

39. Пат. 2079514 Россия. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Г.Л. Сухих, В.Г. Бондалетов, В.М. Марейчев. Заявлено 07.04.1994; Опубл. 20.05.1997, Бюл. № 14.
40. Пат. 2076875 Россия. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / В.Г. Бондалетов и др. Заявлено 29.11.1994; Опубл. 10.04.1997, Бюл. № 10.
41. Пат. 2109762 Россия. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Г.Л. Сухих и др. Заявлено 29.11.1994; Опубл. 27.04.1998, Бюл. № 12.
42. Леоненко В.В. и др. Полимерные модификаторы для нефтяного битума из жидких продуктов пиролиза // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1997. – № 11. – С. 27–29.
43. Новоселова Л.Ю. Каталитические системы Циглера-Натта для синтеза тёмных нефтеполимерных смол // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1999. – № 1. – С. 22–25.
44. Фитерер Е.П. и др. Исследование взаимодействия некоторых фракций пироконденсата с каталитической системой $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 10. – С. 101–104.

УДК 665.7.038:547.313

АНТИТУРБУЛЕНТНАЯ ПРИСАДКА СУСПЕНЗИОННОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ ВЫСШИХ α -ОЛЕФИНОВ

Г.В. Несын, Ю.В. Сулейманова, Н.М. Полякова, Г.П. Филатов

Томский политехнический университет
E-mail: nesyn@yahoo.com

Анализируются закономерности поведения в турбулентном режиме течения полимерных нефтерастворимых присадок, используемых для увеличения пропускной способности нефтепроводов, обсуждаются критерии качества антитурбулентных присадок к нефти, представлена лабораторная технология получения присадки суспензионного типа на основе высших поли- α -олефинов.

Трубопроводный транспорт нефти – важнейшая составляющая нефтехимического комплекса России в силу специфики географии нефтяных месторождений и рынка потребления углеводородного сырья. Применение антитурбулентных присадок является гораздо менее затратным способом увеличения пропускной способности нефтепроводов, чем строительство новых, либо расширение (лупингование) старых. В условиях роста добычи нефти разработка эффективных агентов снижения ее гидродинамического сопротивления является актуальной задачей. Введение их в поток в концентрациях порядка 10...30 г на одну тонну нефти позволяет увеличивать пропускную способность нефтепроводов на 15...25 % в зависимости от диаметра.

Разработка эффективных агентов снижения сопротивления углеводородных жидкостей напрямую связана с исследованием закономерностей поведения разбавленных растворов полимеров в турбулентном режиме течения. Изучение влияния таких факторов, как молекулярная масса M и химический состав полимера, его концентрация C и конформационное состояние в разбавленном растворе, даёт представление о феноменологии эффекта снижения гидродинамического сопротивления (эффекта Томса), что, в свою очередь, позволяет результативно его применять.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были выбраны полиоктен и октен-деценовый сополимер – полиме-

ры ряда высших поли- α -олефинов. Полимеризацию проводили в среде углеводородного растворителя [1] или в массе мономера [2], используя микросферический трихлорид титана МСК в качестве инициатора и диэтилалюминийхлорид в качестве сокатализатора.

Величину гидродинамического сопротивления измеряли на турбулентном реометре капиллярного типа (рис. 1).

Основными его элементами являются цилиндр, капилляр и приёмник. Жидкость заливали в цилиндр и давлением газа создавали турбулентный поток через капилляр. В верхней и нижней частях приёмника находились оптоэлектронные пары. Коллимированный световой поток в промежутке светодиода-фотодиода реагировал на прохождение мениска жидкости. При этом нижний оптоэлектронный датчик включал электронный секундомер, а верхний его выключал. Снижение гидродинамического сопротивления DR рассчитывали по формуле:

$$DR = \frac{\lambda_0 - \lambda_p}{\lambda_0} = \frac{t_0^2 - t_p^2}{t_0^2},$$

где λ – коэффициент гидродинамического сопротивления, t – время истечения фиксированного объёма жидкости через капилляр, индексы 0 и p относятся к чистому растворителю и раствору полимера соответственно. Разбавленный раствор полимера в турбулентном режиме течёт быстрее растворителя, так что дробь имеет величину меньше единицы. Поэтому DR принято выражать в процентах.

