

УДК 678.745.843+665.7.038.64

СИНТЕЗ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ ДЛЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ ИЗ ОТХОДОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА

© 2018 г. Gang Chen^{1,2,*}, Weihua Yuan¹, Yun Bai¹, Wei Zhao¹, Jie Zhang^{1,*}, Ya Wu¹, Xuefan Gu^{1,2}, Shijun Chen¹, Hongjiang Yu¹

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, China

²State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, Beijing, China

*E-mail: gangchen@xsyu.edu.cn; zhangjie@xsyu.edu.cn

Поступила в редакцию 31.01.2017 г.

Аминолизом полиметилметакрилата (ПММА) алифатическими аминами получен полиметакриламид (ПМАА), который может рассматриваться как депрессорная присадка к нефтям и ингибитор парафиновых отложений. Максимальная достигнутая депрессия температуры застывания составила 12.1 °С при концентрации продукта аминолиза ПММА додециламином 500 ppm. Механизм снижения температуры застывания изучен методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), исследована также морфология кристаллов парафина.

Ключевые слова: органическое стекло, полиметилметакрилат, полиметакриламид, нефть, температура застывания.

DOI: 10.7868/S0028242118010124

Тяжелые нефти по физическим свойствам существенно отличаются от традиционных, причем текучесть как одно из свойств нефти играет важнейшую роль при добыче, хранении, транспортировке и переработке [1, 2]. Для улучшения текучести подобных нефтей разработаны несколько подходов: смешение с легкими нефтями, обогрев нефтепроводов водяным паром, механическое удаление асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) со стенок трубопроводов, применение присадок [3]. Среди перечисленных методов наиболее приемлемыми, благодаря простоте и экономичности, являются введение в нефть перед транспортировкой присадок, снижающих температуру застывания и ингибирующих образование отложений парафина [4]. Присадки, снижающие температуру застывания, модифицируют форму и размер кристаллов парафина и препятствуют формированию пространственной структуры молекул парафина [5]. Традиционно молекулы этих присадок содержат парафиноподобную часть, сокращающуюся с парафинами нефти, и полярную часть, ограничивающую степень сокращения [4, 6]. Наиболее широко используются производные полиэтилена: гомо- и сополимеры α -олефинов, алкилакрилатов и метакрилатов, малеинового ангидрида, этилен-винилацетат, алкилфумарат-винилацетат [4, 6].

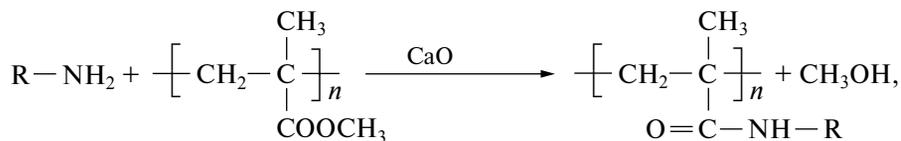
ПММА является прозрачным жестким пластиком и часто используется для замены стекла при

изготовлении ударопрочных окон, световых люков, световых указателей и т.д. В процессе производства изделий из ПММА, а также после их использования образуются отходы. В настоящей работе аминолизом ПММА алифатическими аминами были получены метакриламиды, которые исследованы как депрессорные присадки и ингибиторы парафиновых отложений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезе присадки использовали додециламин, гексадециламин, октадециламин, оксид кальция (Fuchen Chemical Reagent Co., LTD, г. Тяньцзинь), ПММА (Xi'an Organic Glass Factory, г. Сиань). Была выбрана нефть месторождения Суйюань (Китай), групповой состав образцов приведен в табл. 1. Для исследований, как правило, использовали образец OS-1.

Получение полиметакриламида. В колбу загружали додециламин/гексадециламин/октадециламин и порошок ПММА в мольном соотношении 1 : 1. Затем добавляли 1 мас. % оксида кальция в расчете на массу смеси амина и ПММА и 10-кратный по массе избыток толуола. Реакционную смесь кипятили при перемешивании в течение 4 ч, охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали оксид кальция и выпаривали толуол, получая парафиноподобное твердое вещество – полиметакриламид (схема):



R-NH₂ = додециламин октадециламин гексадециламин
 Обозначение = ПМАА-1 ПМАА-2 ПМАА-3

Схема. Синтез полиметакриламида из ПММА и алифатического амина.

