

УДК 665.7.038.64+665.382

СИНТЕЗ ГИДРОКСИМЕТИЛТРИАМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ВЯЗКОСТНЫХ И ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК К НЕФТЯМ

© 2018 г. Jie Zhang¹, Zhen Guo¹, Weichao Du¹, Xuefan Gu¹, Manxue Wang¹, Zhifang Zhang², Baowei Du^{1, 3}, Gang Chen^{1, 2, *}

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

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin, China

³Shaanxi Yanchang Petroleum Oilfield Corporation Limited, Yan'an, China

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

Поступила в редакцию 17.07.2017 г.

Синтезирован ряд гидроксиметилтриамидов на основе жирных кислот растительных масел, диэтилентриамина и гексаметилентетрамина. Проведена оценка синтезированных соединений в качестве депрессорных и вязкостных присадок к нефтям. Гидроксиметилтриамиды проявляют высокую эффективность в снижении вязкости нефти месторождения Янчан, максимальная степень снижения вязкости составила 89%, а депрессия температуры застывания – около 7°C. Для оценки механизма снижения вязкости и температуры застывания нефти были проведены исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрии, определена морфология кристаллов парафина.

Ключевые слова: растительное масло, гидроксиметилтриамид, нефть, депрессорная присадка, парафин.

DOI: 10.1134/S0028242118060047

Реологические свойства нефти играют важную роль при добыче, хранении, транспортировке и переработке нефти [1, 2]. При добыче нефти из глубоководных скважин или в холодных климатических условиях могут возникать серьезные проблемы, например образование отложений парафина и закупоривание трубопроводов [3]. Для решения этой проблемы возможны компаундирование с более легкой нефтью, обогрев трубопроводов, механическое удаление отложений парафина и использование депрессорных присадок [4]. Механизм действия данных присадок заключается в уменьшении нерегулярности формы кристаллов парафина и подавлении их агрегации, что обеспечивает повышение текучести нефти. Подавление агрегации кристаллов достигается за счет внедрения в их структуру углеводородной части молекулы присадки, при этом полярная часть молекулы оказывается обращенной в дисперсионную среду, создавая стерические затруднения для роста кристаллов.

Смоли и асфальтены – наиболее высокомолекулярные и полярные соединения нефти. Благодаря наличию в их молекулах карбоксильных, аминных и карбонильных групп, они образуют водородные связи, увеличивая тем самым вязкость нефти [5]. В настоящей работе с учетом вышеизложенного были разработаны депрессорные и вязкостные присадки к нефти, содержащие по-

лярные гидроксильные группы и длинные углеводородные цепочки жирных кислот. Наличие гидроксильных групп обеспечивает образование физических связей молекул присадки с молекулами смол и асфальтенов, уменьшение их склонности к агрегации и, соответственно, снижение вязкости нефти [6].

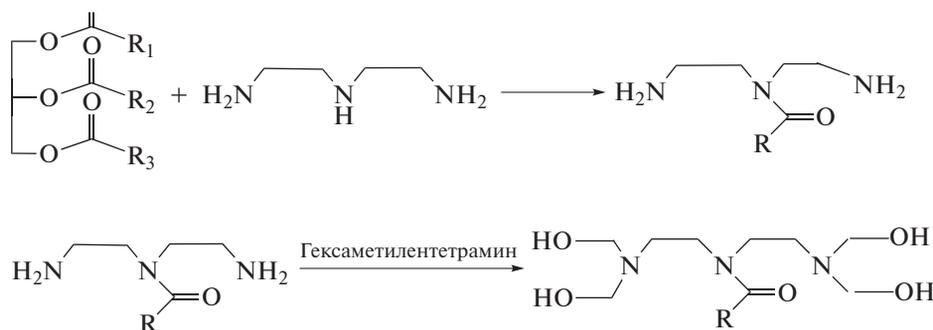
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы. В качестве растительных масел использовали касторовое, рапсовое и соевое. Исследовали образцы нефти месторождения Янчан, характеристики которых приведены в табл. 1.

