

НОВЫЕ РЕГУЛЯТОРЫ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОСМОЛИСТОЙ НЕФТИ

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

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

В статье представлен синтез новых функциональнозамещенных аммониевых соединений, содержащих в одной молекуле полиоксиэтильные фрагменты и две сложноэфирные группировки, которые являются N,N-диалкил-N-[изоалкилоксикарбонилэтил]-N-[изононилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридами. Установлена способность полученных веществ регулировать реологические свойства нефти, снижая вязкость исходной нефти в 1,3-6,4 раза при дозировке 0,033-0,165% масс.

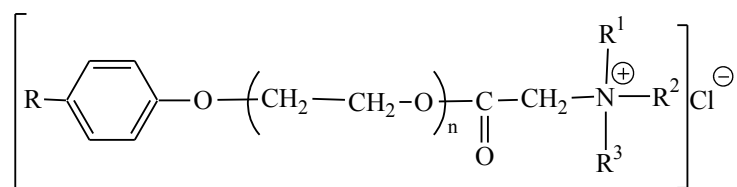
В последние годы значительная часть добычи нефти обеспечивается включением в процесс разработки месторождений с тяжелыми, высоковязкими нефтями. Добыча и транспортировка таких нефтей затруднены из-за высокой вязкости и температуры застывания, аномального реологического поведения. Особенность реологических свойств этих нефтей проявляется в непостоянстве их динамической вязкости, зависящей от прилагаемого напряжения сдвига и скорости движения жидкости [1]. Такое течение нефти является неньютоновским и определяется ее коллоидно-химическим состоянием (составом дисперсной фазы и дисперсионной среды), характером межмолекулярных взаимодействий, структурообразованием [2,3].

Для снижения температуры застывания и улучшения реологических характеристик добываемой нефти на месторождениях с тяжелой, высоковязкой нефтью нефтяники используют целый ряд технологий: термическая обработка и другие методы физического воздействия, разбавление легкими фракциями нефти или различными растворителями, а также введение присадок, регулирующих вязко-упругие свойства нефти. В настоящее время в нефтяной промышленности используют очень большое количество присадок, но наибольшее распространение получили высокомолекулярные полимерные соединения различных типов [4]. В частности, широко используются сополимеры алкенов с винилацетатом, сополимеры алкенов с эфирами непредельных кислот (например, акриловой или метакриловой) и т.п.

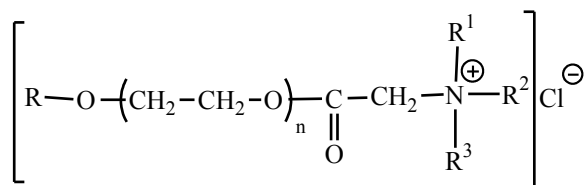
Следует отметить, что имеющиеся присадки-регуляторы реологических свойств нефти обладают рядом недостатков. Так, для высоковязких смолистых нефтей они проявляют слабую эффективность, или совсем не оказывают регулирующего действия. Поэтому, поиск в других классах органических соединений веществ, являющихся высокоэффективными регуляторами реологических свойств нефтей с механизмом действия, отличающимся от механизма действия присадок полимерного типа, является актуальной научной и прикладной задачей.

Нами впервые показано, что свойствами присадок-регуляторов реологического поведения нефтяных дисперсных систем обладают функциональнозамещенные четвертичные аммониевые соединения с кислородсодержащими фрагментами, в частности, с полиоксиэтильными и сложноэфирными группировками [5,6].

Установлено, что такой активностью обладают функциональнозамещенные аммониевые соединения, содержащие в углеводородных радикалах полярные кислородсодержащие фрагменты, разрывающие гидрофобность этих углеводородных радикалов [7-8]: N-[арилоксиполи(этиленокси)карбонилметил]-аммоний хлориды общей формулы:

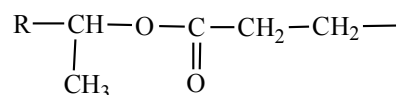


и N-[алкоксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлориды общей формулы:

