

СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ПРОИЗВОДСТВА АНТИТУРБУЛЕНТНЫХ ПРИСАДОК К НЕФТИ НА ОСНОВЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ДАННЫХ

К.Б. Коновалов, Г.В. Несын*, В.Н. Манжай**, Н.М. Полякова

Томский политехнический университет

*ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим», г. Томск

**Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: konoko@mail.tpu.ru

Проведено сравнение способов производства антитурбулентной присадки суспензионного типа к нефти и нефтепродуктам на основе лабораторных данных, оценена экономическая эффективность и технологическая привлекательность двух способов: криогенного измельчения блочного полимера и осаждения полимера на ранней стадии полимеризации с дальнейшим введением в суспензионную среду.

Ключевые слова:

Полимеризация, антитурбулентная присадка, осаждение, криогенное измельчение, полимеры и сополимеры высших α -олефинов.

Key words:

Polymerization, drag reducing additive, sedimentation, cryogenic grinding, polymers and copolymers of α -olefins.

Постановка задачи

Антитурбулентные присадки (АТП) к нефти и нефтепродуктам широко используются в мировой практике. Наиболее распространенными являются присадки суспензионного типа вследствие их высокой эффективности и удобной товарной формы [1–3]. Разработка отечественных высокоэффективных АТП, успешно конкурирующих с зарубежными аналогами, является актуальной задачей.

Основой почти всех известных на рынке АТП к нефти и нефтепродуктам являются полимеры и сополимеры высших α -олефинов, полученные на катализаторах Циглера–Натта. Основным условием эффективности присадки является сверхвысокая молекулярная масса ее полимерного компонента.

Полимеры и сополимеры высших α -олефинов сверхвысокой молекулярной массы получают полимеризацией α -олефинов в массе на специфической системе: микросферический катализатор (МСК) в присутствии диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) — $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ [4], после чего высокоэффективную АТП можно приготовить несколькими способами:

- 1) криогенным измельчением блочного полимера с дальнейшим введением его в суспензионную среду [1–3];
- 2) осаждением полимера на ранней стадии полимеризации и соединением его со суспензионной средой [5];
- 3) измельчением блочного полимера при нормальных условиях с использованием кристаллического полимерного материала в качестве абразива [6] и также соединением с суспензионной средой;
- 4) эмульгированием полимерного раствора в воде с помощью ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [7];
- 5) капсулированием поли- α -олефина нерастворимым в углеводородах низкомолекулярным полимерным материалом [8].

Недостатком первого способа является потеря 10...25 % непрореагировавшего мономера и использование жидкого азота для криогенного измельчения, а также частичная деструкция полимера в процессе измельчения.

Недостатком второго способа является низкий коэффициент использования мономеров за один цикл и необходимость дорогостоящей установки для возвращения мономеров в рецикл, достоинством — безотходное производство и получение сверхвысокомолекулярного полимерного компонента присадки сразу в мелкодисперсном виде.

Третий способ пригоден не для всех высших поли- α -олефинов. Например, таким образом можно измельчить полностью дегазированный от мономера поли-1-децен, тогда как поли-1-гексен или поли-1-октен подобным способом измельчить невозможно из-за их низкой степени кристалличности и высокой хладотекучести.

Главным недостатком четвертого способа является то, что эмульгировать раствор сверхвысокомолекулярного полимера концентрацией более 4 % по полимеру очень сложно (а более 7 % — практически невозможно), что приводит к значительному увеличению объема емкостного оборудования проектируемого производства.

Метод «капсулирования» не нашел пока широкого применения вследствие невысокой производительности, а также незначительного увеличения эффективности присадки по сравнению с удорожанием процесса производства.

В связи с перечисленными недостатками последних способов для сравнительного анализа были выбраны первые два.