Синтез гидроксиметилтриамидов. В колбу загружали растительное масло и диэтилентриамин в мольном соотношении 1 : 3, тщательно перемешивали и кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч при температуре 180°C. К полученному промежуточному продукту добавляли гексаметилентетрамин в определенном соотношении к диэтилентриамину. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч при температуре 180°C, получая гидроксиметилтриамид. Обозначения синтезированных соединений в зависимости от использованного при синтезе растительного масла приведены в табл. 2. Схема реакции представлена ниже:

Таблица 1. Характеристики образцов нефти месторождения Янчан

Образец	Вязкость при 30°C, мПа с	Температура застывания, °C	Плотность при 20°C, г/см ³	Групповой состав, %			
				парафино-нафтеновые углеводороды	ароматические углеводороды	асфальтены	смолы
Из коллектора Чан 6	188	20.2	0.892	46.64	28.80	6.40	18.16
Из коллектора Чан 2	37	19.4	0.881	50.90	29.17	6.28	13.65
Из трубопровода Янчан	100	20.0	0.887	49.1	29.00	6.88	15.02



Получение гидроксиметилтриамида.

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на спектрометре Bruker Tensor 37 в интервале 400–4000 см⁻¹.

Исследование синтезированных соединений как вязкостных и депрессорных присадок. Вязкость нефти определяли согласно стандарту нефтегазовой отрасли Китая SY/T0520-2008 [7]. Образец нефти закупоривали и выдерживали при температуре 45°C в течение 1 ч. Затем навеску нефти помещали в измерительный цилиндр, нагревали до 45°C, термостатировали в течение 10 мин. Измеряли вязкость при разных температурах [8, 9]. Присадки вводили в нефть в концентрации 500 мг присадки на 1 кг нефти в виде раствора в *n*-бутаноле. Нефть перемешивали, термостатировали и измеряли вязкость, как описано выше. Температуру застывания нефти определяли согласно стандарту нефтегазовой отрасли Китая SY/T0541-2009 [10].

Микроскопия кристаллов парафина. Парафино-нафтеновые углеводороды выделяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии согласно стандарту нефтяной отрасли Китая SY/T 5119.

Таблица 2. Обозначения синтезированных гидроксиметилтриамидов

Растительное масло	Обозначение
Рапсовое	НМТА-1
Соевое	НМТА-2
Касторовое	НМТА-3

Морфологию кристаллов парафина без присадки и с присадкой НМТА-3 в количестве 500 мг/кг исследовали с помощью поляризационного микроскопа Olympus ВН-2 [11].

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) нефти без присадки и с присадкой НМТА-3 в количестве 500 мг/кг проводили на приборе RE-52А с вращающимся испарителем. Температуру изменяли следующим образом: нагрев со скоростью 11 град/мин от комнатной температуры до 50°C для плавления кристаллов парафина и стирания “температурной памяти” нефти с последующим охлаждением со скоростью 8 град/мин от 50 до –20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика синтезированных соединений. На рис. 1 приведен ИК-спектр НМТА-1, на котором явно различимы полосы в области 3340 (N–H) и 1625 см⁻¹ (C=O). Полосы в областях 3005, 2928, 2844 см⁻¹ отвечают колебаниям связей C–H соответственно в метильной, метиленовой группах и длинных алкановых цепочках.

Влияние присадок на вязкость нефти. Оценивали влияние трех синтезированных соединений на вязкость нефти из трубопровода Янчан. Присадки вводили в нефть в концентрации 500 мг/кг. Вязкостно-температурные кривые исходной нефти и нефти с присадками приведены на рис. 2. Как видно, все присадки снижают вязкость нефти при невысокой температуре, при этом наиболее эф-

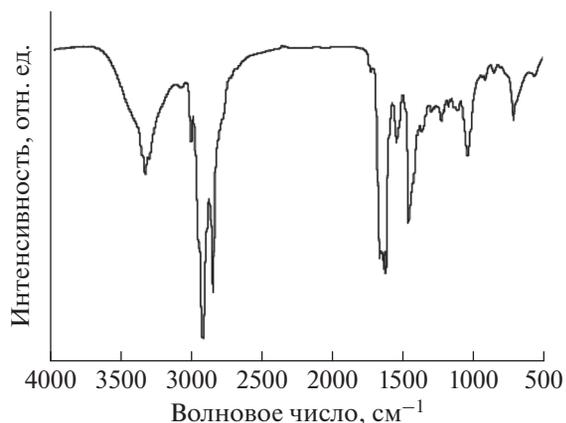


Рис. 1. ИК-спектр гидроксиметилтриаида рапсового масла.

