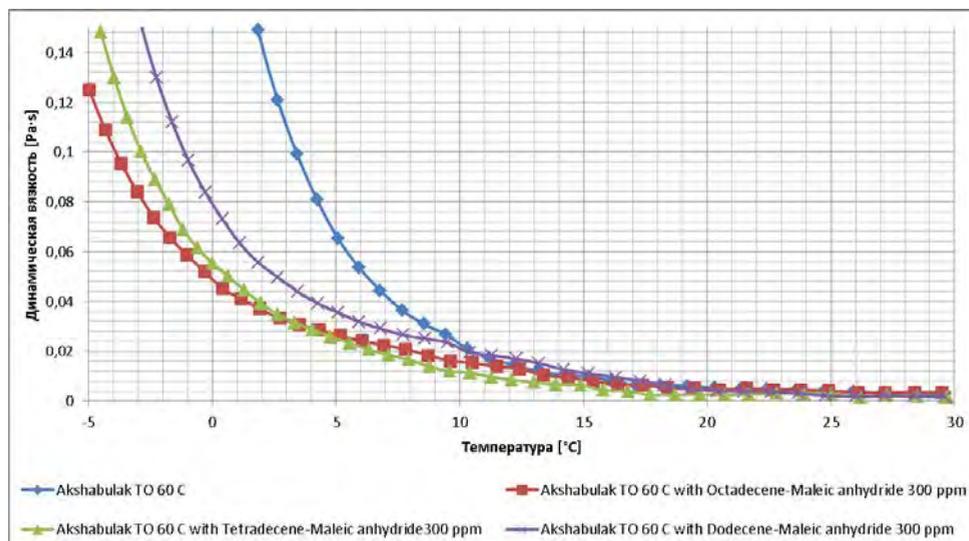


Рисунок 5 – Кривая зависимости динамической вязкости нефти Акшабулак от температуры с дозировкой депрессорных присадок (ОДЦ-МА, ТДЦ-МА, ДДЦ-МА) и с термообработкой при 60 $^{\circ}$ C

Таблица 2 – Зависимость температуры потери текучести нефти Акшабулак с добавлением депрессорных присадок и без присадки

Образец	ТПТ	
	300 ppm	500 ppm
Без присадки с ТО 60°C	+6	
С присадкой ДДЦ-МА	-2	-1
С присадкой ТДЦ-МА	-3	-2
С присадкой ОДЦ-МА	-4	-3

На основании исследования можно сделать следующие заключения: синтезированные сополимеры на основе α -олефинов с различной длиной боковых групп с малеиновым ангидридом обладают депрессорными свойствами по отношению к парафинистым нефтям. При этом отмечается тенденция улучшения реологических свойств нефти Акшабулак с ростом длины цепи пendantsных групп при α -олефине.

Выводы. Показано, что с ростом длины пendantsных групп повышается эффективность депрессорных присадок. Соплимер поли(1-октадецен)-чер- (малеиновый ангидрид) с пendantsной группой(C₁₆) является более эффективной депрессорной присадкой в ряду синтезированных сополимеров.

Работа выполнена по программно-целевому финансированию №BR 05236800 "Решение стратегических и прикладных задач в нефтегазовой отрасли Казахстана" по разделу "Разработка технологии синтеза полимерных присадок специального назначения для нефтегазовой отрасли" согласно договору № 208 от 19 марта 2018 г. с Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Alexandridis P. // Curr. Opt. Coll. Int. Sci. – 1996. – Vol. 1. – P. 490.
- [2] Wei B. // J. Petrol. Explor. Product. Technol. 2015. – Vol. 5. – P. 391.
- [3] Yang F., Zhao Y., Sjoblom J., Li C., Paso K.G. // J. Disp. Sci. Technol. 2015. – Vol. 36. – P. 213.
- [4] Khidr T.T. // Pet. Sci. Technol. – 2007. – Vol. 25. – P. 671.
- [5] Machi S., Sakai T., Gotoda M., Kagiya T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. – 1966. – Vol. 4. – P. 821.
- [6] Kellou M., Jenner G. // Makromol. Chem. – 1978. – Vol. 180. – P. 1687.
- [7] Kitano T., Kawaguchi S., Anazawa N., Minakata A. // Macromolecules. – 1987. – Vol. 20. – P. 2498.
- [8] Chan A.S.W., Groves M., Malardier-Jugroot C. // Mol. Simul. – 2011. – Vol. 37. – P. 701.
- [9] Zeng W., Shiota Y. // Macromolecules. 1989. – Vol. 22. – P. 4204.
- [10] Нифантьева И.Э., Виноградова А.А., Бондаренков Г.Н. и др. Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. – 2018. Т. 60, № 4. – С. 319-30.