Таблица 1. Групповой состав исследуемых образцов нефти, мас. %

Образец	Парафино-нафтеновые	Ароматические	Смолы	Асфальтены
OS-1	40.32	31.03	27.51	1.14
OS-2	24.20	43.08	30.17	2.55
OS-3	45.20	22.74	22.78	9.28
OS-4	42.13	19.70	23.70	14.47

Готовили толуольные растворы присадок концентрацией 6000 мг/кг. Полученные растворы вводили в нефть, обеспечивая требуемую концентрацию присадки. Температуру застывания исходной нефти и образцов с присадками определяли согласно методу ASTM D97–96. Начальную температуру задавали на 10 °С ниже температуры, при которой нефть застывает [7]; предел чувствительности метода составляет 0.1 град.

Вязкость нефти определяли на программируемом вискозиметре Brookfield DV–II+. Степень снижения вязкости Δη (%) рассчитывали по формуле:

$$\Delta\eta = \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0} \cdot 100,$$

где η₀, η – вязкость соответственно исходной нефти и нефти после введения присадки, мПа · с.

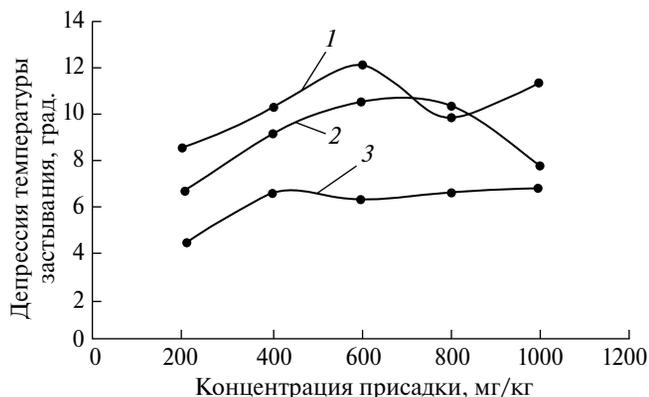


Рис. 1. Зависимость депрессии температуры застывания от концентрации присадки: 1, 2, 3 – соответственно ПМАА-1, ПМАА-2 и ПМАА-3.

Исходную нефть и образец с присадкой анализировали методом ДСК на приборе Mettler-Toledo DSC822e. Программирование температуры: нагрев от минус 20 до 40 °С со скоростью 3 °С/мин с целью полного расплавления твердой фазы и исключения влияния предшествующих термических воздействий на нефть, затем охлаждение от 40 до –20 °С с той же скоростью.

В целях изучения кристаллизации парафинов из нефти методом колоночной хроматографии выделяли фракцию парафино-нафтеновых углеводородов в соответствии со стандартом нефтяной промышленности Китая SY/T 5119. Кристаллы парафина в выделенной фракции с добавлением присадки и без ее введения изучали с помощью поляризационного микроскопа ВХ41-Р OLYMPUS [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние полиметакриламида на температуру застывания нефти. Как видно из рис. 1, максимальная депрессия температуры застывания достигается при концентрации присадки 0.05 мас.%; выше этого значения эффективность присадки снижается. Все синтезированные присадки снижают температуру застывания рассматриваемой нефти, наиболее эффективна ПМАА-1, полученная аминлизом ПММА додециламином (см. схему). Максимальная депрессия температуры застывания составила 12.1 °С.

Влияние полиметакриламида на вязкость нефти. Синтезированные присадки вводили в нефть в концентрации 600 мг/кг. Результаты измерения вязкости при разных температурах представлены на рис. 2. Как видно, образец ПМАА-1 обеспечивает наибольшую степень снижения вязкости

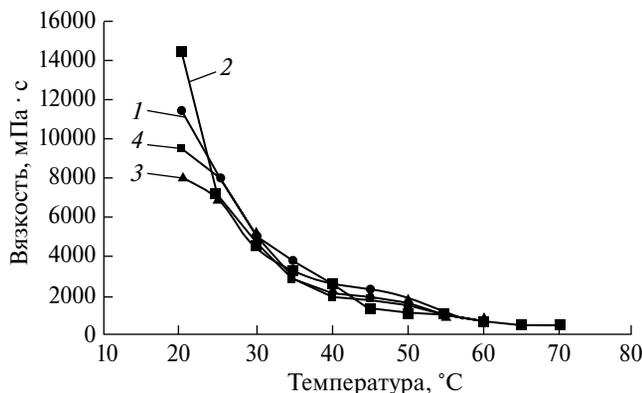


Рис. 2. Зависимость вязкости нефти от температуры: 1 – без присадки; 2, 3, 4 – соответственно ПМАА-1, ПМАА-2 и ПМАА-3 в концентрации 600 мг/кг.

(41.6% при температуре измерения 45 °С) среди синтезированных присадок. Степень снижения вязкости при введении ПМАА-2 составила 29.6%, ПМАА-3 – 22.9% (вязкость измерена при температуре 45 °С).

