

На правах рукописи

Копытов Михаил Александрович

**ПОЛУЧЕНИЕ ТЁМНЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ
И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ
ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ НЕФТИ**

02.00.13 Нефтехимия

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск–2006

Работа выполнена на кафедре Технологии основного органического синтеза Томского политехнического университета.

Научный руководитель кандидат химических наук,
доцент Бондалетов Владимир Григорьевич

Официальные оппоненты доктор химических наук,
профессор Камьянов Вячеслав Фёдорович

кандидат химических наук,
доцент Несын Георгий Викторович

Ведущая организация Управление научно-
технического развития
ООО «Томскнефтехим»

Защита состоится «22» ноября 2006 года в 15 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 3, конференц-зал.

Email: dissovet@ips.tsc.ru

Fax: (3822) 491-457

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии нефти СО РАН.

Автореферат разослан «18» октября 2006 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

 Сагаченко Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из побочных продуктов при производстве низших олефинов является тяжёлая пиролизная смола (ТПС) с температурой кипения более 200 °С. Ранее ТПС не находила широкого применения и реализовывалась как сырьё для производства саж и пеков.

Однако ТПС, вследствие высокого содержания в ней смол и асфальтеноподобных компонентов, обладающих депрессорной активностью, может быть использована в качестве сырья для получения присадок к нефти. Непосредственно применение ТПС в качестве присадок к нефти и нефтепродуктам затруднено из-за нестабильности проявляемых свойств и необходимости её введения в высоких концентрациях.

Поэтому, в настоящей работе проведены исследования по разработке способов получения депрессорных присадок на основе продуктов, полученных воздействием на ТПС кислорода воздуха в интервале температур 140 – 220 °С в присутствии кобальтовых и марганцевых солей жирных кислот. Введение функциональных кислородсодержащих групп в состав компонентов ТПС должно повысить их депрессорную активность.

Выбор метода обусловлен наличием в ТПС значительного количества ароматических и конденсированных углеводородов, которые могут активно окисляться в присутствии солей металлов переменной валентности (Со, Мп) при температурах более 140 °С.

Цель работы : подбор условий окисления тяжёлой пиролизной смолы с целью получения тёмных нефтеполимерных смол, обладающих депрессорными свойствами для нефтей и нефтепродуктов.

Для достижения поставленной цели было необходимо :

– найти условия окисления ТПС с целью образования гидроксильных и карбонильных групп в составе смол и асфальтеноподобных компонентов тёмной нефтеполимерной смолы;

– исследовать физико-химические свойства полученных продуктов с использованием ИК-, ЯМР ¹Н- спектроскопии и стандартных методик;

– исследовать влияние температуры, времени синтеза и вводимых катализаторов на состав тёмных нефтеполимерных смол (ТНПС);

– исследовать способность полученных ТНПС снижать температуру застывания и вязкость нефти, предотвращать образование осадков высокомолекулярных соединений.

Научная новизна: Исследованы закономерности окисления ТПС. Установлено, что окисление ТПС в присутствии солей кобальта и марганца приводит к образованию ТНПС, обладающих депрессорной активностью.

Разработан способ селективного получения ТНПС, обладающих высокими депрессорными свойствами, посредством окисления ТПС кислородом воздуха в присутствии солей жирных кислот кобальта и марганца (патент РФ № 2242503, патент РФ № 2249674, патент РФ № 2258079, положительное решение о выдаче патента на изобретение по заявке 2004125001).

Предложено научное обоснование депрессорных свойств ТНПС, полученных в присутствии кобальтовой и марганцевой соли жирных кислот, за счёт образования в их составе смол и асфальтеноподобных компонентов с гидроксильными и карбонильными группами.

Практическая значимость: Предложен способ окисления ТПС, позволяющий, в зависимости от условий синтеза, получать продукты с депрессорной или ингибирующей активностью. Полученные по разработанному способу ТНПС могут быть использованы для снижения температуры застывания нефтей и нефтепродуктов и предотвращения образования осадков высокомолекулярных соединений (ВМС) в технологическом оборудовании и трубопроводах.

Эффект полученных присадок (снижение осадкообразования и температуры застывания) на основе продуктов окисления ТПС был подтверждён испытаниями в лабораторных условиях на нефтях Западной Сибири (месторождения Арчинское, Соболиное, Дуклинское, различающихся групповым составом и температурой застывания).

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Международных научно-практических конференциях «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» г. Кемерово, 2003 – 2006 гг.; Региональной научно-практической конференции «Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений» г. Томск, 2003 г.; Международных конференциях «Химия нефти и газа» г. Томск, 2003, 2006 гг.; III Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» г. Томск, 2004 г.; III Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» г. Томск, 2004 г.

По результатам исследований опубликовано 15 работ, из них статей в центральной печати – 2, докладов и тезисов – 9, патентов Российской Федерации – 3, получено положительное решение о выдаче патента на изобретение – 1.

Положения, выносимые на защиту.

1. Теоретическое и экспериментальное обоснование способов получения ТНПС, обладающих высокой депрессорной и ингибирующей активностью.

2. Зависимость свойств полученных ТНПС от условий синтеза и состава исходного сырья.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и изложена на 115 стр., включающих 40 таблиц, 17 рисунков и список литературы из 135 источников.

Достоверность результатов подтверждается применением современных химических и физико-химических методов исследования, выполненных на оборудовании с высоким классом точности.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко сформулирована актуальность, цель, задачи исследования, практическая значимость и научная новизна работы.

В первой главе рассмотрен состав, свойства и пути утилизации ТПС. Рассмотрено одно из перспективных направлений рационального использования ТПС – получение ТНПС. Представлены теоретические и практические аспекты получения ТНПС окислением ТПС. Сделан обзор по применению тяжёлых остатков нефтепереработки в качестве сырья депрессорных и ингибирующих присадок к нефтям и нефтепродуктам. Представлены общие характеристики присадок, механизмы их действия на нефть и нефтепродукты.

Во второй главе рассмотрены основные методы исследования, применяемые в рамках данной работы, и методика эксперимента. Исследование ТНПС осуществляли методами ЯМР ¹H и ИК-спектроскопии, молярную массу определяли криоскопически. Реологические характеристики нефти исследовали на ротационном вискозиметре «Реотест 2.1», оценку процесса осадкообразования проводили методом «холодного стержня». Другие характеристики ТНПС и нефтей определяли с использованием методов, описанных в ГОСТах.

В третьей главе исследовано влияние условий синтеза ТНПС на их физико-химические свойства. Получение ТНПС проводилось окислением ТПС в колонне барботажного типа.