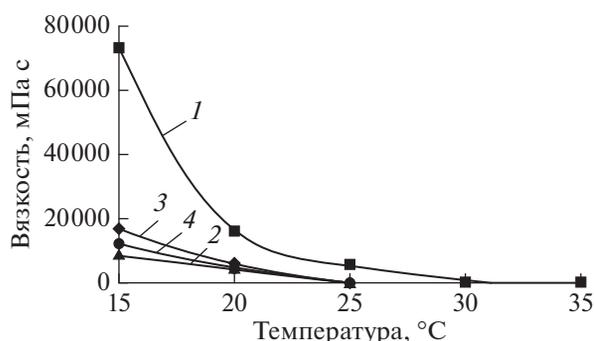


Рис. 2. Влияние присадок на вязкость нефти из трубопровода Янчан: 1 – без присадки; 2 – НМТА-1; 3 – НМТА-2; 4 – НМТА-3.

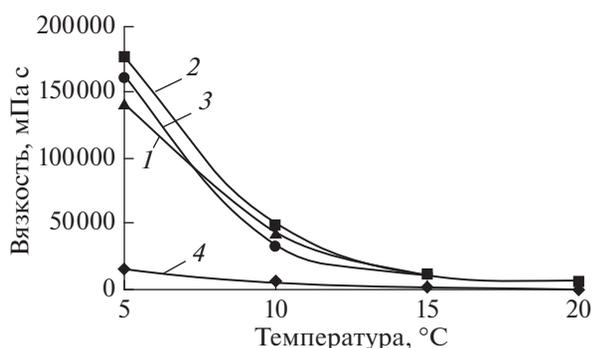


Рис. 3. Влияние присадок на вязкость нефти из коллектора Чан 2: 1 – без присадки; 2 – НМТА-1; 3 – НМТА-2; 4 – НМТА-3.

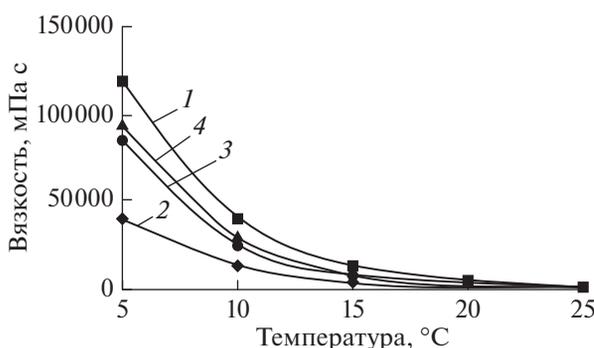


Рис. 4. Влияние присадок на вязкости нефти из коллектора Чан 6: 1 – без присадки; 2 – НМТА-1; 3 – НМТА-2; 4 – НМТА-3.

фективна НМТА-1, обеспечивающая снижение вязкости на 75% при 20°C.

Затем присадки вводили в нефть из коллектора Чан 2 (рис. 3). Видно, что три присадки проявляют различную эффективность: НМТА-1 и НМТА-2 лишь незначительно снижают вязкость данной нефти, тогда как НМТА-3 более эффективна – степень снижения вязкости 89% при 20°C.

Наконец, эффективность присадок оценивали в нефти из коллектора Чан 6 (рис. 4). Все три присадки снижают вязкость нефти, НМТА-1 и НМТА-3 – незначительно, НМТА-2 – более эффективно. Так, для этой присадки степень снижения вязкости составляет 61% при 20°C.

Влияние присадок на температуру застывания нефти. Присадки вводили в нефть в концентрации 500 мг/кг. Результаты анализа температуры застывания исходных нефтей и нефтей с присадками приведены в табл. 3. Как видно, присадка НМТА-1 не снижает, а, наоборот, повышает температуру застывания всех изученных нефтей. НМТА-2 неэффективна в отношении нефти из коллектора Чан 2,

однако снижает температуру застывания двух других нефтей. НМТА-3 более эффективно снижает температуру застывания нефти из коллектора Чан 2. Гидроксильные группы присадок образуют с молекулами смол и асфальтенов водородные связи, а алкильные цепочки присадок взаимодействуют с кристаллами парафина. Поскольку при синтезе трех присадок использовали разные растительные масла, полученные соединения различаются алкильными цепочками, что и обуславливает различия в их эффективности как депрессорных присадок.

