

УДК 621.6.03+665.61

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПИРОДИБОРАТОВ КАК СОЕДИНЕНИЙ, СПОСОБСТВУЮЩИХ СНИЖЕНИЮ ВЯЗКОСТИ И ДЕПРЕССИИ ТОЧКИ ТЕКУЧЕСТИ СЫРОЙ НЕФТИ

© 2019 г. Xuefan Gu¹, Yongfei Li¹, Jiao Yan¹, Jie Zhang¹, Ya Wu¹,
Manxue Wang¹, Jinsheng Zhao¹, Gang Chen^{1,2,*}

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, 710065 China

²State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, Beijing, 102206 China

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

Поступила в редакцию 07.08.2017 г.

После доработки 03.09.2017 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

В данной работе были получены спиродинбораты (СДБ), отличные от традиционных полимеров, используемых для понижения вязкости и депрессии точки текучести сырой нефти. СДБ были синтезированы из глицерол монолаурат и борной кислоты. Оценки показывают, что такие соединения улучшают текучесть сырой нефти, способствуя снижению ее вязкости на 82.3% и понижению точки текучести на 8°C. Роль СДБ в подавлении кристаллизации была подтверждена измерениями средних размеров кристаллитов и анализом морфологии кристаллов, образуемых насыщенными углеводородными (УВ) соединениями. Таким образом, было сделано заключение, что именно высокое содержание насыщенных УВ способствует эффективному снижению вязкости.

Ключевые слова: спиродинбораты, снижение вязкости, точка текучести, сырая нефть

DOI: 10.1134/S0028242119070153

Производство, хранение и транспорт тяжелой нефти являются комплексной и высокотехнологичной проблемой. Одна из основных трудностей состоит в высокой вязкости, что требует разработки эффективных и экономичных способов решения этой задачи [1, 2]. Поэтому в настоящее время предлагаются различные методы, направленные на снижение вязкости сырой тяжелой нефти для облегчения ее производства и транспортировки. К их числу относятся нагревание, разбавление путем добавления легких сортов нефти или спиртов, а также использование химических добавок. В последнее время предлагались различные соединения для улучшения текучести, депрессанты точки текучести и ингибиторы кристаллизации парафинов [3–6]. Типичным примером используемых добавок являются полимеры. В их структуре имеются парафиноподобная составляющая и полярные сокомпоненты, такие как гомо- и сополимеры альфа-олефинов [7], алкильные простые эфиры сополимеров стирола с малеиновым ангидридом [8], сополимеры алкилфумарата с винилацетатом [9] и сополимеры этилена с винилацетатом [10]. Тем не менее, широкое использование полимеров ограничено их недостатками, такими как селективность, длинные

молекулярные цепи, большая молекулярная масса и высокая термическая стабильность. Поэтому существует необходимость поисков новых низкомолекулярных продуктов для надежного снижения вязкости. В настоящей работе в качестве таких продуктов рассматриваются спиродинбораты (СДБ). Это соединения с короткой цепью и низкой молекулярной массой. Они были синтезированы и опробованы для улучшения текучести сырой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Исходные реактивы были либо приготовлены в нашей лаборатории, либо закуплены у фирм Merck, Fluka или Aldrich Chemical Companies. Все реактивы были химически чистыми.

Образцы нефти, используемые в настоящем исследовании, обозначаемые как JH32P1 и SY01, были получены из нефтяных скважин Jinghe Oilfield и Xinjiang Oilfield (Китай) соответственно. Их физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

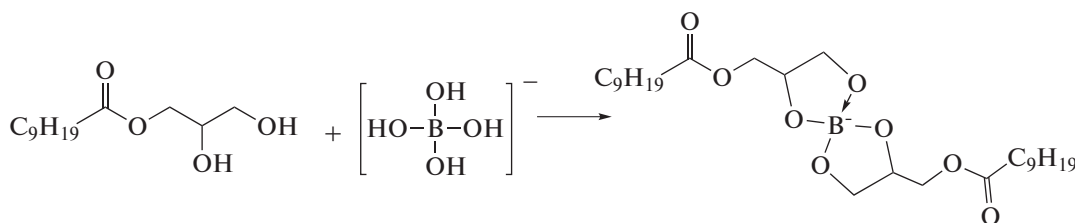
Синтез спиродинборатов. Глицерол монолаурат и борную кислоту смешивали в емкости в

