

распада сшивок под действием гидропероксидов Вклад недеструктивного распада гидропероксидов возрастает с густотой сетки, что позволяет сделать выбор оптимальной степени вулканизации для повышения стойкости резин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Львов Ю.А., Сендерская Е.Е., Балашева Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982, Т.24, №12, с.1836-1848.
2. Пантелеева Н.Л., Кавун С.М., Ильина Е.А. // ДАН, 1986. Т.289, №2. - С.415-418.
3. Пантелеева Н.Л., Ильина Е.А., Кавун С.М. // Ползуновский сб. научных работ. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, С. 87-89.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ, ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

А.В. Бондалетова, В.Г. Бондалетов, В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова, Е.И. Ионова

Рассмотрены возможности применения темных нефтеполимерных смол, полученных из тяжелой смолы пиролиза прямогонного бензина путем окислительной полимеризации (кислород воздуха, соли Co^{3+}) в присутствии атактического полипропилена. На примере нефти Дуклинского месторождения показана средняя депрессорная эффективность при концентрации присадки 0,05 % и возможность снижения динамической вязкости до 11 %.

Ключевые слова: нефтеполимерные смолы, окислительная модификация, реология нефти, депрессорные присадки

ВВЕДЕНИЕ

В условиях постоянного наращивания мощностей по производству низших олефинов постоянно существует интерес к более полному использованию нецелевых жидких продуктов пиролиза, в том числе тяжелой пиролизной смолы (ТПС), в качестве сырья для получения практически ценных продуктов.

Большие масштабы производства, а также особенности химической природы ТПС, для которых наряду с малым содержанием серы характерна высокая концентрация полициклических ароматических углеводородов, делают тяжелые фракции жидких продуктов пиролиза основным источником получения ряда ценных продуктов: растворителей, темных нефтеполимерных смол, пластификаторов, технического углерода, сажи, малосернистого кокса, нафталина, тетралина, декалина, полициклических углеводородов и ряда других продуктов.

Особый интерес представляют темные нефтеполимерные смолы (ТНПС), получаемые обычно термической полимеризацией ТПС. Ценность ТНПС обусловлена следующими свойствами: светостойкостью, химической стойкостью, теплостойкостью, водонепроницаемостью, хорошей растворимостью в

органических растворителях, совместимостью с синтетическими плёнкообразователями.

В работах [1-3] были предложены окислительные способы переработки ТПС с целью получения ТНПС, которые нашли применение в различных отраслях промышленности: в производстве мастик, красок, дорожных покрытий, в резино-технической и шинной промышленности.

Исходя из структурно-групповых характеристик ТПС и ТНПС, смолы потенциально обладают рядом ценных свойств, которые предполагают возможность их использования, помимо применения в указанных отраслях промышленности, в качестве присадок, улучшающих условия для транспортировки и хранения нефти и нефтепродуктов. Возможность использования смол объясняется тем, что асфальтено-смолистые вещества, образующиеся в ТНПС при переработке тяжелой пиролизной смолы, изменяют лиофильно-липофильный баланс нефти или нефтепродуктов, обусловленный появлением полярных кислородсодержащих функциональных групп.

В настоящее время многие разведанные месторождения нефти России содержат по-

вышенное содержание парафинов с нормальным или малоразветвлённым углеродным скелетом. Парафины, характеризующиеся повышенной температурой застывания, ухудшают низкотемпературные свойства нефти (подвижность, текучесть и др.). Кроме того, отложения высокомолекулярных углеводородов, в том числе и парафинов, на стенках нефтепроводов затрудняет транспортировку нефти [4]. Существуют нефти с температурой застывания выше 15 °С, транспортировка которых в зимних условиях, а в северных районах даже в летнее время без использования специальных средств невозможна.

Для преодоления проблем, возникающих при добыче, хранении и трубопроводном транспорте нефти, в настоящее время используются специальные способы [5]: смешение вязких и высокозастывающих нефтей с маловязкими, газонасыщение нефти, термообработка высокозастывающих парафинистых нефтей, обработка нефти физическими полями, смешение с водными растворами поверхностно-активных веществ. Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств нефти является использование различных присадок, в качестве которых находят применение как низкомолекулярные, так и полимерные органические соединения. В настоящее время выпускаются сотни видов моно- и полифункциональных присадок, но многие из них имеют узкий спектр действия, недостаточно хорошую растворимость в нефти и нефтепродуктах, высокую цену и жесткие требования к хранению и эксплуатации. Кроме того, постоянно осуществляется поиск новых соединений и композиций, имеющих наиболее широкий спектр характеристик или обладающих узкой специфичностью действия, но высокой эффективностью.