Нами были проведены лабораторные исследования и получены закономерности процесса полимеризации высших α -олефинов в зависимости от содержания катализатора, сокатализатора и мономеров, определены оптимальные условия, по-

добраны система осадитель-растворитель для способа осаждения из раствора, а также разработан способ и условия криогенного измельчения. На основе полученных данных составлены принципиальные технологические схемы, рассчитаны материальные балансы, определены объемы основных технологических аппаратов и рассчитаны основные технико-экономические показатели проектируемых производств с заданной мощностью 5000 т/год готовой АТП. Результаты расчетов выборочно приведены ниже.

Объекты исследования

Объектами исследования были выбраны полимеры высших α -олефинов с числом атомов углерода от 6 до 12. Сополимеризацию высших α -олефинов C_6 , C_8 , C_{10} и C_{12} при соотношении (об. долей) 7:1:1:1 проводили в массе мономеров, используя МСК в качестве катализатора и ДЭАХ в качестве сокатализатора согласно способу, описанному в патенте [4]. Соотношение мономеров: катализатор: сокатализатор по массе, в пересчете на чистые компоненты, составляло 2200:1:5, соответственно.

Криогенное измельчение полученного блочного полимера проводили на электроимпульсной установке [9]. Суспензию АТП готовили в смеси изопропилового спирта (ИПС) и полиэтиленгликоля (10:1) с содержанием полимерного компонента 25 мас. %. В качестве антиагломератора использовали стеарат кальция в количестве 5 мас. %.

По второму способу получения АТП сополимеризацию высших α -олефинов проводили при тех же соотношениях компонентов, но до конверсии 7...10 %, полученный раствор сополимера в смеси мономеров осаждали в ИПС, непрореагировавшие мономеры отгоняли, очищали от примеси ИПС азеотропной перегонкой и возвращали в рецикл. Полимер получали сразу в мелкодисперсном виде. Суспензию АТП готовили вышеуказанным способом.

Гидродинамическое тестирование полученных полимеров и присадок проводили на турбулентном реометре с диаметром и длиной капилляра 0,75 мм и 108 см, соответственно, и избыточном давлении 0,1 МПа при температуре 20 °С. Величину снижения гидродинамического сопротивления DR рассчитывали по формуле:

$$DR(\%) = (1 - \tau_p^2 / \tau_0^2) \cdot 100,$$

где τ_p и τ_0 — время истечения фиксированного объема раствора полимера и растворителя, соответственно, через капилляр в турбулентном режиме течения.

В качестве растворителя использовали гептан.

Полученные результаты

Кривые зависимости снижения гидродинамического сопротивления (DR , %) от концентрации в растворе полученных полимеров и присадок на их основе представлены на рис. 1.

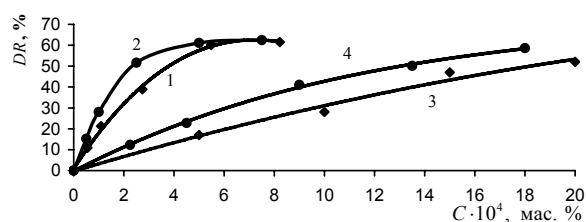


Рис. 1. Зависимость снижения гидродинамического сопротивления от концентрации α -олефиновых сополимеров (1, 2) и присадок на их основе (3, 4) в гептане: 1,3) криогенное измельчение; 2,4) осаждение из раствора

Поли- α -олефиновые полимеры, полученные как по первому, так и по второму способу, являются эффективными агентами снижения гидродинамического сопротивления. Однако, полимер, полученный методом осаждения на ранней стадии полимеризации, имеет лучшие характеристики: 60 % снижение сопротивление гептана наблюдается при концентрации полимера в растворе $5,5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, тогда как по второму способу — при $4,5 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

Разница в снижении сопротивления присадками, полученными первым и вторым способом, еще больше: для первого 50 % снижение сопротивления гептана наблюдается при концентрации присадки $18,5 \cdot 10^{-4}$ мас. %, для второго — при $13 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Для удобства сравнения концентрация полимерного компонента в обеих присадках была одинаковой и составляла 25 мас. %.

