

УДК 665.7.038.64; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2023-2.12>

<https://orcid.org/0000-0001-9045-0838>

<https://orcid.org/0009-0002-9565-9651>

<https://orcid.org/0000-0003-1859-5551>

<https://orcid.org/0000-0003-3323-8245>

<https://orcid.org/0000-0001-5633-1640>

ПОЛУЧЕНИЕ РЕАГЕНТА С ДЕПРЕССОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ



Ж.К. НАДИРОВА,
кандидат технических наук,
доцент кафедры
«Нефтегазовое дело»,
zhanna.nadirova@inbox.ru



А.Р. БЕГИМОВА,
докторант кафедры
«Нефтегазовое дело»,
as_86_ar@mail.ru



Г.Ж. БИМБЕТОВА,
кандидат технических наук,
профессор кафедры
«Нефтегазовое дело»,
gulmnaz@mail.ru

К.С. НАДИРОВ, доктор химических наук, профессор кафедры «Нефтегазовое дело»,
nadirovkazim@mail.ru

М.К. ЖАНТАСОВ, кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Нефтегазовое дело»,
manarjan_80@mail.ru

ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М. АУЭЗОВА,
Республика Казахстан, 160012, Шымкент, пр-т Тауке хана, 5

В статье на основе экспериментальных данных показана возможность применения свободных жирных кислот, содержащихся в хлопковом мыльном растворе, главным образом, кислот с атомом углерода C_{16} — C_{18} для их этерификации с бутиловым спиртом и получения сложных эфиров. В лабораторных условиях, полученные на основе линолевой и олеиновой кислот, а также бутилового спирта эфиры были испытаны на депрессорную активность для снижения температуры замерзания высокопарафинистых нефтей.

Разработаны технологические схемы получения реагента депрессорного действия этерифицированных жирных кислот. Этерификация жирных кислот проводилась в реакторе TGYF-C высокого давления из нержавеющей стали, установлены условия, обеспечивающие максимальный перевод исходных жирных кислот в этерифицированные производные. Показано, что жирные кислоты, содержащиеся в значительном количестве в составе мыльных растворов и гудронов дистилляции, обладающие длинными цепями атомов углерода с карбоксильной группой и углеводородным радикалом, проявляют ярко выраженную хемосорбционную способность, благодаря этому они представляют практическую цен-

ность для получения поверхностно-активных веществ различного назначения. На основе инфракрасной спектроскопии сделано предположение о структуре этерифицированных производных продуктов реакции.

Технико-экономические показатели реагента при лабораторных испытаниях позволяют рекомендовать их добавлять к полиолефинам с целью получения композиционных присадок к нефти. Можно предполагать, что при использовании композиционных депрессорных на основе полученного реагента в нефтепроводе будет значительно снижаться вязкость нефти, что будет способствовать снижению энергетических затрат, связанных с подогревом, следовательно с перекачкой нефти.

Полученные производные на основе бутанола и ненасыщенных жирных кислот обладают депрессорной активностью, а также будут использованы в композиционных составах для снижения температуры застывания парафинистой нефти.

Исследована морфология кристаллов парафинов в нефтях и нефтесмесях в присутствии полученного химического реагента, обладающего депрессорным действием.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нефть; этерификация; бутанол; жирные кислоты; депрессия; присадки; реактор; парафины; эфиры.

ПАРАФИНДІ МҰНАЙҒА АРНАЛҒАН ДЕПРЕССОРЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРГЕ ИЕ РЕАГЕНТТІ АЛУ

Ж.К. НАДИРОВА, техника ғылымдарының кандидаты, «Мұнайгаз ісі» кафедрасының доценті, zhanna.nadirova@inbox.ru

А.Р. БЕГИМОВА, «Мұнайгаз ісі» кафедрасының докторанты, as_86_ar@mail.ru

Г.Ж. БИМБЕТОВА, техника ғылымдарының кандидаты, «Мұнайгаз ісі» кафедрасының профессоры, gulmnaz@mail.ru

К.С. НАДИРОВ, химия ғылымдарының докторы, «Мұнайгаз ісі» кафедрасының профессоры, nadirovkazim@mail.ru

М.К. ЖАНТАСОВ, техника ғылымдарының кандидаты, профессор, «Мұнайгаз ісі» кафедрасының меңгерушісі, manarjan_80@mail.ru

М. ӘУЕЗОВ АТЫНДАҒЫ ОҢТҮСТІК ҚАЗАҚСТАН УНИВЕРСИТЕТІ,
Қазақстан Республикасы, 160012, Шымкент қ., Тәуке хан даңғылы, 5

Мақалада мақта соапстогы құрамындағы бос май қышқылдарын, басты түрде C16—C18 көміртегі атомы бар қышқылдарды бутил спиртімен эфирлеу және күрделі эфирлер алу үшін қолдану мүмкіндігі эксперименттік мәліметтер негізде көрсетілген. Лабораториялық жағдайда линол және олеин қышқылдарынан, сонымен бірге бутил спиртінен алынған күрделі эфирлер жоғары парафинді мұнайлардың қату температурасын төмендетін депрессорлық активтілік қасиеті бойынша сыналды.

Эфирленген май қышқылдарының депрессорлық әсер ететін реагентін алудың технологиялық сұлбалары жасалды. Май қышқылдарын эфирлеу тот баспайтын болаттан жасалған, жоғары қысымды TGYF-C реакторында жүргізілді, бастапқы май қышқылдарының эфирленген туындыларға максималды түрленуін қамтамасыз ететін жағдайлар жасалған. Карбоксил тобы мен көмірсутек радикалы бар көміртек атомдарының ұзын тізбектері бар соапстоктар мен дистилляция гудрондарының құрамында едәуір мөлшерде болатын май қышқылдары анық химосорбциялық қабілетке ие екендігі көрсетілген, осы ықпалдық арқасында олар әртүрлі мақсаттағы беттік-активті заттарды алу үшін практикалық құнды болып табылады. Инфракызыл спектроскопия негізінде реакцияның эфирленген туындыларының құрылымы туралы болжам жасалды.