Анализ методом ДСК применяли для установления количества осаждающегося парафина в зависимости от температуры. Стандартную калибровку прибора ДСК обычно проводят при температуре выше 100 °С, что существенно выше температурной области кристаллизации парафинов. В настоящей работе калибровку проводили с использованием чистых *n*-алканов от *n*-C₇ до *n*-C₁₈, тем самым охватывая температурный интервал от минус 30 до 50 °С [9].

Перед проведением исследований нефть гомогенизировали при температуре 40 °С в термостате в течение 20 мин и перемешивали для полного растворения парафина. В тигель загружали 20–210 мг нефти, тигель охлаждали со скоростью 3 °С/мин до температуры минус 20 °С. Кривые ДСК исходной нефти и нефти с присадкой ПМАА-1 в концентрации 600 ppm приведены на рис. 3. На обеих кривых хорошо различим экзотермический пик в области от –5 до +5 °С, обусловленный кристаллизацией парафина. Из рис. 3 видно, что кривые ДСК имеют одинаковый вид, но температура начала кристаллизации парафина для исходной нефти составляет 2 °С, а для нефти с присадкой 1.06 °С, что также свидетельствует о депрессии температуры застывания нефти. Другими словами, присадка ПМАА-1 ингибирует кристаллизацию парафина.

Морфология кристаллов парафина. При температуре нефти ниже температуры застывания формируются кристаллы парафина, которые увеличиваются в размерах и могут закупоривать

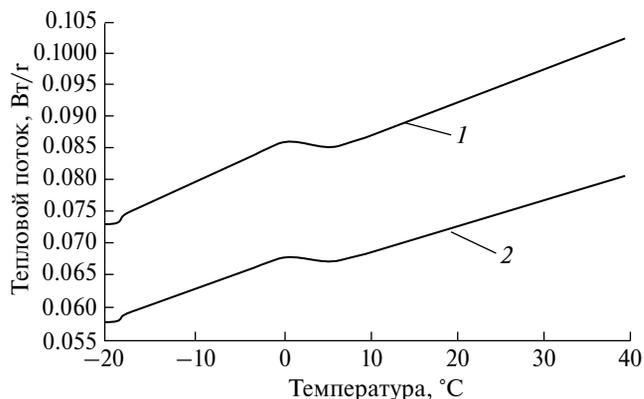


Рис. 3. Кривые ДСК: 1 – исходная нефть; 2 – нефть с присадкой ПМАА-1 в концентрации 600 ppm.

трубопроводы и фильтры. Модификаторы кристаллов парафина, также называемые ингибиторами парафиновых отложений, сдерживают рост кристаллов и способствуют формированию кристаллов с большим соотношением объема к поверхности. С точки зрения морфологии, ингибиторы парафиновых отложений изменяют размер и форму кристаллов и препятствуют формированию пространственной структуры [5, 10, 11]. Микрофотографии кристаллов парафина фракции парафино-нафтеновых углеводородов исходной нефти и этой же фракции с присадкой ПМАА-1 представлены на рис. 4. Из сравнения микрофотографий следует, что во фракции исходной нефти образуются кристаллы парафина большего размера. При введении присадки кристаллы становятся меньше, в том числе короче, что отражает ингибирование формирования трехмерной парафиновой “сетки”.

Механизм взаимодействия молекул присадки и кристаллов парафина до конца не изучен. Можно предположить, что имеет место сочетание нескольких факторов, включая участие модификатора в зародышеобразовании, сокристаллизации и адсорбции [4–6]. Молекулы всех полимерных ингибиторов парафиновых отложений содержат парафиноподобную неполярную и полярную части. неполярная часть представляет собой центры зародышеобразования и сокристаллизуется с молекулами парафина. Полярная часть благодаря отсутствию сродства с парафинами блокирует рост кристаллов [10–12]. В результате нефть не застывает и легко прокачивается.

Молекулы синтезированных полиметакриламидов могут рассматриваться как эффективные ингибиторы парафиновых отложений, поскольку содержат полиметиленовые цепочки алифатических аминов и гидрофильную часть (амидные

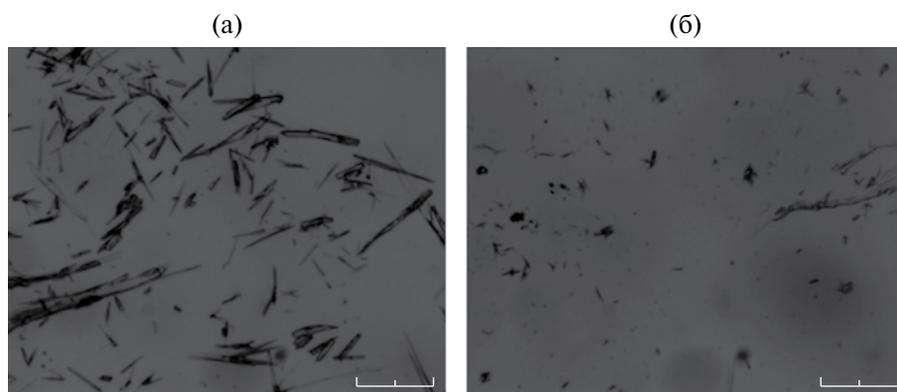


Рис. 4. Микрофотографии кристаллов парафина фракции парафино-нафтеновых углеводородов исходной нефти, образец OS-1 (а), и этой же фракции с присадкой ПМАА-1 в концентрации 600 ppm (б).

