

**СРАВНЕНИЕ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПОЛИМЕРОВ
ИЗ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВЫХ МОНОМЕРОВ
(ГЕКСЕН, ОКТЕН, ДЕЦЕН, ДОДЕЦЕН)
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АГЕНТОВ СНИЖЕНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО
СОПРОТИВЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

© А. Н. Тавторкин, И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Костицына, С. А. Корчагина, М. С. Чинова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: tavgorkin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 9 октября 2019 г.
После доработки 20 ноября 2019 г.
Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Проведены сравнительные исследования (гельпроникающая хроматография и противотурбулентная эффективность на турбулентном реометре) сверхвысокомолекулярных полимеров из серии высших альфа-олефинов (гексен, октен, децен, додецен), используемых в качестве агентов гидродинамического сопротивления. Установлено, что активность гексена в полимеризации на титан-магниево-м катализаторе при прочих равных условиях существенно превышает активности октена, децена и додецена (конверсия гексена за 24 ч выше почти в 1.5 раза, чем конверсии остальных мономеров за это же время), причем скорости полимеризации последних различаются незначительно. Средневесовые молекулярные массы всех полимеров различаются ненамного, ~6 млн Да для полигексена и ~5 млн Да для всех остальных. В то же время противотурбулентные эффективности полимеров показали существенную зависимость от природы исходных мономеров — противотурбулентная эффективность быстро снижается при увеличении молекулярной массы соответствующего альфа-олефина (в 3–4 раза при переходе от полигексена к полидодецену).

Ключевые слова: агент снижения гидродинамического сопротивления; DRA; высшие олефины; титан-магниево-м катализатор; турбулентный реометр

DOI: 10.31857/S004446182006002X

Противотурбулентные присадки (ПТП) на основе сверхвысокомолекулярных полиолефинов широко применяются в трубопроводном транспорте при прокачке нефти и нефтепродуктов, поскольку благодаря эффекту Томса [1] позволяют увеличить скорость транспортировки углеводородных жидкостей, а также снизить расходы электроэнергии при эксплуатации насосов, перекачивающих эти жидкости. Естественно, такой эффект не остался без вни-

мания исследователей и вызвал быстрый рост публикаций в научной и патентной литературе [2–6]. На настоящий момент поисковая система SciFinder находит 2169 ссылок по ключевым словам drag reducing polymer. Тем не менее отсутствует единая общепризнанная теория, объясняющая противотурбулентную эффективность полимеров (в обзоре [7] можно ознакомиться с тремя группами гипотез), возможно, из-за недостатка экспериментальных данных, а именно

исследований различных полимеров одинаковыми методами. Для получения полиолефиновых противотурбулентных присадок обычно используются терминальные линейные алкены — гексен, октен, децен и иногда додецен. При этом, как правило, исследуются полимеры, полученные только из одного из мономеров или из смеси мономеров. Поэтому по литературным данным очень трудно сравнивать между собой полиолефины из разных мономеров, поскольку для получения полимеров используются различные условия полимеризации (разные катализаторы, разные температуры синтеза, и т. д.) и разные методы их исследования и критерии качества (характеристическая вязкость, молекулярно-массовые характеристики, скорость истечения в капилляре турбулентного реометра, снижение давления в трубопроводе и т. д.).

Цель данной работы — восполнить этот пробел и сравнить между собой высшие олефины в качестве сырья для производства противотурбулентных присадок.

Экспериментальная часть

Подготовка реагентов. Этанол кипятили над металлическим магнием до завершения реакции и перегоняли в атмосфере аргона или азота. Толуол сушили над натрием, дегазировали в вакууме и насыщали аргоном. Гептан очищали от воды и кислорода воздуха аналогично толуолу. Гексен-1 (Aldrich, 97%), октен-1 (Aldrich, 98%), децен-1 (Aldrich, 94%) и додецен-1 (Aldrich, 95%) сушили натрием в атмосфере аргона. Тетрахлорид титана (марка ОТТ-0, ТУ 1715-455-05785388–2011) и триизобутилалюминий (Aldrich, 257206-500G) использовали без очистки.

Для синтеза этилата магния использовали стеклянный реактор (Ablize) номинальным объемом 10 л (общий объем 15 л), снабженный механической мешалкой с электрическим приводом, ректификационной колонкой, нисходящим холодильником, рубашкой для теплоносителя, термостатом и мерными емкостями для загрузки жидких реагентов.