Зертханалық сынақтар кезінде реагенттің техникалық-экономикалық көрсеткіштері мұнайға арналған композициялық қоспалар алу мақсатында оларды полиолефиндерге қосу-

ды ұсынуға мүмкіндік береді. Алынған композициялық депрессорларлық реагенттерді мұнай құбыржолдарында қолданған кезде мұнайдың тұтқырлығы айтарлықтай төмендейді деп болжауға болады, бұл жылытуға байланысты энергия шығындарының төмендеуіне, демек, мұнайды айдауға ықпал етеді.

Бутанол мен қанықпаған май қышқылдары негізінде алынған туындылар депрессорлық активтілікке ие, сонымен қатар парафинді мұнайдың қатаю температурасын төмендету үшін композициялық құрамдарда қолданылады.

Алынған депрессорлық әсері бар химиялық реагенттің қатысуымен мұнай және мұнай қоспаларындағы парафин кристалдарының морфологиясы зерттелді.

ТҮЙІН СӨЗДЕР: мұнай; этерификация; бутанол; май қышқылдары; депрессия; қоспалар; шөгулер; реактор; парафиндер; эфирлер.

PREPARATION OF A REAGENT WITH DEPRESSIVE PROPERTIES BASED ON ESTERIFIED FATTY ACIDS

Zh.K. NADIROVA, candidate of technical sciences, associate professor of "Oil and Gas Business" department, zhanna.nadirova@inbox.ru

A.R. BEGIMOVA, doctoral student of «Oil and gas business» department, as_86_ar@mail.ru

G.ZH. BIMBETOVA, candidate of technical sciences, professor of «Oil and gasbusiness» department, gulmnaz@mail.ru

K.S. NADIROV, doctor of chemical sciences, professor of «Oil and gas business» department, nadirovkazim@mail.ru

M.K. ZHANTASOV, candidate of technical sciences, head of the department of «Oil and gas business», manapjan_80@mail.ru

M.AUEZOV SOUTH KAZAKHSTAN STATE UNIVERSITY,
5, Tauke Khan Avenue, Shymkent, Republic of Kazakhstan, 160012

Based on experimental data, the article shows the possibility of using free fatty acids contained in cotton soapstock, mainly acids with carbon atom C_{16} — C_{18} for their esterification with butyl alcohol and the production of esters. In laboratory conditions, esters obtained on the basis of linoleic and oleic acids, as well as butyl alcohol, were tested for depressive activity to reduce the freezing point of highly paraffinic oils.

Technological schemes for obtaining a reagent of depressive action of esterified fatty acids have been developed. Esterification of fatty acids was carried out in a high-pressure stainless steel TGYF-C reactor, conditions were established to ensure maximum conversion of the initial fatty acids into esterified derivatives. It is shown that fatty acids contained in a significant amount in the composition of distillation soapstocks and tar, having long chains of carbon atoms with a carboxyl group and a hydrocarbon radical, exhibit pronounced chemisorption ability, due to this they are of practical value for the production of surfactants for various purposes. Based on infrared spectroscopy, an assumption is made about the structure of esterified derivatives of reaction products.

The technical and economic indicators of the reagent during laboratory tests allow us to recommend adding them to polyolefins in order to obtain composite additives for oil. It can be assumed that when using composite depressants based on the obtained reagent in the oil pipeline, the viscosity of oil will significantly decrease, which will help reduce the energy costs associated with heating, therefore with pumping oil.

The obtained derivatives based on butanol and unsaturated fatty acids have depressive activity, and will also be used in composite compositions to reduce the pour point of paraffin oil.

The morphology of paraffin crystals in oils and oil mixtures in the presence of the obtained chemical reagent with a depressive effect has been studied.

KEY WORDS: oil; esterification; butanol; fatty acids; depression; additives; reactor; paraffins; esters.

Введение. Транспортировка высокопарафинистой нефти по существующим нефтепроводам является достаточно актуальной проблемой для компаний, занятых транспортом углеводородного сырья. Необходимо отметить, что большинство нефтей Казахстанских месторождений являются высоковязкими, парафинистыми, в связи этим транспортировка их по магистральным трубопроводам большой протяженности сопряжена с рядом трудностей [1-3].

Парафинистые соединения в различном количестве практически всегда присутствуют в добываемой нефти, в частности, нефтей месторождений Южно-Торгайской впадины Республики Казахстан (Кумколь, Ащысай, Акшабулак, Нуралы и другие), содержание парафинов в нефти составляет 15 и более % [4]. Считается, что нефть для транспортировки при обычных условиях должна содержать не более 6 % парафинов [5]. При трубопроводном транспорте нефти возникают сложности с прокачиваемостью ее из-за кристаллизации парафинов и возрастания вязкости нефти. Как правило, повышается давление в трубопроводе, увеличивается расход электроэнергии на оборудование прокачки и их износ, уменьшается пропускная способность трубопровода. В холодных климатических условиях транспорт нефти еще более осложняется из-за парафиновых отложений непосредственно на внутренних стенках трубопроводов, то есть сужается поперечное сечение нефтепровода и как следствие снижается производительность [5].

В условиях транспортировки высокопарафинистой нефти для увеличения пропускной способности нефтепровода применяются в основном термическая обработка, которая позволяет транспортировать нефть на определенные расстояния. Однако использование тепловых методов в силу известных причин сегодня является не целесообразным. Для борьбы с парафинистыми отложениями при транспортировке нефти наиболее эффективным признано введение химических реагентов, предотвращающих или ингибирующих отложение парафинов. В качестве таких реагентов используют поверхностно-активные вещества и депрессорные присадки (ДП). Преимущество депрессорных присадок заключается в том, что помимо предотвращения парафиноотложений, они улучшают некоторые физические свойства нефти, снижают температуру потери текучести, что важно при дальнейшем ее транспортировании [6]. Одним из способов улучшения свойств высокозастывающих нефтей является ввод в состав их синтетических компонентов, в качестве которых могут быть использованы низкомолекулярные олефины, длинноцепные альфа-олефины и их сополимеры, а также полиизоолефины. При этом носителями депрессорных свойств выступают длинноцепные алкильные радикалы, ароматические углеводороды с длинными алкильными радикалами и некоторые гетероциклические соединения [7].