Это связано с тем, что блочный продукт содержит балластный полимер, полученный на глубоких стадиях превращения, а также с тем, что его измельчение криогенным способом вызывает частичную деструкцию. Полагаем, что оба эти фактора сказались на качестве конечного продукта. Таким образом, гидродинамические испытания показали преимущество методики осаждения перед криогенным измельчением.

Несмотря на то, что снижение гидродинамического сопротивления присадки, полученной по первому способу, уменьшилось на 7...10 %, эффективность ее остается достаточно высокой. Поэтому потребовались технико-экономические расчеты для окончательного выбора, которые показали, что производство АТП, полученной криогенным измельчением полимера, экономически более оправдано: себестоимость присадки, полученной методом осаждения, в 1,7 раза выше, чем присадки, полученной криогенным измельчением блочного полимера. В обоих случаях расчет производился для периодического производства с длительностью цикла в 2 ч.

Рассмотрим основные технологические стадии производства АТП.

Подготовка каталитического комплекса аналогична для обеих схем (рис. 2).

Суспензия катализатора ($TiCl_3$ в гептане) поступает из транспортного контейнера — 1 в стандартизатор — 2, откуда осуществляется отбор проб для

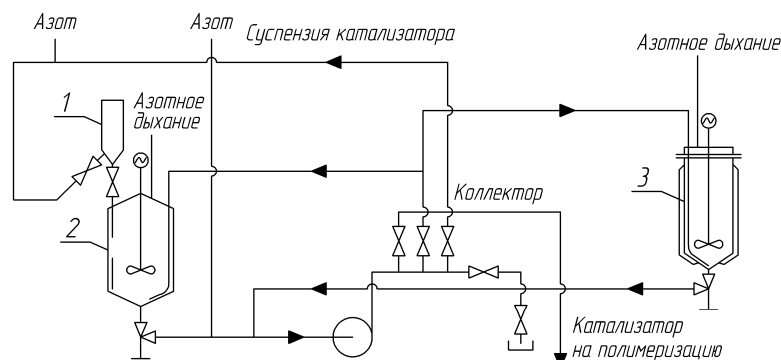


Рис. 2. Узел стандартизации МСК: 1) транспортный контейнер с суспензией катализатора; 2) стандартизатор; 3) мерник-термостат

определения в лаборатории точной концентрации $TiCl_3$ и активности катализатора. Точная дозировка $TiCl_3$ необходима, т. к. при незначительном ее снижении полимеризация может не пойти, а при увеличении — резко снизится молекулярная масса получаемого полимера и, как следствие, значение эффективности полученной АТП.

Узел полимеризации и осаждения приведен на рис. 3.

После начала полимеризации в реакторе — 1 и достижения рекомендуемой конверсии полимеризат перекачивается азотом в емкость для осаждения — 2, где происходит осаждение полимера и, как следствие, остановка процесса полимеризации на степени превращения, равной 7...10 %. Оптимально использовать 3 реактора и 2 емкости для осаждения.

При получении АТП методом криогенного измельчения узел полимеризации выглядит аналогично, также используются промежуточные емкости, из которых идет фасовка полимеризата по контейнерам, представляющим собой полиэтиленовые рукава, вставленные в тубусы диаметром 150 мм и длиной 1,54 м. Поскольку процесс полимеризации в данном случае не прекращается, необходимо

произвести расфасовку до момента, когда концентрация полимера превысит 7...10 %. Фасовка одновременно в 4 контейнера со скоростью перетекания 0,1 м/с позволяет расфасовать полимеризат, наработанный за один цикл, в течение 15 мин на двух линиях фасовки. Лабораторные исследования показали, что концентрация полимера достигает значения 10 % по истечении 30 ± 5 мин после начала полимеризации.

