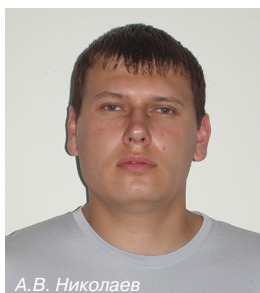




В.С. Диденко



А.В. Николаев

Некоторые молекулярные характеристики полимерных модификаторов как критерии их потенциальной депрессорной активности в среде парафинистых нефтей

Some Molecular Characteristics of Polymeric Modifiers as Criteria of Their Potential Depressant Activity in Waxy Crude

А.В. Николаев, В.С. Диденко, Л.М. Трейгер, ОАО «Институт по проектированию и исследовательским работам в нефтяной промышленности «Гипровостокнефть»

A. Nikolaev, V. Didenko, L. Treiger

Аннотация

Изложен подход авторов к вопросу прогнозирования эффективности действия полимерных модификаторов парафиновых кристаллов как депрессаторов структурно-механических свойств парафинистых нефтей с позиций явлений конформационного перехода при взаимодействии макромолекул и кристаллизующихся *n*-парафинов, их взаимной молекулярно-термодинамической совместимости в соответствии с теорией Гильдебранда – Скетчарда, средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения модификаторов

Abstract

The articles sets forth authors' approach for forecast of polymeric wax crystal modifiers' efficiency as depressor of waxy crude structural and mechanical properties from the point of view of conformation transition phenomena during interaction of macromolecules and crystallizing *n*-paraffins, their mutual molecular-thermodynamic compatibility (in accordance with Hildebrand-Sketchard theory), average molecular weight and modifiers' molecular-weight distribution

Применение правильно подобранных депрессорных присадок, предназначенных для использования в процессе перекачки парафинистых нефтей, обеспечивает снижение вязкости, предела текучести и температуры застывания транспортируемой среды. Полученная депрессия структурно-механических

свойств дает возможность снизить энергозатраты на перекачку, увеличить длительность безопасного периода простоя остановленного трубопровода и улучшить условия возобновления перекачки после ее остановки.

В качестве активной действующей основы большинства имеющихся на рын-



ке депрессорных присадок используются полимерные соединения, которые по механизму депрессирующего действия представляют собой модификаторы кристаллов n-парафинов (парафинов нормального строения). Наибольшее распространение среди полимерных модификаторов получили сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВ).

В отсутствие модификатора структурообразование в нефтях и нефтепродуктах выглядит следующим образом. При достаточно высоких температурах в парафинистых углеводородных системах n-парафины находятся преимущественно в истинно растворенном состоянии. По мере охлаждения и приближения к температуре насыщения раствора парафином образуются жидкокристаллические скопления молекул n-парафинов, выступающие в качестве зародышей центров твердофазной кристаллизации. При дальнейшем понижении температуры образуются первые твердые кристаллы, возникает коллоидно-дисперсное состояние, суспензия, появляются крупные кристаллы, которые между собой связываются с построением прочной непрерывной пространственной структуры, иммобилизующей жидкую фазу.

При введении в среду работоспособного полимерного модификатора происходит взаимодействие его алкильных групп с молекулами n-парафинов, приводящее к сокристаллизации и видоизменению складывания кристаллов с устранением (или существенным снижением масштабности) процесса образования прочной системы межкристаллических связей. В этом случае достижение уровня структурообразования, отвечающих отсутствию в среде модификатора, смещается в область более низких температур.

По поводу обоснованности употребления понятия «сокристаллизация» в

отношении модификации парафиновых кристаллов отметим, что хотя данные некоторых исследований подвергают сомнениям механизм сокристаллизации n-парафинов и полимерных молекул (кроме того, известно об энергетической невыгодности внедрения макромолекулы в объем идеального кристалла), в то же время «сокристаллизационная» модель не предполагает простой объемной сокристаллизации и основывается на представлениях о взаимодействии макромолекул модификатора с зародышами кристаллов, центрами кристаллизации и растущими кристаллами, следствием чего считается эффект блокирования роста кристаллов в длину и ширину, образование множества мелких кристаллов с пониженным отношением поверхность/объем (за счет перехода морфологии кристаллов от тонких ленточных форм в отсутствие модификатора к утолщенным формам в его присутствии) и предотвращение срастания кристаллов в прочную пространственную структуру. Перечисленные проявления невозможны без вхождения макромолекул, по крайней мере, в поверхностный слой кристаллов, так что в целом комплекс процессов взаимодействия макромолекул модификатора с кристаллизующимися n-парафинами, по нашему мнению, вполне допустимо называть сокристаллизацией.