Применяемые в настоящее время депрессорные присадки нефти и ингибиторы парафиноотложения достаточно эффективны, но их производство отличается сложной технологией, многие из них все еще являются дорогостоящими. На рынке химических реагентов для нефтедобывающей отрасли ассортимент ингибиторов асфальтосмолопарафинистых отложений (АСПО), которые отличались бы эффективностью и относительной доступностью, все еще ограничен [3]. В связи с вышесказанным разработка технологий получения новых составов депрессорного действия и ингибиторов парафиноотложений для транспортировки высокозастыва-

ющих и высоковязких нефтей имеет большое практическое значение. Очень важно, чтобы для увеличения Казахстанского содержания, применяемые химические реагенты при подготовке и транспортировке нефти производились на основе местного сырья. Актуальной задачей является разработка технологии получения депрессорных присадок, базирующихся на дешевом доступном сырье и характеризующихся хорошими вязкостно-температурными свойствами. При этом критериями оценки эффективности депрессорных присадок к нефтям являются снижение температуры застывания и их реологические характеристики. Следует отметить, что прокачиваемость нефти в системе трубопроводов зависит, главным образом, от температуры застывания [8,9].

Целью настоящей работы является получение этерифицированного реагента депрессорного действия (присадки) для снижения температуры застывания высокопарафинистых нефтей, полученного на основе бутанола и жирных кислот хлопкового соапстока, главным образом, вакуумного дистиллята, фракции с числом атомов углерода $C_{16}—C_{18}$. Ранее жирные кислоты нами были получены из гудронов дистилляции жирных кислот путем их щелочного омыления, нейтрализации серной кислотой и последующей бензиновой экстракцией, однако они содержали ряд примесей, что приводило к относительно высокой себестоимости и низким качеством конечного продукта [10].

Для этерификации с бутанолом с целью получения эфиров и испытания их на депрессорную активность для высокопарафинистой нефти в качестве исходных соединений были выбраны дистиллированные жирные кислоты хлопкового соапстока. Дистиллированные жирные кислоты из соапстока получают по методу [11] куда входят 70...75 %, преимущественно кислоты с содержанием атомов углерода $C_{16}—C_{18}$ со средней молекулярной массой 270. При ректификации дистиллированных жирных кислот (ДЖК) хлопкового соапстока получают их линолево-олеиновую (ненасыщенную) и стеарино-пальмитиновую (насыщенную) фракции. В лабораторных условиях этерификацию линолево-олеиновой фракции проводили в настольном реакторе TGYF-C высокого давления из нержавеющей стали, при температуре 180-200°C и давлении 0,4-1 МПа (рисунок 1).



Рисунок 1 – Лабораторный реактор TGYF-C высокого давления для этерификации жирных кислот бутанолом

Бутанол – бесцветная вязковатая жидкость с характерным запахом сивушного масла. Смешивается с органическими растворителями. В отличие от метанола, этанола и пропанола только умеренно растворяется в воде – 7,6 г на 100 г. Химическая формула C_4H_9OH . Молярная масса – 74,12 г/моль, плотность – 0,81 г/см³, динамическая вязкость – 33,79 мПа·с [12].

Определение содержания жирных кислот в исходном и конечном продуктах определялось следующим образом. Навеску пробы расплава около 1 г, помещали в коническую колбу, добавляли 20, см³ толуола, перемешивали до полного растворения при нагревании до 60°C. Затем в колбу добавляли 20 см³ дистиллированной воды, закрывали и встряхивали на механических качелях в течение 1 часа. По окончании массу отстаивали, разделяли водный и органический слои. После отделения водного слоя в толуольной фракции титрованием 0,1 нормальным спиртовым раствором гидроксида калия с индикатором фенолфталеином определяли содержание карбоксильных групп непрореагировавших жирных кислот. Кроме того свободные линолевая и олеиновая кислоты (ненасыщенные) анализировались также по йодному числу [11].

Идентификация полученных продуктов реакции производилась с помощью ИК-спектроскопии на приборе ИК-Фурье-спектрометре ShimadzuIRPrestige-21 в интервале волновых чисел 4000-500 см⁻¹, с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы Pike Technologies. Синтезированный продукт после перегонки под вакуумом для очистки от непрореагировавших в ходе реакции исходных веществ помещали между стеклами кюветы в виде тонкого слоя (~0,035÷0,038 мм) и снимали спектры в указанном диапазоне.

Определение температуры текучести и застывания нефти проводили с использованием аппарата ЛЗН-75м в соответствии с ГОСТ- 20287-91 [13]. По способности присадки снижать межфазное натяжение на границе раздела полярной (вода) и неполярной (толуол, керосин) фаз оценивается моющая депрессорная эффективность присадки. Определения проводились на приборе измерения межфазного натяжения – тензиометре SVT 20N по методу вращающейся капли [13].

В данной работе для получения реагента депрессорного действия по отношению к высокопарафинистым нефтям, в качестве исходных соединений были использованы бутиловый спирт (бутанол) и высокомолекулярные жирные (карбоновые) кислоты, полученные из вакуумных дистиллятов хлопкового соапстока, с содержанием атомов углерода C_{16} — C_{18} . Используемые нами исходные жирные кислоты являются относительно дешевым и возобновляемым сырьем, так как образуются как побочный продукт при рафинации масла хлопчатника.

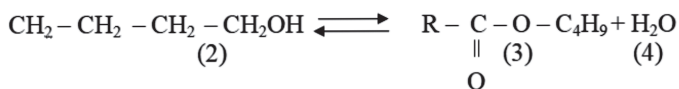
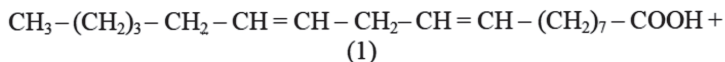
Линолевая одноосновная карбоновая кислота ($C_{17}H_{31}COOH$) имеет в своей структуре две изолированные двойные связи (C_9 и C_{12}) ввиду чего она сравнительно легче вступает в реакцию этерификации. В исходном соапстоке, продукте рафинации хлопкового масла ее содержание составляет, приблизительно 25 %. Линолевая кислота была получена из продукта вакуумной дистилляции жирных кислот, который используется для получения хозяйственного мыла. Светло-жёлтая маслянистая жидкость, нерастворимая в воде, но хорошо растворимая во многих органических растворителях. $T_{пл}$ –11 °С, $t_{кип}$ 182 °С, плотность 0,903 г/см³ (20 °С). При нейтрал-

зации мыла 5%-ным раствором серной кислоты до pH = 4-5, исходная линолевая кислота находится в виде геометрического цис-изомера [14].

Олеиновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – мононенасыщенная жирная кислота, имеет двойную связь при атоме углерода C_9 . Олеиновая кислота – маслянистая бесцветная жидкость, не обладающая запахом, легче воды, нерастворима в воде, но растворяется в органических растворителях. Температура плавления олеиновой кислоты составляет $13,4^\circ\text{C}$ [14].

Фракцию ненасыщенных дистиллированных жирных кислот (ДЖК) хлопкового мыла, преимущественно линолевой и олеиновой, получают методом ректификации [11].

Необходимо отметить, что жирные кислоты, содержащиеся в значительном количестве в составе мыл и гудронов дистилляции, обладающие длинными цепями атомов углерода с карбоксильной группой и углеводородным радикалом, проявляют ярко выраженную хемосорбционную способность, благодаря этому они представляют практическую ценность для получения поверхностно-активных веществ различного назначения [15-19].



Реакцию этерификации проводят при температуре $180-200^\circ\text{C}$ и давлении $0,4-1$ МПа. которой в смеси выделенных из мыла кислот составляет 25%, гидроксильная группа отщепляется именно от молекулы жирной кислоты (1), водород – от молекулы бутилового спирта (2). То есть в данном случае протекает реакция нуклеофильного замещения [31]. Так как кислород концевой карбонильной группы кислоты имеет частично отрицательный заряд из-за смещения электронной плотности от атома углерода (C_1) к атому кислорода. Вначале под действием протона катализатора (серной кислоты) который превращает нейтральную молекулу жирной кислоты в карбокатион $\text{R}-\text{C}^+(\text{OH})_2$. Далее происходит нуклеофильное присоединение бутанола к карбокатиону, присоединение иона водорода H^+ к гидроксильной группе и выделение молекулы воды. Образовавшаяся вода периодически выводится из реакционной зоны. Полученный сырой эфир обрабатывается 25%-ным раствором гидроксида натрия с целью удаления молекул кислот, которые не вступили в реакцию.

Для полученного бутилового эфира линоленово-олеиновой фракции дистиллированных жирных кислот мыла кислотное и эфирное числа равны, соответственно, 1,6 и 182 мг КОН/г. Образовавшуюся воду периодически выводили из реакционной зоны путем улавливания в ловушке, для того, чтобы равновесие реакции сместить в сторону увеличения выхода бутилового эфира. Выход эфира линоленово-олеиновой фракции дистиллированных жирных кислот мыла составил 70-75%. Надо сказать, что выход эфиров, полученных на основе дистиллированных жирных кислот и метилового спирта, несколько выше и может составить 85-90%. Однако в нашем

случае, предпочтение было отдано бутиловому спирту из-за ряда соображений, в том числе, безопасности для здоровья работающего персонала.

На *рисунках 2 и 3* представлены ИК – спектры, исходной смеси спектры хлопкового мыла, полученного при рафинации АО «Шымкентмай» (Республика Казахстан, Туркестанская область), жирных кислот хлопкового мыла, а также эфиров, полученных на основе дистиллированных жирных кислот и бутилового спирта.

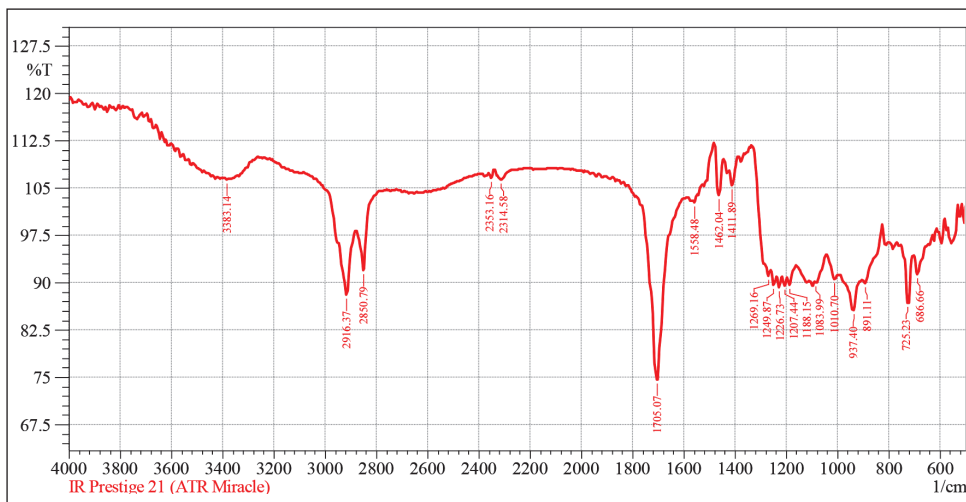


Рисунок 2 – ИК-спектры жирных кислот мыла

Полосы поглощения с пиками 2800 – 3000 см⁻¹, которые можно отнести к валентным (ν) колебаниям С–Н связи в группах CH₃ (2977 см⁻¹) и –CH₂ - (2927 и 2877 см⁻¹), как к исходным соединениям (*рисунок 2*), так и конечному продукту (*рисунок 3*).