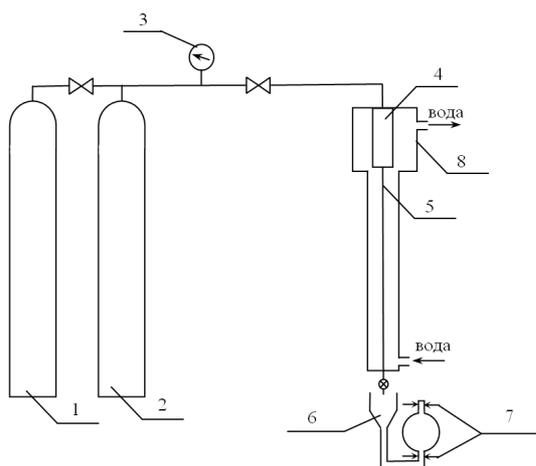


Рис. 1. Схема турбулентного реометра: 1) баллон со сжатым азотом; 2) ресивер; 3) манометр; 4) цилиндр; 5) капилляр; 6) приёмник; 7) оптоэлектронные пары; 8) термостатирующая рубашка

Сравнение концентрационных кривых для разных образцов даёт общее представление, который из них более активен в снижении гидродинамического сопротивления. Для более точной оценки активности полимера данные концентрационной зависимости DR представляли в виде функции C/DR от C (рис. 2). Эта зависимость линейна в области малых концентраций полимера.

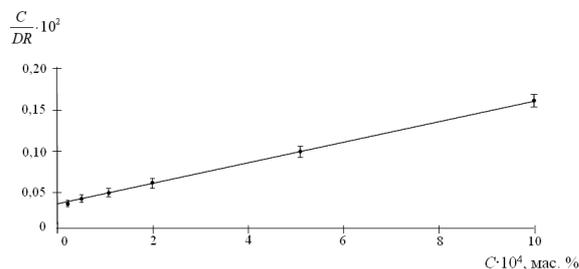


Рис. 2. Концентрационная зависимость C/DR для полиоктена в гептане

Экстраполируя прямую к нулевой концентрации, получали характеристическое значение $[C/DR]$, откуда находили эффективность полимера f :

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{C}{DR} = [C/DR] = 1/f.$$

Таким образом, f есть величина снижения гидродинамического сопротивления раствора полимера на единицу концентрации при его бесконечном разбавлении.

Обсуждение результатов

Ранее было установлено, что любые факторы, вызывающие увеличение размеров макромолекул в растворе, положительно сказываются на способности полимера оказывать снижение гидродинамического сопротивления в турбулентном режиме течения. В качестве таких факторов могут выступать химический состав полимера, природа растворителя и молекулярная масса M полимера. Необходи-

мыми условиями эффективного снижения гидродинамического сопротивления являются хорошая растворимость полимера в жидкости и высокое значение M . При прочих равных условиях, величина M оказывает наиболее значительное влияние на способность полимера снижать гидродинамическое сопротивление, — чем больше M , тем меньше концентрация, необходимая для достижения данного уровня DR . Отметим, что для данных гидродинамических условий существует пороговое значение M , ниже которого полимер вообще не активен в снижении гидродинамического сопротивления. Критическая степень полимеризации, начиная с которой виниловые полимеры оказывают снижение сопротивления, как правило, не ниже 5000.

Из широкого круга нефтерастворимых полимеров высшие поли- α -олефины получили наибольшее распространение в качестве агентов снижения гидродинамического сопротивления нефти и нефтепродуктов. Тому есть две главные причины: во-первых, полимеризация высших α -олефинов на катализаторах Циглера-Натта в определённых условиях даёт сверхвысокомолекулярные, а следовательно, высокоэффективные полимеры; во-вторых, стоимость этих полимеров относительно невысока.