После узла полимеризации контейнеры-тубусы отправляются на склад на «дозревание» полимера в течение 2-х недель. Данное обстоятельство не позволяет получить готовую продукцию ранее указанного срока, что требует оснащения складского помещения эффективной приточно-вытяжной вентиляцией и стеллажами, позволяющими равномерно снимать тепло со всех контейнеров. Кроме того, возможна разгерметизация контейнеров и утечка содержимого при изначальной передозировке катализатора, что также должно учитываться при проектировании складского помещения.

После «вызревания» степень превращения мономеров составляет порядка 75...90 %, поэтому необходимо произвести дегазацию (рис. 4).

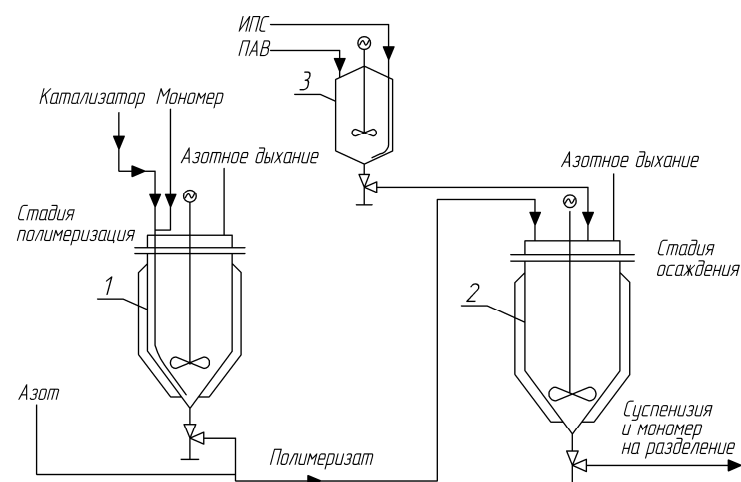


Рис. 3. Узел полимеризации: 1) реактор; 2) емкость для осаждения; 3) емкость для смешения ПАВ и ИПС

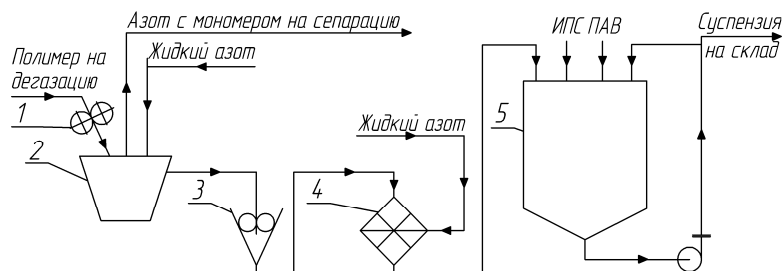


Рис. 4. Узел криогенного измельчения и приготовления суспензии: 1) валки; 2) узел дегазации; 3) конусная дробилка для предварительного измельчения (минимальный размер на выходе 40 мм); 4) дробилка для тонкого измельчения; 5) емкость для приготовления суспензии

Полимер, помещенный в полиэтиленовые рукава и извлеченный из тубусов, пройдя через валки – 1, поступает в узел дегазации – 2, затем на предварительное измельчение в дробилку – 3 и на тонкое измельчение в дробилку – 4, после чего в емкость – 5, снабженную центробежным насосом, где и производится непосредственное приготовление суспензии.

Для полимера, полученного методом осаждения, после приготовления суспензии необходимо провести отделение суспензии полимера от непрореагировавших мономеров (рис. 5).

Суспензия вместе с мономером поступает на двухступенчатую отмывку избытком ИПС в отстойник – 1, откуда отгружается в складские емкости. Мономер и ИПС проходят трехступенчатую водную отмывку в экстракторе – 2, после чего мономер отправляется на осушку в осушитель – 3, а ИПС и вода в ректификацию в колонну – 5.