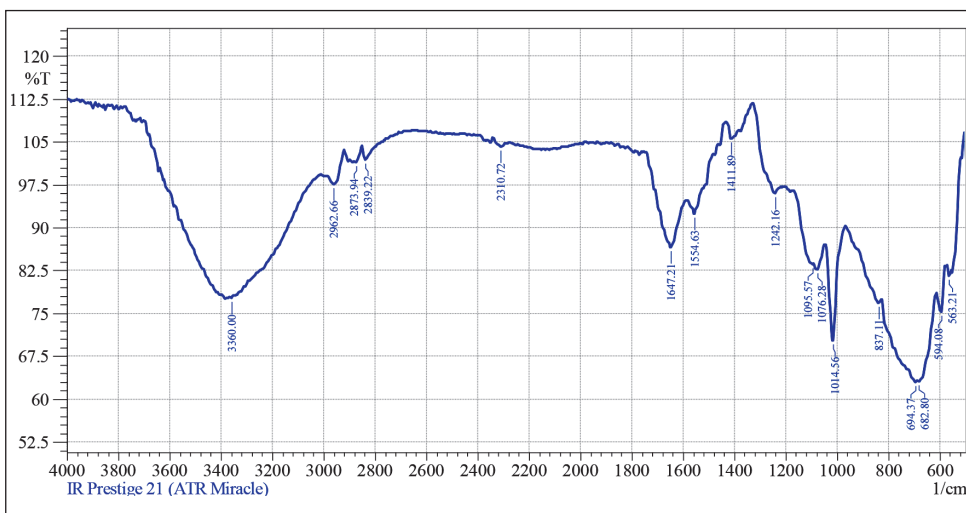


Рисунок 3 – ИК-спектры эфиров, полученных на основе линолевой, олеиновой кислот и бутилового спирта

В ИК-спектре продукта синтеза (рисунки 3) деформационным (δ) колебаниям С–Н связей этих групп соответствуют полосы с максимумами при 1415 см^{-1} ($\delta_{\text{ассим.}} \text{CH}_3$) и $1465 + 10 \text{ см}^{-1}$ ($\delta_{\text{ассим.}} \text{CH}_2$), а также 1377 см^{-1} ($\delta_{\text{симм.}} \text{CH}_3$ и CH_2). Сильный пик в области $1725 - 1705 \text{ см}^{-1}$, который относится к линолевой кислоте, у которой двойная связь находится не в α и β положениях, значительно уменьшается в образце продукта синтеза. В конечном продукте наблюдается сильно размытая полоса поглощения при $3600 - 2900 \text{ см}^{-1}$, с максимумом интенсивности поглощения при 3400 см^{-1} . Так или иначе, эти значения полос практически не проявлялись в исходном продукте.

Необходимо отметить, что жирные кислоты, содержащиеся в значительном количестве в составе соапстоков и гудронов дистилляции, обладающие длинными цепями атомов углерода с карбоксильной группой и углеводородным радикалом, проявляют ярко выраженную хемосорбционную способность, благодаря этому они представляют практическую ценность для получения поверхностно-активных веществ различного назначения [20,21].

Технология получения этерифицированных жирных кислот представлена на рисунке 4. Бутиловый спирт и жирные кислоты водятся в реактор для этерификации в массовом соотношении 1:1, то есть, с избытком бутанола. Смесь жирных кислот и бутанола нагревается в реакторе 5 острым паром до температуры $180-200^\circ\text{C}$. Туда же подается расчетное количество катализатора – концентрированной серной кислоты. Образующаяся при этерификации вода в виде азеотропной смеси с бутанолом отгоняется в разделительной емкости 8 и выводится из реакционной зоны, через приемник 9, далее направляется на регенерацию. Из азеотропной смеси после отстаивания в емкости 8 (верхний слой) бутиловый спирт собирают в приемник 10, и далее после определения кислотного числа направляют для повторного использования в реактор 5.

Из реактора 5 отбирают реакционную смесь для определения кислотного числа, после достижения в смеси кислотного числа $5-10 \text{ мг КОН/г}$, осуществляют отгонку не вступившего в реакцию бутанола. Процесс этерификации длится 20 часов. Необходимо отметить, что реакция этерификации является обратимой, то есть в целевом продукте остается некоторое количество жирных кислот, не вступивших в реакцию. Поэтому целевой продукт (эфир), для отделения от него оставшихся кислот нейтрализуют в нейтрализаторе 11 25%-ным раствором щелочи (гидроксида натрия) при температуре $50-60^\circ\text{C}$. Далее соли жирных кислот отбирают в специальную емкость 14 и обрабатывают 10%-ным раствором серной кислоты до $\text{pH} = 4-5$. Полученные свободные жирные кислоты обрабатываются водой для отделения образовавшегося сульфата натрия и могут быть вновь возвращены в производство. Полученные эфиры (ЭЖКБ) промывают водой в нейтрализаторе, сушат в вакууме и направляют в емкость готовой продукции 12, далее используются по назначению.

Определение депрессорных свойств полученного этерифицированного продукта в товарной нефти. Для введения депрессорного реагента в испытуемые нефти и их нефтесмеси, вначале проводилось перемешивание, которое осуществлялось на высокоскоростной мешалке, снабженной термостатирующим устройством. Перемешивание производилось при температуре 45°C в течение 5 мин при числе оборотов в мешалке – 500 об/мин. Депрессорные присадки вводили в количестве $0,01-0,05 \text{ мас.}\%$

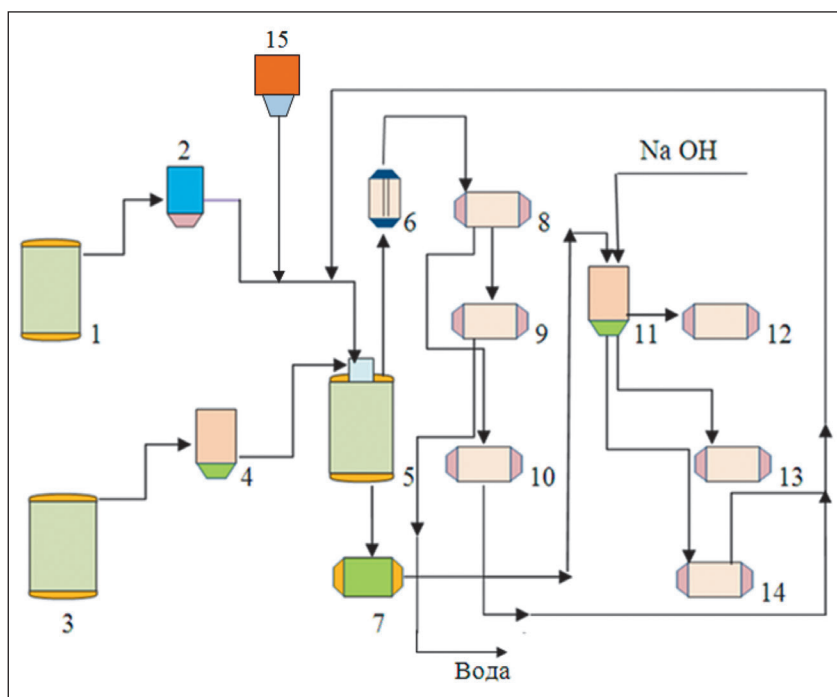


Рисунок 4 – Технологическая схема получения этерифицированных жирных кислот:
 1 – емкость для жирных кислот; 2 – мерник жирных кислот; 3 – емкость для бутилового спирта; 4 – мерник бутилового спирта; 5 – реактор; 6 – дефлегматор; 7 – приемник сырых эфиров; 8 – разделительная емкость; 9 – приемник воды; 10 – приемник для бутилового спирта; 11 – нейтрализатор; 12 – приемник для рафинированных эфиров; 13 – приемник для сульфата натрия; 14 – аппарат для выделения жирных кислот; 15 – емкость для катализатора – концентрированной серной кислоты

