УДК 66.042.2
МРНТИ 61.15.13

ДЕПРЕССОРНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

А.П. ИВАХНЕНКО¹, Б.Т. МАРЕНОВ², К.С. НАДИРОВ⁴, Э.Э. РАМАЗАНОВА³

¹Казахстанско-Британский технический университет

²ИРЕС, Великобритания

³Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

⁴Научно-исследовательский институт геотехнологических проблем нефти, газа и химии, Азербайджан

Аннотация: В статье предлагается технология получения реагента на основе бутилового спирта, жирных кислот и малеинового ангидрида, обладающего депрессорной активностью, которая значительно снижает температуру застывания высокопарафинистых нефтей. Показана возможность применения нового сырья – жирных кислот хлопкового мыла, главным образом, дистиллятной фракции с числом атомов углерода C₁₆-C₁₈ для их этерификации с бутиловым спиртом и получение эфиров.

Полученный реагент на основе этерифицированных жирных кислот и малеинового ангидрида (ЭЖМА), проявляет депрессорные свойства при добавлении к нефти с высоким содержанием парафинов. Идентификация полученных продуктов реакции производилась с помощью ИК-спектроскопии на приборе ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-2, на основе чего предложено строение полученного продукта реакции этерификации.

Исследована морфология кристаллов парафинов в нефти без депрессорных присадок, а также в присутствии их.

На основе полученных экспериментальных данных показано, что депрессорная активность реагента ЭЖМА, при дозировке 0,1-0,4 масс %, составляет 25-27^oC для высокопарафинистых нефтей. Предлагаемый реагент, при введении его в образцы сырой нефти также снижает их кинематическую вязкость.

Ключевые слова: нефть, этерификация, реагент, малеиновый ангидрид, бутиловый спирт, парафины, спектры, депрессия, жирные кислоты, трубопровод, мыло

DEPRESSOR REAGENTS FOR HIGH-PARAFFIN CRUDE OIL

Abstract: In this paper we propose technology for producing a reagent based on butyl alcohol, fatty acids and maleic anhydride, which has depressant activity and significantly reduces the pour point of high-paraffin crude oils. We demonstrate the usage of a new material including the fatty acids of cotton soap stock, mainly of the distillate fraction with the number of carbon atoms C₁₆-C₁₈ for their esterification with butyl alcohol and the formation of esters.

The resulting reagent based on esterified fatty acids and maleic anhydride (EFMA) shows depressant properties when added to crude oil with high paraffin content. The obtained reaction products were identified using IR spectroscopy on a Shimadzu IR Prestige-2 FTIR spectrometer. These data allowed to establish the structure of esterification reaction. We also studied the morphology of the crystals of paraffins in crude oil without and with depressor additives.

On the basis of the experimental data we demonstrate that the depressant activity of the EFMA reagent at a dosage of 0.1-0.4 mass% is 25-27 °C for high paraffin oils.

The proposed reagent, when injected into crude oil samples also reduces their kinematic viscosity.

Keywords: oil, esterification, reagent, maleic anhydride, butyl alcohol, paraffins, spectra, depression, fatty acid, pipeline, soap stock

ЖОҒАРЫ ПАРАФИНДІ МҰНАЙҒА АРНАЛҒАН ДЕПРЕССОРЛЫҚ РЕАГЕНТТЕР

Аңдатпа: Мақалада депрессорлық белсенділікке ие бутил спирті, май қышқылдары мен малеинді ангидрид негізіндегі реагенттерді өндіру технологиясын алу айтарлықтай жоғары парафинді мұнайдың қату температурасын төмендетеді. Ең бастысы C_{16} - C_{18} көміртегі атомдарының саны бар дистилляциялық фракция мақта соапстокының май қышқылдарын жаңа ишкізатты қолдану мүмкіндігі көрсетілген, қышқылдар мен бутил спирті және этерификация жолымен эфирлерді алу.

Алынған реагент негізіндегі малеинді ангидрид және этерификацияланған майлы қышқыл (ЭММА), жоғары құрамды парафинді мұнайға қосылған кезде депрессорлық қасиеттері байқалады. Алынған реакция өнімдерін сәйкестендіріп анықтау ИК – спектроскопия көмегімен Shimadzu IR Prestige-2 ИК-Фурье спектрометрдің құралы бойынша инфрақызыл спектроскопияны пайдаланып, соның негізінде алынған этерификациялық реакция құрылымына байланысты ұсынылады.

Мұнайда депрессорлық қоспасыз және олардың қатысуымен парафин кристалдарының морфологиясын зерттеуге баса көңіл бөлінді.