В качестве базиса при рассмотрении происхождения депрессорного эффекта и механизма модификации кристаллов нами используется представление о том, что действие модификатора проявляется в том случае, если n-парафин изначально находится в растворенном виде, и что при понижении температуры происходит образование 2D-, а затем 3D-упорядоченных ассоциаций парафиновых молекул с включениями модификатора. В рамках этой схемы централь-



ное место занимает известное явление конформационного перехода: молекулы *n*-парафинов, представляющие собой в растворах разнообразные свернутые конформации, при температурах, близких к температуре насыщения, переходят в развернутую трансизомерную форму, характерную для жидкокристаллического (2D-упорядоченного) и твердокристаллического (3D-упорядоченного) состояний. При одновременном нахождении *n*-парафинов и алкильных групп модификатора в виде трансизомерных конформаций взаимодействие между ними происходит в наибольшей степени. Таким образом, при определенных температурных условиях алкильные группы модификатора принимают наиболее благоприятную форму для образования совместной с *n*-парафинами кристаллической решетки, в результате чего становится возможным формирование модифицированных кристаллов, которым свойственна низкая предрасположенность к участию в процессе структурообразования. Вместе с тем для получения высоких величин депрессорного эффекта желательно, чтобы температурный диапазон, характерный для появления трансизомерных конформаций алкильных групп модификатора, перекрывался не только с температурами образования твердых кристаллов *n*-парафинов, но и с областью существования жидкокристаллического состояния *n*-парафинов в растворе.

Следует добавить, что входящие в структуру макромолекул боковые алкильные группы с содержанием 27-ми и более атомов углерода могут находиться в жидкой фазе только в виде свернутых конформаций, то есть у полимеров с углеводородными звеньями такой длины а priori отсутствует способность к проявлению депрессорных свойств [1]. Это замечание представляется довольно су-

щественным с практической точки зрения и должно учитываться при выборе активной действующей основы депрессорной присадки.

Наряду с важностью условия склонности алкильных групп полимерных модификаторов к приобретению трансизомерных конформаций вблизи температуры насыщения нефти парафином большое значение имеют следующие факторы, оказывающие влияние на эффективность модификаторов и величину синергетического эффекта при их различных сочетаниях:

- «совместимость» кристаллизующегося парафина и полимерного модификатора, выраженная через квадрат разности их параметров растворимости по Гильдебранду – Скетчарду;
- средняя молекулярная масса модификатора (часто оцениваемая через индекс расплава);
- молекулярно-массовое распределение модификатора (ширина распределения и вид рельефа кривой распределения).

Рассмотрим далее роль каждого из этих факторов.

Параметр совместимости

При реализации взаимодействия полимерных молекул модификатора с формируемыми кристаллами *n*-парафинов высока вероятность возникновения энергетических (термодинамических) и стерических затруднений (по отношению к взаимодействию), предопределяющих недостаточное нарушение режима роста кристаллов *n*-парафинов, поэтому на итоговую степень сокристаллизации и, соответственно, на степень снижения прочности пространственной структуры решающее влияние может оказывать склонность полимера к встраиванию в жидкокристаллические скопления *n*-парафинов с дальнейшим переходом при



понижении температуры в твердое сокристаллизованное состояние. Отсюда вытекает вывод о необходимой близости параметров растворимости Гильдебранда кристаллизующегося парафина и полимерного модификатора для получения наиболее высоких показателей депрессорного эффекта.