Варьируя условиями синтеза вводимыми катализаторами и модифицирующими добавками, было получено более 62 образцов ТНПС, обладающих различными физико-химическими свойствами. Исследован состав отгона, получаемого в процессе синтеза.

§ 3.1. В первой серии экспериментов окисление ТПС проводилось при расходе воздуха 40 час⁻¹ и продолжительности синтеза 3,5 часов в интервале температур от 140 до 220 °С. В качестве катализатора были использованы марганцевые и кобальтовые соли жирных кислот. В табл. 1 – 3 приведены условия синтеза и характеристики полученных ТНПС.

Было показано, что увеличение температуры синтеза и введение катализатора приводит к росту температуры размягчения и молярной массы продуктов окисления ТПС. Максимальная температура размягчения и молярная масса продуктов окисления были достигнуты для образцов, полученных в присутствии кобальтовой соли при температуре синтеза 220 °С и его продолжительности 3,5 часа.

Таблица 1 – Свойства образцов ТПС, полученных без катализатора.

Опыт №	T _{синтеза} , °С	Выход, % мас.	Тразм. по КиШ, °С	Содержание двойных связей, (моль/100г)	Молярная масса, г/моль
1	140	60,6	-	менее 0,260	300
2	150	53,8	-	0,250	305
3	160	49,1	-	-	315
4	180	46,0	27,0	-	330
5	190	44,9	32,0	-	360
6	200	43,7	42,0	-	385
7	210	41,6	50,0	-	390
8	220	41,0	61,5	0,217	400
-	ТПС	-	-	0,260	270

Таблица 2 – Свойства образцов ТПС, полученных в присутствии катализатора – кобальтовая соль жирных кислот.

Опыт №	T _{синтеза} , °С	Выход, % мас.	Тразм. по КиШ, °С	Содержание двойных связей, (моль/100г)	Элементный анализ, % мас.				Молярная масса, г/моль
					С	Н	S	О	
9	140	68,2	-	0,287	91,21	8,12	0,02	0,64	405
10	150	64,7	32,5	0,302	90,78	7,95	0,01	1,23	440
11	160	62,5	36,5	0,285	90,95	7,59	0,01	1,64	455
12	170	61,0	39,0	0,283	90,80	7,44	-	1,70	455
13	180	60,1	44,0	0,282	90,71	7,41	-	1,86	460
14	190	59,9	63,0	0,278	90,58	7,36	0,01	2,05	465
15	200	58,0	83,0	0,259	90,37	7,32	-	2,29	470
16	210	53,8	94,0	0,252	90,41	7,23	0,01	2,35	480
17	220	52,1	102,5	0,231	90,43	7,12	-	2,45	500
-	ТПС	-	-	0,260	91,70	7,72	0,03	0,55	270

Таблица 3 – Свойства образцов ТНПС, полученных в присутствии катализатора – марганцевая соль жирных кислот.

Опыт №.	Т _{синтеза} , °С	Выход, % масс.	Тразм. по КиШ, °С	Содержание двойных связей, (моль/100г)	Элементный анализ, % мас.				Молярная масса, г/моль
					С	Н	S	O	
18	140	62,2	-	0,280	91,50	7,85	-	0,60	330
19	150	57,0	27,0	0,314	91,30	7,82	0,03	0,84	345
20	160	52,1	29,5	0,327	91,05	7,95	0,03	0,97	350
21	180	49,5	35,0	-	90,78	8,07	0,02	1,12	360
22	190	49,0	44,0	0,380	90,64	8,04	-	1,32	380
23	200	48,5	62,5	0,382	90,57	7,87	0,02	1,54	420
24	210	47,3	74,0	0,359	90,52	7,63	0,02	1,83	440
25	220	46,5	85,0	0,317	90,41	7,47	0,01	2,10	455
-	ТПС	-	-	0,260	91,70	7,72	0,03	0,55	270

С увеличением температуры синтеза происходит увеличение содержания доли кислорода в ТНПС (до 2,45 % в присутствии катализатора), при этом в ИК- спектрах наблюдается увеличение интенсивности полос гидроксильной ($3500 - 3400 \text{ см}^{-1}$) и карбонильной ($1710 - 1700 \text{ см}^{-1}$) групп. Особенно интенсивно отмечается накопление кислородсодержащих компонентов в образцах ТНПС, полученных в присутствии кобальтового катализатора (рис. 1).

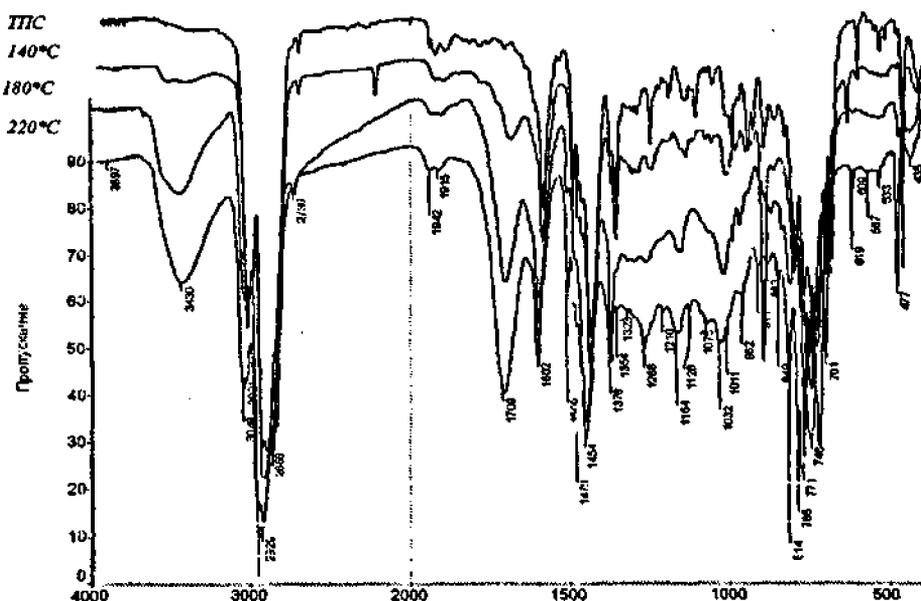


Рисунок 1 – ИК- спектры образцов ТНПС и ТПС (опыт: 9, 17, 25).

Для синтезированных ТНПС был установлен групповой состав. Из данных, представленных в табл. 4 – 6, видно, что ТНПС, полученные в присутствии катализаторов, характеризуются большим содержанием смол

и асфальтеноподобных компонентов по сравнению с исходной ТПС или образцами, синтезированными без катализаторов. Содержание смол и асфальтеноподобных компонентов в образцах, полученных в присутствии катализаторов, увеличивается в 2 – 3 раза по сравнению с исходной ТПС.