Таблица 2. Депрессия температуры застывания образцов нефти при введении присадки ПМАА-1

Образец нефти (см. табл. 1)	Концентрация присадки, %	Температура застывания, °С	Депрессия температуры застывания, град.
OS-2	0	3.0	—
OS-2	0.1	1.8	1.2
OS-3	0	10.2	—
OS-3	0.1	1.6	8.6
OS-4	0	12.0	—
OS-4	0.1	5.8	7.2

группы). Таким образом, синтезированные присадки могут изменять природу поверхности образующихся кристаллов и разрушать силы когезии между кристаллами, что препятствует формированию трехмерной структуры.

Эффективность присадки ПМАА-1 в разных образцах нефти. Присадку ПМАА-1, проявившую высокую эффективность с точки зрения снижения температуры застывания образца нефти OS-1, исследовали в других образцах (табл. 2). Депрессия температуры застывания различна для рассматриваемых нефтей. Так, депрессия температуры застывания образцов OS-3 и OS-4 достигает относительно высоких значений – соответственно 8.6 и 7.2 °С. Однако для образца OS-2 это значение составляет всего 1.2 °С. Очевидно, состав нефти оказывает большое влияние на эффективность депрессорной присадки. Присадка ПМАА-1 наиболее эффективна в нефтях с высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов.

Таким образом, аминолизом полиметилметакрилата алифатическими аминами синтезированы три полиметилакриламида, которые рассмотрены как депрессорные присадки для нефти. Наиболее эффективным оказался продукт аминолиза ПММА додециламином; депрессия температуры застывания нефти месторождения Суйюань составила 12.1 °С

при концентрации присадки 0.05 мас.%. Данная присадка оказалась эффективна с точки зрения снижения температуры застывания и других образцов нефтей с высоким содержанием парафино-нафтеновых углеводородов. При введении присадки наблюдается снижение вязкости нефти (41.6% при 45 °С). Анализ методом ДСК и изучение морфологии кристаллов парафина позволили выявить наличие взаимодействия молекул полиметилакриламида и кристаллов парафина нефти.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Национального научного фонда Китая (21376189) и Программы научных исследований, финансируемой Департаментом образования провинции Шэньси (16JS094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carnahan N.F. // J. Petrol. Technol. 1989. V. 41. № 10. P. 1024.
2. Martínez-Palou R., de Lourdes Mosqueira M., Zapata-Rendón B., Mar-Juárez E., Bernal-Huicochea C., de la Cruz Clavel-López J., Aburto J. // J. Petrol. Sci. Eng. 2011. V. 75. P. 274.
3. Wei X.M., Liu X.L., Wang W.D., Xu F.T. // Specialty Petrochemicals. 2002. V. 5. P. 45.

4. *Al-Sabagh A.M., Noor El-Din M.R., Morsi R.E., Elsabee M.Z.* // J. Petrol. Sci. Eng. 2009. V. 65. P. 139.
5. *Jafari B.T., Golpasha R., Akbarnia H.* // Fuel Process. Technol. 2008. V. 89. P. 973.
6. *Kuzmić A.E., Radošević M., Bogdanić G., Srića V., Vuković R.* // Fuel. 2008. V. 87. P. 2943.
7. *Manka J.S., Ziegler K.L.* Factors affecting the performance of crude oil wax-control additives, SPE67326. SPE Inc. 2001.
8. *Chen G., Tang Y., Zhang J.* // Chem. Cent. J. 2011. V. 5. P. 82.
9. *Nieto de Castro C.A., Lourenço M.J.V., Sampaio M.O.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 85.
10. *Holder A.G., Winkler J.* // Nature. 1965. V. 207. P. 719.
11. *Chen G., Bai Y., Zhang J., Yuan W.H., Song H., Ayodeji Jeje* // Petrol. Sci. Technol. 2016. V. 34. P. 1285.
12. *Soni H.P., Kiranbala, Agrawal K.S., Nagar A., Bhambe D.P.* // Fuel Process Technol. 2010. V. 91. P. 997.