

Введение В настоящее время в качестве активной основы композиций деэмульгаторов в процессе подготовки нефти широко применяются неионогенные поверхностно-активные вещества, представляющие собой простые полиэфиры на основе оксидов пропилена (ОП), этилена (ОЭ) и многоатомных спиртов или аминов. В последние годы постоянное увеличение объема обводненных и высоковязких нефтей приводит к образованию устойчивых водонефтяных эмульсий. Для решения проблемы эффективного разрушения этих эмульсий при получении композиций деэмульгаторов широко применяют высокомолекулярные разветвленные простые полиэфиры, обладающие высокой деэмульгирующей активностью [1-3]. Одним из способов получения высокомолекулярных производных ПП является проведение синтеза олигоуретанов взаимодействием известного базового блоксополимера ОП и ОЭ, к примеру, Лапрола 6003-2Б-18 или простого полиэфира ПП 4202-2Б-30Щ, и изоцианатсодержащего реагента. Олигоуретаны обычно характеризуются широким распределением молекулярной массы (ММР) и представляют собой обычно смесь низкомолекулярного исходного полиэфира и олигоуретанов на его основе различной ММР. Наиболее интересными объектами для сравнительных исследований эффективности высокомолекулярных ПП в процессах деэмульгирования нефтей являются полиэфиры, синтезируемые в виде гомополимеров ОП с использованием диметаллоцианидных (ДМЦ) катализаторов. Из ДМЦ-катализаторов широкое применение в процессах получения ПП находит каталитическая система на основе гексацианокобальтата цинка. Особенность данной технологии состоит в возможности получения ПП на основе какой-либо стартовой системы в широком интервале варьирования их молекулярной массы. Указанные ПП характеризуются узким ММР и возможностью варьирования в широком интервале молекулярной массы продуктов. Несмотря на это, ДМЦ-катализаторы находят применение в промышленности лишь для получения низкомолекулярных гомополимеров ОП и статистических сополимеров ОП и ОЭ. В то же время, широкому внедрению указанной технологии препятствуют ограничение, связанное с необходимостью специальной подготовки стартовой системы, невозможность прямого синтеза блоксополимеров ОП и ОЭ, а также наличие длительного индукционного периода на стадии инициирования полимеризации [2,3]. Целью данной работы является сравнительное изучение особенностей поверхностно-активных и деэмульгирующих свойств ряда гомополимеров ОП на основе моноэтиленгликоля (МЭГ) и глицерина, полученных с использованием ДМЦ-катализаторов, по сравнению с известными блоксополимерами ОП и ОЭ. Экспериментальная часть Синтезы ПП проводились с использованием ДМЦ-катализатора по CAS №116912-63-1. Для полимеризации использовался оксид пропилена по ГОСТ 23001-88 сорт «высший» с содержанием основного вещества не менее 99,9 % масс. Процесс получения ПП производился на лабораторной

установке, состоящей из стального реактора с перемешивающим устройством, термостата, потенциометра, мерника для оксида пропилена. Полимеризацию оксида пропилена проводили при температуре 110 – 120 0С и концентрации катализатора в полученном конечном ПП от 50 ppm до 300 ppm. В качестве стартовой системы использовались форполимеры с молекулярной массой 1000, предварительно синтезированные оксипропилированием глицерина и МЭГ в присутствии щелочного катализатора с последующей нейтрализацией и очисткой фосфатно-сорбционным способом. Степень чистоты ФП контролировалась по остаточному содержанию солей калия (K+) и воды. В таблице 1 представлены некоторые физико-химические свойства указанных форполимеров [1].

Наименование показателя	Полиэфир ФП-1000 на глицерине	ФП-1000 на МЭГ
Вязкость динамическая, мПа*с	185	110
Йодное число, гI ₂ /100г	0,30	0,32
Гидроксильное число, мг КОН/г	160	105
Массовая доля воды, %	0,05	0,04
Содержание солей калия, мг К ⁺ /дм ³	10	9