Таблица 4 – Данные группового состава ТНПС, полученных без катализатора (опыт: 1, 8).

Фракция	Выход фракций, % мас.		
	ТПС	Температура синтеза ТНПС, °С	
		140 °С	220 °С
Широкая фракция углеводородов	70,1	62,3	42,4
Бензолные смолы	10,8	14,1	17,1
Спирт- бензолные смолы	4,0	5,9	11,1
Асфальтеноподобные компоненты	10,6	13,4	25,1

Таблица 5 – Данные группового состава ТНПС, полученные в присутствии катализатора – кобальтовая соль (опыт: 11, 13, 15, 17).

Фракция	Выход фракций, % мас.				
	ТПС	Температура синтеза ТНПС, °С			
		160 °С	180 °С	200 °С	220 °С
Широкая фракция углеводородов	70,1	53,7	47,9	43,0	30,3
Бензолные смолы	10,8	14,7	15,6	18,6	20,3
Спирт- бензолные смолы	4,0	9,7	12,5	12,7	14,4
Асфальтеноподобные компоненты	10,6	16,4	18,6	22,3	32,0

Таблица 6 – Данные группового состава ТНПС, полученные в присутствии катализатора – марганцевая соль (опыт: 18, 25).

Фракция	Выход фракций, % мас.		
	ТПС	Температура синтеза ТНПС, °С	
		140 °С	220 °С
Широкая фракция углеводородов	70,1	57,8	34,9
Бензолные смолы	10,8	14,0	18,1
Спирт- бензолные смолы	4,0	8,0	15,0
Асфальтеноподобные компоненты	10,6	15,3	29,6

По данным ИК-спектроскопии (рис. 2) во всех фракциях ТНПС (смолы, асфальтеноподобные компоненты, широкая фракция углеводородов), полученной при 180 °С (опыт 13, таб. 2) имеются полосы поглощения в области 3500 – 3400 см⁻¹ и 1710 – 1700 см⁻¹, которые соответствуют гидроксильным и карбонильным группам.

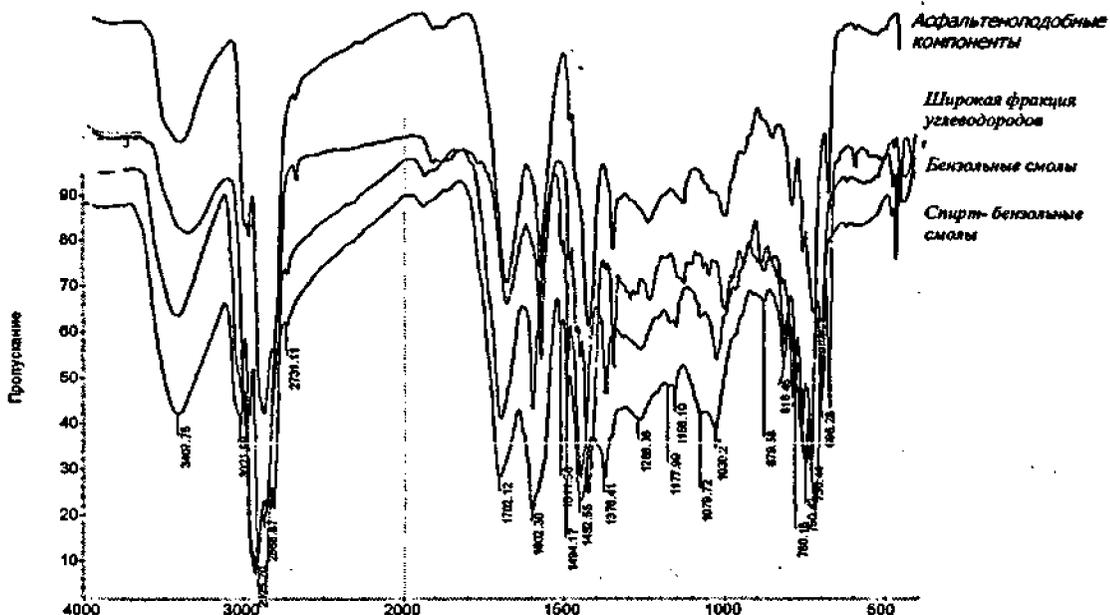


Рисунок 2 – ИК- спектры фракций ТНПС (опыт 13).

Накопление кислородсодержащих соединений в ТНПС может быть связано с окислением компонентов ТПС до кислот и фенолов, что подтверждается данными потенциометрического титрования (таб. 8 и 9).

С ростом температуры синтеза происходит увеличение содержания кислот и фенолов. Содержание кислотных групп в ТНПС, полученных при температуре 220 °С в присутствии кобальтовой соли, увеличивается в 7,5 раза, а фенольных в 7 раз по сравнению с исходной ТПС.

Таблица 8 – Содержание карбоксильных и фенольных групп в ТНПС (катализатор – кобальтовая соль, опыт: 11, 13, 15, 17).

Группы	Содержание, моль/100г				
	ТПС	Температура синтеза ТНПС, °С			
		160 °С	180 °С	200 °С	220 °С
Карбоксильные	0,00473	0,02365	0,02682	0,03302	0,03533
Фенольные	0,00261	0,01045	0,01185	0,01458	0,01760

Содержание карбоксильных групп в ТНПС, полученных при температуре 220 °С в присутствии марганцевой соли, увеличивается в 6 раз, а фенольных в 5 раз.

Таблица 9 – Содержание карбоксильных и фенольных групп в ТНПС (катализатор – марганцевая соль, опыт: 18, 20, 23, 25).

Группы	Содержание, моль/100г				
	ТПС	Температура синтеза ТНПС, °С			
		140 °С	160 °С	200 °С	220 °С
Карбоксильные	0,00473	0,00865	0,01399	0,02221	0,02713
Фенольные	0,00261	0,00381	0,00618	0,00980	0,01360

Таким образом, показано, что основная доля кислородсодержащих соединений в ТНПС приходится на карбоксильные и фенольные группы.

§ 3.2. В целях расширения ряда образцов ТНПС и изучения закономерностей влияния продолжительности синтеза на физико-химические свойства, была получена серия образцов ТНПС при расходе воздуха 20 час⁻¹ и температуре 200 °С. Продолжительность синтеза менялась от 1 до 10 часов. В табл. 8 – 10 приведены условия синтеза и физико-химические характеристики полученных образцов ТНПС.