Таблица 1. Характеристики образцов нефти [11]

Образец нефти	Точка текучести, °С	$\rho^{30^\circ\text{C}}$, г/см ³	Насыщенные компоненты, %	Ароматические компоненты, %	Смоли, %	Асфальтены, %
SY01	10.2	0.949	44.46	16.11	38.29	1.14
JH32P1	15.0	0.884	57.43	13.67	28.12	0.78

молярном соотношении 2 : 1. Тoluол использовался как переносчик воды и растворитель. Затем в качестве катализатора добавляли 5 мас. % твердой кислоты NaHSO_4 . Полученную смесь кипятили в колбе с обратным холодильником при интенсивном перемешивании до тех пор, пока из нее полностью не удалялась вода, после чего ее охлаждали до комнатной температуры.

NaHSO_4 отфильтровывали, и раствор выпаривали до получения полупродукта. После перекристаллизации в метаноле получали чистое соединение. В результате полученный образец представлял собой белый порошок с выходом 89.6%. Проведенная реакция представлена на схеме 1.

**Схема 1.** Синтез спиробората (СДБ).

Испытания. Вначале был приготовлен 0.1 мас. % раствор СДБ в ксилоле. Согласно методике ASTM, D 97-96 этот раствор добавляли в парафинистую нефть в различных объемах, что позволяло оценить депрессию точки текучести. Кроме того, проводили контрольный эксперимент.

Начальная температура текучести была выше на 2.8°С температуры застывания [7–10]. Точность измерений была 0.1°С. Каждый эксперимент повторяли три раза для проверки воспроизводимости. Максимальная ошибка измерений укладывалась в пределы $\pm 2.0\%$. Далее использовали усредненные значения полученных значений температуры текучести.

ДТА калориметрия. ДТА сырой нефти и нефти, обработанной полиакриламидом-1, выполняли на приборе Mettler-Toledo DSC822e DSC. Для калибровки прибора использовали следующие соединения *n*-C₇ (Scharlau, 99%), *n*-C₈ (Panreac, 99%), *n*-C₁₂ (Alfa-Aesar, >99%), *n*-C₁₆ (Alfa-Aesar, >99%), *n*-C₁₈ (Fluka, P99.8%) и индий (Mettler Toledo). Повторные измерения и оценки воспроизводимости показали, что использованный калориметр позволяет получать значения энтальпии плавления с точностью не хуже 1.5%, оценкой температуры плавления с ошибкой не выше 0.1–0.2 К и данные по теплоемкости с ошибкой не выше 15% и достоверностью 95%. Температурный режим включал два этапа. Сначала образцы нагревали со

скоростью 3°С/мин до 40°С с тем, чтобы полностью расплавить имеющуюся твердую фазу и устранить роль термической предыстории. Затем образцы охлаждали со скоростью 3°С/мин от 40 до –20°С.

Оптическая микроскопия. Насыщенные углеводородные компоненты выделяли из сырой нефти, используя стандартные для оптических исследований методы. Морфологию парафинов наблюдали с помощью поляризационного микроскопа VX41-P OLYMPUS. Полученные образцы первоначально нагревали до 50°С и затем охлаждали до 10°С за 5 мин. Затем небольшие количества кристаллов переносили на стеклянный столик, расположенный внутри медной камеры с центральным окном. В процессе эксперимента температуру медной камеры поддерживали на уровне 10°С с помощью циркулирующей жидкости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Снижение вязкости. Были оценены результаты, касающиеся влияния добавок СДБ на вязкость нефти SY01. Как видно из рис. 1, наблюдается очевидный эффект влияния СДБ на вязкость сырой нефти в определенном интервале температур, так что снижение вязкости зависит как от концентрации СДБ, так и температуры. На рис. 1 представлены соответствующие эксперименталь-

