

(АО «Казахстанско-британский технический университет», Алматы, Республика
Казахстан)

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ГРЕБНЕОБРАЗНОЙ СТРУКТУРЫ
С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ПРИСАДОК, ОБЛАДАЮЩИХ ДЕПРЕССОРНО-
ДИСПЕРГИРУЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ
ДЛЯ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ**

Аннотация. В статье представлены результаты исследования по синтезу химических реагентов – полимеров гребнеобразной структуры типа comb-like – как депрессорно-диспергирующих присадок и ингибиторов парафиноотложений, улучшающих физико-химические и реологические свойства высокопарафинистых нефтей.

Ключевые слова: сополимер, инфракрасная спектроскопия, молекулярная масса сополимера, гребнеобразные полимеры типа comb-like, модификация, этерификация.

Тірек сөздер: сополимер, инфрақызыл спектроскопия, сополимердің молекулалық массасы, comb-like типтес жота тәріздес полимерлер, түрлендіру, этерификация.

Keywords: copolymer, infrared spectroscopy, molecular weight of the copolymer, comb-like polymers, modification, etherification.

В настоящее время актуальным является направление модификации структуры известных промышленных полимеров и разработки полимеров гребнеобразной структуры типа comb-like по созданию присадок, обладающих депрессорно-диспергирующим действием [1].

Один из предложенных механизмов их действия в качестве депрессорно-диспергирующей присадки заключается в том, что гребнеобразные полимеры понижают способность кристаллов парафина агломерироваться в гелеобразную структуру путем создания дефектов либо отталкивающей силы [1-3]. В работе [4] приведены возможные механизмы ингибирования, согласно которому гребнеобразные полимерные молекулы, введенные в парафины, нарушают структуру парафинов при кристаллизации, при этом нарушается плотность энергии на поверхности кристаллов парафина по сравнению с чистыми кристаллами парафина. Показано, что ввод ингибиторов типа comb-like полимеров способствует образованию аморфных структур, которые в потоке нефти легко отрываются с внутренней поверхности трубопровода.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и реактивы: малеиновый ангидрид (Fluka), $\geq 98.0\%$ (NT); стирол (Aldrich), $\geq 99\%$ (SAFC); тетрагидрофуран (THF) C_4H_8O , «х.ч»; перекись бензоила $(C_6H_5COO)_2O$, $t_{пл}$ 106–108°C; п-толуолсульфокислота, ACS reagent, $\geq 95\%$ (Sigma-Aldrich); смесь спиртов гомологов (Fluka): октадеканол (50%), гексадеканол (0,67%), эйкозанол (49,33%), $\geq 95.0\%$; октадециловый спирт $C_{18}H_{37}OH$ (Aldrich).

Методы исследований

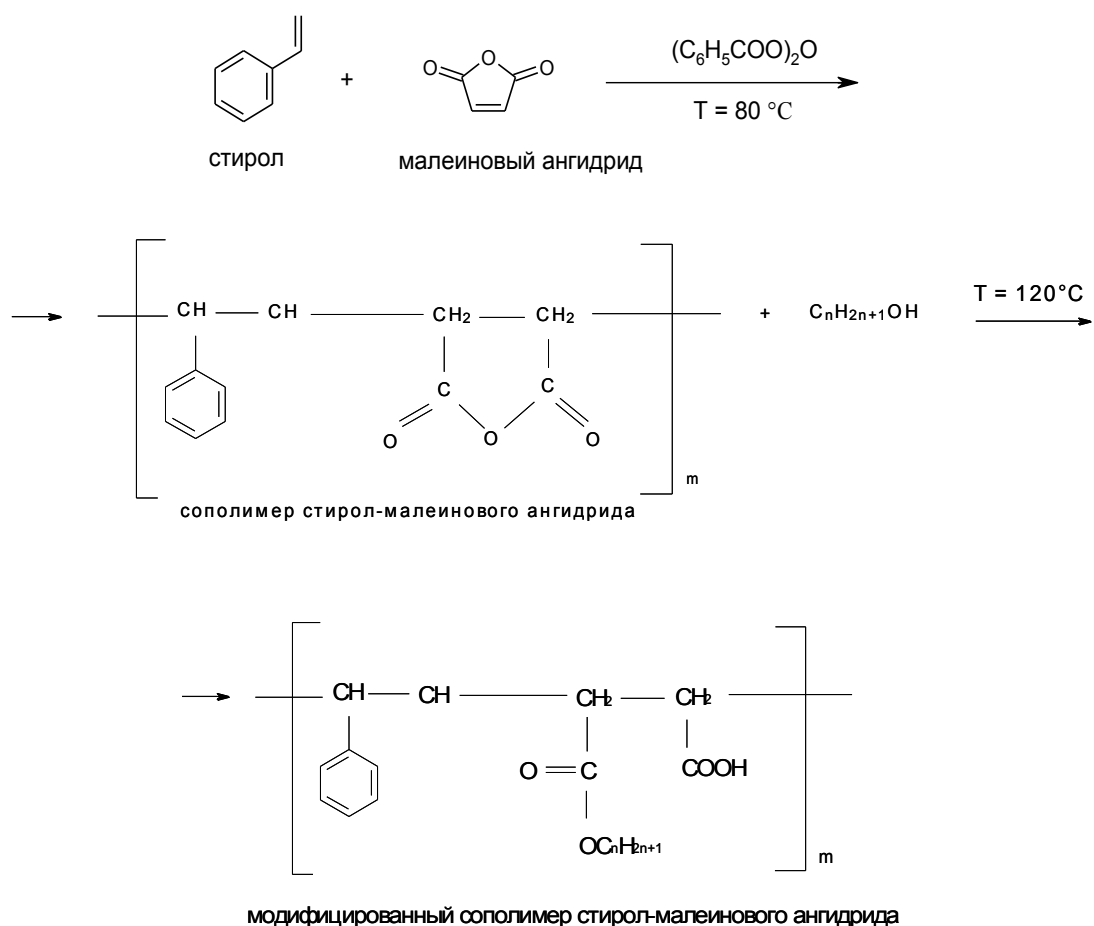
Инфракрасная спектроскопия FTIR применялась для качественной оценки структуры сополимера [5]. Инфракрасные спектры (FT-IR) синтезированных продуктов определены на спектро-метре Nicolet 5700 FT-IR.