Таблица 10 – Свойства ТНПС, полученных без катализатора.

Опыт №	Продолжительность синтеза, час	Выход, % мас.	T _{разм.} по КиШ, °С	Молярная масса, г/моль
26	1	62,7	-	-
27	2	61,2	-	-
28	4	56,3	-	-
29	5	54,5	-	290
30	6	52,9	менее 25,0	300
31	7	51,5	31,3	305
32	8	50,8	37,5	310
33	9	50,4	40,2	330
34	10	49,6	41,5	345

Таблица 11 – Свойства образцов ТНПС, полученных в присутствии катализатора – кобальтовая соль жирных кислот.

Опыт №	Продолжительность синтеза, час	Выход, % мас.	Т _{разм.} по КиШ, °С	Молярная масса, г/моль
35	1	72,7	-	300
36	2	69,6	-	315
37	3	67,7	менее 25,0	325
38	4	67,2	27,0	345
39	5	65,7	30,0	350
40	6	63,5	38,0	360
41	7	61,3	42,0	-
42	8	59,7	49,0	370
43	9	59,1	57,5	385
44	10	58,7	61,0	400

Таблица 12 – Свойства образцов ТНПС, полученных в присутствии катализатора – марганцевая соль жирных кислот.

Опыт №	Продолжительность синтеза, час	Выход, % мас.	Т _{разм.} по КиШ, °С	Молярная масса, г/моль
45	1	68,2	-	290
46	2	66,1	-	300
47	3	63,4	-	-
48	4	61,2	-	310
49	5	59,5	26,0	320
50	6	58,0	32,0	325
51	7	57,3	36,5	-
52	8	56,4	41,5	335
53	9	56,3	47,0	350
54	10	55,3	48,0	370

Температура размягчения и молярная масса исследованных ТНПС растет с увеличением продолжительности синтеза. Максимальная температура размягчения составила 61,0 °С для образца, полученного в присутствии кобальтовой соли жирных кислот при продолжительности синтеза 10 часов. Максимальная масса ТНПС, полученных при синтезе без катализатора, составляет – 345 г/мол, в присутствии соли кобальта – 400 г/мол, в присутствии соли марганца – 370 г/мол.

Таблица 13 – Данные группового состава ТНПС, полученных без катализатора (опыт: 26, 29, 34).

Фракция	Выход фракций, % мас.			
	ТНПС	Продолжительность синтеза, час		
		1	5	10
Широкая фракция углеводородов	70,1	58,9	50,5	42,7
Бензольные смолы	10,8	12,8	14,5	15,1
Спирт- бензольные смолы	4,0	8,3	10,7	11,3
Асфальтеноподобные компоненты	10,6	14,5	19,3	24,9

Таблица 14 – Данные группового состава ТНПС, полученных в присутствии катализатора – кобальтовая соль (опыт: 35, 39, 44).

Фракция	Выход фракций, % мас.			
	ТНПС	Продолжительность синтеза, час		
		1	5	10
Широкая фракция углеводородов	70,1	55,0	39,4	29,6
Бензольные смолы	10,8	12,8	15,2	17,5
Спирт- бензольные смолы	4,0	10,3	13,4	14,7
Асфальтеноподобные компоненты	10,6	17,1	27,0	34,3

Таблица 15 – Данные группового состава ТНПС, полученных в присутствии катализатора – марганцевая соль (опыт: 45, 49, 54).

Фракция	Выход фракций, % мас.			
	ТНПС	Продолжительность синтеза, час		
		1	5	10
Широкая фракция углеводородов	70,1	52,6	41,2	33,7
Бензольные смолы	10,8	14,8	14,7	15,2
Спирт- бензольные смолы	4,0	11,3	14,3	17,8
Асфальтеноподобные компоненты	10,6	16,6	25,1	28,3

Продолжительность синтеза ТНПС и введение солей металлов переменной валентности влияют на содержание асфальтеноподобных компонентов и смол. Наибольшее содержание асфальтеноподобных

компонентов и смол было отмечено в образцах, полученных в присутствии катализаторов при продолжительности синтеза 10 часов.

По данным ИК-спектров с ростом продолжительности синтеза ТНПС увеличивается доля продуктов, содержащих гидроксильные и карбонильные группы (полосы в области $3500 - 3400 \text{ см}^{-1}$ и $1710 - 1700 \text{ см}^{-1}$ соответственно). Более высокое содержание кислородсодержащих соединений отмечается в образцах, полученных при большей продолжительности синтеза и в присутствии катализаторов.

Таблица 16 – Относительная интенсивность характеристических частот в ИК- спектрах образцов ТНПС, полученных без катализатора (опыт: 26, 29, 34).

Время, час	Длина волны, см^{-1} .							
	3470	3020	2975	2870	1710	1610	1460	1385
ТПС	-	1,03	1,47	1,12	0,02	0,57	1,00	0,27
1	0,07	1,02	1,34	1,14	0,26	0,49	1,00	0,42
5	0,11	0,88	1,32	1,15	0,29	0,48	1,00	0,40
10	0,13	0,87	1,29	1,10	0,34	0,48	1,00	0,38

Таблица 17 – Относительная интенсивность характеристических частот в ИК- спектрах образцов ТНПС, полученных в присутствии катализатора – кобальтовая соль жирных кислот (опыт: 35, 39, 44).

Время, час	Длина волны, см^{-1} .							
	3470	3020	2975	2870	1710	1610	1460	1385
ТПС	-	1,03	1,47	1,12	0,02	0,57	1,00	0,27
1	0,10	1,03	1,28	1,15	0,38	0,46	1,00	0,42
5	0,15	0,97	1,32	1,14	0,45	0,45	1,00	0,41
10	0,18	0,88	1,36	1,16	0,50	0,42	1,00	0,38

Исходя из теоретических предпосылок, можно предположить, что наибольшей депрессорной и ингибирующей активностью обладают ТНПС, содержащие большее количество смол и асфальтеноподобных компонентов.

§ 3.3. С целью расширения ассортимента получаемых ТНПС были исследованы образцы, полученные в присутствии модифицирующей добавки. В качестве добавки был выбран атактический полипропилен (АПП). Выбор АПП обусловлен тем, что, во-первых, он достаточно активно окисляется при температуре более 180°C с образованием полимеров с гидроксильными и карбонильными группами, наличие которых в присадках к нефтям желательно. Во-вторых, окисление АПП носит автокаталитический характер, что способствует более интенсивному окислению других компонентов реакционной массы. И, в-

третьих, окисленный АПП в ряде случаев используется как компонент депрессорной присадки для дизельного топлива.