Анализ морфологии кристаллов парафина. При температуре ниже температуры застывания в нефти формируются и растут кристаллы парафина, которые могут закупоривать трубопроводы и фильтры. Ингибиторы асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) нарушают процесс роста и обеспечивают образование более мелких кристаллов с большим соотношением объема к площади поверхности. С точки зрения морфологии, ингибиторы АСПО изменяют размер и форму кристаллов парафина и предотвращают форми-

Таблица 3. Влияние присадок на температуру застывания нефтей

Присадка	Депрессия температуры застывания, град, для нефти, °С		
	из коллектора Чан 2	из коллектора Чан 6	из трубопровода Янчан
НМТА-1	-0.8	-2	-1.4
НМТА-2	-2.1	5.2	3.0
НМТА-3	7.4	2.8	0.5

Таблица 4. Данные ДСК-анализа нефти из коллектора Чан 2

Образец	Температура начала кристаллизации парафина, °С	Температура максимума кристаллизации парафина, °С	Количество парафина, %	Средний тепловой эффект, Дж/г
Исходная нефть	23.07	21.04	4.19	8.80
Нефть с присадкой НМТА-3	24.40	22.61	4.33	9.10

рование пространственной структуры кристаллов парафина [12, 13].

В настоящей работе исследовали морфологию кристаллов парафина нефти из коллектора Чан 2 – исходной и с присадкой НМТА-3 (рис. 5). Кристаллы парафина исходной нефти имеют форму хлопковых волокон и могут легко образовать пространственную сетку, что приведет к повышению вязкости и застыванию нефти. В модифицированной присадкой нефти кристаллы парафина имеют меньшую длину, что делает затруднительным формирование пространственной сетки.

Анализ методом ДСК. Присадку НМТА-3 вводили в нефть из коллектора Чан 2 в концентрации 500 мг/кг, тщательно перемешивали при температуре 50°С и охлаждали до комнатной температуры, после чего проводили анализ методом ДСК (рис. 6).

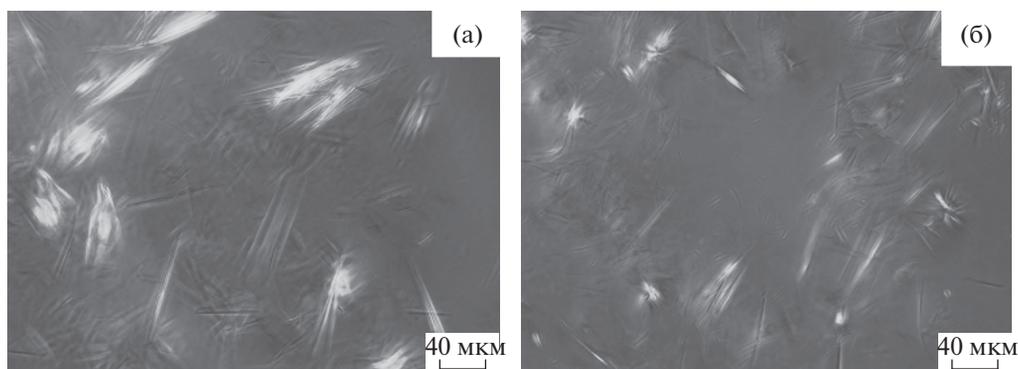
По литературным данным [14] температура конца осаждения парафина была принята за -20°С, средний тепловой эффект кристаллизации парафина – 210 Дж/г. Содержание парафина

в нефти вычисляли по формуле как отношение количества тепла, выделившегося при кристаллизации парафина, к среднему тепловому эффекту кристаллизации парафина от температуры начала кристаллизации до минус 20°С:

$$W = \frac{\int_{t_0}^{-20} QdQ}{\bar{Q}},$$

где dQ – количество тепла, выделяющегося при кристаллизации парафина при температуре $T \sim (T + dT)$, Дж/г; \bar{Q} – средний тепловой эффект кристаллизации парафина, Дж/г.