Методом капиллярной вискозиметрии с помощью вискозиметра Убеллодеопределена молекулярная масса сополимера СМА в растворе тетрагидрофурана по уравнению Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta] = k \cdot M^\alpha$, где k и α – постоянные для системы полимер-растворитель при определенной температуре.

Методика синтеза сополимера стирол-малеинового ангидрида (СМА). Синтез сополимера-растирол-малеинового ангидрида проводили в токе сухого аргона, в качестве инициатора реакции полимеризации использовали перекись бензоила. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, магнитной мешалкой, загружали 8,9 г стирола и 9,8 г малеинового ангидрида и при перемешивании растворяли в толуоле в присутствии перекиси бензоила – 1 % масс. Синтез проводили в течении 30 минут при температуре 80°C. Полученную суспензию сополимера пересаждали дважды в петролейном эфире, отфильтровывали, высушивали под вакуумом до постоянного веса. Выход сополимера СМА составил – 93%.

Модифицирование сополимера СМА. Этерификацию сополимера СМА октадециловым спиртом проводили в толуоле в присутствии п-толуол-сульфокислоты – 1%. В трехгорлую кругло-донную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром, загружали исходные реагенты: 3,0 г сополимера СМА и 8,0 г октадецилового спирта. Синтез проводили в течение 24 часов при температуре 140°C при ступенчатом подъеме температуры: 2 часа до 80°C, 2 ч – до 100°C, 2 часа – до 120°C, 18 ч – при 140°C. После охлаждения до комнатной температуры полученный раствор пересаждали в петролейном эфире, затем продукт отфильтровывали, сушили до постоянного веса при 50°C в вакуумном шкафу. Выход – 62,6%.

Поэтапная схема синтеза сополимера СМА и его последующей модификации:



Результаты и их обсуждение

FT-IR-спектр сополимера СМА. Синтезированный сополимер СМА охарактеризован методом Фурье ИК-спектроскопии (FT-IR). На рисунке 1 приведен FT-IR-спектр синтезированного сополимера СМА, который характеризуется следующими полосами поглощения в области: 1856 см^{-1} – валентные колебания -C-O-C-ангидридной группы; 1617 см^{-1} и 705 см^{-1} – характеристические полосы поглощения стирола.

Определение молекулярной массы сополимера СМА. Определяли характеристическую вязкость синтезированного сополимера СМА в растворе тетрагидрофурана, на основе которой рассчитана молекулярная масса сополимера СМА [5].

Значение характеристической вязкости $[\eta]$ определяли экстраполяцией на ось $\eta_{\text{уд}}/C$.
 $[\eta] = 5,07 \cdot 10^{-5} M_n^{0,81}$.

Расчетное значение молекулярной массы составило – $M_n = 64740,4$.

