

СИНТЕЗ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДЕЦЕНА-1 И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ВЯЗКОСТЬ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

Борисов Д.Н., Фахретдинов П.С., Романов Г.В.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН*

На основе нефтехимического сырья (децен-1) проведен синтез новых функциональнотамещенных аммониевых соединений. Разработан и осуществлен метод замены иона хлора на анионы органических кислот. Предварительные исследования показали, что полученные вещества оказывают влияние на вязкость высокопарафинистой нефти.

В 2006 году в России добыто 480 млн. тонн нефти, из них – более 70 %, то есть около 330 млн. тонн, составляют парафинистые и высокопарафинистые нефти [1]. Постоянное увеличение в общем объеме добываемой нефти доли высокопарафинистой нефти, застывающей при положительных температурах, ставит перед нефтяниками ряд сложнейших проблем.

Высокопарафинистые нефти при низких температурах проявляют резко выраженные неньютоновские (вязкопластичные, вязкоупругие, тиксотропные) свойства [2], без учета которых организовать рациональную эксплуатацию скважин, сбор, подготовку и транспорт нефти невозможно. При транспорте высокопарафинистой нефти происходит интенсивная парафинизация трубопроводов, снижение их пропускной способности, что значительно усложняет эксплуатацию и ведет к росту трудовых и материальных затрат. В случае остановки процесса перекачки в нефти образуются парафиновые структуры, прочность которых зависит от содержания парафиновых фракций, времени покоя нефти, условий образования парафиновых структур и других факторов. Возобновление процесса перекачки требует иногда создания таких пусковых давлений, которые по величине значительно превышают рабочие давления трубопроводов, арматуры и оборудования.

Установлено [3], что комплекс управления реологическими свойствами высоковязкой, высокопарафинистой нефти включает несколько видов воздействия на нефть и ее смеси: газонасыщение, термообработка, разбавление, механическое воздействие, электросиловое воздействие и одно из перспективных направлений -

химическая обработка, в том числе и присадками. В настоящее время потенциальная потребность российского рынка в присадках составляет более 100 тысяч тонн в год, но, к сожалению, только около 30 % нефти добывается и перекачивается с использованием зарубежных и российских присадок. Более того, 70 % нефти по-прежнему извлекается и транспортируется с применением устаревших традиционных методов снижения вязкости (подогрев).

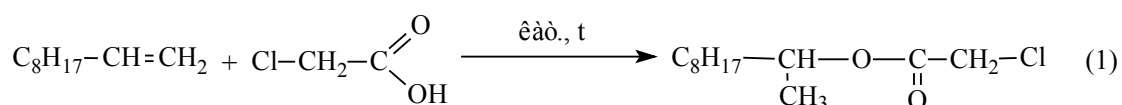
Сейчас для снижения вязкости, чаще всего, применяют присадки на основе высокомолекулярных полимерных соединений (например, сополимеры винилацетата с (мет)акрилатами или сополимеры алкенов с (мет)акрилатами).

Представляет большой научный интерес разработка присадок-регуляторов вязко-упругих свойств нефтяных дисперсных систем, относящихся к другим классам органических соединений, которые имеют другой механизм действия на такие системы. В работе [4] нами впервые показано, что свойствами регуляторов вязкостных характеристик нефти обладают функциональнозамещенные аммониевые соединения, содержащие полярные кислородсодержащие разрывы гидрофобности углеводородных радикалов. Далее установлено, что на реологические свойства нефти оказывают действие аммониевые соединения, имеющие структуру N-[алкилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов и N-[алкоксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов [5-7].

С целью расширения базы исходных веществ для получения функциональнозамещенных аммониевых соединений, способных влиять на реологические свойства высокопарафинистой нефти, а также для достижения их структурного многообразия, в настоящей работе реализована схема получения этих соединений из алкенов-1, на примере децена-1.