на нефть, температура застывания исследованных образцов нефти и нефтяного парафина определялась по ГОСТу 20287. Известно, что тепловые методы воздействия являются наиболее распространенными, они основаны на увеличении внутренней энергии нефтяной системы, приводящей к ослаблению межмолекулярных взаимодействий между ее отдельными компонентами. Термообработка углеводородной системы приводит к растворению высокомолекулярных парафинов и ее гомогенизации, а при последующем охлаждении с определенной скоростью образуются кристаллы парафина, на которые сорбируются асфальтосмолистые вещества и препятствуют отложению на поверхности кристаллов новых слоев парафина. При этом вместо кристаллов парафина игольчатой формы образуются кристаллы пластинчатой формы. Наличие такой структуры позволяет природным поверхностно-активным веществам влиять на процесс кристаллизации в парафинистых углеводородных системах и участвовать в формировании кристаллов преимущественно пластинчатой формы, что улучшает агрегативную устойчивость дисперсной системы. В связи с этим, способность этих модифицированных пластинок к взаимному объединению и отложению на стенке трубопровода снижается. При температуре, близкой к температуре застывания, нефть в присутствии присадок ведет себя практически как

свободнодисперсная система, близкая к молекулярному раствору. Реологические характеристики, полученные для нефти в присутствии присадок, указывают на то, что введение последних в углеводородное сырье меняет характер структурообразования в них, что подтверждается оптическими методами исследования [21].

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что при обычной термообработке нефти без добавления присадки при 60°C депрессия составила 3-4°C (без термообработки $t_{\text{заст}} - 17,3^{\circ}\text{C}$).

Депрессорную активность ЭЖКБ исследовали конкретно на нефти Акшабулак и Ащысай, (содержание парафинов составляет соответственно 14,6% и 17,3%) и нефтесмеси Акшабулак – Ащысай (60:40). Для этих нефтей термообработку для подготовки к транспортировке производят при температуре 60°C. На практике, считается, что проводить термообработку выше этой температуры экономически нецелесообразно, кроме того из нефти начинают выделяться низкокипящие фракции парафинов, нарушая углеводородный состав нефти.

Данные по исследованию депрессорной активности эфира, полученного на основе бутанола и жирных кислот соапстока – ЭЖКБ в нефти Акшабулак и нефтесмеси Акшабулак – Ащысай приведены на *рисунке 5*.

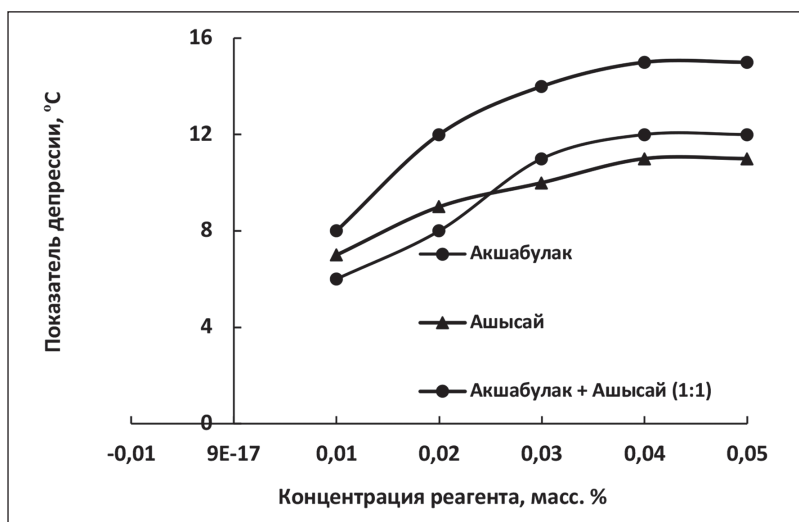


Рисунок 5 – Зависимость показателя депрессии от концентрации реагента в нефтях: 1-3-нефти Акшабулак, Ащысай и их смеси в присутствии ЭЛЖГ

Полученные экспериментальным путем данные показывают, что депрессорная активность эфира, полученного по схеме, представленной на *рисунке 4*, выше на 8-9 °C, чем в нефти с более высоким содержанием парафинов. Таким образом, депрессорные присадки при концентрации 0,01-0,05% оказались более эффективными при испытании их на нефти Акшабулак, что объясняется, по нашему мнению, с различием состава нефти. Кинематическая вязкость нефти и нефтесмеси также снижалась на 6-11 мм²/с в присутствии реагента ЭЖКБ.

Как следует из данных, приведенных на *рисунке 5*, оптимальной концентрацией реагента можно считать 0,05 масс%, так как при её дальнейшем увеличении показа-

тель депрессии хотя и возрастает в незначительной степени, целесообразнее брать вышеприведенную концентрацию по экономическим соображениям.

В настоящее время существуют различные теории, объясняющие потерю подвижности нефти и нефтепродуктов при понижении температуры. В нашем случае при исследовании высокопарафинистых нефтей, предполагается, что согласно кристаллизационной теории застывание испытуемых нефтей обусловлено образованием кристаллов. При снижении температуры происходит выделение твердых кристаллов нормальных алканов, которые, слипаясь между собой, образуют пространственную сетку, которая связывает жидкую фазу. Депрессорная присадка при добавлении ее в парафинистую нефть образует с ними центры кристаллизации нормальных алканов и формирует их скопление, кристаллы которых могут быть одно- или многокомпонентными [21].