С целью определения количества парафина, осаждающегося до температуры застывания, проводили интегрирование теплового эффекта в интервале $[T_0, T_s]$ от температуры начала кристаллизации парафина до температуры застывания (табл. 4). Видно, что введение в нефть присадки увеличивает температуру начала кристаллизации парафина, количество парафина и температуру максимума кристаллизации парафина. В соответствии с тео-

**Рис. 5.** Микрофотографии кристаллов парафина во фракции парафино-нафтеновых углеводородов нефти из коллектора Чан 2: исходной (а) и с присадкой НМТА-3 (б).

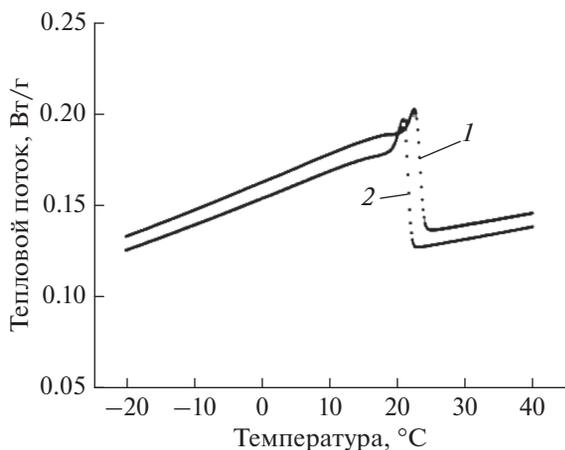


Рис. 6. Кривые ДСК исходной нефти из коллектора Чан 2 (1) и этой же нефти с присадкой НМТА-3 (2).

рией нуклеации, при снижении температуры нефти молекулы присадки образуют зародыши, которые становятся центрами роста кристаллов парафина. Поэтому кристаллы парафина начинают формироваться при большей температуре. Соосаждение молекул присадки с кристаллами парафина ведет к увеличению количества парафина.

Таким образом, синтезированные гидроксиметилтриамиды рапсового, соевого и касторового масел проявляют различную эффективность в отношении снижения вязкости и температуры застывания нефти. Для нефти из коллектора Чан 2 наиболее эффективной оказалась присадка на основе касторового масла. Так, степень снижения вязкости составила 98% при температуре 20°C и концентрации присадки 500 мг/кг, депрессия температуры застывания — 7,4 град. Анализ методом ДСК и изучение морфологии кристаллов па-

рафина позволили установить причину депрессорной активности присадок.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов от Национального научного Фонда Китая (50874092) и Программы научных исследований, спонсируемой Департаментом образования провинции Шэньси (16JS094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carnahan N.F. // J. Petrol. Technol. 1989. V. 41. № 10. P. 1024.
2. Martinez-Palou R., Mosqueira M. de L., Zapata-Rendon B., Mar-Juarez E., Bernal-Huicochea C., de la Cruz Clavel-Lopez J., Aburto J. // J. Petrol. Sci. & Eng. 2011. V. 75. P. 274.
3. Song Y.P., Ren T.H., Fu X.S., Xu X.H. // Fuel Process. Technol. 2005. V. 86. P. 641.
4. Wei X.M., Liu X.L., Wang W.D., Xu F.T. // Specialty Petrochemicals. 2002. V. 5. P. 45.
5. Yu W.J., Yin Y.F. // Sci. Eng. 2010. V. 39. № 2. P. 209.
6. Jiang Q.Z., Song Z.Z. // J. Southwest Petrol. University. 2006. V. 28. № 1. P. 59.
7. SY/T0520-2008. Viscosity determination of crude petroleum-equilibrium method by rotational viscometer.
8. Wilburn B.E., Heilman. W.J. // Patent US 4956111. 1990.
9. Mishra M.K., Saxton R.G. // Пат. США 5834408. 1998.
10. SY/T0541-2009. Test method for gel point of crude oils.
11. Chen G., Tang Y., Zhang J. // Chem. Cent. J. 2011. V. 5. P. 82.
12. Holder A.G., Winkler J. // Nature. 1965. V. 207. P. 719.
13. Price R.C. // Inst. Petrol. 1971. V. 57. P. 106.
14. Chen G., Li Y.F., Zhao W., Qu K., Ning Y., Zhang J. // Fuel Process. Technol. 2015. V. 133. P. 64.
15. Chen S.J., Zhao K., Chen G., Bai L., Feng L.J. // J. Chem. 2016. V. 2016. P. 1.