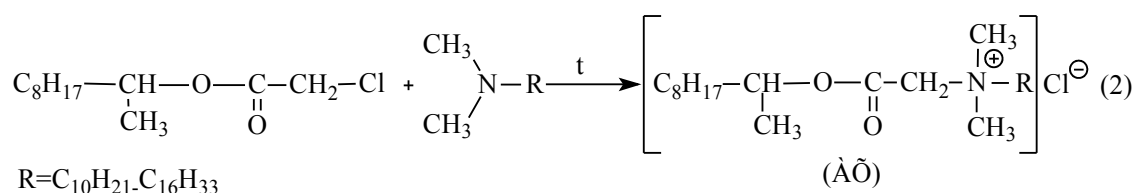
Синтез N,N-диметил-N-алкил-N-изодецилоксикарбонилметиламмоний хлоридов фракции C₁₀-C₁₆

Монохлоруксусную кислоту (МХУК) этерифицировали эквимольным количеством децена-1 по уравнению:



В качестве катализатора использовалась концентрированная серная кислота, либо сильноокислая катионообменная смола катионит КУ-2-8 в H^+ форме (5 % от массы децена-1). Реакцию проводили без растворителя при $70^\circ C$ в течение 7 часов. После отделения катализатора, смесь подвергали перегонке в вакууме. Несмотря на существенные недостатки гомогенных катализаторов, к которым относятся минеральные кислоты, такие как: трудность отделения от продуктов реакции, невысокая стабильность, чувствительность к изменениям pH среды и высоким температурам (процессы осмоления), а также опасность для окружающей среды, при использовании в качестве катализатора H_2SO_4 выход продукта был 65 % от теоретического, при использовании же КУ-2-8 в H^+ форме, выход составлял лишь около 43 % от теор. Полученный изодецилмонохлорацетат представляет собой бесцветную жидкость с $t_{кип}=136-137^\circ C$ при 3 мм.рт.ст.; $n_D^{20}=1,4419$; ИК-спектр: $\nu_{(C=O)}=1736-1758\text{ см}^{-1}$, $\nu_{(CO_{амин})}=1122-1190\text{ см}^{-1}$, $\nu_{(C-O\text{ ацетатн})}=1262\text{ см}^{-1}$, $\nu_{(C-Cl)}=577\text{ см}^{-1}$, что соответствует литературным данным [8].

Он обладает свойствами функциональнозамещенного галоидного алкила и поэтому он был использован для алкилирования третичных N,N-диметил-N-алкиламинов фракции $C_{10}-C_{16}$ (АДМА).



Реакцию проводили в полярном растворителе (изопропиловом спирте) при температуре $80-85^\circ C$ в течение 15 часов при эквимолярном соотношении изодецилмонохлорацетата и АДМА. Протекание процесса контролировалась по изменению содержания аминов, превращающихся в аммониевые соединения, путем потенциометрического титрования спиртовым раствором соляной кислоты. Превращение исходного изодецилмонохлорацетата в аммониевые соединения контролировалось по исчезновению в ИК-спектрах полученных веществ полосы колебаний $\nu_{(C-Cl)}=510-541\text{ см}^{-1}$. После окончания реакции удаляли растворитель в вакууме. Массовую долю основного вещества определяли потенциометрическим титрованием раствором азотнокислого серебра. Анализ проводили по ТУ 17343-09-30-98 [9]. Полученное вещество представляющее собой светло-желтую

прозрачную вязкую жидкость, физико-химические характеристики которой приведены в табл. 1., является N,N-диметил-N-алкил-N-изодецилоксикарбонил-метиламмоний хлоридом фракции C₁₀-C₁₆ (АХ).

Влияние АХ на вязкостные свойства высокопарафинистой Бузулукской нефти

Эффективность воздействия синтезированного вещества на вязкость нефти изучена на примере легкой, высокопарафинистой, высокосмолистой, малосернистой (масла: 65,49 %, парафины: 10,80 %, силикагелевые смолы: 21,66 %, асфальтены: 1,67 %, сера: 0,38 %) сборной нефти Покровского ТСП (НГДУ “Бузулукнефть”), поступающей на Бузулукский коллектор.