FT-IR-спектр сополимера СМА, модифицированного октадециловым спиртом. Модифицированный сополимер СМА охарактеризован методом FT-IR-спектроскопии. На рисунке 2 представлен FT-IR-спектр сополимера СМА, модифицированного октадеканолом, который характеризуется: уменьшением интенсивности полосы

поглощения ангидридной группы $C=O$ - в области 1856 см^{-1} ; усиления интенсивности поглощения в области 1732 см^{-1} , относящейся к поглощению валентных колебаний карбонильной группы $-C=O$ -карбоксила; усиления интенсивности полосы поглощения в области 1780 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям $-O-C=O$ сложного эфира; появлением полосы поглощения в области 1765 см^{-1} , относящейся к поглощению валентных колебаний $-C=O$ сложного эфира, появлением полосы поглощения в области 3530 см^{-1} , относящейся к поглощению валентных колебаний $O-H$ группы карбоксила.

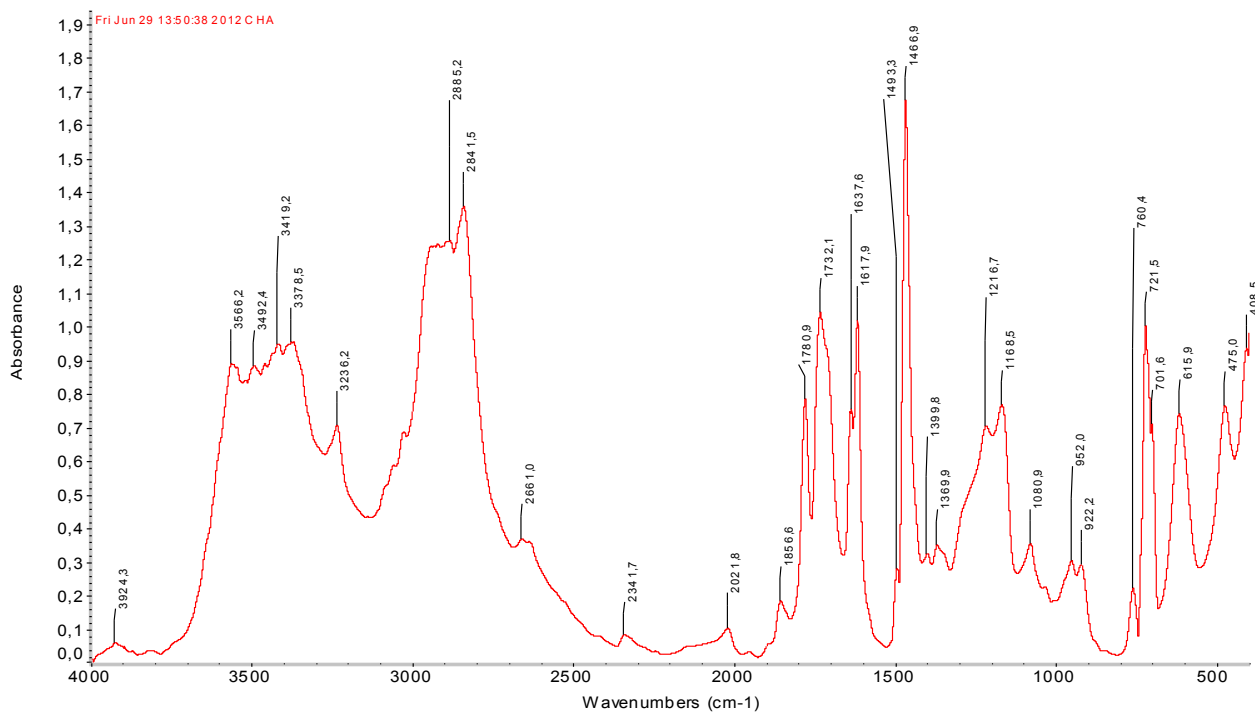


Рисунок 1 – FT-IR- спектр сополимера СМА

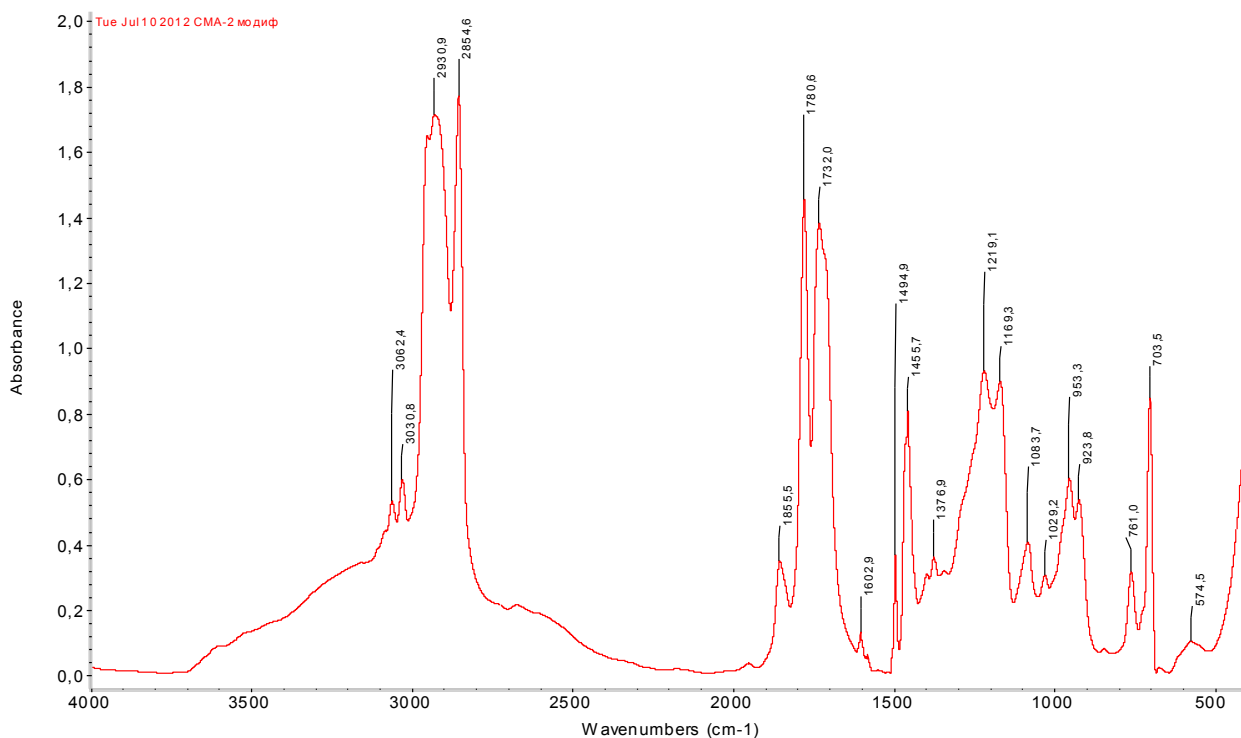


Рисунок 2 – FT-IR-спектр сополимераСМА,модифицированного октадеканолом.

Степень этерификации ангидридных групп сополимера СМА октадециловым спиртом оценивали методом FT-IR-спектроскопии: по отношению оптической плотности полосы поглощения в области 1856 см^{-1} , характерной -C-O-C- ангидридной группы, к 1617 см^{-1} , отвечающей -C=C- колебаниям ароматического кольца стирола [7-9]. Рассчитанная степень этерификации ангидридных групп составила 69%.