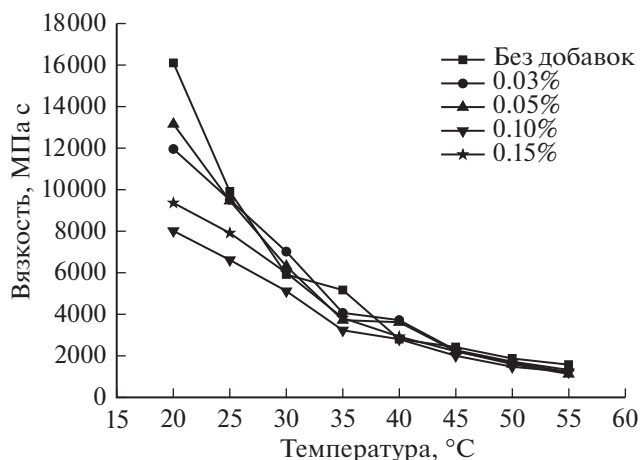


Рис. 1. Влияние СДБ на вязкость сырой нефти марки SY01.

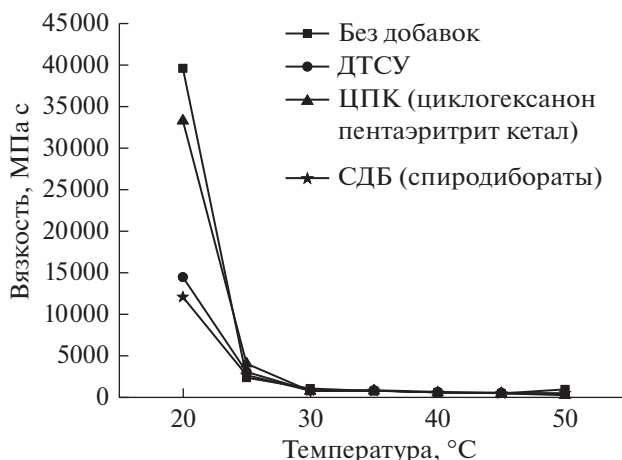


Рис. 2. Сопоставление эффективности трех спиродиборатов для снижения вязкости сырой нефти марки JH32P1.

ные данные по значениям вязкости в зависимости от температуры и содержания добавки. Общая тенденция состоит в том, что вязкость сырой нефти уменьшается до возможно более низкого уровня при повышении температуры при различном содержании СДБ. На рис. 1 также видно, что эффект снижения вязкости зависит от концентрации СДБ, причем при более низкой температуре эффект достигается при высоком содержании СДБ. Как видно, оптимальное содержание добавки составляет 0.10% при различных температурах, а максимальное снижение вязкости достигает 82.3%. При 20°C и концентрации добавки 0.15% снижение вязкости составляет 60.5%.

Снижение вязкости остается стабильным при повышении температуры до 35°C, но выше этой температуры снижение вязкости обусловлено, в первую очередь, повышением температуры, а не влиянием добавления СДБ.

Далее СДБ были рассмотрены как потенциальные добавки для снижения вязкости сырой нефти марки JH32P1. Результаты представлены на рис. 2. Очевидно, что вязкость этой нефти может быть существенно понижена добавлением 0.15% СДБ аналогично тому, как это имело место для нефти марки SY01. Кроме того, качество СДБ как добавки для понижения вязкости сырой нефти было сопоставлено с аналогичными соединениями в спиро-конформации. В наших предшествующих исследованиях были изучены два соединения такого типа: циклогексанон пентаэритрит кетал (ЦПК) [11] и 3,9-дифенил-2,4,8,10-тетраоксаспиро [5, 5] ундекан (ДТСУ) [12]. Оба продемонстрировали возможность использования как компонента, способствующего снижению вязкости сырой нефти. На рис. 2 также сопоставлена эффективность всех трех соединений спиро-структуры для снижения вязкости сырой нефти марки JH32P1. Как видно, эффек-

тивность соединений СДБ и ЦПК гораздо выше, чем ДТСУ. В соответствии с данными рис. 3, добавление СДБ и ЦПК приводит к снижению вязкости на 82.3 и 73.3% при 20°C, соответственно, а в интервале температур 20–25°C вязкость снижается особенно резко. Это доказывает, что температура играет существенную роль дополнительно к концентрации добавки, влияя на вязкость сырой нефти.