В основу молекулярно-термодинамической теории растворимости Гильдебранда – Скетчарда положено понятие «плотность энергии когезии», представляющее собой отношение энергии испарения вещества к его мольному объему $E_{исп}/V_m$. В качестве величины, характеризующей растворимость, используется параметр растворимости Гильдебранда δ – квадратный корень из плотности энергии когезии:

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{исп}}{V_m}}, \quad \sqrt{\text{МПа}} \quad (\sqrt{\text{МДж/м}^3}). \quad (1)$$

Согласно теории Гильдебранда – Скетчарда объемная теплота молекулярного смешения двух компонентов пропорциональна их мольно-объемным долям φ и квадрату разности их параметров растворимости $(\delta_1 - \delta_2)^2$:

$$\Delta H = \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (2)$$

Поскольку тепловой эффект молекулярного смешения должен быть не слишком большим, чтобы не препятствовать смешению, то и величина $(\delta_1 - \delta_2)^2$, называемая параметром совместимости, должна быть малой. В предельном случае, когда $(\delta_1 - \delta_2)^2 = 0$, смешение определяется только энтропийным фактором. Если значения δ двух веществ приблизительно равны друг другу, то эти вещества будут смешиваться (взаимно растворяться).

В то время как энергия испарения применительно к полимерным соеди-

нениям без введения дополнительных оговорок лишена смысла, плотность энергии когезии не является величиной, обязательно связываемой с процессом испарения, и служит мерой энергонасыщенности единицы объема, отражая при этом суммарные силы межмолекулярного взаимодействия. Однако если параметр растворимости испаряющихся веществ можно получить по определению на основе энергии (то есть теплоты) их испарения, то для полимеров имеются специальные косвенные приемы вычисления этого параметра.

Молекулярная масса

Молекулярная масса является важной молекулярной характеристикой, определяющей (а) растворимость и (б) в целом работоспособность депрессаторов полимерной природы в различных углеводородных системах. С увеличением общей молекулярной массы и молекулярной массы алкильных групп, содержащихся в макромолекулах, растворимость модификаторов падает. С другой стороны, полимеры и сополимеры, зарекомендовавшие себя как хорошие депрессорные присадки к дизельным топливам, неэффективны (или малоэффективны) в нефтях и мазутах, и лишь при увеличении их молекулярной массы, а в некоторых случаях и длины алкильных групп, они начинают проявлять депрессорную активность в составе нефтей и мазутов.

Если говорить о сополимере этилена с винилацетатом, то в качестве депрессаторов для нефтей (а также в качестве ингибиторов асфальто-смоло-парафиновых отложений) обычно используются продукты со среднечисленной молекулярной массой от 10000 до 30000 Дальтон. На рисунке 1 показаны зависимости депрессии температуры застывания и эффективности ингибирования парафи-



новых отложений от молекулярной массы СЭВ для ряда нефтей [2]. Приведенные кривые отчетливо демонстрируют существование оптимальной молекулярной массы модификатора, при которой обеспечивается максимальное снижение температуры застывания и количества парафиновых отложений. Можно также видеть, что закономерности изменения этих двух показателей носят в основном симбатный характер.

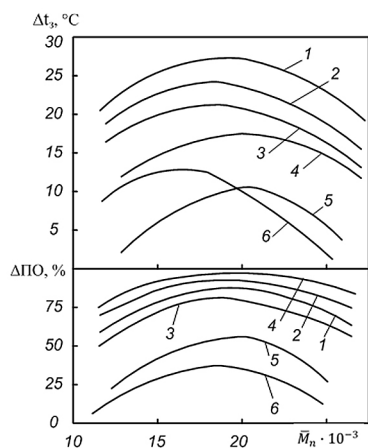


Рисунок 1 – Влияние среднечисленной молекулярной массы СЭВ (дозирование 0,02%) на снижение температуры застывания Δt_3 и эффективность предотвращения парафиновых отложений $\Delta ПО$ для нефтей различных месторождений [2]. Месторождения: 1 – Усинское, 2 – Возейское Д₂, 3 – Покровское, 4 – Северный Возей, 5 – Возейское С₂, 6 – Харьковское

Определение молекулярной массы полимера не всегда может быть доступно, поэтому в ряде случаев в лабораторной и инженерной практике прибегают к использованию легко определяемого условного показателя – «индекса расплава», который является величиной, зависящей от молекулярной массы полимера. Этот показатель представляет собой количество расплавленного полимера, выдавливаемого через калиброванный капилляр в течение 10 минут в строго оговоренных по температуре и нагрузке условиях. Размерность индекса

расплава – г/10 мин, используемые обозначения – MFI (Melt Flow Index), ПТР (показатель текучести расплава). Математическая аппроксимация взаимосвязи этих величин имеет общий вид

$$\bar{M}_n = a - b \log MFI. \quad (3)$$

В таблице 1 приведены данные, показывающие примерную связь между индексом расплава и среднечисленной молекулярной массой сополимера этилена с винилацетатом.