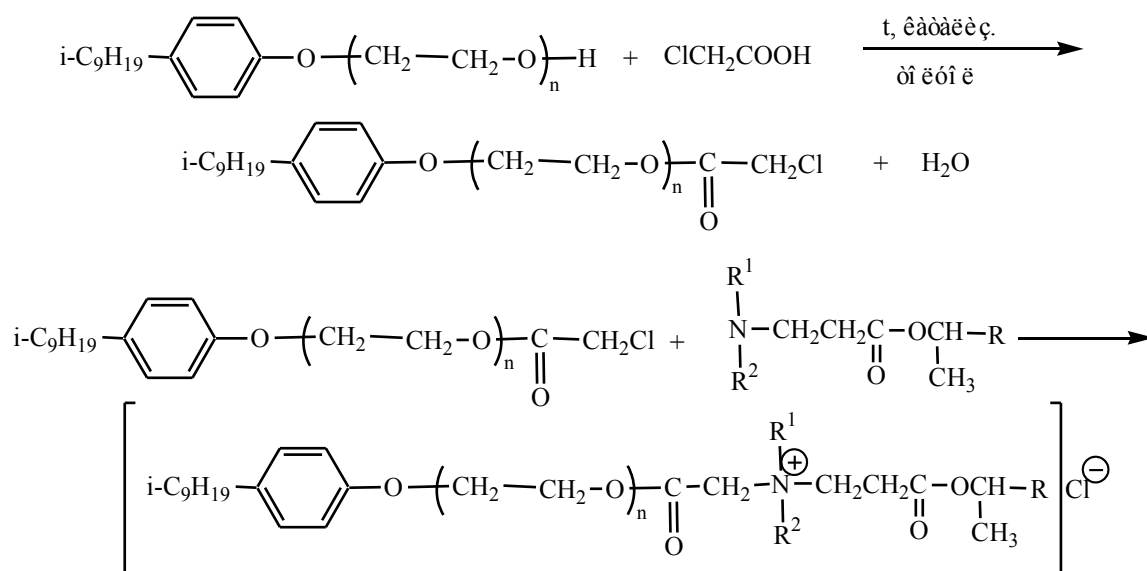


Как видно из приведенных формул, эти функциональнозамещенные аммониевые соединения содержат полиоксиэтильные группировки с различной степенью оксиэтилирования, а также сложноэфирные фрагменты структуры: -O-CO-CH₂-, которые и придают способность регулировать вязко-упругое течение

нефтяных дисперсных систем. В связи с этим большой интерес вызывает влияние на эту регулируемую способность введение в структуру функциональнозамещенных аммониевых соединений дополнительных сложноэфирных группировок при аммонийном центре, например, группировки общей формулы:



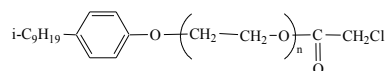
Для создания новых функциональнозамещенных аммониевых соединений, содержащих указанные фрагменты, нами предложена и реализована следующая схема синтеза:



На первом этапе осуществляют взаимодействие изонилфеноксиполиэтиленгликолей с монохлоруксусной кислотой в условиях кислотного катализа H^+ -формой катионообменной смолы КУ-2-8 в кипящем органическом растворителе (толуоле) с азеотропным отделением образовавшейся реакционной воды. Синтезированные при этом изонилфеноксиполи(этиленокси)монохлорацетаты представляют собой вязкие жидкости, физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1 и соответствуют литературным данным [9].

Таблица 1

Физико-химические характеристики
алкилфеноксиполи(этиленокси)моно-хлорацетатов



n	n _D ⁷⁰	ИК-спектры, см ⁻¹ .			
		ν(C=O)	ν(C-O ацикл)	ν(C-O ацетатн)	ν(C-Cl)
6	1,4740	1740-1750	1115-1140	1240-1260	550-560
10	1,4775	1750	1140	1255	555-560

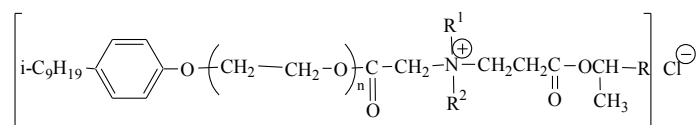
Полученные изононилфеноксиполи(этиленокси)монохлорацетаты представляют собой функциональнозамещенные галоидные алкилы, способные вступать в реакции нуклеофильного замещения с аминосоединениями различного строения.

Для введения в структуру функциональнозамещенных аммониевых соединений второй сложноэфирной группировки в качестве аминосоединений мы использовали N,N-диалкил-N-(изоалкилоксикарбонилэтил)амины, полученные аналогично работе [10]. Реакцию кватернирования этих аминосоединений функциональнозамещенными алкилгалоидами из ряда изононилфеноксиполи(этиленокси)монохлорацетатов вели при эквимольных соотношениях исходных реагентов (1:1) без растворителя при температуре 70-80 °С. Время реакции составляет 8-10 часов. Контроль реакции ведут по изменению содержания свободных аминов (потенциметрическое титрование спиртовым раствором HCl), исчезновению в ИК-спектрах полосы валентных колебаний ν_(C-Cl)=550-560 см⁻¹, образованию расчетного количества ионного хлора (потенциметрическое титрование раствором AgNO₃). Полученные вещества представляют собой вязкие жидкости от розового до темно-вишневого цвета. Их физико-химические характеристики приведены в табл. 2.