Исследование динамической вязкости исходной Бузулукской нефти и нефти с АХ проводили общепринятыми способами на ротационном вискозиметре «Реотест-2» при скоростях сдвига от 3 до 1312 с⁻¹. При этом выявлено, что при скоростях сдвига выше 437 с⁻¹ их течение становится ньютоновским. Поэтому в табл. 1 и 2 представлена вязкость в диапазоне скоростей сдвига от 9 до 437 с⁻¹. Полученные для этого интервала данные характеризуют гидродинамические условия потока нефти в трубе. Температурный интервал проводимых исследований принят от 10 до 40 °С. Нижняя граница интервала определяет низкотемпературную подвижность нефти (в этих условиях данная нефть представляет собой практически гелеобразную систему). При 40 °С нефть полностью подвижна. Реагент дозировался в концентрациях 50 г/т, 100 г/т, 150 г/т, 200 г/т, 300 г/т и 400 г/т.

В результате экспериментальных исследований установлено, что при 10 °С АХ не оказывает влияния на вязкость нефти. Для 20 °С и 40 °С максимальное снижение вязкости достигается при дозировке 100 г/т. На средних скоростях сдвига при 20 °С вязкость нефти снижается на 20 %, при 40 °С на 10 %. Особенно, важно то, что АХ снижает вязкость (до 35 % при 20 °С и до 42 % при 40 °С) и в области начальных скоростей сдвига (0-50 с⁻¹), что в промысловых условиях при возобновлении процесса перекачки нефти после вынужденной остановки позволит применять допустимые пусковые давления, по величине не превышающие рабочие давления трубопроводов, арматуры и оборудования (рис. 1).

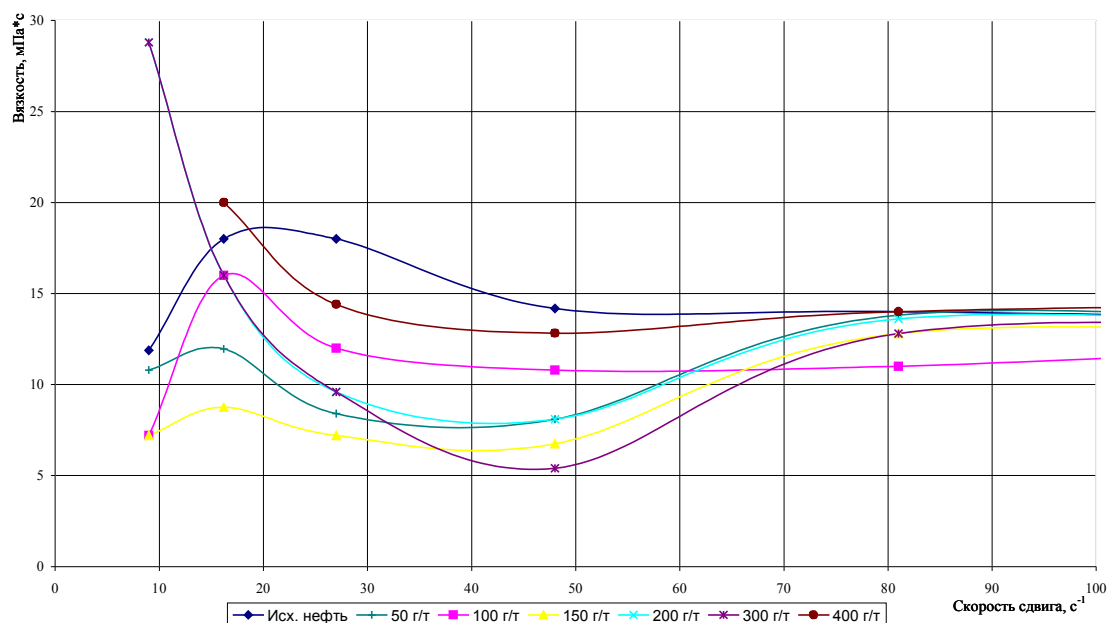
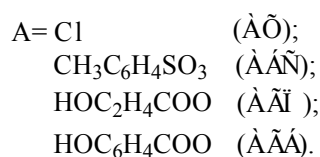
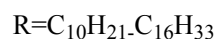
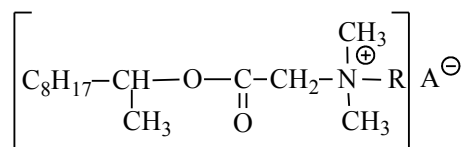