С целью получения эффективных присадок для увеличения пропускной способности нефтепроводов был проведен ряд экспериментов. Присадка растворного типа «Виол», например, была получена сополимеризацией октена и децена в присутствии МСК в качестве инициатора [1] в среде гептановой фракции прямогонного бензина при 269 К. Продукт полимеризации содержал около 10 % полимера и представлял собой вязкую, почти желеобразную жидкость. В результате промышленных испытаний на нефтепроводе диаметром 800 мм было зарегистрировано 23 % снижение гидродинамического сопротивления при концентрации присадки «Виол» 80 г на одну тонну нефти [3], что в пересчёте на чистый полимер составляло около 8 г на тонну нефти.

В процессе наработки и испытаний обнаружился ряд недостатков присадки растворного типа: во-первых, механизм полимеризации высших α -олефинов в растворе таков, что сверхвысокомолекулярный полимер получается лишь на начальной стадии полимеризации и её приходится прерывать при 25 % конверсии мономера [4], поскольку дальнейшая полимеризация приводит к образованию балластного полимера, не активного в снижении гидродинамического сопротивления.

Во-вторых, содержание полезного вещества в присадке растворного типа не может превышать 10...12 %, иначе композиция теряет текучесть, возникают трудности с её закачкой в трубопровод. Поэтому транспортные издержки являются сдерживающим фактором в применении таких присадок, особенно на больших расстояниях от места их производства.

Свободны от этих недостатков присадки суспензионного типа. Их приготовление включает поли-

меризацию высших α -олефинов в массе мономера [2, 5], затем полученный каучукоподобный полимер измельчают при криогенных температурах и готовят суспензию измельченного полимера в водной или спиртовой средах [6, 7]. Содержание полимера в присадках суспензионного типа можно увеличивать в 2...3 раза по сравнению с растворными; соответственно уменьшаются и транспортные издержки. Кроме того, процедура заправки суспензионных присадок в нефтепровод проще, чем растворных, из-за того, что суспензии обладают меньшей вязкостью.

Однако главным преимуществом суспензионных присадок является то, что их основой служит более качественный полимер, полученный блочной полимеризацией. Изучая растворную полимеризацию высших α -олефинов, мы убедились, что с увеличением концентрации мономера в реакционной смеси при прочих равных условиях возрастает молекулярная масса продукта и его способность снижать гидродинамическое сопротивление. На рис. 3 представлены данные по снижению гидродинамического сопротивления для образцов, полученных при различном исходном содержании мономера.

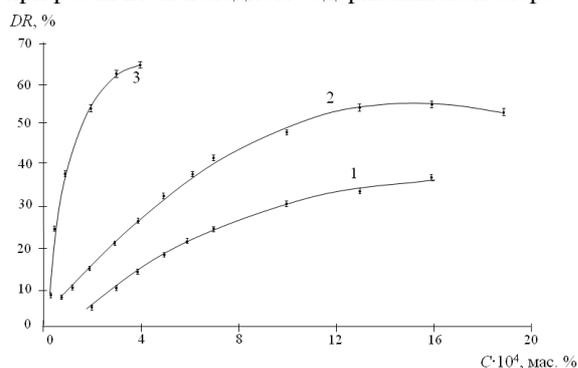


Рис. 3. Концентрационная зависимость эффекта снижения гидродинамического сопротивления образцов полигексена, полученных при различных исходных концентрациях мономера, об. %: 1) 10; 2) 15; 3) 98

Как следует из рис. 3, образец, полученный при 98 % концентрации мономера (2 % приходится на растворитель, в котором содержатся катализатор и сокатализатор), существенно превосходит по качеству образцы, полученные растворной полимеризацией. Полимеризация в массе мономера, таким образом, является оптимальной для получения сверхвысокомолекулярных продуктов.