Синтезированные вещества являются N,N-диалкил-N-[изоалкилоксикарбонилэтил]-N-[изононилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил] аммоний хлоридами, содержащими полиоксиэтильные фрагменты и по две сложноэфирных группировки. Они имеют структуру веществ с потенциальной способностью регулировать реологические свойства нефтяных дисперсных систем.

Таблица 2

Физико-химические характеристики N,N-диалкил-N-[изоалкилоксикарбонил-этил]-N-[изонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов



№ соединения	R	R ¹	R ²	n	n _D ⁷⁰	ИК-спектры, см ⁻¹ .		
						V _(C=O)	V _(C-O ацикл)	V _(C-O ацетатн)
1	алкил C ₁₀ - C ₁₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6	1,4534	1727	1130- 1150	1254
2	алкил C ₁₀ - C ₁₂	CH ₃	CH ₃	6	1,4560	1727- 1756	1114- 1147	1252
3	алкил C ₆ -C ₈	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6	1,4709	1730	1150	1250
4	алкил C ₁₀ - C ₁₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1 0	1,4533	1735	1130	1240
5	алкил C ₆ -C ₈	алкил C ₁₇ -C ₂₀	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}(\text{R}^3)-\text{CH}_3$ R ³ =алкил C ₆ -C ₈	6	1,4560	1727- 1756	1114- 1147	1252

Синтезированные вещества испытаны в качестве присадок-регуляторов вязкостных характеристик высокосмолистой нефти Нурлатского месторождения, содержащей: парафинов 6,8 %; асфальтенов 8,4 %; смол бензольных 25,2 %; смол спирто-бензольных 6,4 %; масел 60,0 %.

Для исследуемых присадок готовили их 5, 10, 15, 25 %-ные растворы в толуоле и вводили в исходную нефть в дозировках от 0,033 % масс. до 0,165 % масс. Реологические исследования исходной нефти и нефти с присадками проводили на вискозиметре «Реотест-2» [11].

В ходе исследования определялась динамическая вязкость исходной нефти и нефти с присадками при различных скоростях деформирования (течения) или, так называемой, скорости сдвига при температуре +5 °С. Температура +5 °С выбрана как наиболее характерная для условий, в которых приходится

транспортировать высоковязкие и аномальные нефти. Полученные результаты при скорости сдвига 4 сек^{-1} , 8 сек^{-1} , 10 сек^{-1} и 20 сек^{-1} приведены в табл. 3.

Для более наглядного сравнения синтезированных веществ в качестве присадок, регулирующих вязкость нефти, рассчитаны индексы эффективности присадок по формуле:

$$J_{\text{эфф}} = \eta_{\text{н}} / \eta_{\text{пр}} ;$$

$J_{\text{эфф}}$ – индекс эффективности присадок;

$\eta_{\text{н}}$ – динамическая вязкость исходной нефти, Па*с;

$\eta_{\text{пр}}$ – динамическая вязкость нефти с добавкой присадки, Па*с.

Индекс эффективности присадок $J_{\text{эфф}}$ показывает во сколько раз динамическая вязкость нефти с добавками исследуемых присадок отличается от динамической вязкости исходной нефти. Чем больше величина индекса эффективности $J_{\text{эфф}}$, тем выше способность изучаемой присадки улучшать реологические свойства нефти. Величины индексов эффективности присадок $J_{\text{эфф}}$ при их различных дозировках приведены в табл.3.

Приведенные данные по величинам индексов эффективности присадок $J_{\text{эфф}}$ свидетельствуют, что синтезированные N,N-диалкил-N-[изоалкилоксикарбонилэтил]-N-[изононилфеноксиполи(этиленокси)карбонилмет-ил]аммоний хлориды (1) - (5) являются высокоэффективными присадками-регуляторами вязко-упругих свойств нефти. Так предлагаемые вещества в дозировках 0,033-0,165% масс. при температуре $+5^{\circ}\text{C}$, снижают вязкость исходной нефти в 1,3-6,4 раза. При этом наибольшую эффективность при дозировке 0,165 % проявляют N,N-диэтил-N-[изоалкил($\text{C}_8\text{-C}_{10}$)оксикарбонилэтил]-N-[изононилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлорид (3) и N-алкил($\text{C}_{17}\text{-C}_{20}$)-N,N-ди[изоалкил($\text{C}_8\text{-C}_{10}$)оксикарбонилэтил]-N-[изононилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлорид (5).