Рисунок 1. Влияние АХ в дозировках 50–400 г/т на вязкость Бузулукской нефти при 20°C в диапазоне скоростей сдвига 9–100 с⁻¹

Синтез N,N-диметил-N-алкил-N-изодецилоксикарбонилметиламмоний 4-метил-бензолсульфонатов, 2-гидроксибензоатов и 2-гидроксипропаноатов фракции C₁₀-C₁₆

Важной проблемой в нефтеперерабатывающей промышленности являются требования к перерабатываемой нефти по содержанию хлорорганических соединений [10, 11]. Поэтому, для исключения содержания любых хлоридов (будь то ионного или ковалентно связанного хлора) в предлагаемых реагентах на основе четвертичных аммониевых соединений, нами осуществлен синтез четвертичных аммониевых соединений с анионами органических кислот:



Для получения этих соединений использовали модифицированную анионообменную смолу АВ-17-8 в виде солей соответствующих органических кислот. Промышленный анионит АВ-17-8, являющийся хлоридом, переводят в OH^- форму обработкой 5 %-ным водным раствором КОН. Дальнейшее взаимодействие OH^- формы смолы с растворами органических кислот (4-метилбензолсульфо-, 2-гидроксibenзойной, 2-гидроксипропионовой) приводит к модифицированному аниониту с анионами соответствующей кислоты.

Синтез N,N-диметил-N-алкил-N-изодецилоксикарбонилметиламмониевых соединений с органическими анионами (АБС, АГП, АГБ) ведут путем алкилирования N,N-диметил-N-алкиламинов фракции $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$ изодецилмонохлорацетатом в присутствии эквимолярного количества модифицированного анионита АВ-17-8 с соответствующим анионом органической кислоты в среде изопропилового спирта при температуре 60-80 °С. После окончания реакции анионит отфильтровывают, а растворитель удаляют в вакууме. Полученные вещества представляют собой светло-желтые вязкие жидкости, физико-химические свойства которых приведены в табл 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства синтезированных веществ

Вещество	n_D^{70}	Выход, % от теор.	Характеристические полосы в ИК-спектрах, cm^{-1}		
			$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$	$\nu_{(\text{C}-\text{O}$ ацикл)	$\nu_{(\text{C}-\text{O}}$ ацетатн)
АХ	1,4532	97,3 %	1741	1122	1234
АБС	1,4635	96,4 %	1740	1123	1212
АГП	1,4673	96,8 %	1742	1137	1250
АГБ	1,4465	97,5 %	1743	1131	1210

Влияние АБС, АГП и АГБ на вязкостные свойства высокопарафинистой Бузулукской нефти

Изучена эффективность воздействия синтезированных веществ на вязкость упоминавшейся выше высокопарафинистой сборной нефти Покровского ТСП (НГДУ “Бузулукнефть”), поступающей на Бузулукский коллектор.

Установлено, что при 10 °С АБС, АГП и АГБ либо не оказывают влияния на вязкость нефти, либо повышают её. При 20 °С незначительный положительный эффект (при скоростях сдвига 30-100 с⁻¹) оказывает добавление АБС в дозировке 200 г/т. Изучение поведения нефти при 40 °С показало, что АБС в дозировке и 200 и 400 г/т позволяет уменьшить вязкость нефти максимум до 27 %.

Влияние АХ, АБС, АГП и АГБ на вязкостные свойства высокопарафинистой Манычской нефти

Исходя из многочисленных исследований по изучению взаимосвязи состава нефти от химической природы различных соединений, воздействующих на нее, мы предположили, что структура аниона (хлорида, 4-метилбензолсульфоната, 2-гидроксibenзоата и 2-гидроксипропаноата), синтезированных нами четвертичных аммониевых соединений может определенным образом влиять на структурообразование в сложных дисперсных системах (нефти). Для подтверждения предположения исследовано, каким образом синтезированные вещества влияют на вязкость нефти с повышенным содержанием парафинов (главным образом длинноцепочечных высокомолекулярных).