Проведено испытание полученного гребнеобразного полимерана депрессорно-ингибирующую активность на некоторых нефтях месторождений Южно-Тургайского Прогноза. Сравнительные реологические данные с термообработкой и с присадкой ДП-СМАО, показывают, что присадка ДП-СМАО обладает депрессорно-ингибирующими свойствами. Динамическая вязкость снижается на несколько порядков, степень ингибирования парафинов составляет 65-69%, температурная депрессия составляет 15°C (таблица).

Основные характеристики нефтей месторождений Южно-Тургайского Прогноза после ввода присадок

Образец	Динамическая вязкость, мПа·с	Температура потери текучести,	Степень ингибирования
---------	------------------------------	-------------------------------	-----------------------

	20°С	10°С	0°С	°С	АСПО, %
Акшабулак					
Термообработанная	71,3	1590,0	–	+18	31,2
ДП-СМАО	4,7	11,4	62,7	+3	65,0
Кумколь ГНПС					
Термообработанная	4,5	22,2	66,2	+12	37,8
ДП-СМАО	3,0	11,3	31,8	+3	69,5

Исследование морфологии кристаллов парафина, образующихся при низких температурах, методом микроскопии указывает на то, что присадка СМАО обладает диспергирующим действием (рисунки 3, 4).



Рисунок 3 – Микрофотография кристаллов парафинов нефти Акшабулак с присадкой ДП-СМАО при 10°С



Рисунок 4 – Микрофотография кристаллов парафинов нефти Акшабулак с присадкой ДП-СМАО при 10°С

Выводы:

1. Синтезирован гребнеобразный полимер на основе модификации сополимера стирол-малеино-вого ангидрида высшими спиртами, идентифицированный методом FT-IR-спектроскопии. Методом капиллярной вискозиметрии определена молекулярная масса преполимера СМА.