Было исследовано изменение морфологии образующихся кристаллов нормальных кристаллов на вышеприведенном составе нефтей в присутствии полученной депрессорной присадки. При этом при введении депрессорного реагента в образцы высокопарафинистой нефти, отобранной непосредственно с групповой замерной установки месторождения Ащысай. При добавлении реагента ЭЖКБ наблюдалось уменьшение размеров кристаллов парафинов, а также изменялась их форма (рисунк б). Предполагается, что снижение температуры застывания нефти связано с этим фактором, так как тонкие кристаллы относительно большой площади (пластинчатые кристаллы), легче образуют пространственный каркас, чем мелкие, которые являются более компактными [22].

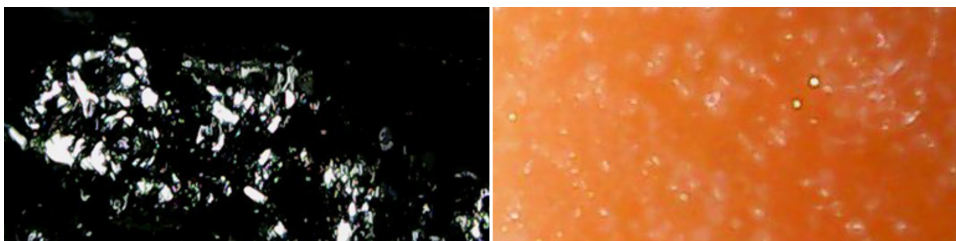


Рисунок 6 – Изменение морфологии кристаллов парафинов Ащысайской нефти: 1 – без депрессорной присадки; 2 – в присутствии ЭЖКБ

При проведении лабораторных испытаний было отмечено, что исследованные реагенты были разработаны в соответствии с требованиями Стандарта СТ РК 2494-2014. Депрессорные присадки для нефти и нефтепродуктов (Астана, 2014) согласно технологической документации Стандарта. Таким образом, реагент ЭЖКБ обладает депрессорными свойствами, снижает температуру застывания высокопарафинистой нефти при дозировках до 0,05 масс %, а показатели депрессии 15-17°C. Кинематическая вязкость при введении 0,05 масс% для нефти месторождения Акшабулак снижается с 84 до 50 мм²/с, для нефтей месторождения Ащысай – с 92 до 52 мм²/с, для нефтесмеси Акшабулак и Ащысай кинематическая вязкость снижается с 82 до 58 мм²/с. Техничко-экономические показатели реагента при лабораторных испытаниях позволяют рекомендовать добавлять их к полиолефинам с целью получения композиционных присадок к нефти. Можно предполагать, что при использовании композиционных депрессорных на основе полученного реагента в нефтепроводе

будет значительно снижаться вязкость нефти, что будет способствовать снижению энергетических затрат, связанных подогревом, следовательно с перекачкой нефти.

Выводы. Показана возможность применения нового сырья – дистиллированных жирных кислот хлопкового соапстока, главным образом, фракции с числом атомов углерода C_{16} — C_{18} , для их этерификации с бутиловым спиртом и получения эфиров. Разработана технологическая схема получения этерифицированных жирных кислот на основе олеиновой и линолевой кислот. Полученные производные на основе бутанола и ненасыщенных жирных кислот обладают депрессорной активностью могут быть использованы в композиционных составах для снижения температуры застывания парафинистой нефти. 🌐

Данные исследования выполнены при поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант AP14869314).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Османов Ж.Д., Климов П.В., Махмотов Е.С., Саяхов Б.К. Состояние и перспективы развития транспорта нефти и газа Казахстана // Нефть и газ. - 2019. - № 3. - С. 86-101. [Osmanov J.D., Klimov P.V., Mahmotov E.S., Saiahov B.K. Sostoianie i perspektivy razvitiia transporta nefiti i gaza Kazahstana // Neft' i gaz. - 2019. - № 3. - S. 86-101].
- 2 Карабалин У.С. Результаты деятельности министерства нефти и газа РК за 2013 г. и перспективы развития нефтегазовой отрасли. // Нефть и газ. – 2013. – №3. – С.7-18.[Karabalin U.S. Rezultaty deyatel'nosti ministerstva nefiti i gaza RK za 2013 g. i perspektivy razvitiya neftegazovoy otrasli. // Neft' i gaz. – 2013. – №3. – S. 7-18].
- 3 Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. В 5 т. – Т. 2. Добыча, Подготовка. Транспортировка. -Алматы: «Гылым, 2001. - 344 с. [Nadirov N.K. Vysokovyazkie neftii prirodnye bitумы.V 5 t. – Т.2. Dobycha, Podgotovka. Transportirovka. - Almaty: «Gylym, 2001. - 344 s].
- 4 Биккулов А.З., Шаммазов А.М. Механизм парафиноотложения в гидродинамических условиях // Нефть и газ. - 1998. - №5 - С. 100-105. [Bikkulov A.Z., Shammazov A.M. Mekhanizm parafinootlozheniya v gidrodinamicheskikh usloviyah // Neft' i gaz. - 1998.- №5 -S. 100-105].
- 5 Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с. [Markin A.N., Nizamov R.E., Suhoverhov S.V. Neftepromyslovaya himiya: prakticheskoe rukovodstvo. – Vladivostok: Dal'nauka, 2011. – 288 s].
- 6 Патент №2316642 РФ. Состав для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений / Перекупка А.Г., Пензева Т.В. заявл. 31.05.2006; опубл. 10.02.2008; бюл. №4.- 5 с. [Patent №2316642 RF. Sostav dlya udaleniya asfal'tosmoloparafिनovыh otlozhenij / Perekupka A.G., Penzeva T. V. zayavl.31.05.2006; opubl. 10.02.2008; byul. №4.- 5 s].
- 7 Мастобаев Б.Н. Химические средства и технологии в трубопроводном транспорте нефти. – М.: Химия, 2002. – 296 с. [Mastobaev B.N. Himicheskie sredstva i tekhnologii v truboprovodnom transporte nefiti. – М.: Himiya, 2002. – 296 s].
- 8 Алдияров Т.К., Насибуллин М., Аахворостов А.В., Кудайбергенов С.Е., Дидух А.Г., Габсаттарова А.Г. Новые эффективные депрессорные присадки к парафинистым нефтям // Нефть и газ. – 2015. - №5. – С. 145-151. [Aldiyarov T.K., Nasibullin M., Aahvorostov A.V., Kudajbergenov S.E., Diduh A.G., Gabsattarova A.G. Novye effektivnye depressornye prisadki k parafинistым нефтям // Neft' i gaz. – 2015. - №5. – S. 145-151].
- 9 Оленев Л.М. Новые отечественные ингибиторы парафиноотложений. - М.: ВНИИ-ОЭНГ, 1990. – 51 с. [Olenev L.M. Novye otechestvennyye ingibitory parafинootlozhenij. - М.: VNIIOENG, 1990. – 51 s.].
- 10 Надиров К.С., Рамазанова Э.Э., Жусенов Б.А., Жумабек Ж.Т. Состав депрессорной присадки для парафинистой нефти // Materialy XV Miedzynarodowej naukow-

