

Polimerni aditivi za poboljšanje tecivosti nafte i plinskog kondenzata

KUI – 2/2007
Prispjelo 11. studenog 2005.
Prihvaćeno 11. rujna 2006.

A. Erceg Kuzmić, M. Radošević,
G. Bogdanić, J. Jelić-Balta i R. Vuković*

INA – Industrija nafte d. d.,
Sektor istraživanja i razvoja,
10002 Zagreb, p. p. 555, Lovinčićeva bb

U radu je dat pregled polimernih aditiva koji služe za sniženje tecišta i poboljšanje reoloških svojstava nafte i plinskog kondenzata. Opisane su temeljne vrste polimera koji se u te svrhe primjenjuju: polimeri na osnovi olefina, posebice etilena, kopolimeri vinil-acetata i alkil-fumarata, esteri akrilne i metakrilne kiseline te polimeri na osnovi anhidrida maleinske kiseline. Priказан je mehanizam djelovanja aditiva i metode za utvrđivanje njihove djelotvornosti. Dio pregleda obuhvaća rezultate sinteze i primjene vlastitih aditiva za naftu i plinski kondenzat. Posebno je opisan utjecaj kemijske strukture i molekulske mase polimernih aditiva te njihove koncentracije na tecivost i viskoznost. Ispitivanja su provedena na uzorcima nafte s naftnih polja u INI, Števkovica, Obod i Đeletovci i plinsko-kondenzatnih polja Molve, Kalinovac, Stari Gradac i Gola te mađarskog polja Barcs. Rezultati pokazuju da na djelotvornost u primjeni bitno utječu vrste aditiva i nafte, odnosno plinskog kondenzata. Optimalni su rezultati postignuti primjenom aditiva na osnovi kopolimera dugolančanih estera metakrilne kiseline s vinil-karboksilnim kiselinama.

Ključne riječi: *Polimerni aditivi, nafta, plinski kondenzat, tecište, reološka svojstva*

Uvod

Sirova nafta složena je smjesa velikog broja ugljikovodika različite strukture i molekulskih masa, a sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve i u malim udjelima veći broj teških metala, što određuje njena fizikalna svojstva.^{1–3} Tri su najvažnije skupine naftnih ugljikovodika: parafini, cikloparafini (nafteni) i aromati. Uz niskomolekulske parafine važna vrsta ugljikovodika su parafini, uglavnom *n*-parafini od C₁₈H₃₈ do C₆₀H₁₂₂, najčešće C₁₈H₃₈ do C₃₈H₇₈, pomiješani s malim količinama razgranatih, monocikličkih i policikličkih parafina i aromata.¹ Plinski kondenzat je smjesa ugljikovodika C₅ do C₃₆, kapljeviti pri normalnim uvjetima pridobivanja prirodnog plina eksploatacijom plinsko-kondenzatnih ležišta.⁴ Također sadrži ugljikovodike parafinske, aromatske i naftenske strukture široke raspodjele molekulskih masa.^{4,5} Zbog specifičnih svojstava, posebna je sirovina pogodna za dobivanje petrokemijskih proizvoda. Standardni postupci prerade primjenjuju se za dobivanje goriva i maziva.

Maseni udjel parafina u nafti u rasponu je od 1 % do 50 %, najčešće do 20 %.^{3,6} Topljivost parafina ovisi o kemijskom sastavu nafte/kondenzata te temperaturi i tlaku.^{1,2} Tijekom procesa proizvodnje, skladištenja, transporta i prerade sirove nafte veliki raspon radnih temperatura i tlakova može utjecati i na promjenu njezinog kemijskog sastava. Poslje-

dično se mijenjaju i njezina fizikalna, posebice reološka svojstva (tecište, viskoznost, smično naprezanje i dr). Pri nižim temperaturama započinje kristalizacija parafina, što se uočava kao zamućenje. Ta se temperatura naziva točka zamućenja (cloud point). Taloženje parafina često započinje na površinama hladnijim od kapljevine i uzrokuje povećanje viskoznosti, a daljnjim sniženjem temperature nafta postaje vrlo viskozna. Najniža temperatura pri kojoj nafta/kondenzat još uvijek teče naziva se tecište, temperatura tečenja, stinište (pour point). Taloženje parafina ovisi o udjelu, raspodjeli molekulskih masa, temperaturi, brzini protjecanja, hrapavosti površine i sl.^{1,7,8} Poteškoće koje uzrokuju nastajanje *n*-parafinskog sastojka u nafti kod tubinga (engl. tubing; postavljanje vodonepropusne podgrade), na dubinskim sisaljkaama i površinskoj opremi opisane su u radovima *Reistlea* već 30-ih godina prošlog stoljeća.⁹ Taloženje parafina pri transportu nafte može uzrokovati smanjenje kapaciteta cjevovoda, začepljenje mjernih i regulacijskih instrumenata, ventila pumpi pa i "začepljenje" cjevovoda u slučaju nastanka gela.¹⁰ Poteškoće uzrokovane sastojkom *n*-parafina u nafti odnose se i na plinski kondenzat. Radi uklanjanja poteškoća nastalih taloženjem parafina razrađen je niz postupaka.^{11,12} U osnovi se mogu svrstati u tri skupine: mehanički, toplinski i kemijski postupci. Njihova primjena ovisi o uvjetima proizvodnje, transporta i prerade nafte. Najčešći su postupci:¹¹ miješanje nafte s vodom pri čemu nastaje emulzija; razrjeđivanje visokoparafinskih nafte s drugim ugljikovodicima, kao što je nafta s nižim udjelom parafina ili laki destilati; predgrijavanje nafte zagrijavanjem cjevovoda radi održavanja iznad minimalno potrebne temperature; predgrijavanje nafte, a zatim pumpanje duž izoliranih cjevovoda; naizmjenično grijanje i hlađenje nafte radi promjene kristalne strukture parafina, kako bi

* Dopisivanje:

dr. sc. Radivoje Vuković; INA – Industrija nafte d. d.,
Sektor istraživanja i razvoja, Lovinčićeva bb, p. p. 555,
HR 10002 Zagreb, Hrvatska, Croatia,
Tel.: +385-1-238-1573, Fax.: +385-1-245-2794,
e-mail: radivoje.vukovic@ina.hr

se snizilo tecište i smanjila viskoznost; utiskivanje vode radi stvaranja sloja između stjenki cjevovoda i sirove nafte te dodavanje raznih aditiva. Primjena pojedinog postupka ovisi o uvjetima proizvodnje, transporta i prerade nafte, njenim svojstvima, raspoloživoj opremi i ekonomičnosti postupka. U praksi se najčešće primjenjuju kemijski postupci, uporabom otapala, disperzanata i aditiva koji inhibiraju stvaranje nakupina parafina. Primjena kemijskih postupaka je jednostavna, učinkovita i ekonomična.

U ovom je pregledu opisana primjena kemijskih postupaka, posebno polimernih aditiva koji kokristalizacijom s parafinima u nafti/kondenzatu inhibiraju nastajanje nakupina parafina, odnosno velikih kristala, mijenjajući njihov oblik. Dat je pregled osnovnih vrsta aditiva i mehanizam njihovog djelovanja. Prikazan je dio rezultata vlastitih istraživanja sinteze i primjene aditiva na osnovi estera metakrilne kiseline s naglaskom na utjecaj kemijske strukture te svojstava nafte i plinskog kondenzata na primjenu aditiva.

Poboljšavanje tečenja nafte i plinskog kondenzata kemijskim postupcima

Problemi precipitacije parafina iz nafte (tu spada i plinski kondenzat) rješavaju se kemijskim postupcima, s otapalima, disperzantima i aditivima koji inhibiraju stvaranje nakupina parafina.

Otapala.¹³ Primjenjuju se za otapanje već istaloženih parafina, kontinuiranim ili diskontinuiranim postupkom. Kontinuiranim postupkom sustav se održava bistrim. Određeni ubujam otapala otapa karakterističnu količinu parafina sve do zasićenja. Bez obzira na postupak, u praksi je potrebno prethodno testiranje otapala na uzorcima parafina radi postizanja optimalnog učinka. Prirodna otapala na osnovi kondenzata u mnogim su primjenama djelotvornija od često rabljenih čistih otapala, npr. toluena ili ksilena.¹⁴

Kemijski disperzanti. Disperzanti se također primjenjuju za uklanjanje već istaloženih parafina diskontinuiranim ili kontinuiranim postupkom. Disperzanti raspršuju velike nakupine parafina u vrlo male čestice koje se zatim lako transportiraju duž cjevovoda. Dio se čestica parafina vraća u sustav, naftnu fazu, zbog afiniteta prema izvornom otapalu, tj. nafti/plinskom kondenzatu.¹³ Iako disperzanti mogu raspršiti količinu parafina nekoliko puta veću od njihove koncentracije, nemaju veću primjenu od otapala. Međutim, primjenjuju se u bušotinama kada je to moguće zbog veće ekonomičnosti u odnosu na otapala. I disperzante treba prethodno testirati na uzorcima parafina iz nekoliko bušotina radi pravilne primjene. Dodaju se u količini od 60 do 2400 mg po kg nafte.¹³

Disperzanti su kemikalije strukturom i mehanizmom djelovanja slični aditivima, tzv. inhibitorima nastajanja parafinskih nakupina kokristalizacijom s *n*-parafinima iz nafte i derivata, pri čemu mijenjaju oblik i dimenzije parafinskih kristala. U molekuli sadrže polarne skupine kao npr. amide masnih kiselina, alkoksi-alkohole ili fenole, koje pomažu održavanje *n*-parafina u obliku lako tecivih malih čestica. Polimerni disperzanti su uglavnom na osnovi metakrilata¹⁵ i olefina, najčešće esterskog tipa.^{15–19}

Kemijski inhibitori (modifikatori rasta i oblika kristala). Kemijski inhibitori ne otapaju, ne dispergiraju niti uklanjaju

istaložene parafine. Primjenjuju se u kontinuiranom ili diskontinuiranom postupku radi ograničenja rasta i promjene oblika parafinskih kristala te tako inhibiraju njihovu aglomeraciju.