Таблица 1 – Связь между индексом расплава и среднечисленной молекулярной массой СЭВ [1]

Индекс расплава, г/10 мин	\bar{M}_n , Да
2	32000
20	24000
200	19000
400	1300

Молекулярно-массовое распределение (ММР)

Ввиду той или иной степени полидисперсности макромолекул (полимолекулярности), присущей подавляющему большинству синтетических полимеров, не менее важной характеристикой полимерных модификаторов является молекулярно-массовое распределение.

В данном аспекте следует отметить, что различные принципы усреднения молекулярной массы полимера дают среднечисленную \bar{M}_n , среднемассовую \bar{M}_w и z -среднюю \bar{M}_z (а также $(z + n)$ -среднюю \bar{M}_{z+n}) молекулярные массы:

$$\bar{M}_n = \int_0^{\infty} \frac{F(M)}{M} dM; \quad (4)$$

$$\bar{M}_w = \int_0^{\infty} F(M) dM; \quad (5)$$

$$\bar{M}_z = \int_0^{\infty} MF(M) dM, \quad (6)$$



где $F(M)$ – непрерывная функция, описывающая (дифференциальное) молекулярно-массовое распределение, при этом dF – массовая доля фракции, содержащей макромолекулы с молекулярными массами от M до $(M + dM)$.

Оценка степени полидисперсности полимера возможна с помощью соотношения \bar{M}_w / \bar{M}_n , называемого коэффициентом полидисперсности Шульца. Чем ближе этот коэффициент к единице, тем менее полидисперсен данный полимер, то есть молекулярно-массовое распределение полимера можно считать достаточно узким. Однако полную информацию о распределении макромолекул по молекулярным массам дает функция (кривая) молекулярно-массового распределения.

Вследствие того что в нефти содержится широкая гамма *n*-парафинов, различающихся по температурам затвердевания и характеристикам растворимости, по мере охлаждения нефти происходит постепенное выделение кристаллов *n*-парафинов – сначала наиболее высокомолекулярных, затем с меньшей длиной цепи. Таким образом, нефть обладает определенным спектром температур насыщения содержащимися *n*-парафинами, причем образ спектра, как правило, свойственно наличие параболаобразного «всплеска», отражающего область температур массовой кристаллизации (усреднение же всего спектра согласно концентрационным вкладам *n*-парафинов дает некоторую среднюю температуру кристаллизации *n*-парафинов для нефти).

Температура насыщения раствора индивидуальным *n*-парафином имеет функциональную связь с рядом факторов. Если из их числа роль основополагающего «устойчивого» параметра отвести температуре затвердевания индивидуального *n*-парафина в его чистом виде,

то спектр температур насыщения нефти *n*-парафинами в достаточном приближении можно охарактеризовать через распределение *n*-парафинов по температурам затвердевания, либо через распределение по молекулярным массам (оба распределения вполне эквивалентны в том отношении, что в случае парафинов нормального строения значение молекулярной массы *n*-го члена гомологического ряда находится в соответствии только с одним значением температуры затвердевания).

Молекулярно-массовое распределение *n*-парафинов высокопарафинистых нефтей может не являться юнимодальным; на кривой распределения в этом случае будет обнаруживаться несколько четко выраженных максимумов. Так, например, кривая молекулярно-массового распределения твердых парафинов мангышлакской нефти имеет три максимума, которые соответствуют интервалам температур 22–36, 59–66 и 80–90 °С [3]. Кривая ММР такого характера представляет собой случай тримодального распределения.

Возможность достижения наибольшего депрессорного эффекта требует проявления максимального взаимодействия *n*-парафинов нефти и макромолекул вводимого модификатора, что наиболее вероятно при условии как можно более полного наложения двух спектров: спектра температур насыщения нефти содержащимися *n*-парафинами и спектра температур активации форм макромолекул полидисперсного модификатора. Данное обстоятельство позволяет говорить о возможности воздействия на уровень депрессорной активности путем изменения параметров молекулярно-массового распределения вводимой модифицирующей добавки (если представляется возможным варьирование фракционного состава полимерного со-



единения/синергетической композиции, например, через условия синтеза и/или путем компаундирования).