Жоғары парафинді майлар үшін 25-27°C та 0,1-0,4 масс %, мөлшерде алынған эксперименттік деректерге сүйенсек, (ЭММА) реагенттің депрессорлық белсенділігі көрсетілген. Осы аталған реагент ишкі мұнайдың үлгілерін енгізумен олардың кинематикалық тұтқырлығын азайтады.

Түйінді сөздер: мұнай, этерификация, реагент, малеин ангидриді, бутил спирті, парафиндер, спектрлер, депрессия, май қышқылдары, құбыр желісі, соапсток

Введение

Парафинистые соединения в том или ином количестве практически всегда присутствуют в добываемой нефти, в частности, в нефтях месторождений Южно-Торгайской впадины (Кумколь, Арыскуп, Акшабулак, Нуралы и другие). Нефти этих месторождений содержат до 15 и более % парафинов. Напомним, что парафинистые нефти – это нефти, содержащие в своем составе значительное количество растворённых парафинов [1]. Считается, что нефть для транспортировки должна содержать не более 6% парафинов [2]. При трубопроводном транспорте нефти возникают серьезные проблемы из-за кристаллизации парафинов и возрастания вязкости нефти: повышаются давление в трубопроводе и расход электроэнергии на оборудование прокачки, уменьшается пропускная способность трубопровода. В зимний период при низких температурах транспорт нефти с содержанием значительного количества парафинов еще более осложняется из-за их отложений непосредственно на внутренних стенках трубопроводов, то есть сужается поперечное сечение нефтепровода и как следствие снижается производительность [2, 3].

Из применяемых способов борьбы с парафинистыми отложениями при транспор-

тировке нефти наиболее распространенным является подогрев нефти, добавление в нее растворителей парафина, поверхностно-активных веществ, препятствующих парафинизации трубопроводов.

При условиях транспортировки парафинистой нефти эффективным признано введение химических реагентов, предотвращающих или ингибирующих отложение парафинов. В качестве таких реагентов используют поверхностно-активные вещества и депрессорные присадки (ДП). Преимущество депрессорных присадок заключается в том, что, помимо предотвращения парафиноотложения, они улучшают свойства нефти, снижают температуру потери текучести, что важно при дальнейшем ее транспортировании [4]. Одним из способов улучшения свойств высоковязких и высокозастывающих нефтей является ввод в состав их синтетических компонентов, в качестве которых могут быть использованы низкомолекулярные олефины, длиноцепные альфа-олефины и их соолигомеры. При этом носителями депрессорных свойств выступают длиноцепные алкильные радикалы, ароматические углеводороды с длинными алкильными радикалами и гетероциклические соединения [5].

Применяемые в настоящее время депрессоры и ингибиторы парафиноотложения достаточно эффективны, но их производство отличается сложной технологией, многие из них все еще являются дорогими. На рынке химических реагентов для нефтедобывающей отрасли ассортимент ингибиторов асфальтосмолопарафинистых отложений (АСПО), которые являются эффективными и относительно недорогими, ограничен [1]. В связи с этим вопросы разработки технологий получения новых составов депрессорных и ингибиторных парафиноотложений к высокозастывающим и высоковязким нефтям являются актуальными. Полученные таким образом реагенты депрессорного действия отличаются относительно низкой себестоимостью и характеризуются хорошими вязкостно-температурными свойствами [6-9].

Важной задачей для компаний, занимающихся транспортировкой высоковязкой нефти имеет разработка технологии получения депрессорных присадок, базирующихся на дешевом доступном сырье и характеризующихся хорошими вязкостно-температурными свойствами. Следует отметить, что критериями оценки эффективности депрессорных присадок к нефтям при решении указанных выше проблем являются снижение температуры застывания и их реологические характеристики [10,11].

Целью настоящей работы явилась разработка технологии получения реагента, обладающего депрессорной активностью для снижения температуры застывания высокопарафинистых нефтей на основе бутилового спирта и жирных кислот хлопкового соапстока, главным образом, фракции с числом атомов углерода C_{16} - C_{18} . В ряде работ жирные кислоты нами были получены из гудронов дистилляции жирных кислот путем их щелочного омыления, нейтрализации серной кислотой и последующей бензиновой экстракцией [12-14]. Следует отметить, что полученные таким путем жирные кислоты содержали ряд примесей, что приводило к относительно высокой себестоимости конечного продукта [14].

Материалы и методы

При получении состава депрессорного действия для высокопарафинистой нефти в качестве исходных соединений были выбраны дистиллированные жирные кислоты хлопкового соапстока. Дистиллированные жирные кислоты из соапстока получают по методу [14] и имеют следующий состав, %: лауриновая – 0,40, миристиновая – 16, пальмитиновая – 55, стеариновая – 10, олеиновая – 17,25.