Danas se za poboljšanje tecivosti parafinske nafte i derivata koriste razni aditivi. Neki snizuju tecište, drugi smanjuju silu pokretanja inercije tekućine, dok neki smanjuju viskoznost. Najbolji su oni koji objedinjuju sva svojstva. Prvi patent koji opisuje primjenu češljastih polimera za poboljšanje reologije nafte pripada *Shellu*. Struktura im se temelji na modelu polimera s glavnim i bočnim alkilnim lancima koji odražavaju strukturu *n*-parafina, a svrha im je promjena dimenzija i oblika parafinskih kristala.²⁰ Od tada je priređen velik broj različitih polimernih aditiva i opisan mehanizam njihova djelovanja na tecište i reološka svojstva nafte i derivata. Pri tome ponovo treba spomenuti da nafta spada u najslabije smjese organskih spojeva, od niskomolekulskih ugljikovodika do visokomolekulskih smola kerogena. Parafinske strukture nafte čine *n*-parafini i izoparafini s tim da prevladavaju negranate strukture. Čisti *n*-parafini kristaliziraju u triklinskom, monoklinskom, heksagonskom ili ortorompskom kristalnom sustavu, ovisno o strukturi ugljikovodika i temperaturi.^{21,22} Normalni parafini precipitiraju kao pločasti kristali, a najčešći oblici su heksagonske ili rompske pločice, dok razgranati parafini uglavnom kristaliziraju kao pločice s ortorompskom kristalnom rešetkom.²³

Parafini koji pri nižim temperaturama precipitiraju iz nafte, plinskog kondenzata ili naftnih derivata kristaliziraju u obliku iglica ili tankih pločica, koje se međusobno preklapaju i sraščuju (aglomeriraju) tvoreći čvrste mrežaste strukture, gel.^{23–25} Važno je istaknuti da veličina i oblik parafinskih kristala ovisi o uvjetima rasta, odnosno o brzini hlađenja kapljevine, udjelu parafina i količini nečistoća.^{24,25} Modificiranje parafinskih kristalnih struktura postiže se dodatkom različitih aditiva koji dodani u malim količinama mogu znatno utjecati na rast parafinskih kristala i njihov oblik. Aditivom za poboljšanje tecivosti nafte/plinskog kondenzata smatra se tvar koja dodana u količini od 1 g kg⁻¹ snizuje tecište za 6 °C. Pri kristalizaciji parafina pomoću polimernog aditiva za poboljšanje tecivosti primijećeni su kristali različitih oblika i dimenzija, ovisno o udjelu polimera i uvjetima rasta.^{26–29}

Osnovni tipovi polimernih aditiva koji se rabe za poboljšanje tečenja nafte i plinskog kondenzata su kombinacije monomera etilena, vinil-acetata, alkil-fumarata, alkil-metakrilata, anhidrida maleinske kiseline i stirena:^{1,6,30–32}

- akopolimeri etilen/alkil-fumarat i etilen/vinil-acetat;
- esterificirani kopolimeri vinil-aromatskih spojeva i olefina s anhidridom maleinske kiseline;
- poli(alkil-akrilati) i poli(alkil-metakrilati);
- kopolimeri alkil-akrilat/alkil-maleat.

Neki od navedenih aditiva služe i kod pridobivanja nafte i u proizvodnji derivata, a sličan je i mehanizam njihova djelovanja. Budući da su reakcije polimerizacije statističke i u pravilu dovode do heterogenih proizvoda, praktički se i polimeri koji se rabe u ove svrhe bitno razlikuju strukturom i svojstvima, čak i kad su sličnog sastava. Često se polimeri koji su prema uobičajenim metodama karakterizacije identični razlikuju kao modifikatori reoloških svojstava nafte, plinskog kondenzata i derivata. Neki su iznimno aktivni,

dok drugi pokazuju malu ili nikakvu aktivnost. Osim toga, neki aditivi, iako po sastavu slični, djeluju na jednu naftu, ali nisu djelotvorni na drugoj. Naime, pojedine vrste aditiva razlikuju se mikrostrukturom koja se ni suvremenim metodama karakterizacije ne može u potpunosti definirati. U praktičnoj primjeni ne može se govoriti o univerzalnosti bilo kojeg tipa aditiva. Odatle proizlazi velika važnost vlastitih istraživanja koja omogućuju sintezu aditiva prema svojstvima pojedine nafte ili kondenzata.

U nastavku su opisane osnovne vrste polimernih aditiva za poboljšanje reoloških svojstava nafte i plinskog kondenzata te mehanizam njihovog djelovanja. Prikazan je dio rezultata vlastitih istraživanja u tom području s posebnim osvrtom na utjecaj sastava i strukture aditiva te svojstava nafte i kondenzata na djelotvornost priređenih aditiva.

Polimerni aditivi na osnovi olefina

Osnovni polimerni aditivi za sniženje temperature tečenja i poboljšanje reoloških svojstava nafte/plinskog kondenzata su poliolefini ili kopolimeri olefina. Najčešći su kopolimeri etilena i vinil-acetata (EVA-kopolimeri). Često se rabe kao dodaci i u naftnim derivatima. Funkcija i djelotvornost ovise im o svojstvima i strukturi polimera, prosječnoj molekularnoj masi i raspodjeli molekularnih masa, prosječnoj duljini glavnog i bočnog lanca, stupnju kristaliničnosti i otapalu. U nastavku su navedeni primjeri aditiva na osnovi olefina. Polimerni aditivi na osnovi α -olefina i organskih kiselina primjenjuju se za poboljšanje tečnosti i stabilnosti uskladištene sirove nafte.³³ Homopolimeri ili kopolimeri jednog ili više olefina visokog stupnja kristaliničnosti (izotaktičnosti od 75 % i više), niske molekularne mase, do $M_n = 15\,000$, i specifične duljine bočnog lanca imaju iznimna svojstva za poboljšanje tečenja nafte, goriva i mazivih ulja, djelujući kao modifikatori kristalne strukture *n*-parafina.³⁴ Kopolimeri etilena i nezasićenih monomera opće formule $R^5R^6C=CHR^7$; R^5 je $-OOCR^8$ (R^8 je H ili C_1 - C_{22} alkilne skupine); R^7 je H ili $-OOCR^8$; R^6 je H ili CH_3 , također su djelotvorni poboljšivači tečenja sirove nafte te mazivih i loživih ulja.³⁵ Linearni polietilen molekularne mase $M_n = 7000$ i s 2 grane na 1000 C atoma pogodan je modifikator kristalne strukture parafina pri transportu sirove nafte.³⁶ Polimeri ili smjese polimera ravnolančanih α -olefina (C_{12} , C_{14} , C_{16} i C_{18}) primjenjuju se za poboljšanje tecivosti plinskog ulja.³⁶ Polimeri su dobiveni kationskom polimerizacijom s katalizator/kokatalizator, $AlCl_3/HCl$ sustavom, u kojem je HCl donor protona. Uobičajeno se poliolefini sintetiziraju uz katalizatore Ziegler-Natta uz prisutstvo vodika.³⁷ Za oligomerizaciju dugolančanih olefina upotrebljava se $AlCl_3$.³⁸ U referenciji 34 dat je pregled osnovnih patenata o uporabi polimernih aditiva na osnovi olefina za poboljšanje reologije nafte i derivata.

Kopolimeri etilena i vinil-acetata (EVA-kopolimeri) osnovni su aditivi za poboljšanje reologije nafte od početka primjene polimernih aditiva.³⁹ Djelotvornost im najviše ovisi o sastavu kopolimera, molekularnoj masi i otapalu. Utjecaj sastava kopolimera ilustriran je u radu *Machade* i *Lucasa*.⁴⁰ Promjenom sastava kopolimera $w = 20$ – 80 % vinil-acetata (VA) mijenja se njihova djelotvornost na sniženje temperature tečenja sirove nafte. Optimalna su svojstva dobivena s kopolimerom koji ima $w = 32$ % VA. Autori ističu da u ispi-

tivanjima nije dobivena zadovoljavajuća korelacija sniženja temperature tečenja i viskoznosti nafte. Utjecaj otapala i početne konformacije lanca EVA kopolimera na reološko ponašanje nafte prikazan je u radovima *Qiana* i sur.^{41,42} Djelotvornost kopolimera na sniženje temperature tečenja ovisi o otapalu i kompatibilnosti s parafinskim voskom. To je uočeno pri određivanju reoloških i toplinskih karakteristika otopine parafina.⁴¹ Početna konformacija lanca EVA kopolimera također utječe na svojstva tečenja sirove nafte.⁴² Utjecaj sastava kopolimera i molekularne mase prikazan je u mnogim radovima.^{43–45} Prema *Ivanovu* i sur.,⁴³ tećište dizelskog goriva najbolje se regulira s kopolimerom koji ima $w = 38$ – 40 % VA, molekularne mase $M_n = 2000$. Za teške ostatke nafte potrebni su aditivi drugačijeg sastava i molekularne mase. Uporaba niskomolekularnog EVA kopolimera kao poboljšivača tećišta za srednje destilate opisana je u radu *Nette* i suradnika,⁴⁶ a pri transportu nafte u patentu *J. E. Preedy*.⁴⁷ Rezultati ispitivanja utjecaja aditiva na kristalizaciju *n*-parafina u ugljikovodičnom mediju te na nukleaciju i rast parafinskih kristala prikazani su u radovima *Petinelija*.^{22,27} Ispitujući utjecaj različitih aditiva na tečenje nafte, *Czisko*⁵ je pokazala da su EVA kopolimeri vrlo djelotvorni jer u omjeru od 100 mg kg^{-1} snižuju tećište nafte s INA-nih naftnih polja na temperaturu od $0\text{ }^\circ\text{C}$ i nižu. Kopolimeri etilena s nezasićenim esterima, djelomično hidrolizirani, a zatim nitrirani pokazuju povećanu djelotvornost na tećište i cetanski broj dizelskog goriva, mazivih ulja i sirove nafte.¹⁷ Djelotvornost EVA kopolimera ovisi i o sastavu nafte.⁴⁸ Optimalna svojstva EVA kopolimera potrebna za zadovoljavajuće sniženje temperature tečenja nafte prikazana su u radu *Wanga* i sur.,⁶ dok je utjecaj EVA kopolimera na svojstva tečenja sintetičkih parafinskih sustava opisan u radu *Machade* i suradnika.⁴⁹

Kopolimeri alkil-fumarat/vinil-acetat

Za poboljšanje tečenja viskoparafinske nafte upotrebljavaju se i kopolimeri alkil-fumarata (AFm) s vinil-acetatom.^{31, 32} U radu *Borthakura* i sur.³¹ opisan je i postupak povećanja stabilnosti aditivirane nafte dodavanjem poli(behenil-akrilata).³¹ Pokazalo se da kopolimeri prosječne duljine alkilnog lanca $C_{19,7}$ u kombinaciji s poli(behenil-akrilatom) pokazuju optimalna primjenska svojstva. Kopolimeri AFm/VA utječu na sniženje temperature tečenja, plastičnu viskoznost i smično naprezanje, dok poli(behenil-akrilat) sprječava stvaranje gela kod skladištenja nafte. U drugom radu *Borthakura* i sur.³² opisana je sinteza kopolimera AFm/VA širokog raspona molekularnih masa u različitim otapalima. Ispitivanja su provedena na uzorcima nafte sličnog masenog udjela parafinskog voska ($w < 12$ %) i asfaltena ($w < 0,5$ %). Rezultati pokazuju ovisnost djelotvornosti aditiva o molekularnoj masi.