Кроме того, мы обнаружили, что на протяжении всего процесса полимеризации 1-октена в массе, вплоть до самых глубоких степеней превращения P , происходит увеличение M продукта, на что указывает монотонное увеличение эффективности полиоктена в гептановом растворе (рис. 4).

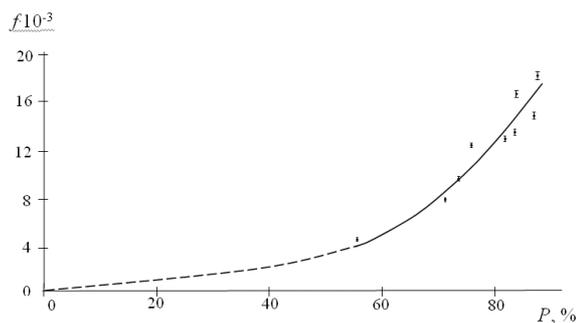


Рис. 4. Зависимость эффективности полиоктена, определенной в гептане, от глубины блочной полимеризации 1-октена

Это позволяет предположить, что в условиях блочной полимеризации 1-октена в присутствии МСК в качестве инициатора отсутствует обрыв цепи, т.е. реализуются условия «живой» полимеризации. Это предопределяет не только отсутствие балластного полимера, но и постоянное наращивание качества продукта с увеличением глубины превращения мономера.

Реакция полиприсоединения алкенов сопровождается значительным выделением тепла, поэтому реакция полимеризации высших α -олефинов в массе на глубоких стадиях превращения сопровождается местными перегревами из-за высокой вязкости среды. Повышение температуры реакции всегда приводит к снижению M продукта, поэтому для успешного осуществления блочной полимеризации мы подбирали концентрацию инициатора и геометрию реактора таким образом, чтобы обеспечивался эффективный теплоотвод процесса. Максимальная конверсия мономера достигала в наших экспериментах 90 %.

Получение каучукоподобных материалов в дисперсном состоянии всегда представляло собой непростую задачу. Идеальным случаем является проведение эмульсионной либо суспензионной полимеризации, когда дисперсный эластомер получают сразу в процессе полимеризации. Однако в литературе не описана ни эмульсионная, ни суспензионная полимеризация высших α -олефинов на металлоорганических катализаторах. Дело в том, что проведение этих процессов предполагает, что мономер не смешивается с дисперсионной средой, т.е. мономер и среда должны существенно различаться по полярности. Однако любые соединения, содержащие гетероатом в больших концентрациях, дезактивируют катализаторы Циглера-Натта, так что проведение гетерофазной полимеризации высших α -олефинов не представляется возможным.

Распространенным способом измельчения эластомеров является их дробление при криогенных температурах, т.е. ниже температуры стеклования полимера. Для измельчения используют мельницы ударного типа. В своей технологии мы применили новый способ измельчения эластомеров — метод электроимпульсной дезинтеграции, разработанный в ТПУ [8]. Суть его в следующем: куски по-

лимера размером 2...4 см помещали в специальную камеру, заливали жидким азотом, выдерживали некоторое время для охлаждения и пропускали через смесь высоковольтный разряд. Разряд, проходя через полимер либо создавая ударную волну в среде жидкого азота, измельчал образец. Днищем камеры служило сито с ячейками определённого размера. Подавая определённое количество импульсов, добивались заданного размера частиц образца.

Чтобы полимерная крошка не слипалась при нагревании до температуры окружающей среды, её сразу смешивали с дисперсионной средой (вода, изопропанол или водно-спиртовая смесь), содержащей поверхностно-активное соединение на основе солей высших жирных кислот. Для предотвращения расслаивания суспензии в композицию добавляли загуститель для дисперсионной среды: поливинилацетат или поливинилбутираль – для спиртовой среды, полиакриламид, полиэтиленоксид или карбоксиметилцеллюлозу – для водной. Содержание полимерной крошки в такой суспензии можно доводить до 35 %. При этом она сохраняет текучее состояние, что позволяет проводить её закачку в нефтепровод. Полимерная присадка, приготовленная по указанной технологии, получила название «Альфакаучук», на неё составлены технические условия ТУ 2211-044-02069303-2003.