В лабораторных условиях этерификацию жирных кислот (ЖК) и бутилового спирта (бутанол) проводили в реакторе высокого давления РВД-2-150 при температуре 120-140°C и давлении 0,4-1 МПа.

Бутанол – бесцветная вязковатая жидкость с характерным запахом сивушного масла, смешивается с органическими растворителями. В отличие от метанола, этанола и пропанола только умеренно растворяется в воде – 7,6 г на 100 г. Химическая формула C_4H_9OH . Молярная масса – 74,12 г/моль, плотность – 0,81 г/см³, динамическая вязкость – 33,79 мПа*с [21].

Малеиновый ангидрид, формула $C_4H_2O_3$ или

(ангидрид цис-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты, 2,5-фурандион), молярная масса 98,06. Представляет собой бесцветные кристаллы с ромбической решеткой. Молярная масса: 98,06 г/моль, температура плавления – 52,6°C, плотность – 1,48 г/см³. Малеиновый ангидрид является очень реакционноспособным веществом. При взаимодействии с одноатомными спиртами образует моно- и диэфиры, с гликолями – ненасыщенные полиэферы.

Необходимо отметить, что жирные кислоты, содержащиеся в значительном количестве в составе соапстоков и гудронов дистилляции, обладающие длинными цепями

атомов углерода с карбоксильной группой и углеводородным радикалом, проявляют ярко выраженную хемосорбционную способность. Благодаря этому они представляют практическую ценность для получения поверхностно-активных веществ различного назначения, в том числе реагентов, обладающих депрессорным действием [16-19].

Определение содержания жирных кислот проводили следующим образом. Навеску пробы расплава около 1 г помещали в коническую колбу, добавляли 20 см³ толуола, перемешивали до полного растворения при нагревании до 60⁰С. Затем в колбу добавляли 20 см³ дистиллированной воды, закрывали и встряхивали на механических качелях в течение 1 часа. По окончании массу отстаивали, разделяли водный и органический слои. После отделения водного слоя в толуольной фракции титрованием 0,1 нормальным спиртовым раствором гидроксида калия с индикатором фенолфталеином определяли содержание карбоксильных групп непрореагировавших жирных кислот.

Идентификация полученных продуктов реакции производилась с помощью ИК-спектроскопии на приборе ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 в интервале волновых чисел 4000-500 см⁻¹, с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы Pike Technologies. Синтезированный продукт после перегонки под вакуумом для очистки от непрореагировавших в ходе реакции жирных кислот помещали между стеклами кюветы в виде тонкого слоя (~0,035÷0,038 мм) и снимали спектры в указанном диапазоне.

Определение температуры текучести и застывания нефти проводили с использованием аппарата ЛЗН-75 м в соответствии с ГОСТ- 20287-91 [20,21].

Результаты и обсуждение

Использование присадок на основе сополимеров этилена с винилацетатом для улучшения низкотемпературных свойств нефтей и нефтепродуктов достаточно широко известно [22]. В данной работе для получения реаген-

та депрессорного действия по отношению к парафинистым нефтям, в качестве исходных соединений были использованы бутиловый спирт и высокомолекулярные жирные (карбоновые) кислоты, полученные из вакуумных дистиллятов хлопкового соапстока с содержанием атомов углерода C₁₆-C₁₈, а также малеиновый ангидрид.

На рисунках 1 и 2 представлены ИК-спектры исходной смеси, спектры хлопкового соапстока, полученного при рафинации АО «Шымкентмай» (Республика Казахстан, Туркестанская область), жирных кислот хлопкового соапстока, а также эфиров, полученных на основе жирных кислот и изопропилового спирта.

Полосы поглощения с пиками 2800-3000 см⁻¹, которые можно отнести к валентным (ν) колебаниям С–Н связи в группах CH₃- (2977 см⁻¹) и -CH₂- (2927 и 2877 см⁻¹), как к исходным соединениям (рисунок 1), так и к конечному продукту (рисунок 2).

В ИК-спектре продукта синтеза (рис.2) деформационным (δ) колебаниям С–Н связей этих групп соответствуют полосы с максимумами при 1415 см⁻¹ (δ_{ассим.} CH₃) и 1465 +10 см⁻¹ (δ_{ассим.} CH₂), а также 1377 см⁻¹ (δ_{симм.} CH₃ и CH₂). Сильный пик в области 1725-1705 см⁻¹, который относится к линолевой кислоте, у которой двойная связь находится не в α и β положениях, а значительно уменьшается в образце продукта синтеза. Снижение интенсивности поглощения в области полос 1300-2000 см⁻¹, принадлежащих малеиновому ангидриду свидетельствуют о конверсии его с достаточно большой степенью.