Депрессия температуры текучести. Было исследовано влияние добавок СДБ на температуру текучести образцов сырой нефти, результаты этих испытаний представлены в табл. 2. Эти результаты относятся к образцам, содержащим 0.03, 0.05, 0.10 и 1.0% СДБ. Как видно, увеличение содержания СДБ с 0.03 до 0.05% приводит к депрессии температуры текучести (ΔP) с 6.5 до 8.0°C. Причем наибольший эффект достигается при концентрации 0.05%. Это означает, что в том же диапазоне концентраций СДБ в наибольшей степени эффективны в качестве компонентов, снижающих вязкость сырой нефти. Наблюдаемый эффект обусловлен образованием зародышей кристаллизации на СДБ, что способствует увеличению числа кристаллов парафинов и уменьшению их размеров [13, 14].

Данные ДСК. Были проведены измерения методом ДСК сырой нефти марки SY01 без добавок и в присутствии СДБ. Полученные результаты согласуются с объяснением эффекта, приведенным выше. Как показано на рис. 3, пики температуры кристаллизации и температуры выпадения кристаллов при добавлении СДБ снижаются с 6.93 и 2.00°C до 6.13 и 1.20°C соответственно. Оба эти значения несколько ниже, чем для самой сырой нефти, но различие не столь велико, как ожидалось. Вероятная причина этого состоит в том, что

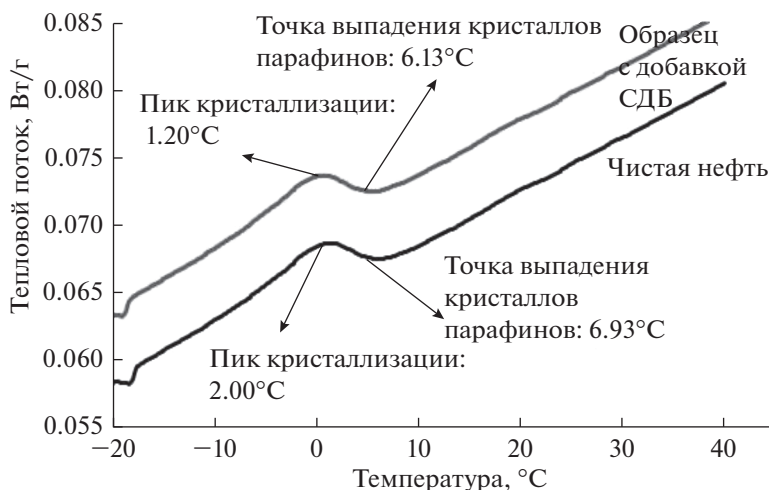


Рис. 3. ДСК сырой нефти SY01 без и с добавками СДБ.

СДБ способствует образованию регулярной структуры кристаллов парафинов, что, в свою очередь, повышает как растворимость, так и перенасыщение молекул парафинов.

Исследование морфологии кристаллов. Насыщенные углеводороды выделяли из сырой нефти марки SY01 для микроскопического исследования морфологии кристаллов. Результаты, полученные для образцов без добавки СДБ при низкой температуре, представлены на рис. 4. Из сопоставления этих образцов с данными, полученными для нефти с добавками СДБ, видна существенная разница между ними. Было найдено, что кристаллы парафинов в контрольном образце (без СДБ) выглядят как «пушистая» структура (рис. 4, слева), которая может образовывать трехмерную сетку, а растущие кристаллы формируют решетку, которая препятствует перемещению углеводородов вплоть до невозможности те-

чения нефти. В то же время кристаллы парафинов, образующиеся в присутствии СДБ, меньше по размеру и тоньше (рис. 4, справа). Таким образом, не только уменьшается средний размер кристаллитов, но и изменяется их форма, переходя от пластинчатой к более компактной стержнеобразной форме. Эти наблюдения согласуются с предполагаемой ролью СДБ как зародышей кристаллизации, так и компонентов, препятствующих росту кристаллов.

Механизм. Добавки СДБ играют важную роль в снижении вязкости нефти и депрессии температуры текучести. Стационарная конформация молекулы СДБ показана на рис. 5. Она отвечает минимуму энергии (рассчитанной по ММ2 в Chem 3D). В этой молекулярной структуре две алкильные цепи вытянуты в противоположных направлениях. Добавки СДБ участвуют в реализации различных процессов, включая нуклеацию, сокристаллизацию и адсорбцию закристаллизовавшихся парафинов [11–14]. В настоящем исследовании было показано, что добавление СДБ приводит к модификации морфологии кристаллитов и не допускает агрегацию кристаллов парафинов, изменяя характер упаковки или участвуя в сокристаллизации парафинов таким образом, что длинные алкильные цепи ограничивают интенсивный рост полиолефиновой матрицы, создавая препятствие в виде полярной группы. Как показано на рис. 6, роль СДБ состоит в том, что это соединение действует как модификатор кристаллов и приводит к иной упаковке кристаллитов. Это изменяет природу парафиновых кристаллов и разрушает когезионные контакты между кристаллами, тем самым снижая риск образования трехмерной сетки, которая является основной причиной высоких вязкости и точки текучести сырой нефти.