Окисление проводили при расходе воздуха 20 час^{-1} , температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности синтеза 3 часа в присутствии кобальтовой соли (0,03 % мас. по металлу). Условия синтеза и некоторые физико-химические свойства полученных образцов ТНПС приведены в табл. 18.

Таблица 18 – Условия синтеза и свойства ТНПС, полученных в присутствии АПП.

Опыт. №	Содержание АПП, % мас.	Выход, % мас.	Температура размягчения по КиШ, $^\circ\text{C}$	Молярная масса, г / моль
55	1	55,5	54,5	300
56	2	56,0	55,5	330
57	3	57,0	61,0	360
58	4	57,5	65,0	400
59	5	60,5	67,5	450
60	6	63,0	81,5	570
61	7	65,0	103,5	720

Максимальная температура размягчения ТНПС в данной серии была достигнута при введении 7 % АПП и составила $103,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Более высокие значения молярной массы ТНПС в данной серии синтезов объясняются разбавлением образцов более высокомолекулярным компонентом и продуктами его окисления – АПП.

Из данных группового состава ТНПС (табл. 19) видно, что увеличение доли АПП вполне закономерно увеличивает выход широкой фракция углеводородов, так же увеличивается доля бензольных смол.

Таблица 19 – Данные группового состава ТНПС (опыт: 55, 58, 61).

Фракции	Выход фракций, % мас.			
	ТНПС	Содержание АПП, % мас.		
		1	4	7
Широкая фракция углеводородов	70,1	51,7	53,5	54,7
Бензольные смолы	10,8	15,7	15,8	17,5
Спирт- бензольные смолы	4,0	11,0	9,6	8,5
Асфальтеноподобные компоненты	10,6	17,6	17,4	16,7

Содержание бензольных смол в образцах, полученных в присутствии АПП, выше, чем в образцах, полученных при тех же условиях, но без АПП. Более высокое содержание бензольных смол может быть связано с тем, что при окислении АПП образуются гидроксильные и карбонильные группы, однако карбоксильные группы не образуются.

§ 3.4. В процессе окисления ТПС удаляется значительное количество углеводородов (до 25 – 49 %) с пределами выкипания 180 - 280 °С. По данным газохроматографического анализа основными компонентами отгона являются: нафталин (около 30 %), метилнафталины (около 15 %) и алкилароматические соединения C₉ - C₁₀ (около 25 %). При этом продолжительность синтеза и введение катализатора практически не влияют на состав основных компонентов.

Высокое содержание нафталина и его производных позволяет рассматривать удаляемые в процессе окисления ТПС углеводороды как ценное сырьё для получения товарного нафталина и продуктов его дальнейшей переработки.

В четвёртой главе рассмотрено применение полученных образцов ТНПС в качестве регуляторов реологических свойств нефтей. Исследовано влияние условий синтеза образцов ТНПС на их депрессорные и ингибирующие свойства. Определены условия синтеза ТНПС, обладающих высокой депрессорной и ингибирующей способностью.

§ 4.1. На основе синтезированных ТНПС были приготовлены присадки в виде 50 % ТНПС в толуоле или ксилоле. В качестве объектов были исследованы нефти Соболиного, Арчинского и Дуклинского месторождений, отличающиеся составом и температурой застывания, табл. 20.

Таблица 20 – Физико-химические свойства исследуемых нефтей.

Название месторождения	T _{заст.} , °С	Групповой состав, % мас.		
		Асфальтены	Смолы	Парафины
Соболиное	- 22,0	2,00	6,90	1,80
Арчинское	3,0	2,07	5,69	8,74
Дуклинское	- 8,0	1,60	8,95	3,20

Увеличение температуры приводит к значительным изменениям депрессорной активности образцов ТНПС в присадке. Наибольший депрессорный эффект был достигнут при введении присадки на основе образца ТНПС, полученного в присутствии кобальтовой соли, при температуре от 160 до 170 °С (опыт: 11, 12). Было достигнуто снижение температуры застывания на 30,5 °С (температура застывания нефти составила минус 52,5 °С). Для ТНПС, полученных в присутствии марганцевой соли, наибольшей активностью обладают ТНПС, полученные в диапазоне температур 170 - 180 °С, максимальный эффект составил 24,5 °С (температура застывания нефти составила минус 46,5 °С).

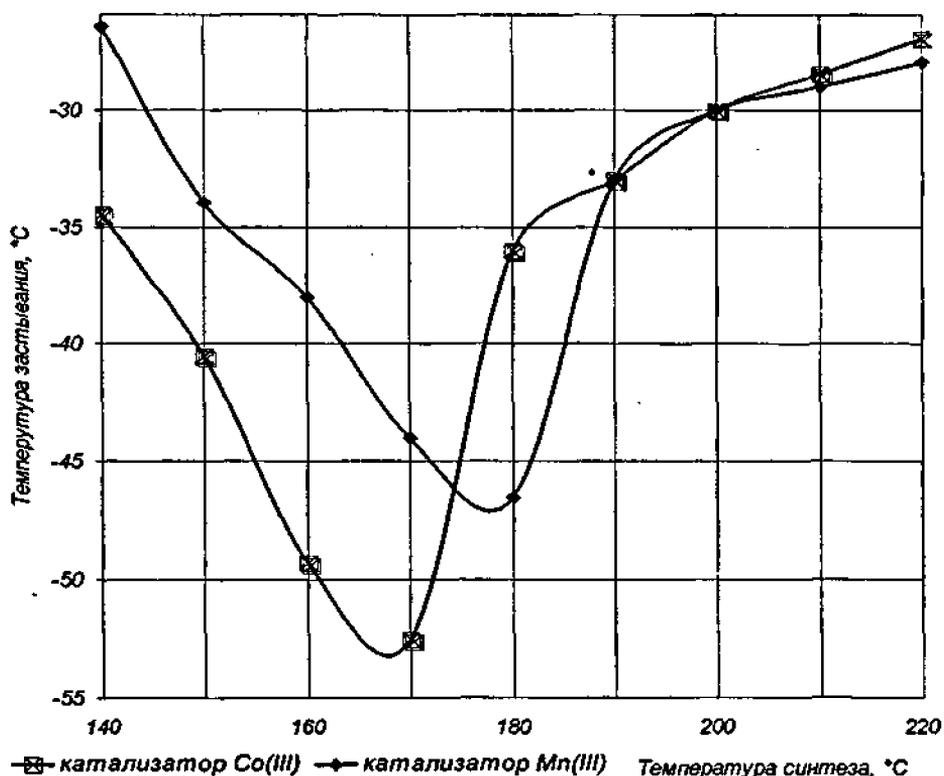


Рисунок 3 – Влияние температуры синтеза ТНПС на способность снижать температуру застывания нефти Соболиного месторождения (концентрация ТНПС в нефти 0,03% мас.).