Реакцию этерификации проводят при температуре 120-140⁰С и давлении 0,4-1 МПа. Катализатором являлся оксид цинка при соотношении 20% от степени загрузки жирных кислот. Соотношение ЖК: бутанол: малеиновый ангидрид составляет 3:1:1. На первом этапе в реакционную колбу, помещенную в песочную баню, загружают 50 мг смеси исходных веществ, 200 мл толуола. Полученную смесь кипятят 1 час при указанной выше температуре и давлении. Полученный сырой эфир обрабатывается 25%-ным раствором

гидроксида натрия с целью удаления молекул кислот, которые не вступили в реакцию. бутанол конденсируется через обратный холодильник в реакционную колбу, а вода периодически выводится из реакционной зоны в ловушку Дина-Старка.

Далее в реакционную колбу добавляют еще 10 г малеинового ангидрида, смесь еще кипятят в течение 3 часов. Как было сказано выше, малеиновый ангидрид является активным веществом и легко взаимодействует с полученным эфиром бутанола и жирной кислоты, образуя, предположительно, моно- и диэфиры. Известно, что при этерификации, жирные кислоты, например, олеиновая кислота, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-$

COOH , содержание которой в смеси кислот составляет более 17%, гидроксильная группа отщепляется именно от молекулы жирной кислоты, водород – от молекулы бутилового спирта. То есть в данном случае процесс протекает по типу как реакции нуклеофильного замещения [22].

Затем продукт синтеза центрифугируют, отделяя от него нерастворимые примеси, отгоняют растворитель и получают раствор депрессорной присадки, которая представляет собой сложный эфир жирных кислот – бутанола и малеинового ангидрида. На основе анализа литературы и полученных спектральных данных полученная присадка, предположительно, имеет следующее строение:

Рис. 1 – ИК-спектры хлопкового мыла

Рис. 2 – ИК-спектры эфиров, полученных на основе жирных кислот и бутилового спирта

Таблица 1 – Депрессорная активность составов ЭЖМА

Образец нефти	Концентрация реагента в нефти, %	Температура потери текучести, ТПП, °С	Показатель депрессии, ΔТ, °С	Кинематическая вязкость ν, мм ² /с
Акшабулак	0	17	0	82
	0,1	11	6	79
	0,2	3	8	68
	0,3	-7	10	62
	0,4	-12	5	56
Ащысай	0	20	0	90
	0,1	14	6	77
	0,2	6	8	66
	0,3	-8	12	61
	0,4	-14	6	58

Акшабулак снижается с 82 до 56 мм²/с, для нефти месторождения Ащысай – с 90 до 58 мм²/с. Техничко-экономическая эффективность использования предлагаемого реагента депрессорного действия к парафинистым и высокопарафинистым нефтям обусловлена теми факторами, что в этом случае в трубопроводе значительно снижается их вязкость, что будет способствовать снижению энергетических затрат, связанных с подогревом, следовательно с перекачкой нефти.

Выводы

Показана возможность применения нового сырья жирных кислот хлопкового соапстока, главным образом, дистиллятной фракции с числом атомов углерода C₁₆-C₁₈ для их этерификации с бутиловым спиртом и получение эфиров.

Предложена технология получения реагента депрессорного действия этерифицированных жирных кислот и малеинового ангидрида (ЭЖМА), который проявляет депрессорные свойства при добавлении к нефти с высоким содержанием парафинов. Исследована морфология кристаллов парафинов в нефти без депрессорных присадок, а также в присутствии их.

На основе полученных экспериментальных данных показана депрессорная активность реагента ЭЖМА, дозировка которого составляет 0,1-0,4 масс %, показатели депрессии – 25-27°С для высокопарафинистых нефтей. Предлагаемый реагент ЭЖМА, при введении его в образцы нефти снижает также их кинематическую вязкость.