Для синтеза титан-магниевого катализатора (ТМК) использовали стеклянный реактор (Ablize) номинальным объемом 30 л (общий объем 40 л), снабженный механической мешалкой с электрическим приводом, обратным холодильником, рубашкой для теплоносителя, термостатом и мерными емкостями для загрузки жидких реагентов.

Измерение эффективности полимеров в качестве ПТП проводили с использованием турбулентного реометра, гептана в качестве растворителя. Эффективность определяли по формуле $DR = 1 - (t_p/t_0)^2$,

где DR — противотурбулентная эффективность (drag reduce), t_p — время истечения фиксированного объема раствора полимера через капилляр, t_0 — время истечения чистого растворителя [5, 8]. Исследование молекулярно-массовых характеристик полимеров проводили на гелепроникающем хроматографе PL GPC-220, колонка PL Olexis (диапазон измеряемых масс 10^3 – 10^7 Да), откалиброванная по полистиролу. Элюент — тетрагидрофуран, $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, температура 40°C .

Синтез этилата магния. Через загрузочный люк в реактор загружали в токе азота 531 г (21.85 моль) металлического магния, 5 г свежeproкаленного хлорида аммония и 1.5 л этилового спирта. Реактор нагревали до 60°C при перемешивании реакционной смеси и после начала бурной стадии процесса (интенсивное выделение водорода) добавляли 8 л абсолютного этилового спирта из мерной емкости в течение 2 ч, поддерживая температуру реакционной смеси ~ 70 – 75°C . После добавления спирта смесь нагревали до $\sim 75^\circ\text{C}$ при перемешивании до полного разложения металлического магния (прекращение выделения водорода). Затем реактор охладили, внесли 5 л толуола и отогнали спирт до температуры кипения смеси 109 – 110°C . Полученную суспензию этилата магния (2.5 кг) в толуоле использовали в синтезе катализатора.

Синтез титан-магниевого катализатора. В 30-литровый реактор помещали суспензию полученного этилата магния, 10 л абсолютного толуола, нагревали реактор до 60°C и добавляли 7.5 л тетрахлорида титана, дозируя его из мерной емкости с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 105°C (но не опускалась ниже 90°C). После добавления тетрахлорида титана в реактор вносили 588 мл донора (диметиловый эфир 2-бутил-2-этилпропандиола-1,3) и поддерживали температуру реакционной смеси 112 – 114°C при перемешивании со скоростью $120 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 4 ч в атмосфере аргона. Далее смесь охлаждали, раствор над осадком декантировали, осадок промывали 15 л абсолютного толуола при 50°C , добавляли 10 л абсолютного толуола, 5 л тетрахлорида титана и нагревали реакционную смесь до 113 – 114°C при перемешивании со скоростью $80 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 3 ч. Затем смесь охладили, раствор на осадком декантировали, осадок промыли сначала 15 л абсолютного толуола, потом пятькратно 10 л абсолютного гептана при 50°C и заполнили реактор гептаном до общего объема смеси 25 л. Получено 25 л катализатора с концентрацией титана $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Методика полимеризации. В трехгорлую двухлитровую колбу, снабженную механической мешалкой с электрическим приводом и охлаждающей смесью

(лед с хлоридом натрия), помещали 1 л алкена и охлаждали до -20°C . Далее вносили 5 мл (20 ммоль) триизобутилалюминия и 100 мкл 0.1 М титан-магниевый катализатор при интенсивном перемешивании. Реакционную смесь отбирали шприцем, дозировали в 10 мл банки (по три банки на каждое время), закрываемые септой, и помещали в охлаждаемую смесь (вода со льдом). Через определенные промежутки времени (см. таблицу) вскрывали по три банки, промывали 50 мл ацетона и 50 мл 0.1%-ного раствора ионола в метаноле. Далее полимеры высушивали в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, взвешивали и подсчитывали усредненный выход.