В качестве исследуемого объекта, способного изменить реологические свойства нефти, в данной работе были предложены темные нефтеполимерные смолы (ТНПС). Смолы были получены из тяжелой смолы пиролиза смеси прямогонного бензина и широкой фракции легких углеводородов установки ЭП-300, образующейся при температурном режиме печей 850 °С.

Использование ТНПС в качестве присадок, регулирующих реологические свойства

нефти, имеет ряд существенных преимуществ: низкая стоимость, доступность, простота производства, структурное подобие (совместимость) исследуемых присадок и углеводородов нефти.

Целью настоящей работы является получение и исследование присадок на основе ТНПС, регулирующих реологические свойства нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Критериями оценки эффективности действия химических добавок к нефти (присадок) являлось снижение температуры застывания и улучшение реологических характеристик (снижение динамической вязкости) нефти.

Присадки на основе ТНПС были получены совместным окислением ТПС и атактического полипропилена (АПП) и(или) отработанного моторного масла (ОММ). Выбор атактического полипропилена сделан, исходя из того, что молекулярная масса и разветвленность его молекул позволяет им эффективно взаимодействовать с высокомолекулярными парафинами нефти, внедряясь в их зарождающиеся кристаллические структуры и препятствуя образованию крупных агрегатов. Введение отработанного моторного масла осуществлялось с целью его утилизации, а возможность его использования вызвана наличием образовавшихся в нем при эксплуатации соединений с кислородсодержащими функциональными группами, позволяющими изменить лиофильно-липофильный баланс нефти.

Образцы ТНПС, модифицированной АПП и ОММ, были получены путем окисления растворов атактического полипропилена и(или) отработанного моторного масла в ТПС в полой колонне из нержавеющей стали ОХ18Н10Т барботажем воздуха при температурах 160...200 °С в присутствии органических солей Co^{3+} .

Результаты исследования влияния температуры процесса на выход и температуру размягчения ($T_{разм}$) смол приведены в таблице 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ, ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

Таблица 1

Условия синтеза и свойства ТНПС (резинат Co^{3+} (0,03 %), расход воздуха 20 ч^{-1} , время реакции 2 ч)

Образец	Температура синтеза, °С	Количество АПП, %	Выход, %	$T_{\text{разм}}$, °С
ТПС	200	-	37,4	134
1*	200	10	49,9	118
2	200	10	46,7	122
3	180	10	52,1	100
4	160	10	60,8	61

*дополнительно в раствор ТПС внесено 10 % отработанного моторного масла (масло после пробега 5000 км автомобиля ВАЗ 2301)

Из результатов таблицы 1 следует, что повышение температуры синтеза приводит к увеличению температуры размягчения смолы с одновременным снижением ее выхода.

Использование инициатора окисления при прочих равных условиях приводит к увеличению выхода ТНПС, что свидетельствует о преобладании процессов окислительной конденсации, полимеризации и функционализации над процессами деструктивного окисления.

В отсутствие агента, иницирующего окисление, происходит снижение скорости процесса, полученные при этом образцы обладают максимальной температурой размягчения (141 °С). Этот факт, вероятно, является следствием процесса образования крупных агрегатов наиболее высокоплавких компонентов ТНПС – асфальтенов.

При окислении ТПС совместно с АПП образующиеся окисленные парафины разветвленного строения (окисленный АПП) нарушают процесс образования крупных агрегатов и происходит снижение температуры размягчения (таблица 1).

Элементный состав полученных смол ТНПС представлен в таблице 2.