Таблица 2. Влияние СДБ на величину температуры текучести сырой нефти

Марка нефти	Концентрация, %	Температура текучести, °C	ΔP , °C
SY01	—	10.2	—
SY01	0.03	4.7	5.5
SY01	0.05	2.2	8.0
SY01	0.10	4.2	6.0
SY01	0.15	2.5	7.5
JH32P1	—	15.0	—
JH32P1	0.03	11.7	3.3
JH32P1	0.05	10.5	4.5
JH32P1	0.10	10.2	4.8
JH32P1	0.15	10.0	5.0

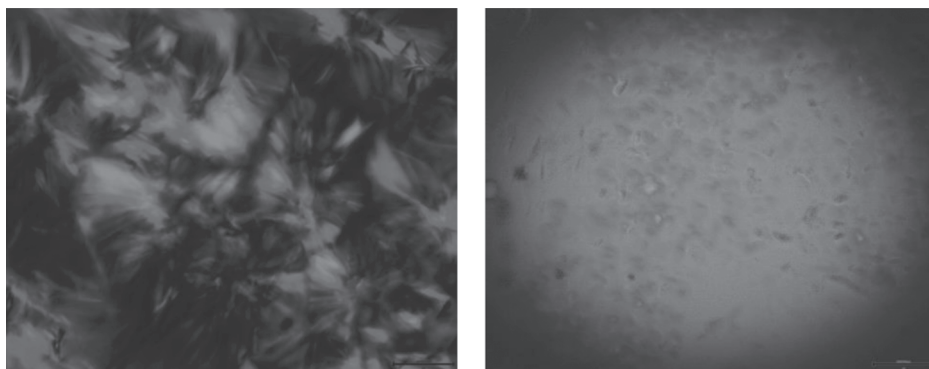


Рис. 4. Кристаллы парафинов в насыщенных углеводородах сырой нефти без добавок (слева) и в присутствии СДБ (справа).

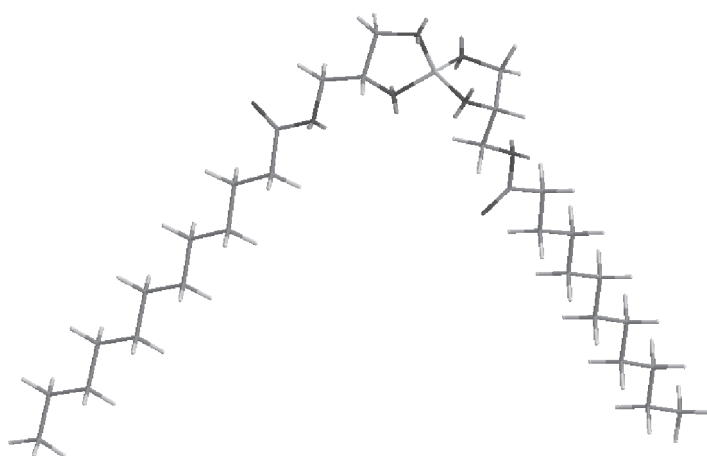


Рис. 5. Стационарная конформация молекулы СДБ.