Polimerni aditivi na osnovi kopolimera anhidrida maleinske kiseline

Kopolimeri anhidrida maleinske kiseline (MAN) s α -olefinima i stirenom (St) također se koriste kao poboljšivači tečenja nafte i derivata.

Esterifikacijom kopolimera α -olefin/MAN sa zasićenim dugolančanim alkoholima i amidiranjem s tetraetilenpentami-

nom priređeni su aditivi-djelotvorni poboljšivači tečenja nafte i derivata.⁵⁰ Dugolančani esteri kopolimera MAn/St također su djelotvorni aditivi za sniženje tećišta te smanjenje viskoznosti nafte i goriva.^{51,52}

Dugolančani esteri alternirajućih kopolimera dobiveni u jednom stupnju, tj. kopolimerizacijom MAn i St u aromatskom otapalu, a zatim esterifikacijom s alkoholom koji sadrži lanac duljine C_{20} – C_{22} , snizuju tećišta nafte ispod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ u količini od 100–300 mg kg^{-1} .⁵³ Smjesa kopolimera dugolančani alkil-akrilati/MAn također je pogodna za poboljšanje tećišta nafte.⁵⁴ U radu Qie i sur.⁵⁵ opisana je sinteza i primjena oktadecil estera kopolimera MAn/St te kopolimera akril-amid/oktadecil-metakrilat, koji su se pokazali kao djelotvorni disperzantni aditivi za sniženje temperature tečenja.

Polimerni aditivi na osnovi alkil-metakrilata

Krajem 60-ih godina prošlog stoljeća *Shell*²⁰ je patentom zaštitio izum za proizvodnju češljastih polimera, aditiva za poboljšanje reoloških svojstava nafte i derivata, koji sadrže dugolančane ugljikovodike u glavnom i bočnom lancu. Od tada su provedena brojna istraživanja u svrhu poboljšanja djelotvornosti aditiva. Pokazalo se da metakrilatni polimeri zajedno s kopolimerima etilen/vinil-acetata spadaju u najbolje aditive za poboljšanje tečenja i najčešće se primjenjuju. Djelotvornost im ovisi o duljini alkilnog segmenta u glavnom i bočnom lancu, o polarnosti molekule, strukturi i sastavu kopolimera, molekulkovoj masi te udjelu i raspodjeli *n*-parafina u nafti i derivatima.^{56–60} Primjeri najdjelotvornijih aditiva su kopolimeri alkil-akrilata (alkil je C_{18} – C_{30}) s heterocikličkim monomerima, posebno vinil-piridinom i vinil-pirolidonom, pri čemu vinil-pirolidon može djelomično biti zamijenjen vinil-laktamima, npr. vinil-butillaktamom i vinil-kaprolaktamom. Pogodni su i drugi kopolimeri *n*-alkil-akrilata (akrilat je C_{18} – C_{30}), odnosno smjese dugolančanih estera akrilne ili metakrilne kiseline s nezasićenim monoetilenskim spojevima koji sadrže dušikove skupine kao što su akrilonitril, akrilamid ili *p*-aminostiren. Na temelju ispitivanja Meyer i dr.⁵⁶ pokazali su da djelotvornost aditiva na osnovi poli(alkil-akrilata) ovisi o duljini lanca *n*-parafina, molekulkovoj masi i raspodjeli molekulkovih masa aditiva. Djelotvornost aditiva na osnovi kopolimera alkil-metakrilata s C_{16} i više C atoma u alkilnom lancu prikazana je primjenom na parafinskim naftama koje sadrže asfaltene.⁵⁷ Akrilni, odnosno metakrilni kopolimeri, dobiveni polimerizacijom alkil-metakrilata (alkil je C_{18} – C_{22}) s vinil-piridinom te alkil-metakrilata (alkil je C_{24} – C_{38}) s raspodjelom C atoma oko 28–30 vrlo su djelotvorni depresanti tećišta i viskoznosti nafte.⁵⁸ U referenciji⁵⁹ opisano je dobivanje aditiva za poboljšanje tečenja polimerizacijom dugolančanih estera metakrilne kiseline, tj. alkil-metakrilata alkilnog lanca C_{18} – C_{22} i estera specifične raspodjele C atoma, oko C_{30} uz dodatak manje otrovnog vinil-pirolidona, postignuta je potrebna djelotvornost aditiva. Terpolimer alkil-akrilata (alkil je C_{18} – C_{22}), perfluoralkil-akrilata (alkil je C_6 – C_{14}) i 4-vinil-piridina također je djelotvoran depresant tećišta.⁶⁰ Posebno djelotvoran depresant temperature tečenja je kopolimer alkil-akrilat/2-(dimetilamino)etil-metakrilat u kojem je alkil C_{18} – C_{22} .⁶¹ Poli(alkil-metakrilati) s alkilima C_{12} – C_{18} , modificirani β - ili γ -zračenjem, utječu na sniženje tećišta i smanjenje viskoznosti, a time i na protok nafte duž cjevovode.⁶²

Suspenzija polimera dugolančanih estera akrilne kiseline (alkil je C_{20} i C_{22}) s djelomično hidroksiliranim poli(akrilamidom) uz dodatak površinski aktivne tvari rabi se kao aditiv za stabilizaciju sirove nafte pri skladištenju.¹⁸ Utjecaj aditiva, poli(alkil-metakrilata) na toplinu kristalizacije dugolančanog *n*-parafina u otopini heptana opisan je u radu *Bor-manna* i *Rodiga*.⁶³

Ostale vrste polimernih aditiva

Osim navedenih, opisana je sinteza i primjena još nekoliko vrsta polimernih aditiva.

Kopolimeri alkil-akrilat/alkil-maleat. Polimeri dugolančanih estera akrilne kiseline, vinil-acetata i alkil-maleata pokazuju zadovoljavajuću djelotvornost na sniženje temperature tečenja nafte.⁶⁴ Optimalan rezultat postignut je s terpolimerom alkil-akrilata alkilnog lanca C_{18} , C_{20} i C_{22} uz omjer komponenti u smjesi $\zeta = 1:1:1$. Isti su autori priredili i kopolimere vinil-acetat/alkil-maleat i/ili stiren/alkil-maleat,⁶⁵ koji pokazuju djelotvornost gore navedenih polimera. *El-Gamal* i *Kashif*⁶⁶ analizirali su primjenljivost češljastih polimernih aditiva, poli(eikosanil-akrilata), terpolimera eikosanil-akrilata, akrilne kiseline i vinil-acetata te poli(oktadecena), odnosno poli(tetradecen-co-di-*n*-dokosanil-akrilat) kopolimera. *Brown* i suradnici³⁵ prikazali su kombinacije najčešće upotrebljenih češljastih monomera u polimerizaciji sa svrhom priređivanja aditiva za poboljšanje tečenja.

Dugolančani vinil-estri alifatskih okso-kiselina. *Shantha* i sur.⁶⁷ opisali su sintezu 6- i 7-okso poli(vinil-estera), koji također spadaju u skupinu češljastih polimera, a imaju široku primjenu kao poboljšivači tečenja nafte, ali i dizelskog goriva te mazivih i loživih ulja. U primjeni najbolji su rezultati postignuti s poli(6-okso)- i poli(7-okso)-vinil-dodekanoatom. Njihovo djelovanje pripisuje se povećanju polarnosti aditiva zbog okso-skupine.

Homopolimeri i kopolimeri na osnovi vinil-benzoata i vinil-akrilata s dodatkom 7-okso- C_{12} – C_{14} alkohola, također su pogodni za sniženje temperature tečenja zbog povećane polarnosti uzrokovane okso-skupinom.⁶⁸

Vinil-eteri imaju određenu primjenu kao aditivi za sniženje temperature tečenja nafte i derivata. Tako je npr. smjesa homopolimera hidrokarbil-vinil-etera primijenjena za sniženje temperature tečenja dizelskog goriva.⁶⁹ Patentima INA-IR zaštićeni su izumi sinteze alternirajućih kopolimera fenil-vinil-alkil-etera i anhidrida maleinske kiseline,⁷⁰ odnosno alternirajućih kopolimera fenil-vinil-alkil-tioetera i anhidrida maleinske kiseline,⁷¹ kao potencijalnih aditiva za poboljšanje reoloških svojstava nafte.

Postupak pripreme polimernih aditiva na osnovi dugolančanih estera akrilne kiseline s monokarboksilnom kiselinom i vinil-karboksilnim kiselinama zaštićen je patentom INA-IR.⁷² Primjenom na uzorcima visokoparafinskih nafti postignuto je sniženje temperature tečenja ispod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, s dodatkom količinom od 1 g kg^{-1} aditiva.

Pri ispitivanju utjecaja aditiva na tecivost nafte treba imati na umu da ne postoji uvijek korelacija između točke tecivosti i udjela parafina. Naime, sirova nafta sadrži smole, asfaltene, lake destilate, polarne arome i druge primjese što utječe na djelotvornost pojedinih aditiva. *Borthakur* i sur.³²

napominju da visoki udjel asfaltena u nafti utječe na viskoznost. Asfaltenski sastojak utječe na smanjenje stvaranja nakupina parafinskih kristala jer se inkrastrira na površini kristala parafina i tako smanjuju njihovu aglomeraciju.