Один из лучших образцов ТНПС (получен в присутствии кобальтовой соли при 170 °C) был испытан в качестве присадки для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива ДЗп-25. Для дизельного топлива было достигнуто снижение температуры застывания на 18 °C, с минус 22 °C до минус 40 °C, при введении присадки в количестве 0,05 % мас.

Далее были испытаны присадки на основе ТНПС, полученных совместным окислением с АПП. Введение АПП в ходе синтеза ТНПС также позволило достичь высокого депрессорного эффекта. Для нефти Арчинского и Соболиного месторождений снижение температуры застывания составило с 3,0 °C до минус 22,0 °C и с минут 22,0 °C до минус 47,0 °C соответственно с использованием присадок, полученных на основе ТНПС с содержанием АПП от 4 до 5 %.

Таблица 24 – Изменение температуры застывания нефти Арчинского и Соболиного месторождения.

Доля АПП в ТНПС, %	Содержание присадки в нефти, %	Месторождение			
		Арчинское		Соболиное	
		$T_{заст}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_{заст}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
Исходная нефть	—	3,0	—	-22,0	—
ТПС	0,03	0,0	+3,0	-26,0	+4,0
	0,05	-1,0	+4,0	-26,5	+4,5
1	0,03	-10,0	+13,0	-34,0	+12,0
	0,05	-18,0	+21,0	-35,0	+13,0
2	0,03	-14,0	+17,0	-32,5	+10,5
	0,05	-18,5	+21,5	-40,0	+18,0
3	0,03	-18,0	+21,0	-35,0	+13,0
	0,05	-20,0	+23,0	-39,0	+17,0
4	0,03	-19,0	+22,0	-39,5	+17,5
	0,05	-22,0	+25,0	-47,0	+25,0
5	0,03	-21,0	+24,0	-37,0	+15,0
	0,05	-19,0	+22,0	-47,0	+25,0
6	0,03	-4,5	+7,5	-44,0	+22,0
	0,05	-7,0	+10,0	-40,5	+18,5
7	0,03	-6,0	+9,0	-36,0	+14,0
	0,05	-5,0	+8,0	-37,0	+15,0

На примере нефтей Соболиного и Дуклинского месторождений показано, что наряду со снижением температуры застывания, введение присадки на основе ТНПС приводит к значительному снижению динамической вязкости нефтяной системы. При этом для нефти Соболиного месторождения с присадкой максимальное снижение динамической вязкости составило до 34 % в интервале температур от +5 до +10 °С. Для нефти Дуклинского месторождения с присадкой максимальное снижение динамической вязкости составило от 16 до 20 % в интервале температур от + 10 до +20 °С.

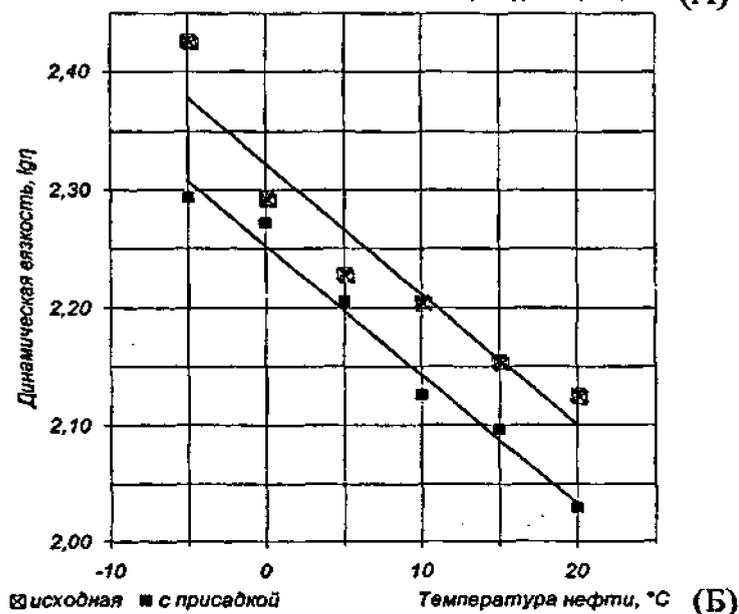
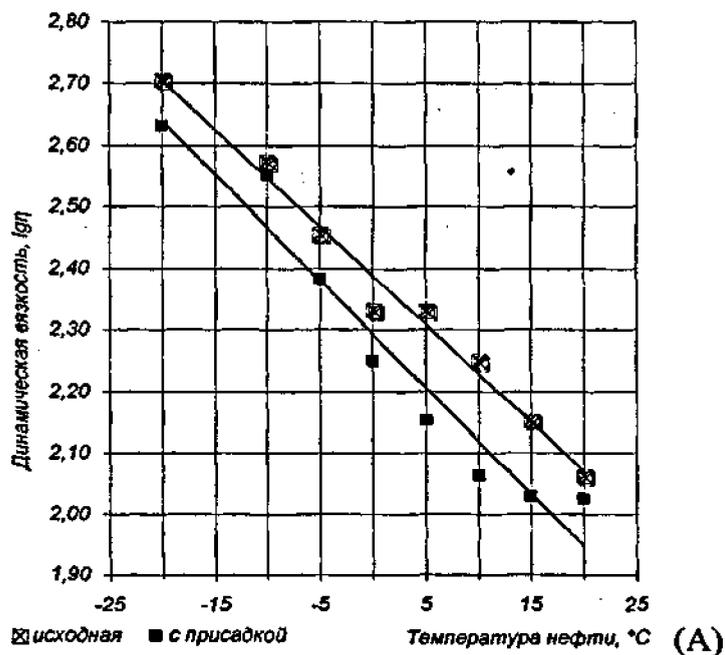


Рисунок 4 – Зависимость вязкости нефти от температуры:
 А – нефть Соболинского месторождения (содержание присадки 0,05 %);
 Б – нефть Дуклинского месторождения (содержание присадки 0,03 %).

§ 4.2. В зависимости от условий синтеза возможно получение присадок, обладающих высоким ингибирующим эффектом.

На способность присадки предотвращать образование нефтяного осадка максимальное влияние оказывает присутствие катализатора и продолжительность синтеза. Введение катализатора и увеличение продолжительности синтеза ТНПС сопровождается ростом в её составе

содержания компонентов с кислородсодержащими группами, которые определяют способность присадок предотвращать образование нефтяного осадка.