REFERENCES

- [1] Alexandridis P. // Curr. Opt. Coll. Int. Sci. 1996. Vol. 1. P. 490.
- [2] Wei B. // J. Petrol. Explor. Product. Technol. 2015. Vol. 5. P. 391.
- [3] Yang F., Zhao Y., Sjoblom J., Li C., Paso K.G. // J. Disp. Sci. Technol. 2015. Vol. 36. P. 213.
- [4] Khidr T.T. // Pet. Sci. Technol. 2007. Vol. 25. P. 671.
- [5] Machi S., Sakai T., Gotoda M., Kagiya T. // J. Polym.Sci., Polym.Chem. 1966. Vol. 4. P. 821.
- [6] Kellou M., Jenner G. // Makromol. Chem. 1978. Vol. 180. P. 1687.
- [7] Kitano T., Kawaguchi S., Anazawa N., Minakata A. // Macromolecules. 1987. Vol. 20. P. 2498.
- [8] Chan A.S.W., Groves M., Malardier-Jugroot C. // Mol. Simul. 2011. Vol. 37. P. 701.
- [9] Zeng W., Shiota Y. // Macromolecules. 1989. Vol. 22. P. 4204.
- [10] Nifantieva I.E., Vinogradova A.A., Bondarenkov G.N. and others. High Molecular Compounds. Series B. 2018. Vol. 60, No. 4. P. 319-30.

Резюме

Ә. Ә. Жұбанов, Қ. М. Тәліпова, С.С.Кожабеков

**α -ОЛЕФИНДЕР МЕН МАЛЕИН АНГИДРИДІНІҢ НЕГІЗІНДЕГІ ПАРАФИНДІ
МҰНАЙЛАРҒА АРНАЛҒАН ДЕПРЕССОРЛЫҚ
ҚОСПАЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ ЖӘНЕ СИНТЕЗДЕУ**

Мақала әртүрлі тізбектес α -олефиндер мен малеин ангидридінің негізіндегі сополимерлердің синтезіне бағытталған. Синтезді іске асыру үшін тізбектес α -олефиндер: додецен-1, тетрадецен-1 и октадецен-1 қолданылды. Сополимерлеу ароматикалық ерткіштік ортада инициаторлы радикалдық полимерлеу тәсілі арқылы жүргізілді. Сополимерлер Фурье түрлендірілген инфракызыл спектроскопия әдісі арқылы сипатталды. Сополимерлердің тұтқырлық қасиеттері капиллярлы вискозиметр әдісі арқылы анықталды.

Сополимерлердің депрессорлық белсенділігі мұнайдың 60°C температурада термоөңдеп, әр-түрлі мөлшерде сополимерлерді қосып, реологиялық және төмен температуралы (ASTM D 97, ASTM D 5853) қасиеттерін салыстыру арқылы анықталды. Синтезделген сополимерлер төмен температурада мұнайдың аққыштығын жақсарту арқылы депрессорлық белсенділігін көрсетті. Полимерлік қоспалардың белсенділігі пенданттық топтағы α -олефиндердің ұзындығына байланысты екендігі көрсетілді.

Түйін сөздер: α -олефиндер, сополимерлер, малеинді ангидрид, аққыштықты жоғалту температурасы, мұнай.

Summary

A. A. Zhubanov, K. M. Talipova, S. S. Kozhabekov

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF DEPRESSIVE ADDITIVES FOR WAXY OILS
BASED ON α -OLEFINS AND MALEIN ANHYDRIDE**

This article is devoted to the synthesis of copolymers based on maleic anhydride and linear α -olefins. For the synthesis of copolymers used long-chain α -olefins - dodecene-1, tetradecene-1 and octadecene-1. The copolymerization was carried out by the method of initiated radical polymerization in an aromatic solvent medium. The copolymers are characterized by infrared Fourier spectroscopy. The viscosity characteristics of the copolymers were determined by capillary viscometry.

The depressor activity of the copolymers was evaluated by examining the comparative rheological and low temperature properties of oil (ASTM D 97, ASTM D 5853) by heat treatment of oil at 60°C and various dosage of the copolymers. The synthesized copolymers showed depressive activity, improving the fluidity of oil at low temperatures. It was shown that the effectiveness of polymer depressant additives is determined by the chain length of the pendant groups of α -olefins.

Key words: α -olefins, copolymers, maleic anhydride, pour point, oil.