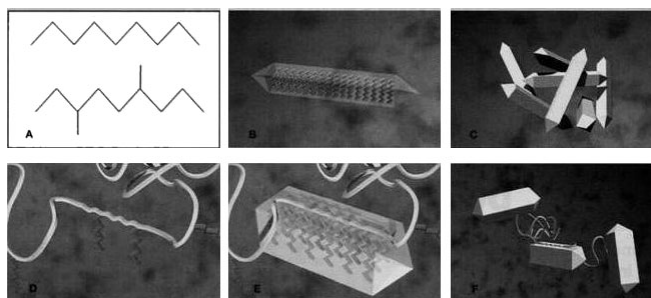
Polimerni aditivi za poboljšanje tećišta plinskog kondenzata

Samo se u nekoliko publikacija posebno opisuju aditivi za poboljšanje tećišta plinskog kondenzata.^{2,73–75} Razlozi se objašnjavaju činjenicom da se plinski kondenzat ne proizvodi u većim količinama i što se na njega mogu primijeniti osnovni postupci karakteristični za naftu i derivate. Ovdje se naglašava važnost plinskog kondenzata u nas zbog relativno velikih zaliha koje se više od 20 g. proizvode u INI. Među citiranim radovima suradnika INE^{4,5,75} je i patent kojim je zaštićen izum za proizvodnju aditiva za poboljšanje tečenja plinskog kondenzata.⁷⁵

Mehanizam modificiranja parafinskih kristala i metode ispitivanja

Sredinom prošlog stoljeća objavljeni su prvi rezultati istraživanja mehanizma djelovanja aditiva na sniženje temperature tečenja mazivih ulja, plinskih ulja i goriva. U tim se ispitivanjima primjenjuju nepolimerni materijali.⁴¹ Objašnjenje utjecaja aditiva bilo je da modificiraju vanjsku površinu parafinskih kristala adsorpcijom ili kokristalizacijom s parafinima. Drugim riječima, dodavanje aditiva omogućuje smanjenje dimenzija kristala i sile adhezije između kristala i nafte što rezultira boljim tečenjem pri nižim temperaturama.⁷⁶ Te su pretpostavke potvrđene metodama rendgenske difrakcije i mikroskopije.⁷⁷

Niskotemperaturna svojstva tečenja nafte i derivata, temperature tečenja i reološki veličine mogu se poboljšati dodavanjem polimernih aditiva različite strukture i svojstva, kao što je prethodno prikazano. Iako se i u novije vrijeme navodi da mehanizam djelovanja aditiva za poboljšanje tečenja nafte i derivata nije sasvim razjašnjen,⁶⁶ prevladava stajalište da polimer kokristalizira s *n*-parafinskim sastojkom u mediju, pri čemu se mijenjaju oblik i dimenzije parafinskih kristala. Za postizanje tog učinka potrebna je specifična struktura polimernih molekula. Jedan dio molekule treba odražavati strukturu parafina čija se svojstva modificiraju (najčešće je to smjesa linearnih alkilnih lanaca C₁₄ do C₂₅), kako bi kokristalizirao s parafinskim sastojkom u nafti ili derivatima. Drugi dio molekule aditiva je polarna komponenta, kao npr. acetat ili akrilat, koja ograničava rast kristala, parafina. Polimerni aditivi najčešće su polimeri koji, vezani na rastući kristal parafina, steričkim silama sprječavaju rast kristala što rezultira nastajanjem manjih kristala u obliku kuglica ili dendrita. Takav pristup mehanizmu utjecaja polimernih aditiva u ovom je pregledu ilustriran shematski prema Wangu i sur.⁶ (slika 1). Molekule parafina (sl. 1A) pri kristalizaciji pokazuju sklonost stvaranju igličastih kristala (sl. 1B) koji zatim stvaraju veće nakupine ili gel (sl. 1C). Polimerni aditiv, dijelom molekule koji je sličan molekulama parafina (sl. 1D), kokristalizira s parafinskim voskom (sl. 1E) i steričkim smetnjama sprječava nastajanje velikih kristala ili gela. Polarni dio molekule, odbojnim silama na granici faza, također inhibira rast kristala.



Slika 1 – Mehanizam modificiranja parafinskih kristala (ljubaznošću časopisa *Hydrocarbon Processing*, *Hydrocarbon Processing*, **78** (2) (1999) 59)⁶

Fig. 1 – The mechanism of wax crystal modification (by courtesy of *Hydrocarbon Processing*, *Hydrocarbon Processing*, **78** (2) (1999) 59)⁶

Za objašnjenje mehanizma interakcije polimernih aditiva s parafinima u nafti i derivatima primjenjuju se razne tehnike: fazno-kontrastna mikroskopija,^{22,78} pretražna elektronska mikroskopija,^{71,80} diferencijalna termička analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC),^{81–86} termogravimetrijska analiza (TGA),⁸⁷ IR-spektroskopija,^{80,88} Ramanova spektroskopija,⁸⁰ difrakcija X-zraka.^{66,89–91}

Fotomikrografska tehnika rabi se za praćenje fizikalnih fenomena u procesu hlađenja, tj. kristalizacije parafina kao i za ispitivanje utjecaja aditiva na morfologiju parafina.⁹²

DSC služi za određivanje temperature staklišta (T_g) ugljikovodične matrice (nafta se sastoji od ugljikovodične matrice i frakcija koje mogu kristalizirati u tu matricu), za određivanje temperature kristalizacije parafina (WAT) i za određivanje sadržaja parafina s vrlo dobrom reproducibilnosti. DSC se upotrebljava za praćenje termičkog ponašanja nafte i derivata. Primjenjuje se i u kombinaciji s termomikroskopijom (polarizirajući mikroskop s vrućom pločom). Termomikroskopija je pogodna metoda za uspoređivanje morfoloških i strukturnih promjena s termičkim efektima koji su opaženi DSC-om. Uočena je vrlo dobra korelacija između ove dvije tehnike, pa se sve češće primjenjuju radi boljeg razumijevanja procesa kristalizacije parafina.^{82–86}

Termogravimetrijska analiza (TG) je brza, jednostavna i precizna tehnika. Rabi se za kvantitativno određivanje otapala u polimernim aditivima. Naime, polimerni aditivi su obično umiješani u aromatska otapala ili kerozin, što ih čini topljivijima u naftnim proizvodima. Dobiveni termogram se može uporabiti i za proučavanje drugih svojstava polimernih smjesa kao npr. toplinske postojanosti.⁸⁷

IR-spektroskopija se koristi u kombinaciji s drugim tehnikama za bolje razumijevanje mehanizma djelovanja depresanata tećišta i njihov utjecaj u strukturnim modifikacijama parafina, asfaltena i smola. IR-om se mogu pratiti i interakcije depresanata tećišta s asfaltenima, smolama i parafinima. Ovo je vrlo važno zbog toga što se smatra da su asfalteni i smole prirodni depresanti tećišta, iako njihova zadaća u modifikaciji strukture parafinskih kristala nije sasvim razjašnjena.^{80,88}

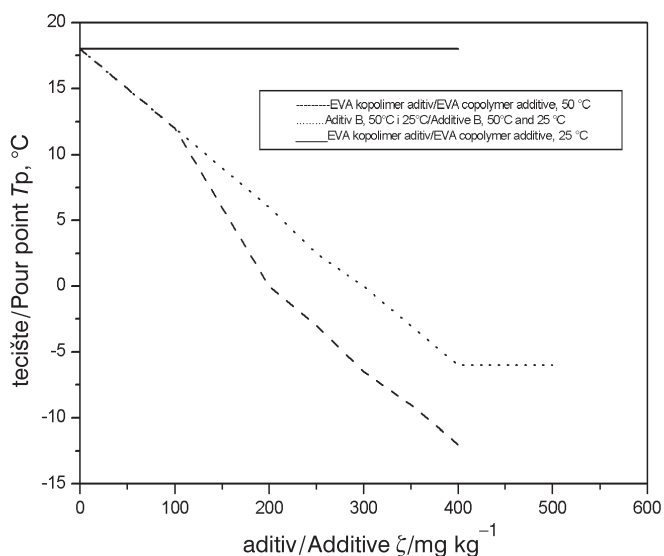
Ramanova spektroskopija omogućuje praćenje promjena kristalnog stanja parafina pri uporabi kemijskih aditiva.⁸⁰

Metoda difrakcije rendgenskih zraka se rabi za praćenje promjena u kristalnoj strukturi parafina izdvojenih iz nafte

pri različitim uvjetima, kao i za istraživanje mogućih strukturnih promjena parafina dodatkom aditiva. Difraktogrami parafina koji sadrže depresante tecišta bitno se razlikuju od onih bez aditiva.^{66,89–91}

Valorizacija niskotemperaturnih svojstava sirove nafte i goriva provodi se određivanjem nekoliko osnovnih fizikalnih veličina: tecište, viskoznost i krivulja tečenja (reogram). Osnovna metoda za određivanje tecišta, (temperatura tečenja, pour point) u industrijskim ispitivanjima je ASTM D 97 (Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products). Modifikacija za sirovu naftu je ASTM D 5853 (Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils). Ovim testovima se određuje najniža temperatura pri kojoj kapljevinu teče pod kontroliranim uvjetima. Postupak ASTM određuje uvjete predgrijavanja uzorka prije i nakon hlađenja. Khan i sur.⁹³ opisali su metodu za preciznije određivanje tecišta u usporedbi s metodom ASTM D 97.

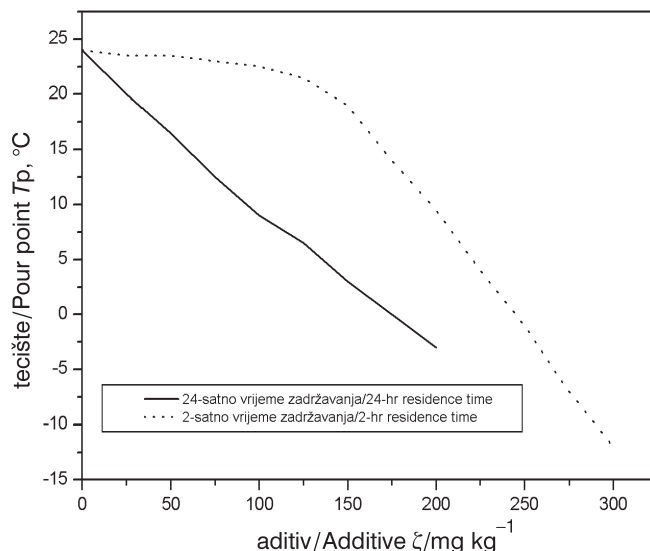
Kod primjene metoda za određivanje tecišta, za preciznost određivanja često je bitna temperatura dodavanja aditiva.⁶ Za ilustraciju, na slici 2 je prikazan takav utjecaj na primjeru aditiva kopolimera EVA i ispitivanog komercijalnog aditiva.⁶



Slika 2 – Utjecaj temperature dodavanja aditiva na tecište nafte Cabinda

Fig. 2 – Temperature and additive effect on Cabinda crude oil pour point

Dok je s kopolimerom EVA dobiven bitno različit rezultat tecišta ovisno o temperaturi dodavanja (25 °C i 50 °C), s drugim komercijalnim uzorkom dobiven je isti rezultat neovisno o temperaturi dodavanja aditiva. Utjecaj temperature dodavanja aditiva na tecište ovisi o nafti ili derivatu i aditivu. Na tecište može utjecati i vrijeme skladištenja nafte pri temperaturi dodavanja aditiva. To je vidljivo iz rezultata tecišta uzoraka nafte tretiranih 2 i 24 h s istim aditivom u različitim masenim omjerom⁶ (slika 3). Nakon 2 sata zadržavanja nafte pri temperaturi dodavanja aditiva od 33 °C, s 300 mg kg⁻¹ aditiva tecište nafte je sniženo s 24 °C na -12 °C. Takvu naftu moguće je transportirati na velike udaljenosti, čak pri vrlo niskim temperaturama. Kod 24-satnog zadržavanja, pri istim uvjetima, znatno je povećan pozitivan utjecaj na tecište.