Обсуждение результатов

В ходе данной работы были проведены синтез и исследования полимеров в одинаковых условиях для максимально точного сравнения между собой основных мономеров, применяемых для приготовления противотурбулентной присадки, — гексен, октен, децен и додецен. Полимеризацию проводили в массе мономера с использованием титан-магниевый катализатор. Следует отметить, что для синтеза сверхвысокомолекулярных полиолефинов, используемых в приготовлении противотурбулентных присадок, чаще всего используется трихлорид титана, активированный алюминийорганическим сокатализатором [9–12]. Тем не менее, по литературным данным, более перспективным является именно титан-магниевый катализатор. В обзоре [6] отмечается, что в общем случае титан-магниевые катализаторы Циглера–Натта демонстрируют более высокую по сравнению с TiCl_3 производительность. Авторы [13] полагают, что применение разработанного ими титан-магниевый катализатора решает задачу повышения молекулярной массы полигексена, получаемого при повышенной температуре полимеризации. В работе [8] показано, что для достижения 30%-ного снижения гидродинамического эффекта необходимо использовать в 3–4 раза меньше полимера, полученного на ТМК, в сравнении с полимером, полученным на TiCl_3 в близких условиях. В качестве критериев оценки полимеров использовали противотурбулентную эффективность, определяемую на турбулентном реометре, и молекулярно-массовые характеристики, определяемые на гелепроникающем хроматографе.

Для сравнения реакционной способности мономеров в координационной полимеризации были проведены кинетические эксперименты в одинаковых условиях — полимеризация в массе мономера (1 л) при охлаждении до 0°C под действием титан-магниевый

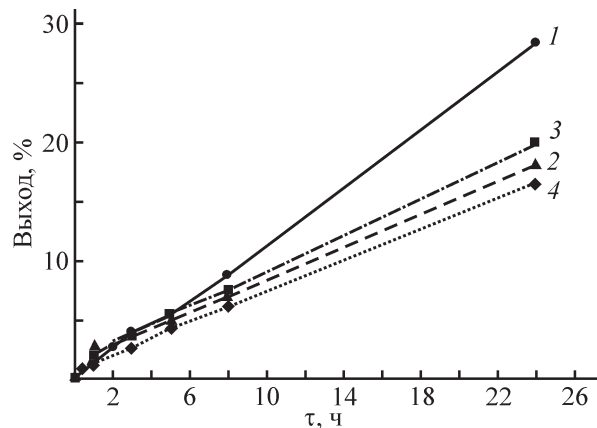


Рис. 1. Кинетические кривые координационной полимеризации высших альфа-олефинов.

1 — гексен, 2 — октен, 3 — децен, 4 — додецен.

катализатора. При этом была установлена особенность — увеличение молекулярной массы мономера от гексена к октену приводит к заметному снижению скорости полимеризации, однако дальнейшее увеличение массы мономера не приводит к заметному изменению скорости процесса (рис. 1). Возможно, такая особенность связана с пространственными факторами — увеличение длины цепи при переходе от гексена к октену заметно увеличивает пространственные препятствия при взаимодействии с активным центром катализатора. Мы полагаем, что дальнейшее увеличение длины цепи не приводит к снижению активности из-за большего удаления дополнительных атомов углеродной цепи от активного центра.

Полученные полимеры были исследованы двумя методами — гелепроникающей хроматографией и измерением эффективности на турбулентном реометре.

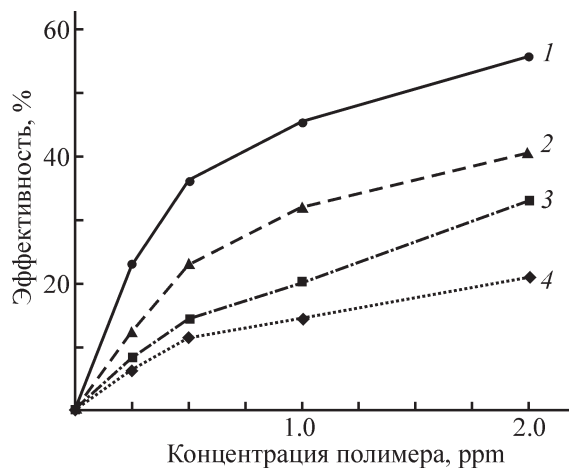


Рис. 2. Сравнение противотурбулентных эффективностей полимеров гексена (1), октена (2), децена (3) и додецена (4) (полимеризация 8 ч).