Как видно из приведенной зависимости вязкости нефти от скорости сдвига (рис. 1) механизм воздействия вещества 3 на нефтяную дисперсную систему отличается от механизма воздействия других веществ этого ряда. Можно предположить, что различия механизмов действия объясняются наличием в веществе 3 более короткого ($\text{C}_8\text{-C}_{10}$) углеводородного фрагмента в изоалкилоксикарбонилэтильном радикале, что приводит к изменению характера

его проникновения в сложную структурную единицу нефтяной дисперсной системы.

Мы полагаем, что в ряду предлагаемых функциональнозамещенных аммониевых соединений для конструирования и синтеза веществ с повышенной способностью снижать вязкостные характеристики высокосмолистой нефти необходимо принимать во внимание несколько положений. Повышение способности соединений к регулированию реологических свойств нефти достигается при:

- уменьшении длины гидрофобных углеводородных радикалов в алкилоксикарбонилэтильных фрагментах;
- увеличении длины полярного фрагмента, разрывающего гидрофобность углеводородных радикалов, путем повышения средней степени оксиэтилирования в изононилфеноксиполи(этиленокси) карбонилметильных радикалах;
- замене в аммонийном центре при атоме азота двух этильных радикалов на два метильных.

Таким образом, функциональнозамещенные аммониевые соединения, содержащие в одной молекуле полиоксиэтильные фрагменты и две сложноэфирные группировки, обладают способностью снижать вязкостные характеристики высокосмолистой нефти. Особо следует отметить N,N-диэтил-N-[изоалкил(C₈-C₁₀)оксикарбонилэтил]-N-[изононилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлорид (3), снижающий вязкость исходной нефти в 2,0-6,4 раза. Экспериментальные данные позволяют рекомендовать его для применения в нефтяной промышленности в качестве активной основы для создания высокоэффективных композиционных присадок-регуляторов вязкостных характеристик при добыче и транспортировке высокосмолистой нефти.

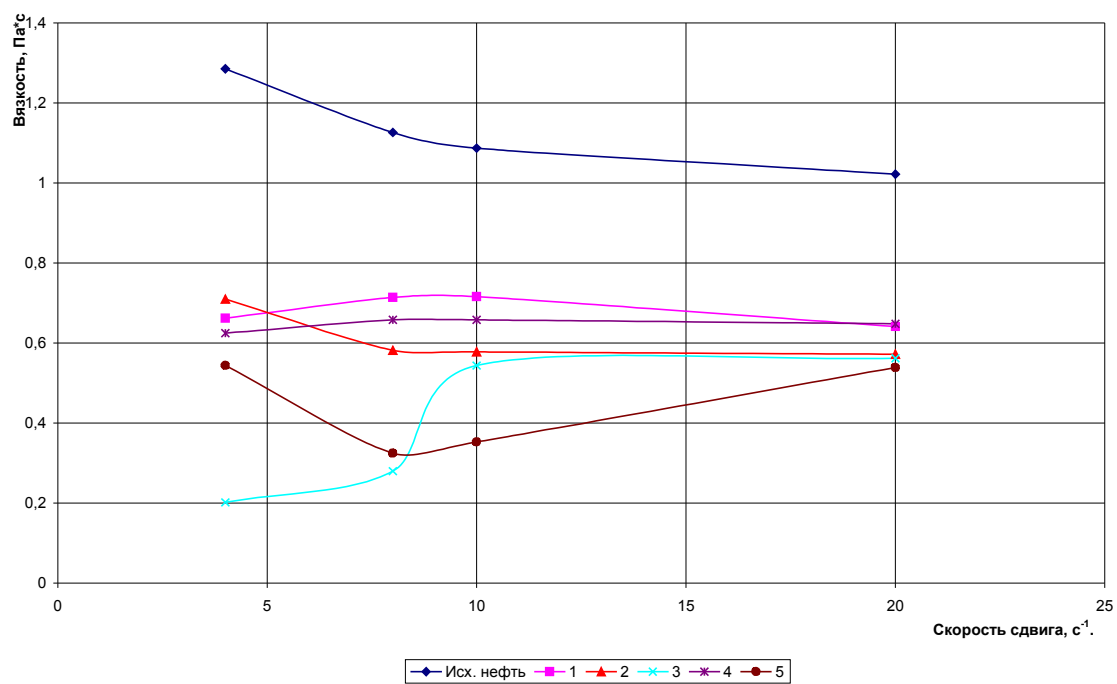


Рисунок 1. Влияние синтезированных веществ в дозировке 0,165 % на вязкость исходной нефти при различных скоростях сдвига