Slika 3 – Utjecaj vremena skladištenja nafte Amna na tecište pri temperaturi dodavanja aditiva od 33 °C: a) 2 h i b) 24 h, nakon čega je ohlađena prema zahtjevu ASTM D 97, metode za određivanje tecišta

Fig. 3 – Residence time and additive effect on Amna crude oil pour point; the additive is added at 33 °C and kept at that temperature for: a) 2 h and b) 24 h, then cooled to determine the pour point, ASTM D 97

U praksi je potrebno uzeti u obzir oba spomenuta utjecaja na tecište.

Određivanje viskoznosti i krivulje tečenja (reogram) ishodnog uzorka nafte i derivata te aditiviranih uzoraka s različitim omjerima aditiva provodi se rotacijskim viskozimetrom i uporabom modela cjevovoda u kojem se simuliraju uvjeti hlađenja u stvarnom naftovodu.

Utjecaj kemijske strukture aditiva na osnovi poli(alkil-metakrilata) na tečenje plinskih kondenzata

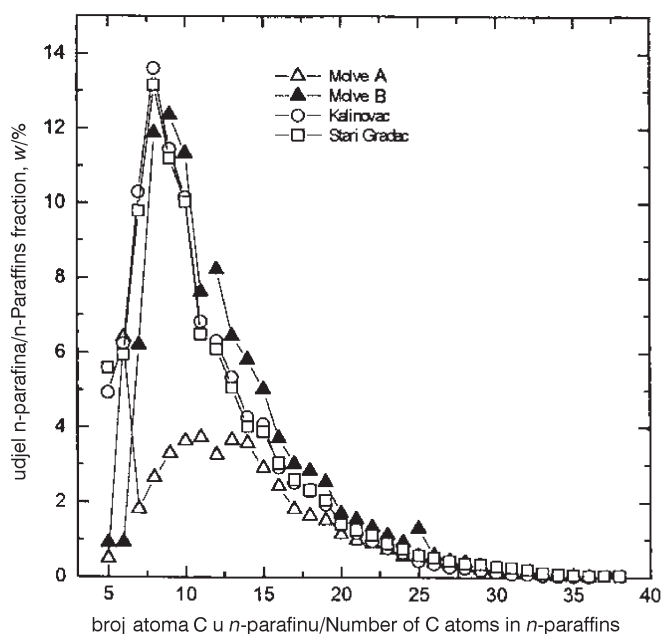
Kao što je navedeno u Uvodu, početkom 80-ih godina prošlog stoljeća u INI su otkrivene znatne rezerve plinskog kondenzata.⁴ Pokazalo se da se radi o specifičnom proizvodu koji sadrži parafine C₅ do C₃₀ bez težih frakcija karakterističnih za naftu, posebno bez asfaltena i smola.^{4,5} Krivulje tečenja čistog kondenzata pokazuju nenewtonska svojstva pri 5 °C. Iako viskoznost i tecište nisu izrazito visoki, pokazalo se da se tecivost kondenzata u zimskim uvjetima ne može osigurati bez dodatka aditiva. U tu su svrhu sve do nedavno upotrebljeni komercijalni polimerni aditivi akrilnog tipa otopljeni u otapalu visokog vrelišta.⁵ S obzirom na procijenjene rezerve plinskog kondenzata, imajući na umu da je u INI realizirana proizvodnja aditiva za poboljšanje viskoznosti i tecišta mineralnih ulja vlastitim postupkom (aditivi tipa Viskokril),^{94,95} provedena su istraživanja na razradbi postupka proizvodnje polimernih aditiva za poboljšanje reoloških svojstava plinskog kondenzata, koristeći postojeću opremu. Odabran je pravac istraživanja na osnovi dugolančanih estera metakrilne kiseline jer se na toj osnovi proizvode aditivi tipa Viskokril. Istraživanja su rezultirala izumom koji je zaštićen patentom.⁷⁵ Primjenska ispitivanja aditiva provedena na plinsko-kondenzatnim poljima u INE i mađarskom polju Barcs pokazala su visoku kvalitetu aditiva.

Sintetizirani su aditivi na osnovi dugolančanih estera metakrilne kiseline, homopolimerizacijom ili kopolimerizacijom s polarnim monomerom, vinil-karboksilnim kiselinama, odnosno vinil-aromatskim monomerom. Polimerizacija je provedena u aromatskom otapalu s azo- ili peroksidnim inicijatorom. Ispitivanja djelotvornosti aditiva provedena su tijekom istraživanja na razradbi vlastitog postupka na plinsko-kondenzatnim poljima Molve, Kalinovac, Stari Gradac, Gola i Barcs (Mađarska). Pokazala su da najveći utjecaj na djelotvornost aditiva ima sastav polimera, molekulska masa, omjer otapalo-monomeri, količina inicijatora tijekom sinteze te struktura i raspodjela *n*-parafina u plinskom kondenzatu. Ispitivanja provedena na velikom broju različitih uzoraka pokazala su bitan utjecaj sastava kopolimera na sve ispitane uzorke. Univerzalnu primjenu pokazuju aditivi priređeni kopolimerizacijom dugolančanih estera metakrilne kiseline (stearil-metakrilat) s vinil-karboksilnom kiselinom (akrilna ili metakrilna kiselina) u širokom rasponu molekulskih masa, u ksilenu. Kopolimeri oktadecil-metakrilat/stiren najveću djelotvornost pokazuju na plinskom kondenzatu s polja Stari Gradac. U nedavno objavljenom radu, *Bello i Ademodj*⁹⁶ pokazali su osobitu pogodnost ksilena kao otapala u sintezi polimernih aditiva.

Za ilustraciju djelotvornosti aditiva sintetiziranih vlastitim postupkom, u tablici 1 je prikazan sastav smjese za polimerizaciju, omjer otapalo-monomeri, molekulske mase i tečište ispitivanih plinskih kondenzata.

Rezultati pokazuju da su aditivi, bez obzira na sastav, djelotvorni depresanti tečišta plinskog kondenzata Stari Gradac i Molve B. Visoko tečište uzorka Molve A, bez obzira na sastav aditiva, utječe na njihovu slabiju djelotvornost, pri čemu su najbolji aditivi koji sadrže AA. Ovi rezultati uka-

zuju na utjecaj polarne komponente u strukturi aditiva na tečište kondenzata. Na slici 4 prikazana je raspodjela *n*-parafina u ispitanim plinskim kondenzatima.



Slika 4 – Raspodjela *n*-parafina dobivena plinskom kromatografijom u uzorcima plinskih kondenzata Molve A, Molve B, Stari Gradac i Kalinovac; modificirana ASTM D 2887 norma

Fig. 4 – Distribution of *n*-paraffins in gas condensate from fields Molve A, Molve B, Stari Gradac and Kalinovac; GC simulated distillation; modified ASTM D 2887 method

Tablica 1 – Utjecaj sastava aditiva na tečište plinskog kondenzata uz dodatak 200 mg kg⁻¹ aditiva

Table 1 – The influence of additive composition on the pour point of gas condensate; 200 mg kg⁻¹ of additive

Molarni udjel monomera Monomer mole fraction			Omjer otapalo-monomere Solvent-monomer ratio	Molarna masa aditiva Molar mass of additive (g mol ⁻¹)		Temperatura tečenja Pour point <i>T_p</i> (°C) Plinski kondenzat Gas condensate			
ODMA	St	AA		10 ³ · <i>M_w</i>	10 ³ · <i>M_n</i>	Molve A	Molve B	Kalinovac	Stari Gradac
1	–	–	80 : 20	38,2	19,2	3	–6	–6	–6
1	–	–	70 : 30	40,1	18,0	3	–6	–3	–3
0,93	0,07	–	80 : 20	39,7	21,0	6	–3	–6	–3
0,93	0,07	–	70 : 30	55,1	27,0	9	–6	–6	–6
0,83	–	0,17	80 : 20	40,5	19,1	6	–6	–3	0
0,83	–	0,17	70 : 30	60,6	23,5	–3	–6	–6	–3
0,79	0,04	0,17	80 : 20	38,2	19,3	3	–6	–3	–3
0,79	0,04	0,17	70 : 30	52,3	24,3	–3	–6	–6	–3

Plinski kondenzat Molve A – neaditivirani/Gas condensate Molve A – neat

Plinski kondenzat Molve B – neaditivirani/Gas condensate Molve B – neat

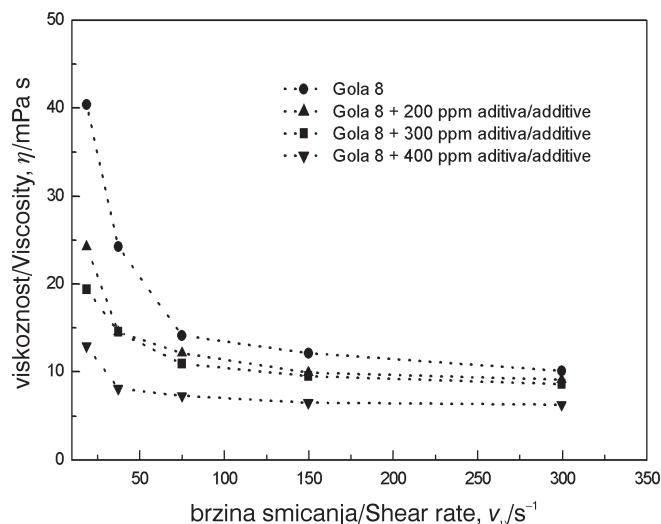
Plinski kondenzat Kalinovac – neaditivirani/Gas condensate Kalinovac – neat

Plinski kondenzat St. Gradac – neaditivirani/Gas condensate St. Gradac – neat

ODMA – oktadecil-metakrilat, *R_p* (¹H NMR) 19,2; St – stiren; AA – akrilna kiselina
ODMA – octadecyl methacrylate, *R_{avr.}* (¹H NMR) 19.2; St – styrene; AA – acrylic acid

Vidljivo je da se plinski kondenzat Molve A razlikuje od drugih plinskih kondenzata po sastavu i raspodjeli *n*-parafina, što uz sastav aditiva bitno utječe na tecište.

Dodavanjem aditiva plinski kondenzat poprima newtonska svojstva što je vidljivo na primjeru plinskog kondenzata Gola (tecište 20 °C) (slika 5). Dodavanjem 200, 300 i 400 mg kg⁻¹ aditiva na osnovi kopolimera ODMA_{0,83}-AA_{0,17} (molni udjeli), snizuje se temperatura tečenja kondenzata na 2 °C, -4 °C i -4 °C. Prividna viskoznost (400 mg kg⁻¹ aditiva) prema brzini smicanja je konstantna već pri brzini smicanja 50 s⁻¹.