Согласно вышеприведенным условиям, был произведен расчет расхода компонентов (включая стадию рецикла) в пересчете на 1 т готовой продукции (табл. 1).

Как видно из табл. 1, получение АТП методом осаждения проигрывает способу криогенного измельчения из-за крайне большой доли рециркулируемого мономера. Увеличение расхода дорогос-

тоящего катализатора в 15 раз вызывает основной рост себестоимости продукции.

Таблица 1. Расход сырья и объем рецикла отдельных компонентов для производства

Осаждение из раствора			Криогенное измельчение		
Наименование	Расход, кг	Рецикл, кг	Наименование	Расход, кг	Рецикл, кг
Основные компоненты					
Мономер	336,76	4110,64	Мономер	280,38	40,06
Кат. ком-плекс	165,91	–	Кат. ком-плекс	11,7297	–
МСК	1,8957	–	МСК	0,1342	–
ДЭАХ	10,140	–	ДЭАХ	0,7180	–
Нефрас С2	134,07	–	Нефрас С2	9,47	–
Дополнительные компоненты					
Азот газообразный	20,00	–	Азот газообразный	11,86	–
ИПС	700,85	10763,48	Азот жидкий	433,29	607,52
Азеотропная вода	95,57	1467,75	Масло техническое	662,16	–
Вода	318,07	35129,90	Стеарат кальция	56,34	–
Стеарат кальция	50,60	–	Пеногаситель	2,82	–
Пеногаситель	2,53	–	Кол-во упаковок	13 шт.	–

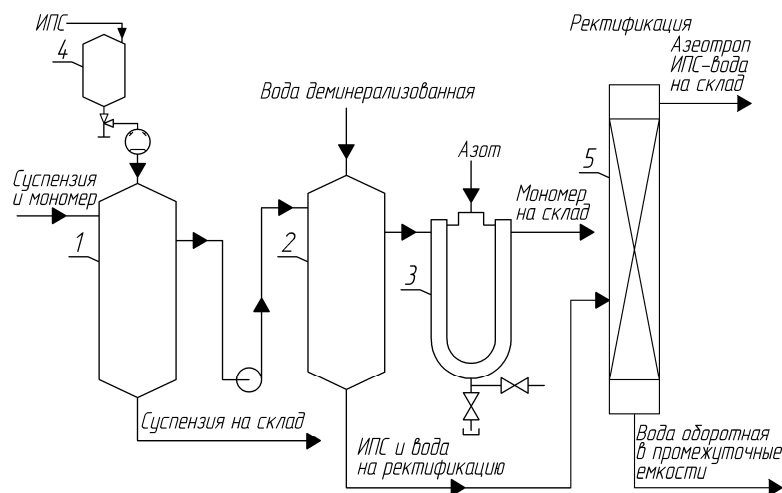


Рис. 5. Узел разделения мономера и суспензии после осаждения: 1) отстойник; 2) экстрактор; 3) осушитель мономера; 4) мерник ИПС; 5) ректификационная колонна

В табл. 2 и 3 приведены технические характеристики основных, перечисленных выше, технологических аппаратов.

Таблица 2. Технические характеристики технологических аппаратов для получения антитурбулентной присадки методом осаждения

Наименование	Объем, м ³	Кол-во	Диаметр вн., мм	Высота, мм	Толщина стенки, мм	Масса, кг
Стандартизатор МСК	1,25	1	1000	1260	10	344
Мерник-термостат ДЭАХ	1	1	800	1725	10	476
Мерник-термостат МСК	0,4	1	600	1215	12	283
Реактор	16	3	2200	3480	16	627
Емкость для смешения ПАВ и ИПС	0,8	1	800	1325	10	254
Промежуточная емкость	40	2	3000	4665	14	7618
Мерник ИПС	40	2	3000	4665	10	3682
Отстойник 1	80	1	3000	10330	20	11051
Отстойник 2	100	1	3000	13160	20	13169
Экстрактор	200	2	3400	20910	20	21956
Ректификационная колонна		1	1200	14200	8	4235
Складская емкость под суспензию	160	2	3200	18840	12	11213

Удельный расход энергии на 1 т антитурбулентной присадки, с учетом перемешивающих устройств, насосов, процесса дробления и ректификации, составил для метода осаждения 2214,5 МДж/т, для криогенного измельчения – 780,2 МДж/т.