Для синтеза ПП в реактор загружают ФП и ДМЦ-катализатор, содержимое реактора продувают инертным газом – азотом. Затем в герметично закрытый реактор при комнатной температуре подают оксид пропилена в количестве 5-10 % от общей загрузки стартовой системы, включают перемешивание и нагрев реакционной массы горячим теплоносителем. Начало реакции оксиалкилирования отмечается подъемом температуры с последующим падением давления в реакторе. После инициирования реакции оксид пропилена подают со скоростью, обеспечивающей температуру не более 120 0С и давление в реакторе не более 4 кгс/см². В полученных образцах полиэфиров определяют гидроксильное число (ГОСТ 25261-82), йодное число (ГОСТ 25240-82), вязкость (на вискозиметре Хепплера). ММР полученных ПП определялось на гель-хроматографе Alliance GPCV-2000 фирмы Waters, оснащенном рефрактометрическим и вискозиметрическими детекторами с использованием набора стирогелевых колонок Waters диаметром пор 103, 104, 105 Å. С использованием ДМЦ-катализатора на основе ФП глицерина и МЭГ получен ряд ПП со средней молекулярной массой в интервале 5 000 - 140 000 (табл. 2). Изучение поверхностно-активных и деэмульгирующих свойств указанной серии гомополимеров ОП на основе МЭГ и глицерина проводилось сравнением характеристик известного ряда блоксополимеров ОП и ОЭ, как Лапрол 6003-2Б-18 и простой полиэфир ПП 4202-2Б-30, которые широко используются при получении композиций деэмульгаторов в промышленности. Одним из объектов сравнительных испытаний использовался известный концентрат присадки для приготовления деэмульгаторов Dissolvan – 5022. Определение межфазного натяжения описанной серии ПП проводилось на границе раздела

Таблица 2 – Некоторые характеристики ПП на основе МЭГ и глицерина, полученных с использованием ДМЦ-катализатора № обр. Стартовое вещество ФП-1000

Вязкость динамическая, мПа*с при 25°C Йодное число, гI2/100г Молекулярно-массовые характеристики Mw Поли-дис-перс-ность 1 МЭГ 730 0,15 5200 1,75 2 4180 0,17 66800 1,86 3 Более 30000 0,38 136400 3,34 4 Глицерин 1050 0,17 7260 1,71 5 5450 0,15 40600 1,65 6 Более 30000 0,32 115100 2,72 фаз толуол – вода при варьировании концентрации полиэфиров в толуольном растворе.

Приготовленные растворы ПП были залиты в стакан с дистиллированной водой, которые выдерживались в течение суток для установления равновесия адсорбционной системы. Учитывая отсутствие общепринятого метода определения поверхностно-активных свойств продуктов, оценка поверхностной активности ПП проводилась определением межфазного натяжения на границе раздела фаз толуол – вода на тензиометре LAUDA. Измерение осуществлялось с помощью индуктивного приемника усилителя, работающего по принципу отклонения. Сила, пропорциональная межфазному натяжению, преобразовывалась в электрическое напряжение. В качестве погружаемого тела используется платиновое кольцо Дю - Нуи. Перед каждым измерением кольцо промывали в хромовой смеси, дистиллированной воде и пропаривали. Температура измерений межфазного натяжения составила 20.0 ± 0.5 °C. Изотермы межфазного натяжения толуольных растворов ПП представлены на рис. 1 в полулогарифмических координатах $\sigma - \lg C$. По полученным изотермам межфазного натяжения рассчитывали величины адсорбции Γ , предельной адсорбции Γ_m , посадочной площади молекулы S_m , находили значение критической концентрации мицеллообразования ККМ [4-6]: $\Gamma = -1/2,3RT \times d\sigma/d \lg C$, $\Gamma_m = -1/2,3RT \times d\sigma/d \lg C$, $S_m = 1/(\Gamma_m \times N_a)$. Результаты расчетов представлены в табл. 3. Анализ полученных результатов показывает, что изученная серия гомополимеров ОП на основе МЭГ и глицерина, аналогично известным блоксополимерам ОП и ОЭ, относится к неионогенным поверхностно-активным веществам (НПАВ). Как и ожидалось, наиболее ярко выраженными поверхностно-активными свойствами обладают известные блоксополимеры Лапрол 6003-2Б-18 и простой полиэфир ПП 4202-2Б-30, которые значительно снижают поверхностное натяжение уже при содержании в растворах 10^{-9} - 10^{-5} моль/л. Можно предположить, что высокая поверхностная активность указанных блоксополимеров объясняется особенностью их молекулярного строения. Из изученной серии гомополимеров ОП явно выраженными поверхностно-активными свойствами обладают лишь низкомолекулярные представители (образцы №1 и №4). По мере роста среднемолекулярной массы ПП наблюдается постепенное снижение их поверхностной активности. Изотермы наиболее высокомолекулярных ПП на основе глицерина и МЭГ (образцы №3 и №6) имеют более плавный пологий характер с незначительным снижением межфазного натяжения на границе раздела фаз толуол – вода. Характер изменения изотерм этой серии полиэфиров и известного концентрата присадки Dissolvan-5022 внешне очень схожи друг с другом, что, возможно, указывает на одинаковую