Полимеризация гексена, октена, децена и додецена в массе

№ опыта	Мономер	Продолжительность полимеризации, ч	Выход, %	Противотурбулентная эффективность, %		M_w , млн	M_w/M_n
				0.25 ppm	0.5 ppm		
1	Гексен	1	1.5	26.7	36.3	5.83	2.90
2	»	2	2.6	23.9	35.5	5.85	2.91
3	»	3	4.1	22.0	32.0	5.87	2.89
4	»	5	5.6	23.0	32.0	5.88	2.95
5	»	8	8.35	23.0	36.3	5.85	2.90
6	»	24	28.4	25.7	39.7	5.81	2.78
7	»	36	56.5	24.5	38.6	5.78	2.80
8	»	168	96.3	6.3	8.3	5.62*	2.84
9	Октен	1	2.75	13.4	18.2	4.83	2.84
10	»	3	3.75	12.4	23.0	4.88	2.70
11	»	5	4.90	12.5	23.3	5.14	2.88
12	»	8	7.00	12.4	23.1	5.40	2.95
13	»	24	18.15	16.3	23.7	5.47	2.65
14	»	72	31.5	13.4	23.0	5.44	2.89
15	»	192	70.0	15.5	24.5	5.71	3.07
16	»	336	91.0	9.3	17.3	5.64	2.88
17	Децен	1	2.05	8.3	14.3	5.47	3.02
18	»	3	3.73	8.3	15.3	5.62	2.74
19	»	5	5.50	8.7	14.3	5.62	2.70
20	»	8	7.50	9.3	18.2	5.46	2.65
21	»	24	20.82	7.9	14.3	5.30	2.79
22	»	96	66.0	8.3	13.4	5.33	2.65
23	»	336	93.0	8.3	11.4	5.47	3.02
24	Додецен	1	2.05	5.2	10.4	5.35	3.02
25	»	3	3.73	7.3	14.3	5.22	2.74
26	»	5	5.50	6.3	12.4	5.25	2.70
27	»	8	7.50	5.2	13.4	5.17	2.57
28	»	24	20.82	7.3	11.4	5.37	2.65
29	»	336	90.2	6.3	10.4	5.12	2.51

* M_w растворимой фракции.

Результаты исследования на турбулентном реометре показали быстрое снижение противотурбулентной эффективности при переходе от гексена к додецену (рис. 2). Так, например, при концентрациях полимера 0.5 ppm противотурбулентная эффективность полигексена составляет 36.3%, полиоктена — 23.1%, полидецена — 18.2%, полидодецена — 13.4% (см. таблицу, опыты № 5, 12, 20, 27).

Молекулярные массы (M_w) и противотурбулентные эффективности практически не зависят от сте-

пени конверсии мономера, что вполне обычно при координационной полимеризации. Исключение наблюдается лишь для гексена — резкое снижение противотурбулентной эффективности (примерно в 4 раза) при конверсии >90% (см. таблицу, опыт № 8). Молекулярная масса полигексена при этом изменяется не столь резко. Снижение эффективности можно объяснить тем, что при получении данного полимера наблюдается образование нерастворимых фракций в продукте полимеризации, в результате истинная

концентрация полимера существенно ниже расчетной. В случае остальных полимеров нерастворимые фракции не образуются во всем диапазоне конверсий. Можно предположить, что на высоких степенях конверсии во всех продуктах полимеризации образуются разветвленные или сшитые полимеры и для полигексена, что приводит к образованию нерастворимых фракций. В случае остальных полимеров более длинные заместители улучшают растворимость. Кроме того, полиоктены, полидецены и полидодецены имеют заметно меньшие молекулярные массы, что также улучшает растворимость.

Сопоставив данные по активности мономеров, молекулярным массам и эффективности полимеров, мы полагаем, что в случае гексена скорость роста цепи заметно выше, чем в случае остальных мономеров, но при этом скорости обрыва цепи очень близки, что и приводит к значительно более высокой молекулярной массе и соответственно более высокой противотурбулентной эффективности полигексена. В ряду полиоктен–полидецен–полидодецен средневесовые молекулярные массы полимеров различаются незначительно. Тем не менее в этом ряду наблюдается явное снижение противотурбулентной эффективности. Необходимо учитывать, что молекулярные массы, определяемые методом гельпроникающей хроматографии, не являются абсолютными. У данных полиолефинов могут быть разные константы Марка–Куна–Хаувинка (которые для этих полимеров пока неизвестны) и соответственно разные реальные молекулярные массы при одинаковых массах, определяемых методом гельпроникающей хроматографии.

