ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/388

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕЙ С ПОЛИМЕРНЫМИ ПРИСАДКАМИ

Лоскутова Ю.В., Юдина Н.В.

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Вязкостно-температурные свойства парафинистых нефтей можно значительно улучшить введением полимерных присадок, блокирующих формирование гелеобразной жесткой трехмерной структуры из взаимосвязанных кристаллов парафина [1]. Механизм действия присадок определяется их строением, где одна часть макромолекулы представлена углеводородной цепью, другая часть содержит полярные группы. Из-за сложности строения и состава нефтей, особенностей добычи и транспорта подбор эффективных депрессорных присадок проводят в лабораторных условиях. В работе представлены исследования по влиянию строения полимерных депрессорных присадок на антиокислительную активность и структурно-механические свойства высокопарафинистых нефтей.

О глубоких структурных превращениях в нефтяных системах при воздействии внешних факторов можно судить по изменению кинетических характеристик нефтяных ингибиторов окисления (ИО), к которым относятся соединения с функциональными группами, имеющими подвижный атом водорода. В качестве реакционных центров в нефтяных смолах и асфальтенах обычно выступают свободные радикалы и функциональные группы в ареновых, циклоалкановых и гетероциклических структурах [2].

К параметрам, определяющим поведение нефтяной системы в окислительно-восстановительных реакциях, относится стандартный электродный потенциал, абсолютные значения которого зависят как от метода определения, так и от природы исследуемых объектов. Вольтамперометрический метод определения антиоксидантной активности (АОА) отличается высокой чувствительностью к присутствию в жидкой среде кислорода и его активных радикалов, что позволяет рассчитывать АОА нефтеподобных объектов, используя в качестве модельной системы процесс электровосстановления кислорода в отсутствие или присутствии различных ИО [3].

В работе проводили исследования на нефтях Н1, Н2 и Н3, характеризующихся повышенными температурами застывания T_z и высокой долей парафиновых углеводородов (ПУ). Содержание смолисто-асфальтеновых компонентов (САК) в нефтях Н1 и Н3 составляет 3,5 и 2,5 % мас. соответственно, 8,8 % мас. – в смолистой Н2. Полимерные присадки-депрессоры D1, D2 и D3 вводили в нефти в концентрации 0,05 % мас. при комнатной температуре. АОА определяли на анализаторе НПП «Полиант» (г. Томск), температуру застывания T_z и динамическую вязкость η на приборе «Кристалл» (г. Томск). Концентрацию анализируемого вещества в фоновом электролите (0,1М раствор NaClO_4 в смеси толуол:этанол (1:1) в ходе измерения АОА варьировали от 0,1 до 0,25 г/л.

Присадки отличаются как по величине начальных значений кинетического критерия K , так и поведением с ростом концентрации в фоновом электролите: критерий K для присадок D1 и D2 изменяется незначительно, для D3, напротив, резко снижается, что может быть связано с наличием в структуре активных функциональных групп (рис. 1 а).

Величина критерия K нефтей также стабильно понижается с ростом концентрации в фоновом электролите (рис. 1 б, в), но только для малосмолистой нефти Н3 (ПУ=11 % мас.) рост концентрации в растворе сопровождается резким снижением значения K (рис. 2 в). Изменение значения критерия K после ввода в нефть присадок свидетельствует о появлении в нефтяной системе новых ассоциатов с большей или меньшей реакционной активностью. Так добавка присадки D1 сопровождается ростом реакционной активности нефти, а присадки D2, напротив, снижает скорость окислительно-восстановительного процесса. Максимальное увеличение критерия K происходит после ввода присадки D3 в нефть Н1.

Рис. 1. Зависимость критерия K от концентрации образца в фоновом электролите для (а) присадок; (б) нефти Н1 и (в) нефти Н3 после ввода присадок

Результаты изучения влияния присадок на вязкостно-температурные свойства нефтей представлены на рис. 2.

Рис. 2. Вязкостно-температурные зависимости нефти (а) Н1, (б) Н3 и (в) изменение температуры застывания нефтей после ввода присадок

Ввод присадки D2 на основе блоксополимера алкилзамещенных оксиэтилена с этилендиамином приводит к увеличению вязкости η и температуры застывания T_z нефтей. Присадки D1 и D3, полимерной основой которых являются поли(алкил)метакрилаты, снижают η и T_z : после ввода присадки D1 наибольшая депрессия вязкости при различных температурах (25 – 40 %) наблюдается для малосмолистой нефти Н1, максимальное снижение T_z для смолистой нефти Н2 составило 20,8 $^{\circ}\text{C}$. Эффективность депрессорного действия присадки D3 остается высокой как на малосмолистых нефтях Н1 и Н3 (снижение вязкости на 25 – 30 %), так и для смолистой нефти Н2 (вязкость снижается на 50 %). При этом для Н1 и Н3 температура застывания сдвигается в низкотемпературную область на 6,3 и 10,9 $^{\circ}\text{C}$, соответственно, и на 23,7 $^{\circ}\text{C}$ для нефти Н2. Присадка D3 синтезирована на основе новых упорядоченных амфифильных азотсодержащих полимеров (поли(алкил)метакрилатов, модифицированных додециламином) в результате совместных работ ИХН СО РАН (г. Томск) и ДПИ НГТУ, г. Дзержинск [4].

Литература

1. Lopes-da-Silva J. A., Coutinho João A. P. Analysis of the Isothermal Structure Development in Waxy Crude Oils under Quiescent Conditions // *Energy&Fuels*. 2007. V. 21. P. 3612-3619.
2. Лоскутова Ю.В., Сизова Н.В., Юдина Н.В. Изменение в магнитном поле антиоксидантных и парамагнитных свойств смолисто-асфальтеновых компонентов нефти // *Нефтехимия*. 2005. Т. 45. № 2. С. 146-150.
3. Короткова Е.И. Вольтамперометрический способ определения активности антиоксидантов//*ЖФХ*. 2000. Т. 74. № 9. С. 1704-1706.
4. Litvinets I.V., Prozorova I.V., Yudina N.V., Kazantsev O.A. Effect of ammonium containing polyalkyl acrylate on the rheological properties of crude oils with different ratio of resins and waxes//*J. Petrol. Sci. Eng*. 2016. V. 146. P. 96-102.