Slika 5 – Grafički prikaz krivulje viskoznosti neaditiviranog i aditiviranog plinskog kondenzata Gola 8 uz dodatak 200, 300 i 400 mg kg⁻¹ aditiva

Fig. 5 – Viscosity curves of neat gas condensate Gola 8, and with 200, 300 and 400 mg kg⁻¹ of additive

Aditivi za poboljšanje tečenja nafte na osnovi dugolančanih estera akrilne kiseline

U nastavku istraživanja na sintezi aditiva za poboljšanje reoloških svojstava plinskog kondenzata i nafte provedena je sinteza aditiva za poboljšanje tečenja nafte. Pokazalo se da aditivi na osnovi ODMA, homopolimer ili kopolimeri sa stirenom, odnosno metakrilnom kiselinom, dodani u većoj količini nego u plinskim kondenzatima (1 g kg⁻¹), ne snizuju tecište nafte na potrebnu temperaturu ispod 0 °C. Međutim, polimeri dobiveni polimerizacijom dugolančanih estera akrilne kiseline, određene duljine alkilnog lanca, kao homopolimeri ili kopolimeri s vinil-aromatskim monomerom i/ili vinil-karboksilnom kiselinom, imaju potreban utjecaj na tecivost nafte. Ispitivanja su provedena na neaditiviranim uzorcima nafte Števkovica i Obod (pregled svojstva niza uzoraka prikazan je u radu Czisko⁵) te uzorcima s polja Đeletovci (svojstva su prikazana u preglednom radu M. Zelića⁹⁷). U ovom su radu navedeni samo podaci za tecište neaditiviranih uzoraka nafte.

Poboljšivači tečenja nafte također su sintetizirani u aromatskom otapalu s azo ili peroksidnim inicijatorom, izotermnom ili neizotermnom polimerizacijom do potpune konverzije. Aditiv se nakon polimerizacije može primjenjivati bez daljnje obrade. U nastavku je prikazan utjecaj dulji-

ne esterskog alkilnog lanca aditiva, udjela polarne komponente i udjela aditiva na tecivost nafte i reološka svojstva.⁹⁸ U tablici 2 prikazan je utjecaj sastava smjese za polimerizaciju na tecište nafte. Priređeni uzorci aditiva različitog udjela polarne komponente (AA) imaju približno jednake molekulske mase.

Tablica 2 – Utjecaj sastava aditiva na tecivost nafte

Table 2 – Influence of additive composition on crude oil pour point

Molni omjer monomera Monomers mole ratio <i>r</i>			Molarna masa aditiva Molar mass of additives g mol ⁻¹		Temperatura tečenja Pour point <i>T_p</i> °C 1 g kg ⁻¹ aditive Đeletovci-22 (Đt-22)
ODA	St	AA	10 ³ · <i>M_w</i>	10 ³ · <i>M_n</i>	
0,95	–	0,05	14,5	8,3	-10
0,88	–	0,12	13,2	7,7	-11
0,83	–	0,17	15,7	8,6	-14
0,78	–	0,22	16,7	9,3	-8
1,0	–	–	14,7	8,7	-8
0,9	0,1	–	26,3	16,6	30
0,73	0,1	0,17	29,9	20,3	8
Nafta Đt-22 neaditivirana/Đt-22 crude oil-neat					22

ODA – oktadecil-akrilat, C₁₈-C₂₂; St – stiren; AA – akrilna kiselina
ODA – octadecyl acrylate, C₁₈-C₂₂; St – styrene; AA – acrylic acid

Dodavanje polarne komponente (akrilna kiselina) u smjesu za polimerizaciju povoljno utječe na djelotvornost aditiva, pri čemu optimalni molni udjel iznosi 0,17. Kopolimer ODA/St i terpolimer ODA/St/AA znatno manje utječe na tecište iako je i s tim aditivom postignuto sniženje tecišta s 22 °C na 3 °C, odnosno 8 °C.

Duljina alkilnog lanca u akrilnom esteru ima posebno izražen utjecaj na djelotvornost dobivenog aditiva (tablica 3). Optimalna je duljina lanca oko C₂₀.

Reološko ponašanje nafte određuje ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja. Pri temperaturi oko 10 °C iznad tecišta sirova nafta ponaša se kao newtonska kapljevinna, tj. pokazuje konstantnu viskoznost kod različitih brzina smicanja pri konstantnoj temperaturi. Pri nižim temperaturama, zbog taloženja *n*-parafina, poprima svojstva nenevtonskih kapljevinna.^{5,11,99} Dodavanjem aditiva nafta i pri nižim temperaturama poprima newtonska svojstva. U ovom pregledu prikazani su rezultati utjecaja aditiva na osnovi kopolimera oktadecil-akrilata (ODA) (alkil je C₁₈-C₂₂) s akrilnom kiselinom (AA), kopolimer ODA/AA, na reološko ponašanje nafte (slika 6). Vidljivo je da neaditivirana nafta Đeletovci poprima newtonska svojstva pri brzinama smicanja višim od 200 s⁻¹. S 1 g kg⁻¹ aditiva, prividna viskoznost je konstantna već kod gradijenta brzine smicanja ispod 50 s⁻¹. Mjerenja su provedena pri 10 °C u statičkim uvjetima. Molni omjer monomera u kopolimeru *r*_{ODA/AA} (alkil je C₁₈-C₂₂) je *r*_{ODA/AA} = 0,83:0,17, a *M_w* = 17 500 i *M_n* = 9 900. Odnos smičnog naprezanja i brzine smicanja prikazan je na slici 7.

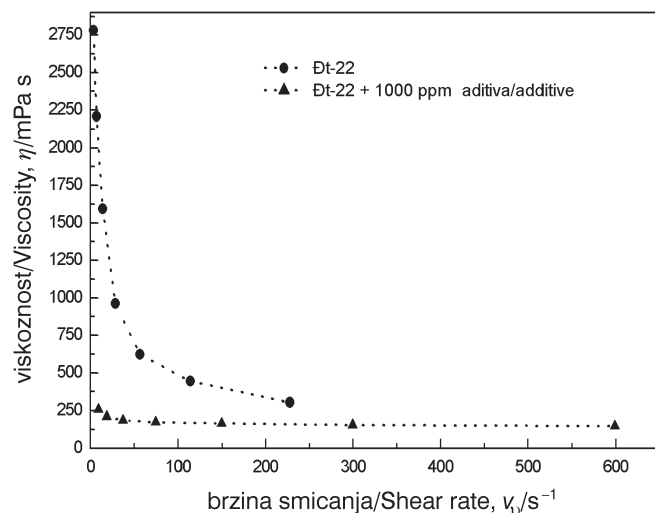
Tablica 3 – Utjecaj aditiva različite prosječne duljine esterskog alkilnog lanca na tećište nafte

Table 3 – The influence of the average length of alkyl chain of additives to the flow properties of crude oil

Molni omjer monomera Molar ratio of monomers		Molarna masa aditiva Molar mass of additives		Temperatura tečenja T _p /°C 1 g kg ⁻¹ aditiva/additive Đeletovci-22 (Dt-22)
r		g mol ⁻¹		
ODA*	AA	10 ³ · M _w	10 ³ · M _n	
0,83 (20)	0,17	17,5	9,9	-10
0,83 (18)	0,17	18,9	10,3	10
0,83 (16)	0,17	20,3	10,1	19
0,83 (14)	0,17	21,7	9,8	22
0,83 (12)	0,17	19,7	9,4	23
Nafta Đt-22 neaditivirana/Đt-22 crude oil-neat				23

* Broj u zagradi odgovara prosječnom broju atoma C oktadecil-akrilata (ODA); AA – akrilna kiselina/

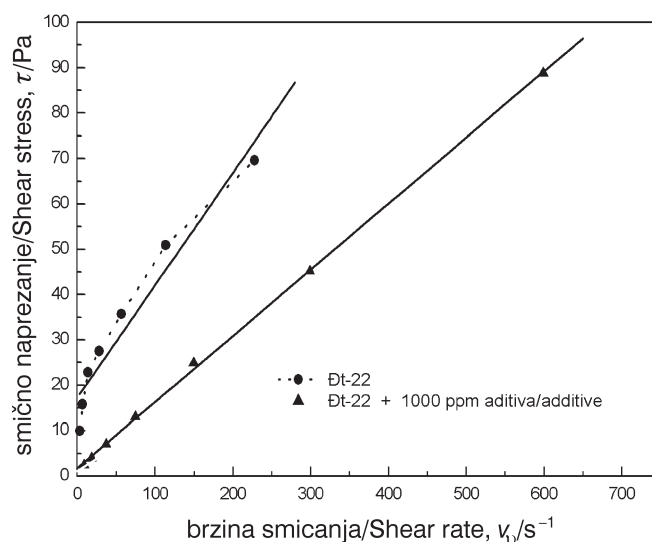
* Numbers in brackets correspond to the average number of C atoms in octadecyl acrylate (ODA); AA – acrylic acid



Slika 6 – Krivulja tečenja nafte Đeletovci (Đt-22). Ovisnost viskoznošći o brzini smicanja • Đeletovci (neaditivirani); • Đeletovci + 1 g kg⁻¹ aditiva poli(OA_{0,83}-ko-AA_{0,17})

Fig. 6 – Flow curves of neat crude oil Đeletovci (Đt-22) and •, with 1 g kg⁻¹ of poly(OA_{0,83}-co-AA_{0,17}) additive

Iz dobivenog dijagrama vidljivo je da je vrijednost minimalnog smičnog napreznja za tečenje τ_0 , određenog grafički, za neaditiviranu naftu 17,12, a za aditiviranu naftu (s 1 g kg⁻¹ aditiva) 1,67. Dobiveni rezultati imaju praktičnu važnost, omogućuju pouzdano određivanje tlaka potrebnog za pokretanje gelirane kapljivine u cjevovodu. Povećanje protočnosti, smanjenje tlaka pumpanja dodatkom malih količina aditiva u kapljivinu definirao je Savin još 1964. godine.¹⁰⁰ U opisanom primjeru, primjenom aditiva u nafti Đeletovci tlak je mnogostruko snižen, što pokazuje veliku djelotvornost primijenjenog aditiva na poboljšanje reoloških svojstava ispitivanog uzorka nafte.