1

2

Рис. 3 – Изменение морфологии кристаллов парафинов Ащысайской нефти: 1 – без депрессорной присадки; 2 – в присутствии ЭЖМА

ЛИТЕРАТУРА

1. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т. Т.2. Добыча. Подготовка. Транспортировка. – Алматы: «Гылым», 20001. – 344 с.
2. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.
3. Национальный стандарт РК СТ РК 2494-2014. Депрессорные присадки для нефти и нефтепродуктов. – Астана, 2014.
4. Патент РФ №2316642 Состав для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / Перекупка А. Г., Пензева Т. В. заявл. 31.05.2006; опубл. 10.02.2008; бюл. №4. – 5 с.
5. Мастобаев Б.Н. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти / Б.Н. Мастобаев, А.М. Шаммазов, Э.М. Мовсумзаде. – М.: Химия, 2002. – 296 с.
6. Шарифуллин А.В. Композиционные составы для процессов удаления и ингибирования асфальтено-смоло-парафиновых отложений / А.В. Шарифуллин, В.Н. Шарифуллин // Монография. – Изд-во: КГТУ. – Казань, 2010. – 304 с.
7. Егоров А.В. Ингибиторы парафиноотложения совмещенного моюще-диспергирующего и депрессорного действия. Дисс. канд. техн. наук. – Казань. – 2013.
8. Махмотов Е.М., Ауезов А. Депрессорные присадки для нефти. LAP LAMBERT AcademicPublishing. – 2014. – 380 с.
9. Алдияров Т.К., Насибуллин М., Шахворостов А.В., Кудайбергенов С.Е., Дидух А.Г., Габсатгарова А.Г. Новые эффективные депрессорные присадки к парафинистым нефтям // Нефть и газ. – 2015. – №5. – С. 145-151.
10. Оленев Л.М. Новые отечественные ингибиторы парафиноотложений. – М.: ВНИИОЭНГ, 1990. – 51 с.
11. Алдияров Т.К., Насибуллин М., Шахворостов А.В., Кудайбергенов С.Е., Дидух А.Г., Габсатгарова Г.А. Новые эффективные присадки к парафинистым нефтям // Нефть и газ. – №5, 2015. – С. 121- 133.
12. Бондаренко В.П., Надиров К.С., Бимбетова Г.Ж. Использование модифицированного гудрона хлопкового масла для приготовления буровых растворов // Нефть и газ. – Алматы. – №5. – 2016. – С. 45-56.
13. Надиров К.С., Молдабаева Г.Ж., Байботаева С.Е. Использование реагента для деэмульсации нефти на основе жирных кислот хлопкового соапстока // Нефть и газ. – №2. – 2018. – С. 108-116.
14. Акаева Т.К., Петрова С.Н. Основы химии и технологии получения и переработки жиров. Ч.1. Технология получения растительных масел: Учеб. пособие/ ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т; Иваново, 2007. – 124 с.
15. И.Л. Кунянц. Химический энциклопедический словарь. – М: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
16. K.S. Nadirov, G. Zh.Bimbetova, M.K. Zhantasov, A.S. Kolesnikov, A.S.Sadyrbaeva, A.K. Orynbasarov, A.N.Kutzhanova, R.S. Turemuratov, N.E. Botabaev, D. Zhantasova. Examination of optimal parameters if oxi-ethylation of tatty acids with a wife to obtaining demulsifiers for deliguefaction in the sestem of skimming and treatment oil f method to obtain demusifier from fatty acids // Chimica Oggi - Chemistry Today - vol. 34(1) January/February 2016. - С.72-77.
17. Kaziv S. Nadirov, Gulnaz Zh. Moldabaeva, Saltanat E. Baibotaeva, Yury V. Zeygman, Aynur S. Sadyrbaeva. Reagent preparation for oil treatment and its use in the process of dehydration // Jr. of Industrial Pollution Control 33(1)(2017) pp 1075-1084.
18. Бондаренко В.П., Надиров К.С., Голубев В.Г. Садырбаева А.С. Колесников А.С. Исследование реагента-эмульгатора для приготовления обратных водонефтяных эмульсий,

- применяемых для глушения скважин // Нефтяное хозяйство. – Москва, 2017. – №1. – С. 55-58.
19. Надиров К.С., Надирова Ж.К., Жантасов М.К., Амантаева Д.Б., Оразбеков О.С. Исследование кинетики процесса омыления жирных кислот в составе госсиполовой смолы. // Вестник КазНТУ. – №4. – 2014. – С. 223-230.
20. ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. – 2016. – 9 с.
21. Силин М.А., Магадова Л.А., Гаевой Е.Г., Подзорова М.С., Мухин М.М. Исследование поверхностно-активных веществ различного типа, применяемых в составе технологических жидкостей // Территория нефтегаз. – 2011. – С. 50-55.
22. Шабаров Ю.С. Органическая химия: В 2-х кн. – М.: Химия, 1994. – 848 с.
23. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
24. Исследование поверхностно-активных веществ различного типа, применяемых в составе технологических жидкостей // Территория нефтегаз. – 2011. – С. 50-55.