В настоящей работе маленькие молекулы спиродибората (СДБ) были синтезированы из глицерол монолаурата и борной кислоты. Это соединение было использовано для снижения вязкости и как депрессор сырой нефти марок SY01 и JH32P1. Исследование эффективности использования СДБ было выполнено в широком диапазоне температур при ва-

рьируемом содержании низкомолекулярного соединения. Полученные результаты показывают, что удалось достичь снижения вязкости до 60.5 и 82.3% для указанных марок нефтей соответственно. При этом также снижается температура текучести. Эффективность СДБ как добавки, снижающей вязкость сырой нефти, выше чем циклогексанонпентаэритриткетал и 3,9-дифенил-

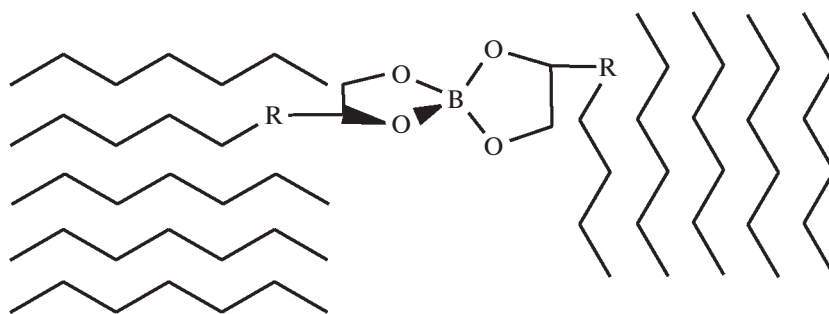


Рис. 6. Механизм кристаллизации парафинов в присутствии СДБ в насыщенных углеводородах.

2,4,8,10-тетраоксаспиро[5, 5]ундекана. Причина наблюдаемых эффектов состоит в особенностях молекулярной структуры спиро-молекулы СДБ, которая способствует направленному росту кристаллитов в различных направлениях. Это способствует изменению морфологии кристаллитов парафинов, а также разрушает когезионные связи между кристаллами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Эта работа была поддержана грантами Национального научного фонда Китая (21376189) и фонда научных исследований провинции Shaanxi (2017JQ2041).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Xuefan Gu, Prof. <https://orcid.org/0000-0002-3096-368X>

Yongfei Li, Master student <https://orcid.org/0000-0002-3281-7352>

Jiao Yan, Prof. <https://orcid.org/0000-0003-1577-9144>

Jie Zhang, Prof. <https://orcid.org/0000-0001-5520-4906>

Ya Wu, Master Student <https://orcid.org/0000-0002-4196-4389>

Manxue Wang, Prof. <https://orcid.org/0000-0003-0416-1680>

Jinsheng Zhao, Prof. <https://orcid.org/0000-0001-5453-3003>

Gang Chen, Prof. <https://orcid.org/0000-0002-3711-4250>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Truttle N.R.* // J. Petrol. Technol. 1982. V. 35. P. 1192.
2. *Borthakur A., Chanda D., Choudhury S.R. Dutta, Rao K.V., Subrahmanyam B.* // Energy Fuels. 1996. V. 10. P. 844.
3. *Newberry E.M.* // J. Petrol. Technol. 1984. V. 36. P. 779.
4. *Al-Sabagh A.M., Noor El-Din M.R., Morsi R.E., Elsa-bee M.Z.* // J. Petrol. Sci. Eng. 2009. V. 65. P. 139.
5. *Gu X.F., Ma Y., Chen G.* // Adv. Mater. Res. 2012. V. 524–527. P. 1706.
6. *Chen G., Tang Y., Zhang J.* // Chem. Cent. J. 2011. V. 5. P. 82.
7. *Hafiz A.A., Khidr T.T.* // J. Petrol. Sci. Eng. 2007. V. 56. P. 296.
8. *Taraneh J.B., Rahmatollah G., Hassan A., Alireza D.* // Fuel Process. Technol. 2008. V. 89. P. 973.
9. *Song Y., Ren T., Fu X., Xu X.* // Fuel Process. Technol. 2005. V. 86. P. 641.
10. *Chen G., Yuan W.H., Bai Y., Zhao W., Zhang J., Wu Y., Gu X.F., Chen S.J., Yu H.J.* // Pet. Chem. 2018. V. 58. № 1. P. 85.
11. *Chen G., Li Y.F., Zhao W., Qu K., Ning Y., Zhang J.* // Fuel Process. Technol. 2015. V. 133. P. 64.
12. *Chen S.J., Zhao K., Chen G., Bai L., Feng L.J.* // J. Chem. 2016. P. 1.
13. *Li K.H.* // Chem. Eng. Oil & Gas. 1993. V. 22. P. 14.
14. *Jiang Q.Z., Song S.Z., Ge J.J., Ke M., Zhao M. F.* // J. Southwest Petrol. Inst. 2006. V. 28. P. 59.