Slika 7 – Krivulja tečenja nafte Đeletovci (Đt-22). Ovisnost smičnog napreznja o brzini smicanja • Đeletovci (neaditivirani): $\tau_0 = 17,12$; • Đeletovci + 1 g kg⁻¹ aditiva poli(OA_{0,83}-ko-AA_{0,17}): $\tau_0 = 1,67$

Fig. 7 – Flow curves of crude oil Đeletovci (Đt-22). Shear rate/shear stress • neat crude oil Đeletovci: $\tau_0 = 17,12$; and • with 1 g kg⁻¹ of poly(OA_{0,83}-co-AA_{0,17}) additive: $\tau_0 = 1,67$

Zaključak

U radu je opisan utjecaj polimernih aditiva na sniženje tećišta i poboljšanje reoloških svojstava sirove nafte i plinskog kondenzata. Sirova nafta/plinski kondenzat mogu sadržavati *n*-parafine u visokom udjelu, najčešće do 20 %. Pri niskim temperaturama dolazi do taloženja *n*-parafina (najčešće su to ugljikovodici od C₁₈H₃₈ do C₆₀H₁₂₂) što uzrokuje probleme u proizvodnji, skladištenju, transportu i preradi. Ti se problemi najčešće rješavaju dodavanjem polimernih aditiva različite strukture i svojstava. Namjera aditiva je mijenjanje oblika i dimenzija kristala, tj. inhibiranje nastajanja nakupina kristala.

Istraživanjima u INI sintetizirani su novi polimerni aditivi za sniženje tećišta (stiništa) i poboljšanje reoloških svojstava nafte i plinskog kondenzata. Aditivi su priređeni homopolimerizacijom dugolančanih estera metakrilne kiseline te kopolimerizacijom s vinil-aromatskim i funkcionalnim monomerima. Polimerizacija je provedena mehanizmom slobodnih radikala s azo- ili peroksidnim inicijatorima u aromatskom otapalu. Nakon polimerizacije aditiv se izravno primjenjuje na naftnim i plinsko-kondenzatnim poljima.

Ispitivanja djelotvornosti aditiva provedena su na uzorcima s INIHF naftnih i plinsko-kondenzatnih polja. Dodavanjem aditiva u količini od 0,1 do 1 g kg⁻¹, postignuto je sniženje tećišta za 25 do 35°C. Uz dodatak aditiva nafta/plinski kondenzat pokazuje newtonsko ponašanje pri temperaturama ispod 0 °C. Djelotvornost aditiva ovisi o strukturi aditiva, prije svega o duljini alkilnog lanca i polarosti aditiva, molekulskoj masi i raspodjeli molekulske mase te o svojstvima nafte i plinskog kondenzata.

Literatura

References

1. M. E. Newberry, *J. Pet. Tech.* (May, 1984) 779.
2. R. N. Turtle, *J. Pet. Tech.* (June, 1983) 1191.
3. E. D. Burger, T. K. Perkins, J. H. Striegler, *J. Pet. Tech.* (June, 1981) 1075.
4. I. Beck, D. Donelli, INA-Industrija nafte, Studija, studeni 1983.
5. M. Czisko, *Nafta* **45** (1994) 629.
6. S. L. Wang, A. Flamborg, T. Kikabhai, *Hydrocarb. Process.* (February, 1999) 59.
7. K. M. Agrawal, M. Surianarayanan, S. V. K. Dilawar, G. C. Joshi, *Erdöl Kohle Erdgas, Petrochem.* **44** (1991) 375.
8. R. M. Jorda, *J. Pet. Tech.* (December, 1996) 1605.
9. C. E. Reistle, *Bull.* **384** (1932) 5.
10. G. P. van Engelen, C. L. Kaul, B. Vos, H. P. Aranha, *J. Pet. Tech.* (December, 1981) 2539.
11. A. Uhde, G. Kopp, *J. Inst. Pet.* **57** (1971) 63.
12. C. A. Bilderback, L. A. McDougall, *J. Pet. Tech.* (September, 1969) 1151.
13. S. R. King, *J. Pet. Tech.* (August, 1996) 723.
14. J. Svetgoff, *Oil Gas J. Tech.* (February, 1984) 79.
15. A. Baloché, D. Juhue, P. Philippe, T. E. Pou, Z. Truszkowski, (Ceca S. A., Fr.) PCT Int. Appl. WO 03014170, 20 Feb 2003. C. A. **138** (2003) 170674.
16. G. P. E. Keneth, E. T. Spencer, (G. B. B. P, Chemicals Limited GB), PCT Int. Appl. WO 98/33846, 06 Aug 1998. C. A. **129** (1998) 177826 g.
17. R. J. Hart, T. Ibrahim, G. Jackson, (Exxon Chemical Inc. USA) PCT Int. Appl. WO 9215623, 17 Sept 1992. C. A. **118** (1993) 128081 z.
18. J. F. H. Braams, M. J. Reynhout, B. C. M. In't Veen, (Shell Internationale Research Maatschappij BV, Neth.) PCT Int. Appl. WO 98/51731, 14 May 1997. C. A. **130** (1999) 4481 h.
19. J. J. Harrison, R. W. Ruhe, (Chevron Chemical Co., USA) Eur. Pat. Appl. EP 825249 A1, 14 Aug 1997. C. A. **128** (1998) 206657 q.
20. Shell Internationale Research Maatschappij N V, Neth., Fr 1.575984, 16 June 1969.
21. R. W. Turner, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **10** (3) (1971) 238.
22. J. C. Petinelli, *Rev. Inst. Fr. Petrole* **34** (1979) 771.
23. B. F. Birdwell, F. W. Jessen, *Nature* **209** (1966) 366.
24. G. A. Holder, J. Winkler, *J. Inst. Pet.* **51** (1965) 228.
25. G. A. Holder, J. Winkler, *Nature* **207** (1965) 719.
26. G. A. Holder, *J. Macromol. Sci.* **A4** (5) (1970) 1049.
27. J. C. Petinelli, *Rev. Inst. Fr. Petrole* **34** (1979) 791.
28. M. Kane, M. Djabourov, J. L. Volle, J. P. Lechaire, G. Frebourg, *Fuel* **32** (2) (2003) 127.
29. R. Boistelle, H. E. Lundager Madsen, *J. Chem. Eng. Data* **21** (1) (1978) 28.
30. S. S. Sawhney, M. M. S. Jassal, *Fuel* **70** (1991) 1488.
31. A. Borthakur, N. C. Laskar, R. K. Mazumdar, K. V. Rao, B. Subrahmanyam, *J. Chem. Techn. Biotechnol.* **62** (1995) 75.
32. A. Borthakur, D. Chanda, S. B. Dutta Choudhury, K. V. Rao, B. Subrahmanyam, *Energ. Fuel.* **10** (1996) 844.
33. M. Feustel, M. Krull, H.-J. Oschmann, (Clariant International Ltd., Switz.) US 200317.122, 11 Sept 2003. C. A. **139** (2003) 39986.
34. A. Rossi, J. E. Chandler, R. Barbour, (Exxon Chemical Patents, Inc., USA) PCT Int. Appl. WO 93/19106, 30 Sept 1993. C. A. **120** (1994) 249117 r.
35. G. I. Brown, B. W. Davies, D. G. Goberdhan, I. More (Exxon Chemical Patents Inc., US) PCT Int. Appl. WO 9400535, 06 Jan 1994. C. A. **120** (1994) 111517 q.
36. I. M. El-Gamal, S. Gobiell, *J. Appl. Polym. Sci.* **61** (1996) 1265.
37. W. J. Heilman, B. E. Wilburn, (Pennzoil Products Co.) Eur. Pat. 0,498,549 A1, 12 Aug 1992. C. A. **118** (1993) 106151v.
38. N. M. Harold, J. W. Max, P. R. Richard, (Exxon Research and Development Co.) US Pat. 4.255.159, 10 March 1981. C. A. **94** (1981) 211382 q.
39. R. C. Price, *J. Inst. Pet.* **52** (1971) 106.
40. L. A. Machado, E. F. Lucas, *Pet. Sci. Tech.* **19** (1-2) (2001) 197.
41. J. W. Qian, G. R. Qi, Y. L. Xu, S. L. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **60** (1996) 1575.
42. J. W. Qian, G. R. Qi, A. L. Horn, S. L. Yang, *Fuel* **75** (1996) 161.
43. V. I. Ivanov, A. G. Sharov, A. P. Dushechkin, L. N. Shapkina, *Khim. Tekhnol. Topl. Masel* (1983) 29.
44. T. V. Fremel, R. A. Terteryan, V. I. Ivanov, R. V. Tomer, L. N. Shapkina, *Neftekhimiya* **27** (1987) 834.
45. S. D. Livshits, V. I. Ivanov, R. A. Terteryan, A. A. Levin, A. P. Dushechkin, L. B. Itsikson, L. N. Shapkina, USSR, SU 990,763, 23 Jan 1983. C. A. **98** (1983) 180072e.
46. W. Nette, H. Taeubert, J. Oswald, K. Wenzel, M. Raetzsch, M. Gebauer, L. Nitzsche, W. Lauterbach, Ger. (East) 144,551, 22 Oct 1980. C. A. **94** (1981) 140434k.
47. J. E. Preedy, (The British Petroleum Co. UK) UK Pat. Appl. 2,023,642, 03 Jan 1980. C. A. **92** (1980) 217799b.
48. S. Herbstman, R. A. Peck, J. B. Biasotti, G. S. Saines (Texaco Development Corp. N. Y.) Ger. Offen. 2,327,059, 17 Jan 1974. C. A. **83** (1974) 47520e.
49. C. L. A. Machado, E. F. Lucas, *J. Appl. Polym. Sci.* **85** (2002) 1337.
50. I. M. El-Gamal, A. M Al-Sabbagh, *Fuel* **75** (1996) 743.
51. F. W. Koch, J. K. Long, (Lubrizol Comp.) PCT Int. Appl. WO 86,04,338, 31 July 1986. C. A. **106** (1987) 5663k.
52. P. Bryant (Lubrizol Comp.) US 4,284,414, 18 August 1981. C. A. **95** (1981) 153532m.
53. H. J. Andress, P. Y. C. Gee, (Mobil Oil Corp. N. Y.) Ger. Offen. 1,800,712, 22 May 1969. C. A. **71** (1969) 30833g.
54. B. Zhao, *Shenyang Huagong Xueyuan Xuebao* **18** (1994) 228. C. A. **122** (1995) 269595 q.
55. L. Qie, J. Shan, H. Zhou, B. Zhao, *Hebei Daxue Xuebao, Zirau Kexueban*, **11** (1991) 51. C. A. **117** (1992) 151916 p.
56. G. Meyer, D. Kessel, J. Rahimian, *Erdöl Kohle Erdgas, Petrochem.* **48** (1995) 135.
57. W. Ritter, C. Meyer, W. Zollner, C. P. Herold, S. von Taparieza, Eur. Pat. Appl. EP 332,002. 13 Sep 1989. C. A. **111** (1989) 217039.
58. J.-F. Brunelli, S. Fouquay, (Ceca S. A., Fr.; Brunelli, Jean-Francois; Fouquay, Stephane) PCT Int. Appl. WO 9734940, 11 Feb 1997. C. A. **129** (1998) 149100 x.
59. P. Gateau, A. Barbey, J.-F. Brunelli, (Institut Francais du Petrole, Fr.; Ceca S.A.) PCT Int. Appl. WO 2001068731, 20 Sep 2001. C. A. **135** (2001) 259513.
60. H. T. Le (Conoco Inc. US) US 4,900,569, 13 Feb 1990. C. A. **112** (1990) 218395k.
61. E. Barthell, A. Capelle, M. Chmelin, K. Dahmen, (Chemische Fabrik Stockhausen und Cie, Nied.) Ger. Offen. 2,926,474, 08 Jan 1981. C. A. **94** (1981) 159520g.
62. O. V. Prokop'ev, I. S. Golubenko, RU 2190006, 27 Sept 2002.
63. K. Bormann, J. Rodig, *Chem. Tech.* **27** (1975) 743.
64. S. Noda, M. Kuzutani, (Kokai Tokkyo Koho, JP) JP 0181, 841, 28 Mar 1989. C. A. **111** (1989) 42709d.
65. S. Noda, M. Kuzutani, (Kokai Tokkyo Koho, JP) JP 0181, 843, 28 Mar 1989. C. A. **111** (1989) 42710x.