Выводы

Получаемый при прочих равных условиях полигексен обладает значительно большей молекулярной массой и большей противотурбулентной эффективностью, чем остальные полимеры. Однако высокая конверсия гексена (>90%) приводит к образованию нерастворимых фракций полимера, что снижает противотурбулентную эффективность. При использовании методов полимеризации, предполагающих неполную конверсию (<<90%), предпочтительно использовать гексен, поскольку этот мономер обеспечивает наибольшую противотурбулентную эффективность. Если использовать методы, предполагающие практически количественную конверсию (>90%, блочная полимеризация), нежелательно применять гексен, необходимо использовать олефины с большим количеством атомов углерода (октен, де-

цен, додецен), поскольку соответствующие полимеры не образуют балластных (нерастворимых) фракций. Данные выводы верны в случае приготовления противотурбулентных присадок для легких нефтей и светлых нефтепродуктов, поскольку использованный при измерении противотурбулентной эффективности гептан наиболее близок именно к таким жидкостям.

Благодарности

В работе использовано оборудование ЦКП «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы».

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Тавторкин Александр Николаевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2161-3928>
Корчагина Софья Александровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6360-6569>
Чинова Мария Сергеевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3456-7876>
Гавриленко Инна Федоровна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5200-2644>
Костицына Наталья Николаевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9826-1046>

Список литературы

- [1] *Toms B. A.* Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers // *Proceedings of the 1st International Congress on Rheology.* 1949. V. 2. P. 135–141.
- [2] *Wang Y., Yu B., Zakin J. L., Shi H.* Review on drag reduction and its heat transfer by additives // *Advances Mech. Eng.* 2011. ID 478749. <https://doi.org/10.1155/2011/478749>
- [3] *Virk P. S.* Drag reduction fundamentals // *AIChE J.* 1975. V. 21. N 4. P. 625–656. <https://doi.org/10.1002/aic.690210402>
- [4] *White C. M., Mungal M. G.* Mechanics and prediction of turbulent drag reduction with polymer additives // *Ann. Rev. Fluid Mech.* 2008. V. 40. P. 235–256. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.40.111406.102156>

- [5] Несын Г. В., Манжай В. Н., Сулейманова Ю. В., Станкевич В. С., Коновалов К. Б. Механизм действия, оценка эффективности и особенности получения полимерных антитурбулентных присадок для транспорта углеводородных жидкостей // Высокомолекуляр. соединения. 2012. Т. 54А. № 1. С. 65–72 [Nesyn G. V., Manzhai V. N., Suleimanova Yu. V., Stankevich V. S., Kononov K. B. Polymer drag-reducing agents for transportation of hydrocarbon liquids: Mechanism of action, estimation of efficiency, and features of production // Polym. Sci. Ser. A. 2012. V. 54. N 1. P. 61–67. <https://doi.org/10.1134/S0965545X12010051>].
- [6] Ивченко П. В., Нифантьев И. Э., Тавторкин А. Н. Полиолефиновые противотурбулентные присадки // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 553–566. <https://www.doi.org/10.7868/S0028242116060058> [Ivchenko P. V., Nifant'ev I. E., Tavtorkin A. N. Polyolefin drag reducing agents // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 9. P. 775–787. <https://doi.org/10.1134/S096554411609005X>].
- [7] Morgan S. E., McCormick Ch. L. Water-soluble copolymers. XXXII. Macromolecular drag reduction. A review of predictive theories and the effects of polymer structure // Progress Polym. Sci. 1990. V. 15. N 3. P. 507–549. [https://www.doi.org/10.1016/0079-6700\(90\)90005-L](https://www.doi.org/10.1016/0079-6700(90)90005-L)
- [8] Пат. РФ 2579588 (опубл. 2016). Противотурбулентная присадка и способ ее получения.
- [9] Пат. РФ 2481357 (опубл. 2013). Способ получения противотурбулентной присадки суспензионного типа, снижающей гидродинамическое сопротивление углеводородных жидкостей.
- [10] Pat. US 2003069330 (publ. 2003). Polymer compositions useful as flow improvers in cold fluids.
- [11] Pat. US 6576732 (publ. 2003). Drag-reducing polymers and drag-reducing polymer suspensions and solutions.
- [12] Pat. US 2004167297 (publ. 2004). Method of preparing a polymer under predetermined temperature conditions, and apparatus therefor.
- [13] Пат. РФ 2230074 (опубл. 2004). Способ приготовления катализатора и способ получения агента снижения гидродинамического сопротивления на основе полигексена, получаемого с использованием этого катализатора.
-