природу строения полимерной основы этих продуктов. Таблица 3 -

Абсорбционные параметры изученной серии ПП	ПП СКМ × 103, моль/л Гт × 106, гмоль/м2 Sm × 1017, м2	№1	0,02	0,407	0,41	№2	0,001	0,107	1,55	№3	0,0001	0,013	12,39	№4	0,01	0,229	0,72	№5	0,002	0,223	0,74	№6	0,0002	0,056	2,98
Лапрол 6003-2Б-18	0,2	0,297	0,56	ПП 4202-2Б-30	0,4	0,575	0,29	5022	0,0002	0,127	1,3														

Адсорбционную способность веществ связывают с величиной Sm – посадочной площадью молекулы. Полученные результаты значений Sm показывают, что для всей изученной серии ПП величины данного показателя меняются в широком интервале. По мере роста молекулярной массы гомополимеров ОП на основе глицерина и МЭГ значения Sm постепенно увеличивается. При этом высокомолекулярные образцы ПП, характеризующиеся наиболее гидрофобными свойствами, распределяясь на границе раздела фаз, обладают максимальной величиной посадочной площади [5,6]. Величину критической концентрации мицеллообразования находили по пересечению наклонного и горизонтального участков изотерм $\sigma - \lg C$. Определенное таким образом значение ККМ дает среднее значение концентрации, при которой происходит образование мицелл. Анализируя полученные кривые, можно предположить, что большие расхождения в значениях ККМ вызваны различиями природы строения и молекулярной массы изученной серии ПП, а также их различной растворимостью в системе толуол-вода. Как и ожидалось, максимальными значениями ККМ характеризуются низкомолекулярные блоксополимеры ОП и ОЭ, а также образцы №1, №4 гомополимеров ОП на основе МЭГ и глицерина. Представители высокомолекулярных гомополимеров ОП, аналогично препарату Dissolvan-5022, в указанной серии ПП имеют самые низкие значения ККМ. Рис. 1 - Изотермы межфазного натяжения изученной серии ПП на границе раздела фаз толуол-вода: (а) ПП на основе МЭГ и Лапрол 6003-2Б-18; (б) ПП на основе глицерина, ПП 4202-2Б-30 и Dissolvan 5022 Большой практический интерес представляет изучение деэмульгирующей активности новой серии ПП, полученных с использованием ДМЦ-катализаторов. Объектами этих исследований выбраны некоторые представители полученной серии гомополимеров ОП на основе глицерина и МЭГ, а также известные блоксополимеры ОЭ и ОП Лапрол 6003-2Б-18, ПП 4202-2Б-30 и известный препарат Dissolvan-5022. Эффективность испытуемых реагентов оценивалась их деэмульгирующей активностью. В испытаниях использовались 50%ные растворы ПП в спирто-ароматическом растворителе в соотношении 1:3. Исследования проводились на водонефтяных эмульсиях месторождений объектов ЦДНГ-9 «Лукойл - Пермь». Полученные результаты представлены на рис. 2. Сравнение деэмульгирующей активности низкомолекулярных блоксополимеров ОП и ОЭ Лапрола 6003-2Б-18, ПП 4202-2Б-30 и некоторых представителей гомополимеров ОП, полученных с использованием ДМЦ-катализаторов показывает, Рис. 2 - Деэмульгирующая эффективность простых полиэфиров и блоксополимеров ОП и ОЭ Лапрола 6003-

2Б-18 и ПП 4202-2Б-30 что при изменении природы активной основы деэмульгатора наблюдаются существенные изменения их деэмульгирующей активности. Так, низкомолекулярные образцы Лапрола 6003-2Б-18 и ПП 4202-2Б-30 обеспечивают высокую скорость деэмульгирования в начале процесса, обладая незначительной глубиной обезвоживания. При использовании в качестве активной основы деэмульгатора высокомолекулярных представителей гомополимеров на основе МЭГ и глицерина наблюдается снижение начальной скорости деэмульсации и проявляется тенденция увеличения глубины обезвоживания нефти [7,8]. Широко используемый концентрат присадки Dissolvan-5022, обладающий близкими поверхностно-активными свойствами с изученной серии высокомолекулярных гомополимеров ОП, также характеризуется слабой динамикой разрушения эмульсии в начале испытаний, но обеспечивают высокую степень обезвоживания эмульсии к концу испытаний. Выводы Новая серия гомополимеров ОП на основе моноэтиленгликоля и глицерина, полученные с использованием ДМЦ-катализаторов, при варьировании их молекулярной массы характеризуются существенными изменениями поверхностно-активных и деэмульгирующих свойств. Указанная серия гомополимеров ОП по сравнению с известными блоксополимерами Лапролом 6003-2Б-30, ПП 4202-2Б-30 обладает слабовыраженной поверхностной активностью. Высокомолекулярные представители гомополимеров ОП обеспечивают высокую глубину обезвоживания нефтяных эмульсий.