Поскольку молекулярно-массовое распределение *n*-парафинов конкретной нефти имеет свой характерный набор значений ширины распределения, модальности распределения, размеров мод и положения мод внутри распределения, то отвечающий требованию высокой эффективности полимерный модификатор в свою очередь должен обладать некоторыми оптимальными по отношению к интересующей нефти значениями параметров своего молекулярно-массового распределения, включая молекулярно-массовое распределение алкильных групп. Из этого следует, что выяснение значений параметров ММР модификатора, при которых рассматриваемая нефть наиболее восприимчива к нему в плане депрессорного эффекта,

должно предшествовать подбору фракционного состава предполагаемого к использованию полимерного соединения.

В таблицах 2 и 3 приведены имеющиеся данные по зависимости депрессорных свойств СЭВ от его молекулярно-массового распределения.

Вышеизложенное позволяет наметить два этапа развития работ в направлении методологии депрессорных присадок: во-первых, необходимо провести целенаправленное инструментальное изучение закономерностей влияния рассмотренных молекулярных характеристик полимерных модификаторов на уровень их депрессорной активности и, опираясь на полученные результаты, на втором этапе выработать методический аппарат, направленный на возможность обоснованного подбора или синтеза модификаторов для конкретных парафинистых нефтей. ■

Таблица 2 – Влияние молекулярно-массового распределения СЭВ на депрессию температуры застывания Δt_3 мазута [4]

$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Индекс расплава, г/10 мин	$\Delta t_3, ^\circ\text{C}$	Δt_3 через 6 мес., $^\circ\text{C}$
5,5	2,7	2,0	–	7	–
7,9	3,5	2,3	280	7	–
13,6	6,0	2,3	96	20	17
24,8	7,9	3,1	42	22	15
21,1	7,2	2,9	43	21,9	–
29,3	10,6	2,8	11	19	19
34,3	10,9	3,1	12	21	–
41,8	16,7	2,5	6	23	23
39,2	9,9	4,0	17	21	19
69,6	13,2	5,3	5,7	23	23
85,4	17,6	4,9	1,2	24	–



Таблица 3 – Влияние индекса расплава СЭВ с различным содержанием винилацетата на депрессию температуры застывания и эффективность ингибирования АСПО для нефти Покровского месторождения [1]

Содержание винилацетата в сополимере, % мас.	Индекс расплава, г/10 мин	Депрессия температуры застывания, °С		Эффективность ингибирования АСПО, %		Результаты гель-хроматографических исследований		
		0,02 % мас. СЭВ	0,1 % мас. СЭВ	0,02 % мас. СЭВ	0,1 % мас. СЭВ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
25,4	0,3	27	35	79,5	95,6	73,4	22,6	3,2
25,8	5,3	27	35	80,0	95,0	77,2	16,5	4,7
24,9	0,5	28	36	79,0	92,6	58,3	22,9	2,6
27,0	4,0	25	31	73,5	92,6	72,0	20,0	3,6
29,1	1,5	27	34	78,0	97,5	130,0	20,6	6,3
24,6	20,0	16	27	49,0	67,2	38,4	14,2	2,7
25,6	6,5	20	27	71,0	86,0	49,0	18,2	2,7
27,0	2,0	24	33	76,0	97,0	107,0	20,8	5,1
30,5	0,9	28	37	79,0	95,0	51,7	21,4	2,4
28,8	0,45	29	33	75,0	93,5	44,5	24,6	1,8

Литература

1. Глущенко В.Н., Силин М.А., Герин Ю.Г. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений//Нефтепромысловая химия. – Т. 5, М.: Интерконтакт Наука, 2009. – 475 с.
2. Шаров А.Г., Тертерян Р.А., Бурова Л.И., Шульгайцер Л. А. Действие сополимерного ингибитора парафиноотложений на нефти различных месторождений//Нефтяное хозяйство. – 1989 – № 9. – С. 55–58.
3. Тугунов П.И. Нестационарные режимы перекачки нефтей и нефтепродуктов. – М.: Недра, 1984. – 224 с.
4. Тертерян Р.А., Иванов В.И., Филиппов А.А., Лифшиц С.Д. Влияние молекулярно-массового распределения сополимеров этилен-винилацетата на их свойства как депрессаторов к дизельным топливам и мазутам//Нефтехимия. – 1983. – Т. 23, № 2. – С. 272–275.