Технико-экономические расчеты показали, что срок окупаемости производства, основанного на криогенном измельчении, при оптовой цене АТП в USD8000/т, составляет 1,5 года, тогда как

АТП, полученная осаждением из раствора, начинает окупаться за тот же срок только при цене USD18200/т.

Таблица 3. Технические характеристики технологических аппаратов для получения антитурбулентной присадки методом криогенного измельчения

Наименование	Объем, м ³	Кол-во	Диаметр вн., мм	Высота, м	Толщина стенки, мм	Масса, кг
Стандартизатор МСК	0,1	1	400	665	8	54
Мерник-термостат ДЭАХ	0,1	1	400	665	8	85
Мерник-термостат МСК	0,025	1	350	200	8	52
Реактор	1,25	3	1000	1260	14	766
Промежуточная емкость	2	2	1200	1370	14	1033
Аппарат фасовки РХМ-6	–	2	Производительность 240 уп./мин			
Дробилка для предварительного измельчения	2	2	Механическая конусная дробилка производительностью 600 кг/ч			
Дробилка для тонкого измельчения	2	2	Электроимпульсная дробилка [9, 10] производительностью 600 кг/ч			
Сосуд Дьюара	10	3	–	–	–	–
Складская емкость под суспензию	160	2	3200	18840	12	11213

Выводы

Проведено сравнение способов производства антитурбулентной присадки суспензионного типа к нефти и нефтепродуктам.

Оценена экономическая эффективность и технологическая привлекательность криогенного измельчения блочного полимера с последующим его введением в суспензионную среду по сравнению с осаждением полимера на ранней стадии полимеризации.

Показано, что блочная полимеризация снижает на порядок оборот органических жидкостей, а расход катализатора на основе Ti уменьшается в 15 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solvent free oil soluble drag reducing polymer suspension: pat. 5504131 USA. Fil. 12.04.95; Publ. 02.04.96.
2. Nonaqueous drag reducing suspensions: pat. 6172151 USA. Fil. 11.09.97; Publ. 12.01.01.
3. Неводные суспензии, используемые в качестве агентов, снижающих сопротивление течению, и способы производства таких суспензий: пат. 2297574 Рос. Федерация. Заявл. 07.06.02; Опубл. 20.04.07.
4. Способ получения агента снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей: пат. 2238282 Рос. Федерация. Заявл. 07.07.03; Опубл. 20.10.04.
5. Drag reducers for flowing hydrocarbons: pat. 5376697 USA. Fil. 21.06.93; Publ. 27.12.94.
6. Non-cryogenic process for grinding polyolefin drag reducing agents: pat. 6946500 USA. Fil. 17.12.02; Publ. 20.09.05.
7. Process for homogenizing polyolefin drag reducing agents: pat. 6894088 USA. Fil. 24.03.03; Publ. 17.05.05.
8. Process for preparing free-flowing pellets of polychloroprene and the resulting product: pat. 2879173 USA; Publ. 24.03.59.
9. Курец В.И., Несын Г.В., Филатов Г.П., Юшков А.Ю., Коновалов К.Б. Электроимпульсное разрушение глубоко охлажденных полимеров // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 4. – С. 103–106.
10. Устройство для разрушения полимерных материалов: пат. на полезную модель 90731 Рос. Федерация. Заявл. 05.10.09; Опубл. 20.01.10.

Поступила 22.03.2011 г.