Эффективность синтезированных веществ в качестве регуляторов
динамической вязкости нефти при различных скоростях сдвига

№ вещес- тва	Эффективность вещества при дозировке, % масс.									
	Исходная нефть	0,033 %			0,066 %		0,1 %		0,165 %	
	Вязкость динамическая, Па*с	Вязкость динамическая, Па*с	Индекс эффект.	Вязкость динамическая, Па*с	Индекс эффект.	Вязкость динамическая, Па*с	Индекс эффект.	Вязкость динамическая, Па*с	Индекс эффект.	
Скорость сдвига 4 сек ⁻¹										
1	1,285	0,882	1,46	0,614	2,09	0,580	2,22	0,662	1,94	
2	1,285	0,718	1,79	0,622	2,07	0,725	1,77	0,710	1,81	
3	1,285	0,487	2,64	0,519	2,48	0,700	1,84	0,202	6,36	
4	1,285	0,623	2,06	0,988	1,30	0,775	1,66	0,625	2,06	
5	1,285	0,908	1,42	0,908	1,42	0,562	2,29	0,544	2,36	
Скорость сдвига 8 сек ⁻¹										
1	1,126	0,708	1,59	0,638	1,76	0,622	1,81	0,714	1,58	
2	1,126	0,659	1,71	0,681	1,65	0,586	1,92	0,582	1,93	
3	1,126	0,503	2,24	0,524	2,15	0,535	2,10	0,280	4,02	
4	1,126	0,581	1,94	0,794	1,42	0,655	1,72	0,658	1,71	
5	1,126	0,607	1,86	0,615	1,83	0,578	1,95	0,325	3,46	
Скорость сдвига 10 сек ⁻¹										
1	1,087	0,679	1,60	0,638	1,70	0,655	1,66	0,716	1,52	
2	1,087	0,644	1,69	0,680	1,60	0,586	1,85	0,578	1,88	
3	1,087	0,522	2,08	0,521	2,09	0,538	2,02	0,544	1,96	
4	1,087	0,595	1,83	0,778	1,40	0,634	1,57	0,658	1,65	
5	1,087	0,584	1,86	0,583	1,86	0,582	1,87	0,353	3,08	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Скорость сдвига 20 сек ⁻¹										
1	1,022	0,682	1,50	0,593	1,72	0,602	1,70	0,641	1,59	
2	1,022	0,588	1,74	0,618	1,65	0,607	1,68	0,572	1,79	
3	1,022	0,505	2,02	0,561	1,82	0,556	1,84	0,562	1,82	
4	1,022	0,620	1,65	0,738	1,38	0,620	1,65	0,648	1,58	
5	1,022	0,639	1,60	0,641	1,59	0,608	1,68	0,539	1,90	

Литература

1. Давликамов В.В., Зейгман Ю.В., Кабиров М.М. и др. Проблемы реологии нефти и повышения нефтеотдачи // РНТС. Сер. Нефтепромышленное дело. – М.: ВНИИОЭНГ, 1983. – С.2-4.
2. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Под ред. В.Н. Кошелева. М.: Химия, 1998.-448с.
3. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990.-224с.
4. Рогачев М.К. Применение новых химических реагентов при разработке залежей аномально-вязких нефтей // Интервал. -2000. -№4-5. – С.5-8.
5. Угрюмов О.В., Фахретдинов П.С, Романов Г.В. Концептуальные вопросы развития комплекса «нефтедобыча-нефтепереработка-нефтехимия» в регионе в связи с увеличением доли тяжелых высокосернистых нефтей.- Казань: АБАК. 1997.- С.127.
6. Угрюмов О.В., Фахретдинов П.С, Романов Г.В. Приоритетные методы увеличения нефтеотдачи пластов и роль супертехнологий. Казань: Новое Знание, 1998. – С. 190-192.
7. Фахретдинов П.С., Мизипов И.Р., Романов Г.В. и др. Пат. РФ №2221775 // Бюлл. изобр. 2004, №2.
8. Фахретдинов П.С., Мизипов И.Р., Романов Г.В. и др. Пат. РФ №2221777 // Бюлл. изобр. 2004, №2.
9. Фахретдинов П.С. Функциональнозамещенные N-[поли(алкиленокси)карбонилметил]аммониевые соединения. Синтез, свойства и применение в нефтяной промышленности. Дисс. на соиск. ученой степени канд. хим. наук. Казань, 1997.
10. Черонис И.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. Пер. с англ. М.: Химия, 1973, 576с.
11. Белкин И.М., Виноградов Г.В., Попов А.И. Ротационные приборы. М.: Машиностроение, 1968.