Объектом исследования служила легкая, высокопарафинистая, малосернистая, малосмолистая (масла: 68,75 %, парафины: 28,80 %, силикагелевые смолы: 2,00 %, асфальтены: 0,24 %, сера: 0,21%) Манычская нефть (Калмыкия). Эксперимент проводился при температурах 40 °С, 50 °С и 60 °С, скоростях сдвига от 3 до 1312 с⁻¹ (эти параметры наиболее характерны для условий течения Манычской нефти в трубопроводе) и дозировках реагентов 200 г/т и 400 г/т. В табл. 3 приведены величины вязкости исходной нефти и вязкости нефти с присадками.

Таблица 2

Влияние синтезированных веществ на вязкость Бузулукской нефти

№ п.п.		Вязкость (η), мПа*с.														
		Исх. нефть			АХ			АБС			АГП			АГБ		
$\gamma, \text{с}^{-1}$	с, г/т	10 °С	20 °С	40 °С	10 °С	20 °С	40 °С	10 °С	20 °С	40 °С	10 °С	20 °С	40 °С	10 °С	20 °С	40 °С
		9	200	31,37	11,88	-	7,20	7,20	-	3,60	-	-	36,00	32,40	21,60	21,60
400	18,00		-				-	18,00	18,00	-	25,20	18,00	-	28,80	-	-
48	200	23,62	14,17	10,13	21,60	<u>11,48</u>	<u>5,78</u>	26,33	<u>13,50</u>	<u>7,43</u>	30,38	23,63	11,48	33,75	<u>13,50</u>	<u>8,78</u>
	400				27,68	13,24	8,10	33,75	13,50	7,43	26,33	13,50	5,40	40,50	13,50	5,40
81	200	22,00	14,00	8,00	24,80	<u>10,00</u>	<u>4,00</u>	25,20	<u>13,60</u>	<u>7,20</u>	28,00	21,60	12,00	34,00	15,20	8,00
	400				28,00	13,34	8,00	35,20	13,60	8,20	25,60	16,40	6,00	39,20	16,00	6,00
146	200	19,99	13,55	7,11	21,55	10,33	4,44	26,22	13,55	6,67	24,44	18,22	10,00	32,22	15,56	7,11
	400				24,44	13,44	7,78	30,00	13,56	7,78	24,89	16,00	6,67	36,44	16,67	6,67
243	200	18,66	13,33	6,81	20,27	11,33	4,67	24,80	13,33	6,80	22,27	16,40	9,33	30,67	16,00	7,47
	400				23,60	13,33	7,73	28,80	14,40	<u>6,80</u>	24,40	14,53	7,33	25,33	16,67	7,33
437	200	17,77	12,74	6,53	19,70	11,11	3,62	23,70	12,30	6,15	20,37	14,59	8,00	30,07	14,82	7,26
	400				23,11	<u>12,59</u>	7,11	27,41	13,33	<u>6,44</u>	23,70	14,30	6,67	34,22	16,30	6,67

Таблица 3

Влияние синтезированных веществ в дозировке 150 г/т на вязкость Маньчской нефти

$\gamma, \text{с}^{-1}$		Вязкость (η), мПа*с.														
		Исх. нефть			АХ			АБС			АГП			АГБ		
		40 °С	50 °С	60 °С	40 °С	50 °С	60 °С	40 °С	50 °С	60 °С	40 °С	50 °С	60 °С	40 °С	50 °С	60 °С
9		97	6,29	4,92	94,65	8,23	5,97	174,81	114,265	60,36	44,10	5,59	4,55	20,41	7,15	5,38
48		33,70	6,48	5,12	23,22	8,43	6,81	59,66	55,78	36,46	33,70	5,65	4,65	18,40	7,48	5,40
81		23,30	6,33	5,01	18,71	8,43	6,14	39,15	19,01	15,29	25,34	5,78	4,76	20,30	7,55	5,40
243		15,80	6,37	4,76	17,48	8,02	5,90	26,10	11,36	8,54	15,80	5,79	4,45	21,15	7,57	5,46
437		14,31	6,36	4,82	16,61	7,77	5,75	19,47	8,52	7,55	14,32	5,79	4,46	20,21	7,59	5,36

При всех температурах наиболее эффективным оказался АГП в дозировке 150 г/т (максимальное снижение вязкости — 55 %). АХ, АБС и АГБ увеличивают вязкость. АБС сильно выделяется в этом ряду, увеличивая вязкость нефти до 1700 % (!) при малых скоростях сдвига (до 200 с⁻¹).