На рис. 5 приведены результаты сравнительных испытаний в лабораторных условиях антитурбулентных присадок суспензионного типа: «Альфакаучук» и «Liquidpower» компании «СопосоPhillips».

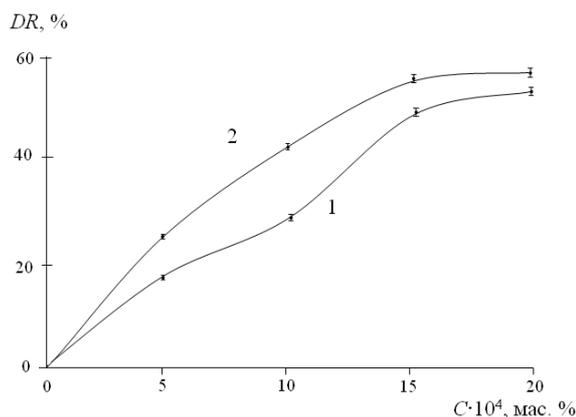


Рис. 5. Зависимость величины снижения гидродинамического сопротивления гептана от концентрации присадки: 1) «Альфакаучук», 2) «Liquidpower»

Из рис. 5 следует, что присадка «Альфакаучук» лишь незначительно уступает по своему качеству импортной.

Таким образом, анализ закономерностей поведения в турбулентном режиме течения разбавленных растворов полимеров на основе высших α -олефинов позволил выявить критерии качества антитурбулентных присадок к нефти, получить сверхвысокомолекулярный продукт полимеризацией высших α -олефинов в массе и разработать лабораторную технологию получения антитурбулентной присадки суспензионного типа для увеличения пропускной способности нефтепроводов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2075485 РФ. МПК⁶ C08F 10/14, 4/652, F17D 1/17. Способ получения агента снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей / Г.В. Несын, А.Г. Постоев, В.Л. Кузнецов, В.Н. Манжай и др. – Заявл. 10.03.1994; Опубл. 20.03.1997, Бюл. № 8.
2. Несын Г.В., Манжай В.Н., Гареев М.М., Полякова Н.М. и др. Промышленные испытания полимерной добавки «Виол», снижающей гидродинамическое сопротивление нефти // Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 5–6. – С. 81–82.
3. Несын Г.В., Манжай В.Н., Илюшников А.В. Промышленный синтез и оценка гидродинамической эффективности потенциальных агентов снижения сопротивления в нефтепроводах // Инженерно-физический журнал. – 2003. – Т. 76. – № 3. – С. 142–146.
4. Pat. 6172151 USA. IPC⁷ C08J 005/05, 005/06. Nonaqueous Drag Reducing Suspension / R.L. Johnston, Y.N. Lee. – Fil. 11.09.1997; Publ. 09.01.2001.
5. Пат. 2238282 РФ. МПК⁷ C08F 10/14, 4/642. Способ получения агента снижения гидродинамического сопротивления углеводородных жидкостей / Г.В. Несын. – Заявл. 07.07.2003; Опубл. 20.10.2004, Бюл. № 29, Ч. II.
6. Pat. 4837249 USA. IPC⁴ B05D 005/08. Rapid dissolving polymer compositions and uses therefore / D.P. O'Mara, A.F. Hadermann, J.C. Trippe. – Fil. 16.11.1987; Publ. 06.06.1989.
7. Pat. 4826728 USA. IPC⁴ B32B 009/10, 025/16, 027/00. Rapid dissolving polymer compositions and uses therefore / D.P. O'Mara, A.F. Hadermann, J.C. Trippe. – Fil. 16.11.1987; Publ. 02.05.1989.
8. Курец В.И., Усов А.Ф., Цукерман В.А. Электроимпульсная дезинтеграция материалов. – Апатиты: Изд-во Кольского научн. центра РАН, 2002. – 324 с.