Таблица 2

Элементный состав образцов ТНПС

Образец	C, %	H, %	S, %	O, %	Степень ароматичности (C/H), %
ТПС	92,41	7,72	0,039	0,55	11,97
1	88,23	9,78	0,140	1,67	9,02
2	90,42	8,83	-	1,72	10,24
3	90,29	9,08	0,098	2,35	9,94
4	88,98	8,00	0,016	3,47	11,12

Полученные данные (таблица 2) показывают: снижение температуры синтеза (образец 4) приводит к повышению селективности процесса по направлению образования кислородсодержащих групп (до 3,47 %). Повышение температуры (образцы 3, 2, 1) приводит к усилению процессов декарбоксилирования и конденсации с участием фенольных и карбонильных групп. Степень ароматичности слабо коррелирует с данными элементного анализа.

Исследуемые присадки представляли 50 %-е растворы образцов ТНПС в толуоле. Эффективность присадок оценивалась по величине относительного снижения значений динамической вязкости и напряжения сдвига. Депрессорные свойства присадок устанавливали по изменению температуры застывания нефти (ГОСТ 20287-74). Расчет депрессорного эффекта ΔT выполняли по формуле:

$$\Delta T = T_{\text{исх}} - T_{\text{прис}}$$

где $T_{\text{исх}}$, $T_{\text{прис}}$ – температура (°С) застывания исходной нефти и нефти с присадкой, соответственно.

Зависимости динамической вязкости и напряжения сдвига нефти Дуклинского месторождения от температуры нефти представлены на рисунке 1.

Выбор в качестве основного для исследования депрессорной активности образца № 4 объясняется максимальным содержанием кислорода в его составе.

Очевидно, что зависимости динамической вязкости и напряжения сдвига (рисунок 1) подобны и имеют степенной характер. Снижение температуры приводит к резкому повышению исследуемой характеристики. Значения динамической вязкости и напряжения сдвига для образцов нефти, содержащих присадку, выше во всем исследуемом интервале температур.

В таблицах 3 и 4 представлены результаты, отражающие изменение динамической вязкости ($\Delta \eta$, %) и напряжения сдвига нефти ($\Delta \tau$, %) Дуклинского месторождения от температуры.

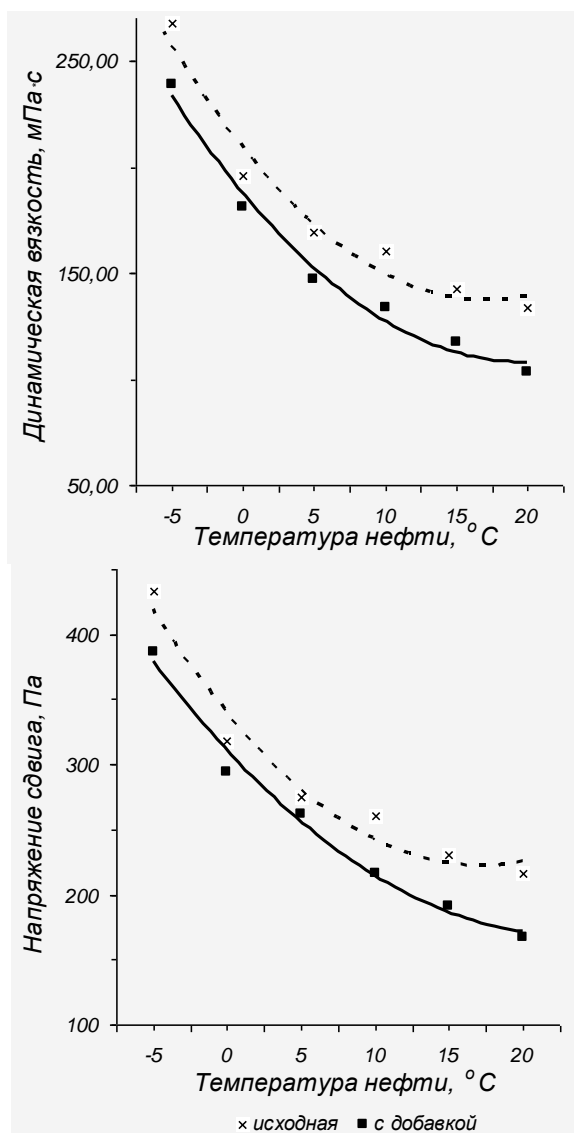


Рисунок 1. Зависимость динамической вязкости и напряжения сдвига нефти Дуклинского месторождения без добавления присадки и с депрессорной присадкой (образец № 4) от температуры (концентрация присадки 0,05 % мас., скорость сдвига 81 c^{-1})

Из данных табл. 3 и 4 следует, что зависимости $\Delta\eta$ и $\Delta\tau$ от температуры имеют экстремальный характер с минимумом при $0 \text{ }^\circ\text{C}$, что, вероятно, вызвано изменением сольватного окружения присадки молекулами воды, присутствующими в нефти. Изменение динамической вязкости и напряжения сдвига нефти вблизи температуры ее застывания ($-5 \text{ }^\circ\text{C}$) составляет 10,73 %.