Учитывая идентичность катионов в синтезированных соединениях, содержащих два длинных гидрофобных углеводородных радикала, а также два гидрофильных фрагмента (положительно заряженный атом азота и сложноэфирную группировку с парами электронов у кислорода), что уже само по себе оказывает определенное действие на рост кристаллических парафиновых решёток, очевидно, что важную роль в процессах изменения вязкости и структурообразования играет природа аниона. Значительное различие в эффективности действия синтезированных веществ можно связать не только с большой разницей в содержании смол в нефти, которые, как известно, участвуют в ингибировании роста кристаллических структур парафина, но и, возможно, с повышенным содержанием в Манычской нефти длинноцепочечных высокомолекулярных парафинов. По-видимому, реагенты воздействуют на них, внедряясь в структуру, и направляют кристаллизацию по пути образования мелких, не связанных между собой кристаллов. В тоже время, учитывая данные других исследователей [12], можно предположить, что анионы играют важную роль и в механизме построения асфальтенового ядра, выполняя функцию управления при формировании структуры, обеспечивая молекулам асфальтенов соответствующие места. Однако влияние структуры аниона и аммониевого центра на вязкостные характеристики нефти, в также взаимосвязь природы действующего реагента и состава исследуемой нефти, в частности высокопарафинистой, требуют дальнейшего детального изучения.

Таким образом, нами был синтезирован ряд новых функциональнозамещенных аммониевых соединений, в том числе с анионами органических кислот, на основе нефтехимического сырья (α -олефинов). В ходе лабораторных испытаний установлено, что синтезированные вещества оказывают воздействие на вязкостные характеристики высокопарафинистой нефти при разных температурах. Особенно важным является факт снижения вязкости при малых скоростях сдвига, что представляет интерес при добыче и транспортировке нефти.

Литература

1. О промышленном производстве в 2006 году [Электронный ресурс] / Федеральная служба гос. статистики; ред. Струкова В. Е. - Электрон. дан. – М.: Федеральная служба гос. статистики, 2007. – Режим доступа: <http://www.gks.ru> свободный. – Загл. с экрана.
2. Мухамезянов, И.З. Структурная организация макромолекулярных ассоциатов в нефтяных сферах / И.З. Мухамезянов. - М.:Наука, 2003. -156 с.
3. Жуйко, П. В. Разработка принципов управления реологическими свойствами аномальных нефтей: автореф. дис. к-та техн. наук 25.00.17. защищена 31.10.03 / Жуйко Петр Васильевич; Ухтинский гос. техн. ун-т. – Ухта, 2003. – 43 с.
4. Угрюмов О.В., Фахретдинов П.С., Романов Г.В. Синтез N-[изононилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммониевых соединений и испытания их в качестве добавок, снижающих вязкость нефти // Концептуальные вопросы развития комплекса «Нефтедобыча-нефтепереработка-нефтехимия» в регионе с увеличением доли тяжелых, высокосернистых нефтей – Казань: Изд-во АБАК, 1997. С.127.
5. Фахретдинов П.С., Мизипов И.Р., Романов Г.В. и др. Пат. РФ №2221775 // Бюлл. изобр. 2004, №2.
6. Фахретдинов П.С. Угрюмова В.С., Мизипов И.Р. и др. Пат. РФ №2221776 // Бюлл. изобр. 2004, №2.
7. Фахретдинов П.С., Мизипов И.Р., Романов Г.В. и др. Пат. РФ №2221777 // Бюлл. изобр. 2004, №2.
8. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учебное пособие для ВУЗов / А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И Файнгольд.-Л.:Химия, 1988.-200с.
9. ТУ 17343-09-30-98. Глуфар А/В. Технические условия на опытные партии. – Введен 1998-07-03.
10. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. – Введен 2002-07-01. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 2002. – 10 с.
11. ГОСТ 9965-76. Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Технические условия. Введен 1977-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 5 с.
12. Йованович Й.А. // Российский химический журнал. 1995. Т. 39 №5. С. 39