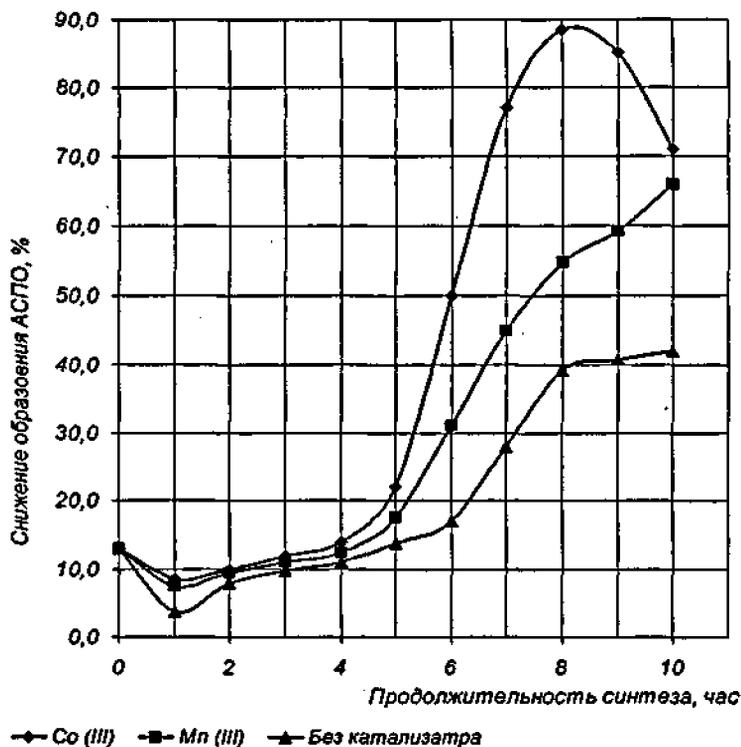


Рисунок 5 – Влияние условий синтеза на ингибирующую активность ТНПС.

Следует отметить, что и исходная ТПС обладает ингибирующей активностью – 13 %. На рис. 5 она представлена нулевой точкой.

Наибольшая ингибирующая активность (более 88 %), наблюдается для образца присадок на основе ТНПС, полученных в присутствии кобальтовой соли жирных кислот при продолжительности синтеза 8 часов. Дальнейшее увеличение продолжительности синтеза приводит к снижению ингибирующей активности.

Стоит отметить, что образцы ТНПС, полученные в присутствии кобальтовой соли, при продолжительности синтеза 8 – 10 часов, характеризуются также высоким содержанием смол и асфальтеноподобных компонентов.

У ТНПС, полученных в присутствии солей марганца, отмечается более низкая ингибирующая активность образцов, хотя дальнейшее увеличение активности образцов продолжается и после 8 часов синтеза.

Исследуемые присадки не только существенно снижают количество образующегося нефтяного осадка, но и существенно влияют на его структуру. На примере нефти Арчинского месторождения

проведено сравнение структуры исходного осадка (рис. 6) и осадка, полученного в присутствии наиболее активного образца ТНПС (рис. 7).

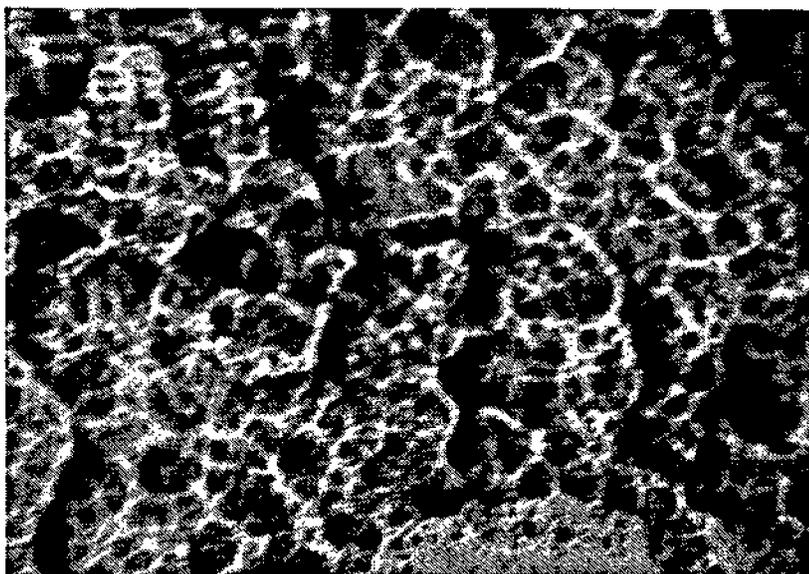


Рисунок 6 – Микрофотография осадка нефти Арчинского месторождения полученного без присадки (увеличение в 40 раз).

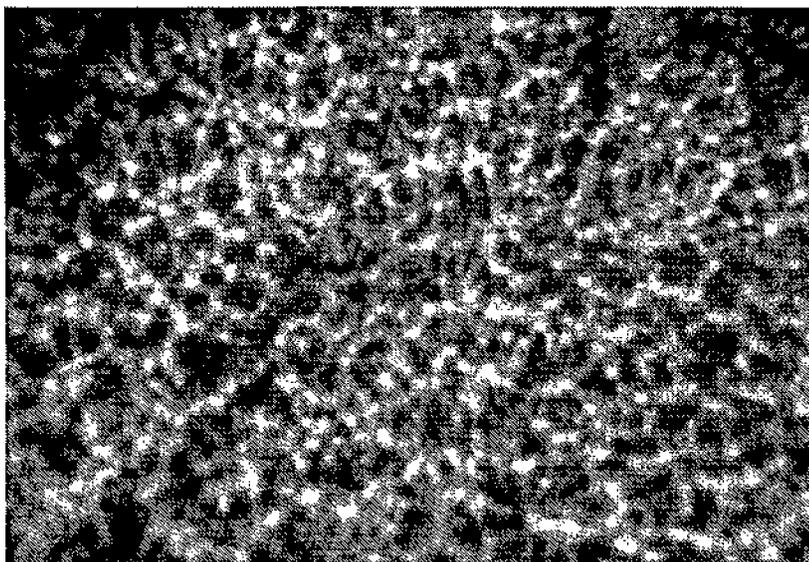


Рисунок 7 – Микрофотография осадка нефти Арчинского месторождения полученного после введения в нефть присадки в количестве 0,10 % (увеличение в 40 раз).

Как следует из представленных рисунков, введение присадки на основе ТНПС приводит к уменьшению размеров кристаллических частиц нефтяного осадка, что может быть связано с её диспергирующим действием.