Таблица 3

Изменение динамической вязкости (скорость вращения 81 c^{-1}) нефти Дуклинского месторождения с использованием 0,05 % депрессорной присадки (образец №4)

Температура, $^\circ\text{C}$	Динамическая вязкость (η), мПа·с		$\Delta\eta$, %
	Исходная нефть	Нефть с присадкой	
20	133,73	103,42	22,67
15	142,65	117,69	17,50
10	160,48	133,73	16,67
5	169,40	146,87	13,30
0	196,14	181,40	7,52
-5	267,47	238,78	10,73

Таблица 4

Изменение напряжения сдвига (скорость вращения 81 c^{-1}) нефти Дуклинского месторождения с использованием 0,05 % депрессорной присадки (образец №4)

Температура, $^\circ\text{C}$	Напряжение сдвига (τ), мПа·с		$\Delta\tau$, %
	Исходная нефть	Нефть с присадкой	
20	216,70	167,62	22,65
15	231,20	190,74	17,50
10	260,10	216,70	16,67
5	274,55	262,02	13,30
0	317,90	294,15	7,52
-5	433,50	387,41	10,73

Таблица 5

Изменение температуры застывания нефти Дуклинского месторождения в зависимости от содержания депрессорной присадки (образец № 4)

Концентрация присадки, %	$T_{\text{заст.}} \text{ }^\circ\text{C}$	ΔT , $^\circ\text{C}$
0,00	-8	-
0,03	-21	13,0
0,05	-27	19,0

Результаты измерения температуры застывания нефти Дуклинского месторождения при ее компаундировании с 0,03...0,05 % присадки № 4, т. е. депрессорные свойства исследуемой присадки, приведены в таблице 5.

Данные таблицы 5 показывают, что применение депрессорной присадки № 4 для нефти Дуклинского месторождения снижает температуру застывания нефти на 13...19 $^\circ\text{C}$ при концентрации присадки в нефти 0,03...0,05 % мас., соответственно. При использовании присадки (0,05 % мас., $20 \text{ }^\circ\text{C}$)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ В КАЧЕСТВЕ АГЕНТОВ, ВОЗДЕЙСТВУЮЩИХ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

также снижается динамическую вязкость и напряжение сдвига нефти (таблица 3, 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С помощью термоокислительной поликонденсации тяжелой смолы пиролиза прямогонного бензина и атактического полипропилена и(или) отработанного моторного масла в присутствии солей органических кислот Co^{3+} получены модифицированные темные нефтеполимерные смолы. Практически неограниченные сырьевые ресурсы тяжелой пиролизной смолы определяют промышленные возможности получения темных нефтеполимерных смол и их модифицированных аналогов.

2. Показано, что модификаторы: атактических полипропилен и отработанное моторное масло в количестве 10 % снижают температуру размягчения. Использование отработанного моторного масла снижает и ароматичность получаемой темной нефтеполимерной смолы.

3. Исследовано влияние присадок на основе полученных модифицированных нефтеполимерных смол на реологические свойства нефти Дуклинского месторождения и уста-

новлено, что их введение снижает величину динамической вязкости и напряжения сдвига на 10...22 % в зависимости от температуры нефти.

4. Установлено, что введение присадки в количестве 0,05 % приводит к снижению температуры замерзания нефти на 19 °С, что позволяет ее рекомендовать к применению в качестве депрессорной присадки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент РФ 2158276 // В. Г. Бондалетов и др. – Российская Федерация, 2000.
2. Патент РФ 2158277 // В. Г. Бондалетов и др. – Российская Федерация, 2000.
3. Патент РФ 2177483. // В. Г. Бондалетов и др. – Российская Федерация, 2001.
4. Загидулин Р. М. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1979. № 5. С. 9-12.
5. Тертерян Р. А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 238 с.