- praktycznej konferencji, «Strategiczne pytania światowej nauki - 2019», Volume 9 Przemysł: Nauka i studia -52 s. –С.41-48. [Nadirov K.S., Ramazanova E.E., Zhusenov B.A., Zhumabek Zh.T. Sostav depressornoj prisadki dlya parafinistoj nefti // Materialy XV Miedzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji, «Strategiczne pytania światowej nauki - 2019», Volume 9 Przemysł: Nauka i studia -52 s. –С.41-48].
- 11 Сафаров Б.Ж., Хаитов А.А., Нурбоев Р.Х., Кудратов М.А. Методика получения деэмульгаторов на основе фракций дистиллированных жирных кислот хлопкового soapstoka // Молодой ученый. – 2015. - № 9. - С. 269-298. [Safarov, Haitov A.A., Nurboev R.H., Kudratov M.A. Metodika polucheniya deemul'gatorov B.Zh. na osnove frakcij distillirovannyh zhirnyh kislot hlopkovogo soapstoka // Molodoy uchenyj. – 2015. - №9. - S. 269-298].
 - 12 Кнунянц И. Л. и др. Химическая энциклопедия. - М.: Советская энциклопедия, 1990. – 671 с. [Knunyanc I. L. i dr. Himicheskaya enciklopediya. – М.: Sovetskaya enciklopediya, 1990. — 671 s].
 - 13 ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. – М., 2016. – 9 с. [GOST 20287-91. Nefteprodukty. Metody opredeleniya temperature tekuchesti i zastyvaniya. – М., 2016. – 9 s].
 - 14 Акаева Т.К., Петрова С.Н. Основы химии и технологии получения и переработки жиров. Ч.1. Технология получения растительных масел: Учеб. пособие/ ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т; Иваново, 2007. – 124 с. [Akaeva T.K., Petrova S.N. Osnovy himii i tekhnologii polucheniya i pererabotki zhirov. CH.1. Tekhnologiya polucheniya rastitel'nyh masel: Ucheb. posobie/ GOUVPO Ivan. gos. him.-tekhrol. un-t; Ivanovo, 2007. – 124 s].
 - 15 Надиров К.С. Получение госсипола и его производных при переработке семян и масла хлопчатника. – Шымкент: ЮКГУ им. М. Ауезова: 2012, 115 с. [Nadirov K.S. Poluchenie gossipola i ego proizvodnyh pri pererabotke semyan i masla hlopchatnika. – Shymkent: YUKGU im. M.Auezova: 2012, 115 s].
 - 16 Nadirov K.S., Bimbetova G.Zh., Zhantassov M.K., Kolesnikov A.S., Sadyrbaeva A.S., Orynbasarov A.K., Kutzhanova A.N., Turemuratov R.S., Botabaev N.E., Zhantassova D. Examination of optimal parameters if oxo-ethylation of fatty acids with a view to obtaining demulsifiers for deliquescence in the system of skimming and treatment oil f method to obtain demulsifier from fatty acids // Chimica Oggi - Chemistry Today. - 2016. – Vol. 34(1). - С. 72-77.
 - 17 Nadirov K.S., Moldabaeva G. Zh., Baibotaeva S.E., Zeygman Y.V., Sadyrbaeva A.S. Reagent preparation for oil treatment and its use in the process of dehydration // Jr. of Industrial Pollution Control. – 2017. – № 33(1). – P. 1075-1084.
 - 18 Пермякова И.А. Разработка научных основ технологии переработки жиросодержащих отходов с повышенным содержанием свободных жирных кислот. Дисс. кандидата технич. Наук. – Пермь 2019. - 198 с. [Permyakova I.A. Razrabotka nauchnyh osnov tekhnologii pererabotki zhirosoderzhashchih othodov s povyshennym soderzhaniem svobodnyh zhirnyh kislot. Diss.kandidata tekhnich. nauk. – Perm' 2019. - 198 s].
 - 19 Lam M.K. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review // Biores. technol. advances.– 2010.– V.28.– P.500-518.
 - 20 Силин М.А., Магадова Л.А., Гаевой Е.Г., Подзорова М.С., Мухин М.М. Исследование поверхностно-активных веществ различного типа, применяемых в составе технологических жидкостей // Территория нефтегаз. – 2011. – №8. – С. 50-55. [Silin M.A., Magadova L.A., Gaevoj E.G., Podzorova M.S., Muhin M.M. Issledovanie poverhnostno-aktivnyh veshchestv razlichnogo tipa, primenyaemyh v sostave tekhnologicheskikh zhidkostey // Territoriya neftegaz. – 2011. – №8. – S. 50-55].
 - 21 Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 238 с. [Tertyerian R.A. Depressornye prisadki k neftyam, toplivam i maslam. - М.: Himiya, 1990. - 238 s].
 - 22 Иванова Л.В. Регулирование низкотемпературных свойств нефтяных систем разного уровня сложности. Дисс. доктора хим. наук. – Москва, 2016. [Ivanova L.V. Regulirovanie nizkotemperaturnyh svojstv neftyanyh system raznogo urovnya slozhnosti. Diss. doktora him. nauk. – Moskva, 2016].