Таким образом, показано, что окислением ТПС можно получать ТНПС, способные при введении их в нефть снижать температуру застывания и снижать образование в ней осадка.

ВЫВОДЫ

1. Разработан доступный метод получения высокоактивных депрессорных и ингибирующих присадок на основе ТНПС, полученных окислением ТПС.
2. Установлены основные закономерности окисления ТПС. Увеличение температуры и продолжительности синтеза приводит к росту содержания смол и асфальтеноподобных компонентов в ТНПС. Максимальное содержание асфальтеноподобных компонентов и смол отмечается в образцах ТНПС, полученных в присутствии кобальтовой соли жирных кислот. При продолжительности синтеза 3,5 часа, расходе воздуха 40 час^{-1} и температуре 220°C – содержание асфальтеноподобных компонентов составляет 32,0 %, а бензольных и спирт- бензольных смол 30,3 и 21,5 % мас. соответственно.
3. Показано, что в образцах ТНПС, полученных в присутствии катализаторов – соли кобальта и марганца, смолы и асфальтеноподобные компоненты, входящие в состав ТНПС, содержат гидроксильные и карбонильные группы. Установлено, что до 65 % всего кислорода, содержащегося в ТНПС, приходится на карбоксильные и фенольные группы.
4. Показано, что в углеводородах, удаляемых в процессе окисления ТПС, основными компонентами являются: нафталин (около 30 %) и метилнафталины (около 15 %). Высокое содержание нафталина и его производных позволяет рассматривать этот продукт как ценное сырьё для получения товарного нафталина.
5. Установлено, что наибольшей депрессорной активностью обладают присадки на основе ТНПС, полученных в присутствии кобальтовых солей жирных кислот при температуре $150 - 170^\circ\text{C}$, расходе воздуха 40 час^{-1} и времени синтеза 3,5 часа.
6. Наибольший эффект снижения температуры застывания нефти (на $30,5^\circ\text{C}$) обеспечивают присадки на основе ТНПС, полученных в присутствии соли кобальта при температуре синтеза 170°C .
7. Было установлено, что наибольшей способностью предотвращать образование нефтяного осадка обладают присадки на основе ТНПС, полученные в присутствии кобальтовых солей жирных кислот при

температуре 200 °С, расходе воздуха 20 час⁻¹ и времени синтеза 8 часов. Максимальное снижение осадкообразования составило 88,5 %.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Копытов М.А. Способы переработка вторичных продуктов пиролиза углеводородов с целью получения тёмных нефтеполимерных смол /Копытов М.А., Бондалетов В.Г. // Материалы международной научно-практической конференции «Химия – XXI век: Новые технологии, новые продукты» – Кемерово: 2002. – с. 83-85.
2. Копытов М.А. Использование побочных продуктов нефтехимических производств для получения модифицированных темных нефтеполимерных смол /Копытов М.А., Бондалетов В.Г. // Материалы международной научно-практической конференции «Химия - XXI век: Новые технологии, новые продукты» – Кемерово: 2003. - с. 138-140.
3. Копытов М.А. Синтез и исследование свойств продуктов термоокислительной полимеризации тяжёлой пиролизной смолы в качестве агентов воздействующих на реологические свойства сырой нефти /Копытов М.А., Бондалетов В.Г., Прозорова И.В. // Материалы региональной научно-практической конференции «Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений» - Томск: ТПУ, 2003. - с. 125-128.
4. Копытов М.А. Получение темных нефтеполимерных смол /Копытов М.А., Бондалетов В.Г., Прозорова И.В. // Материалы 5-ой Международной конференции «Химия нефти и газа» - Томск: 2003. - с. 514-516.
6. Копытов М.А. Синтез темных нефтеполимерных смол и исследование их депрессорных свойств /Копытов М.А., Бондалетов В.Г., Прозорова И.В. // Материалы международной научно-практической конференции «Химия - XXI век: Новые технологии, новые продукты» – Кемерово: 2004. - с. 168-170.
7. Бондалетов В.Г. Окислительная полимеризация высококипящих продуктов пиролиза углеводородного сырья / Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Ермизин К.В., Копытов М.А., Кузнецов Н.Н. // Пластические массы, 2004. № 6. - с. 29-30.
8. Копытов М.А. Ингибирующие композиции для нефти на основе темных нефтеполимерных смол / Копытов М.А., Бондалетов В.Г., Прозорова И.В. // Материалы III Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» – Томск: Изд. ТПУ, 2004. - с. 63-64.
9. Копытов М.А. Присадки комплексного действия на основе нефтеполимерных смол / Копытов М.А., Бондалетов В.Г., Прозорова И.В.,

Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. // Материалы III Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» - Томск: 2004. - с. 83-86.

10. Бондалетов В.Г. Синтез и исследование темных нефтеполимерных смол в качестве регуляторов реологических свойств среднепарафинистых нефтей / Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Прозорова И.В., Антонов И.Г. // Известия высших учебных заведений серии «Химия и химическая технология», 2004. - т. 47. – вып. 8. – с. 110-113.

11. Прозорова И.В. Депрессорная присадка / Прозорова И.В., Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Приходько С.И., Антонов И.Г., Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. // Патент №2242503 Российская Федерация, МПК⁷, БИ 35, 2004 г.

12. Прозорова И.В. Композиция для ингибирования асфальто-смолопарафиновых отложений / Прозорова И.В., Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Приходько С.И., Антонов И.Г., Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. // Патент №2249674 Российская Федерация, МПК⁷, БИ 35, 2004 г.

13. Прозорова И.В. Депрессорная присадка комплексного действия / Прозорова И.В., Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Приходько С.И., Антонов И.Г., Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. // Патент № 2258079 Российская Федерация, МПК⁷, БИ 22, 2005 г.

14. Прозорова И.В. Депрессорная присадка комплексного действия / Прозорова И.В., Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Приходько С.И., Антонов И.Г., Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В. // Положительное решение о выдаче патента на изобретение по заявке 2004125001.

15. Копытов М.А. Исследование состава нафталинового концентрата образующегося при синтезе темных нефтеполимерных смол / Копытов М.А., Безруков Е.В., Бондалетов В.Г. // VIII Международная научно-практическая конференция «Химия XXI век: Новые технологии, новые продукты» - Кемерово: 2005. - с. 414-417.

Подписано к печати 16.10.06 Бумага офсетная.
Печать RISO. Формат 60x84/16. Тираж 100 экз. Заказ № 45-1006
Центр ризографии и копирования. Ч/П Тисленко О.В.
Св-во №14.263 от 21.01.2002 г., пр. Ленина, 41, оф. № 7а.