2. Показано, что прививка длиноцепной алкильной группы к сополимеру СМА позволяет улучшить депрессорно-диспергирующее действие присадки к парафинистым нефтям.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Jang Y.H., Blanco M., Creek J., Tang Y., Goddard W.A. // J. Phys. Chem. – 2007. – В 111. – P. 13173-13179.
- 2 Soni H.P., KiranbalaBharambe D.P. // Energy Fuels. – 2008. – Vol. 22. – P. 3930-3938.
- 3 Kelland M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. – CRC Press. – 2009. – 254 p.
- 4 Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Унгер Ф.Г. // ИВ. Нефть и газ. – 2006. – № 1. – С. 102-108.
- 5 Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Под ред. Ю. Пентина. М.: Изд. иност. л-ры, 1983. – 590 с.
- 6 Ryūichi Endō, Teruo Hinokuma, Masatami Takeda // Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics. – 1968. – Vol. 6. – Issue 4. – P. 665-673.
- 7 Francisco Martinez, Gloria Neculqueo, Manuel Torres, Andrés Olea // Bol. Soc. Chil. Quím. – 2001. – Vol. 46(2).
- 8 Hu G.H., Lindt J.T. // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 1993. – Vol. 31. – P. 691-700.
- 9 Hu G.H., Lindt J.T. // J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. / Ed. – 1993. – Vol. 31. – P. 691.

REFERENCES

- 1 Jang Y.H., Blanco M., Creek J., Tang Y., Goddard W.A. J. Phys. Chem. 2007. B 111. P. 13173-13179.
- 2 Soni H.P., KiranbalaBharambe D.P. Energy Fuels. 2008. Vol. 22. P. 3930-3938.
- 3 Kelland M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. CRC Press. 2009. 254 p.
- 4 Andreeva L.N., Cyro L.V., Unger F.G. IV. Neft' i gaz. 2006. № 1. S.102-108.
- 5 Bellami L. Infrakrasnyespektryslozhnyhmolekul / Pod red. Pentina Ju. M.: Izd. inost. l-ry, 1983. – 590 s. (in Russ.)
- 6 Ryūichi Endō, Teruo Hinokuma, Masatami Takeda. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1968. Vol. 6. Issue 4. P. 665-673.
- 7 Francisco Martinez, Gloria Neculqueo, Manuel Torres, Andrés Olea. Bol. Soc. Chil. Quím. 2001. Vol. 46(2).

8 Hu G.H., Lindt J.T. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 1993. Vol. 31. P. 691-700.

9 Hu G.H., Lindt J.T. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed. 1993. Vol. 31. P. 691.

Резюме

С. С. Қожабеков, А. Г. Сыздықова, Г. К. Құсайынова

(«Қазақстан-Британ техникалық университеті» АҚ, Алматы, Қазақстан Республикасы)

ПАРАФИНДІ МҰНАЙ ҮШІН ДЕПРЕССОРЛЫ-ДИСПЕРГИРЛЕУШІ ҚАБІЛЕТІ БАР ҚОСЫМШАЛАР ЖАСАУ МАҚСАТЫНДА ЖОТА ТӘРІЗДЕС ҚҰРЫЛЫМДЫ ПОЛИМЕРЛЕР СИНТЕЗІ

Мақалада жоғарыпарафинді мұнайдың физика-химиялық және реологиялық қасиеттерін жақсартатын, парафин шөгуінің ингибиторы және депрессорлы-диспергирлеуші қосымшалар ретінде химиялық реагент-тер – comb-like типтес жота тәріздес құрылымды полимерлер синтезі бойынша зерттеу нәтижесі ұсынылған.

Тірек сөздер: сополимер, инфрақызыл спектроскопия, сополимердің молекулалық массасы, comb-like типтес жота тәріздес полимерлер, түрлендіру, этерификация.

Summary

S. S. Kozhabekov, A. G. Syzdykova, G. K. Kussainova

(«Kazakh-British Technical University» JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan)

SYNTHESIS OF COMB-LIKE POLYMERS WITH THE AIM OF THAT CREATING ADDITIVE POSSESS DEPRESSANT-DISPERSING ACTION FOR PARAFFINIC CRUDE OIL

Illustrates the results of research on the synthesis of chemical reagents – polymers of comb-like structure as depressant- dispersing additive and inhibitors of paraffin that improves physical-chemical and rheological properties of highly paraffinic crude oil.

Keywords: copolymer, infrared spectroscopy, molecular weight of the copolymer, comb-like polymers, modify-cation, etherification.

Поступила 01.08.2013 г.