66. I. M. El-Gamal, I. Kashif, Bull. N. R. C. Egypt **23** (4) (1998) 410.
67. K. L. Shantha, G. Pratap, V. S. Bhaskar Rao, J. Appl. Polym. Sci. **38** (1989) 9.
68. S. Husein, V. S. Bhaskar Rao, R. Nagasivara Rao, Erdöl Kohle Erdgas, Petrochem. **43** (1990) 115.
69. A. K. Chatterjee, P. K. Chatarvedi, P. S. N. Murthy, G. C. Joshi, Macromol. Reports **A33** (1996) 23.
70. D. Fleš, R. Vuković, V. Kurešević, (INA-Industrija nafte) YU P 37482, 31. kolovoz 1984, RH P 930719N, 2. travanj 1993.
71. D. Fleš, V. Kurešević, R. Vuković, (INA-Industrija nafte) YU P 37481, 31. kolovoz 1984, RH P 930738N, 2. travanj 1993.
72. R. Vuković, V. Kurešević, (INA-Industrija nafte) YU P 44080, 28. veljača 1990, RH P 930737N, 2. travanj 1993.
73. S. Klyucheva, V. A. Nosova, A. N. Blintsova, Gasov. Promist. 1984 (2) 9.
74. S. T. Bashatova, E. N. Vasilyeva, P. S. Deyneko, M. I. Zelinskaya, Khim. Tehnol. Topl. Masel 1984(7-8) 4.
75. R. Vuković, A. Erceg, G. Bogdanić (INA-Industrija nafte d.d., HR) RH P 980606, 30. lipanj 2002.
76. T. P. Zhuse, Koloid Zh. **13** (1) (1951) 27.
77. G. Gavlin, E. S. P. Jones, Ind. Eng. Chem. **45** (10) (1953) 232.
78. I. M. El-Gamal, L. M. El-Mansey, Erdöl Kohle Erdgas, Petrochem. **46** (1993) 418.
79. K. Lewtas, R. D. Tack, D. H. M. Belny, J. W. Mullin, Adv. Ind. Cryst. **1991** 166.
80. N. P. Tung, N. T. P. Phong, B. Q. K. Long, P. D. Thuc, T. C. Son, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Conference Proceedings Houston Tx, USA, February 13-16 (2001) 345.
81. D. S. Schuster, J. H. Magill, Am. Chem. Soc. Symp. **442** (1991) 301.
82. V. M. Kok, J. M. Letoffe, P. Claudy, D. Martin, M. Garcin, J. L. Voile, Fuel **75** (1996) 787.
83. J. M. Letoffe, P. Claudy, M. V. Kok, M. Garcin, J. L. Voile, Fuel **74** (1995) 810.
84. J. M. Letoffe, P. Claudy, M. Garcin, J. L. Voile, Fuel **74** (1995) 92.
85. P. Claudy, J. M. Letoffe, B. Chaque, I. Orrit, Fuel **67** (1988) 58.
86. D. S. Schuster, J. H. Magill, Polym. Mater. Sci. Eng. **61** (1989) 212.
87. D. Al-Sammerrai, H. Al-Najjar, W. Selim, Analyst **110** (1985) 1267.
88. I. Suryanarayana, K. V. Rao, S. R. Duttachaudhury, B. Subrahmanyam, B. K. Saikia, Fuel **69** (1990) 1546.
89. M. Chichakli, F. W. Jesen, Ind. Eng. Chem. **59** (5) (1967) 86.
90. S. V. K. Dilawar, S. P. Srivastava, G. C. Joshi, S. D. Phatak, Erdöl Kohle Erdgas, Petrochem. **47** (1994) 150.
91. A. K. Chatterjee, S. D. Phatak, P. S. Murthy, C. G. Joshi, J. Appl. Polym. Sci. **52** (1994) 887.
92. S. P. Srivastava, K. M. Agrawal, S. V. K. Dilawar, P. S. Verma, R. S. Tandon, G. C. Joshi, Erdöl Kohle Erdgas, Petrochem. **44** (1991) 26.
93. H. U. Khan, S. V. K. Dilawar, S. P. Nautiyal, S. P. Srivastava, Oil Gas J. (November 1993) 74.
94. V. Kurešević, R. Vuković, (INA-Industrija nafte) YU P 44198, 30. travanj 1990, RH P 930732N, 2. travanj 1993.
95. V. Kurešević, R. Vuković, Z. Sečak, (INA-Industrija nafte) YU P 42124, 30. travanj 1988, RH P 930717N, 2. travanj 1993.
96. O. O. Bello, B. T. Ademodi, Oil Gas J. (May 14, 2005) 56.
97. M. Zelić, Kem. Ind. **48** (2) (1999) 57.
98. G. Bogdanić, A. Erceg Kuzmić, M. Radošević, R. Vuković, INA-SIR, Izvještaj o radu za 2004, (siječanj 2005.).
99. I. M. El-Gamal, E. A. M. Gad, Rev. Inst. Fr. Petrole **52** (3) (1997) 369.
100. J. G. Savin, Soc. Pet. Eng. J. (September, 1964) 203.

Kratice Abbreviations

EVA	– kopolimer etilen/vinil-acetat – ethylene-vinyl acetate copolymer
VA	– vinil-acetat – vinyl acetate
AFm	– alkil-fumarat – alkyl fumarate
MAn	– anhidrid maleinske kiseline – maleic anhydride
St	– stiren – styrene
AA	– akrilna kiselina – acrylic acid
DTA	– diferencijalna termička analiza – differential thermal analysis
TGA	– termogravimetrijska analiza – thermogravimetric analysis
T _g	– staklište – glass transition
IR	– infracrvena spektroskopija – infrared spectroscopy
DSC	– diferencijalna pretražna kalorimetrija – differential scanning calorimetry
WAT	– temperatura kristalizacije parafina – wax crystallization temperature
ODMA	– oktadecil-metakrilat – octadecyl methacrylate
ODA	– oktadecil-akrilat – octadecyl acrylate

Simbol Symbols

M	– molarna masa, g mol ⁻¹ – molar mass, g mol ⁻¹
T _p	– tecište, °C – pour point, °C
V _v	– brzina smicanja, h ⁻¹ – shear rate, h ⁻¹
W	– maseni udjel, % – mass fraction, %
χ	– molni udjel – mole fraction
ζ	– maseni omjer, mg kg ⁻¹ , g kg ⁻¹ – mass ratio, mg kg ⁻¹ , g kg ⁻¹
η	– dinamička viskoznost, mPaS – dynamic viscosity, mPaS
τ	– smično naprezanje, Pa – shear stress, Pa

SUMMARY

Polymeric flow Improver Additives for Crude Oils and Gas Condensates*A. Erceg Kuzmić, M. Radošević, G. Bogdanić, J. Jelić-Balta, and R. Vuković*

This paper describes the problem of paraffin deposition during production, transportation and processing of crude oil and gas condensate. The troublesome paraffin stands for normal hydrocarbons ranging from approximately C_{18} – C_{38} , mixed with small amounts of branched paraffin, monocyclic paraffin, polycyclic paraffin, and aromatics. The amount of paraffin found in crude oils as described in the literature, varies from less than 1 to more than 50 percent. The solubility of paraffin depends on chemical composition, temperature and pressure. Paraffin precipitates at an equilibrium temperature and pressure defined as the cloud point. The paraffin deposits often begin on surfaces cooler than the liquid. The viscosity is increased by the presence of paraffin crystals and if the temperature is reduced sufficiently, the crude oil/gas condensate will become very viscous (pour point). The crude oil/gas condensate viscosity behaves in a Newtonian manner until wax crystals begin to form and, after lowering the temperature, behaves in a non-Newtonian manner. Many options are available to counter the problems caused by paraffin wax deposition. These include various mechanical, thermal and chemical means (for example, steam heating, blending with lighter cutter stocks and treating with chemical additives). A preferred option would be to use wax modifier additives, commonly known as pour point depressants. Crystal modifiers are copolymers from these groups: copolymers of ethylene vinyl acetate, poly α -olefins, alkyl fumarate-vinyl acetate copolymers of C_{18} -through C_{22} methacrylates and copolymers of maleic anhydride esters. The mechanism of paraffin deposition and prevention is described. The additives modify the size and shape of the crystal and inhibit the formation of large wax crystal lattices. With efficient additives, crude oil/gas condensate behaves in a Newtonian manner at low temperature. A section of the paper describes the influence of chemical structure and molecular weight of the flow improver additives for crude oils and gas condensates prepared by the authors of this review article. The additives are based on methacrylic long chain alkyl ester homopolymers or copolymers with vinyl carboxylic acids or vinyl aromatic monomers. The quality of the prepared additives as pour point depressants and rheology improvers was proved by applying them to crude oil from INA fields Števkovica, Obod and Đeletovci as well as gas condensate fields Molve, Kalinovac, Stari Gradac, Gola, and Hungarian gas condensate field Barcs. The best results were obtained with the copolymers of methacrylic long-chain alkyl esters with functional monomers.

INA – Industrija nafte d. d.,
Research and Development Sector,
10002 Zagreb, p. p. 555, Lovinčićeva bb

Received November 11, 2005
Accepted September 11, 2006